



Fraunhofer
IST

FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR SCHICHT- UND OBERFLÄCHENTECHNIK IST

BERICHTE AUS FORSCHUNG UND ENTWICKLUNG

NR. 037

Mercedes Cerezuela Barreto

Atmosphärendruck-Plasmapolymere als Sperrschichten gegen die Migration von Weichmachern

FRAUNHOFER VERLAG

Fraunhofer-Institut für
Schicht- und Oberflächentechnik IST

Atmosphärendruck-Plasmapolymere als Sperrschichten gegen die Migration von Weichmachern

von Mercedes Cerezuela Barreto

FRAUNHOFER VERLAG

Kontaktadresse:

Fraunhofer-Institut für
Schicht- und Oberflächentechnik IST
Telefon 0531 2155-0
Telefax 0531 2155-900
E-Mail info@ist.fraunhofer.de
URL www.ist.fraunhofer.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.
ISBN: 978-3-8396-0546-2

D 84

Zugl.: Braunschweig, TU, Diss., 2012

Druck: Mediendienstleistungen des
Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB, Stuttgart

Für den Druck des Buches wurde chlor- und säurefreies Papier verwendet.

© by **FRAUNHOFER VERLAG**, 2013

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB
Postfach 80 04 69, 70504 Stuttgart
Nobelstraße 12, 70569 Stuttgart
Telefon 07 11 9 70-25 00
Telefax 07 11 9 70-25 08
E-Mail verlag@fraunhofer.de
URL <http://verlag.fraunhofer.de>

Alle Rechte vorbehalten

Dieses Werk ist einschließlich aller seiner Teile urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die über die engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes hinausgeht, ist ohne schriftliche Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen sowie die Speicherung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen und Handelsnamen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass solche Bezeichnungen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und deshalb von jedermann benutzt werden dürften. Soweit in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. DIN, VDI) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden ist, kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen.

Atmosphärendruck-Plasmapolymere als Sperrschichten
gegen die Migration von Weichmachern

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig
zur Erlangung der Würde
einer Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von: Mercedes Cerezuela Barreto

aus (Geburtsort): Cartagena (Spanien)

eingereicht am: 14.06.2012

mündliche Prüfung am: 19.07.2012

Referenten: Prof. Dr. C.-P. Klages

Prof. Dr.-Ing. S. Scholl

Ich danke Herrn Professor Dr. C.-P. Klages für seine wertvollen Hinweise und Ratschläge bei der Betreuung dieser Arbeit und für die Diskussionen zum Manuskript, die mir beim Erstellen der Arbeit sehr geholfen haben. Ich danke Herrn Professor Dr. S. Scholl für die Übernahme des Koreferats und Herrn Professor Dr. G. Bräuer für die Übernahme des Vorsitzes der Promotionskommission.

Meinen Projektpartnern des AiF-ZUTECH-Projektes „Applikation von Barrierschichten auf PVC-Oberflächen mittels Atmosphärendruckverfahren zur Verringerung der Weichmachermigration“, insbesondere R. Hänsel danke ich für die Messungen zur Bestimmung der Weichmachermigration und die gute Zusammenarbeit.

Danken möchte ich auch folgenden Mitarbeitern des Fraunhofer IST und des Instituts für Oberflächentechnik der TU Braunschweig für wichtige Beiträge: Herrn Dr. K. Schiffman für die Messungen mittels Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS), Dr. S. Ulrich für die Simulation der UV-VIS Spektren zur Schichtdickenbestimmung, Dr. M. Höfer für ihre Unterstützung zur Einsatz der statistischen Versuchsplanung und S. Hartwig für die Messungen mittels Röntgenphotoelektronen-spektroskopie (XPS).

Sehr herzlich möchte ich mich bei den Kollegen des Fraunhofer IST für die angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken. Insbesondere Dr. M. Thomas, Dr. J. Borris, Dr. K. Lachmann, A. Dohse und Dr. T. Neubert. Auch Herrn K. Nagel möchte ich für seine Hilfe mit den Laboranlagen danken.

Mein herzlicher Dank gebührt Dr. K. Lachmann für die kritischen Verbesserungsvorschläge nach Durchsicht der Arbeit, sowie für ihre Unterstützung und Zuversicht. Für orthographische und stilistische Korrekturen danke ich Dr. Daniel Krüger, Dr. Jochen Borris, Dr. Carles Corbella, Dr. Marco Eichler, Dr. J. Fuchs und Thomas Köhler.

Meiner Familie und meinen Freunden gilt ganz besonderer Dank für ihr Geduld und Unterstützung, insbesondere in der letzten Phase der Erstellung dieser Arbeit.

