

Einfluss der Plasmaparameter von gepulsten Mikrowellen- und Radiofrequenzplasmen auf die Eigenschaften von Gasbarriereschichten auf Kunststoffen

Felix Mitschker

Kunststoffe haben in den letzten Jahrzehnten deutlich an Bedeutung gewonnen und werden heutzutage in einer großen Bandbreite verschiedener Bereiche eingesetzt. Diese erstrecken sich von alltäglichen Gebrauchsgegenständen, über Mikroelektronik, wie organischen Leuchtdioden, bis hin zu Lebensmittel- oder Medizinverpackungen. Insbesondere in der Verpackungsindustrie haben Kunststoffe, wie Polyethylenterephthalat (PET) und Polypropylen (PP), eine dominierende Rolle eingenommen. Für eine Vielzahl von Anwendungen ist jedoch eine Barrierewirkung gegen die Permeation von Stoffen (z.B. Sauerstoff oder Wasserdampf) erforderlich, um bspw. die Funktionalität von Elektronik oder die Haltbarkeit von Lebensmitteln zu gewährleisten. Allerdings wird diese Anforderung von Kunststoffen typischerweise nicht erfüllt, so dass verschiedene Methoden entwickelt wurden, um diese Nachteile zu kompensieren. Ein vielversprechender Ansatz, der sich im letzten Jahrzehnt zusehends etabliert hat, ist die Abscheidung von dünnen anorganischen Gasbarriereschichten durch plasmaunterstützte Prozesse, wie der plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung (PECVD) und der plasmaunterstützten Atomlagenabscheidung (PEALD).

Die Abscheidung von siliziumbasierten Barrierschichtsystemen auf PET und PP wurde mit einem gepulsten mikrowellenangeregten Niederdruckplasma durchgeführt und zusätzlich mit einer flexibel pulsbaaren Radiofrequenzvorspannung (RF-Bias) kombiniert. In diesem Zusammenhang wurden die Plasmaparameter mit den resultierenden Eigenschaften von Gasbarriereschichten auf Kunststoffen korreliert. Dies umfasst die Atome und Moleküle in der Gasphase, bis hin zu den chemischen Bindungen der Schichten und an der Kunststoffoberfläche. Die verwendeten Plasmaprozesse wurden durch verschiedene Diagnostiken charakterisiert, wobei optische Emissionsspektroskopie, Langmuirsonden, Massenspektrometrie, sowie Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie verwendet wurden. Dadurch wurden absolute Teilchendichten im Plasma quantifiziert und aus dem Plasma austretende Teilchenflüsse bestimmt. Die siliziumbasierten Barrierschichtsysteme wurden durch dreistufige Plasmaprozesse abgeschieden, bestehend aus: Kunststoffvorbehandlung, Abscheidung einer siliziumorganischen Zwischenschicht und Abscheidung einer anorganischen Siliziumoxidbarrierschicht. Die Substratoberflächen, die verschiedenen Schichten und der Verbund aus Substrat und Schichten wurden mit verschiedenen Analytiken untersucht. Dazu zählen die Atomkraft- und Rasterelektronenmikroskopie, die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie, die Röntgenphotoelektronenspektroskopie, sowie Permeations-, und Adhäsionsmessungen.

Die Auswirkungen der Plasmavorbehandlung auf die Oberfläche des Kunststoffs und die resultierenden Barrierschichten wurden untersucht und mit den auftretenden Fluenzen von Ionen, Neutralteilchen, und Vakuumultraviolettphotonen aus dem Plasma korreliert. Darüber hinaus wurde die Funktion der Zwischenschichten aufgeklärt. Diese dienen als Schutzschicht, die eine Degradation des darunter liegenden Kunststoffs durch Barrierebeschichtungsprozesse verhindert und so eine gute Anbindung an das Substrat gewährleisten. In diesem Zusammenhang wurde auch die oxidative Degradation der Polymeroberfläche während der Schichtabscheidung mit Sauerstoff enthaltenden Plasmen als Funktion der auftretenden reaktiven Sauerstoffatome bestimmt. Außerdem wurde die Entstehung von Schichtdefekten in verschiedenen PECVD und PEALD Schichten analysiert und am Beispiel einer Siliziumoxidschicht mit der, während der Beschichtung, auftretenden atomaren Sauerstofffluenz korreliert. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die Schichtdefekte durch die Wahl des Substrats und die Verwendung von selbstlimitierend aufwachsenden PEALD Schichten minimiert werden können.

Der Einsatz des flexibel pulsbaaren RF-Bias ermöglichte die Variation der Energie der auftretenden Ionen und der atomaren Sauerstofffluenz unabhängig voneinander. Die eingetragene Ionenenergie und die Anzahl der aufgetroffenen Sauerstoffatome wurde in Abhängigkeit der in die Schicht eingebauten Siliziumatome bestimmt und mit den resultierenden Schichteigenschaften korreliert. Es zeigte sich, dass sowohl ein hoher Energieeintrag, als auch ein hoher Sauerstoffeintrag zu vollständig oxidierten Schichten und einer Verbesserung der Barrierewirkung führen. Darüber hinaus wurden verschiedene Precursor für die Abscheidung von siliziumbasierten Schichten untersucht und qualitativ sowie quantitativ verglichen. Außerdem wurde ein neuer Ansatz verfolgt, der PEALD mit PECVD Schichten in Multilagensystemen kombiniert. Durch den Einsatz von PEALD Schichten als Imprägnierungs- und Konditionierungsschichten konnten die auftretenden Defektdichten signifikant gesenkt werden.