Meiner Tochter danke ich dafür, mit mir ihre Neugierde und Freude am Leben zu teilen.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG.....	3
2	GRUNDLAGEN.....	6
2.1	POLYVINYLCHLORID	6
2.1.1	<i>Herstellung</i>	6
2.1.2	<i>Eigenschaften</i>	7
2.1.3	<i>Anwendungen</i>	8
2.2	WEICHMACHER	11
2.2.1	<i>Wirkungsweise</i>	11
2.2.2	<i>Phthalate</i>	12
2.2.3	<i>Diisononylphthalat (DINP)</i>	12
2.3	MECHANISMEN DES WEICHMACHERVERLUSTS IM POLYVINYLCHLORID	14
2.3.1	<i>Migrationsvorgang</i>	14
2.3.2	<i>Extraktionsvorgang</i>	16
2.4	REDUZIERUNG DES WEICHMACHERVERLUSTS	18
2.4.1	<i>Veränderung der PVC Zusammensetzung</i>	18
2.4.2	<i>Veränderung der Oberfläche</i>	19
2.4.3	<i>Beschichtung</i>	21
2.5	PROZESSGRUNDLAGEN ZUR DIELEKTRISCH BEHINDERTEN ENTLADUNG (DBE)	24
2.5.1	<i>Bildung der Mikroentladung</i>	26
2.5.2	<i>Nicht beschichtende Plasmabehandlung</i>	27
2.5.3	<i>Plasmapolymerisation</i>	27
2.5.4	<i>Makroskopische Kinetik der Plasmapolymerisation</i>	29
3	EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG	32
3.1	MATERIALIEN	32
3.1.1	<i>Substrate</i>	32
3.1.2	<i>Chemikalien und Gase</i>	33
3.2	PLASMABEHANDLUNG	34
3.3	SCHICHTCHARAKTERISIERUNG	37
3.3.1	<i>Barriereigenschaften</i>	37
3.3.2	<i>Morphologie</i>	39
3.3.3	<i>Zusammensetzung</i>	40
3.3.4	<i>Schichtdicke</i>	41
3.3.5	<i>Flexibilität der Plasmapolymerschichten</i>	41
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	43
4.1	KALIBRIERKURVE DES EXTRAKTIONSTESTS.....	43
4.2	AUSWAHL DES EXTRAKTIONSMITTELS.....	46

4.3	EINBAU DES WEICHMACHERS IN DIE PLASMAPOLYMERSCHICHT	47
4.4	BESTIMMUNG DER SCHICHTDICKE	50
4.5	EINFLUSS DER PROZESSPARAMETER AUF DIE ABSCHIEDERATE	55
4.6	MAKROSKOPISCHE KINETIK DER PLASMAPOLYMERISATION	59
4.7	EINFLUSS DER PROZESSPARAMETER AUF DIE SCHICHTEIGENSCHAFTEN.....	66
4.7.1	<i>Schichtzusammensetzung</i>	66
4.7.2	<i>Schichtwachstum</i>	74
4.7.3	<i>Morphologie</i>	76
4.8	SPERRWIRKUNG	80
4.8.1	<i>Einfluss der Prozessparameter auf die Sperrwirkung der Schichten</i>	81
4.8.2	<i>Langzeitstabilität der Schichten in Kontakt mit Decan</i>	84
4.8.3	<i>Diffusionskoeffizient der Plasmapolymerschicht</i>	85
4.8.4	<i>Dehnungsversuche</i>	87
4.8.5	<i>Verringerung der Migration durch eine nicht beschichtende Plasmabehandlung</i>	88
4.8.6	<i>Simulation des Extraktionsprozesses</i>	91
4.8.7	<i>Vergleich beider Methoden zur Bestimmung der Sperrwirkung</i>	93
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	97
6	LITERATUR	99
7	ANHANG	117
7.1	ABSCHIEDPARAMETER.....	117
7.2	ABKÜRZUNGEN.....	118
7.3	SYMBOLE	119

1 Einleitung

Polyvinylchlorid (PVC) steht bei dem Weltjahresverbrauch von Kunststoff nach Polyethylen und Polypropylen an dritter Stelle. Eine weitere Steigerung des PVC-Verbrauchs ist in den nächsten Jahren zu erwarten. Seine Vielseitigkeit erlaubt die Anpassung seiner chemischen, physikalischen, optischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften in einem sehr breiten Anwendungsspektrum. Gleichzeitig zeichnet sich PVC durch seine geringen Herstellungskosten aus. Die Vorteile von PVC für den Anwender liegen beispielsweise in seiner großen chemischen Beständigkeit, seiner guten Verschweißbarkeit, der Beständigkeit bei hohen Temperaturen und der Elastizität bei niedrigen Temperaturen. PVC kann daher in vielen Anwendungen nur schwer ersetzt werden. PVC ist bei Raumtemperatur allerdings hart und spröde (Hart-PVC). Erst durch Einarbeiten von größeren Mengen an Weichmachern (20-50 Gew%) im PVC-Rohstoff entsteht ein Material mit der gewünschten Flexibilität (Weich-PVC). Etwa 35 Prozent des produzierten Roh-PVCs wird zu Weich-PVC weiterverarbeitet.

Die Stoffklasse der Phthalate ist, mit 90% Marktanteil der gesamten Weichmacherproduktion in Westeuropa, die wichtigste Weichmachergruppe. Als äußere Weichmacher sind sie nicht chemisch, sondern nur physikalisch über Dipol-Dipol Wechselwirkungen mit dem Polymer verbunden. Da keine kovalente Bindung zwischen dem Weichmacher und dem Kunststoff vorliegt, kann der Weichmacher relativ leicht in die Umgebung entweichen. Dies hat eine Kontamination des angrenzenden Mediums sowie unerwünschte Eigenschaftsänderungen des Kunststoffes zur Folge. In letzter Zeit sind Phthalate in die Diskussion geraten, weil sie physiologisch nicht unbedenklich sind. In einigen Anwendungen, wie in Kinderspielzeug oder Babypflegeprodukten, wurde der Einsatz bestimmter Phthalate verboten.

Auch nach dem Ersatz der gesundheitsschädlichen Weichmacher bleibt die Problematik der Weichmachermigration. Durch den Weichmacherverlust findet eine unerwünschte Eigenschaftsänderung von PVC statt, was sich als Verhärtung oder Versprödung ausdrückt. Darüber hinaus können sich die Weichmacher auf der Kunststoffoberfläche anreichern und zu Haftungsproblemen bei nachfolgenden Veredelungsschichten wie Lackierungen führen. Zur Erhaltung seiner Flexibilität und guten Verarbeitbarkeitseigenschaften sowie zum Schutz der Gesundheit muss daher der Austritt von Weichmachern aus dem PVC verhindert werden.

Zu den bisher verfügbaren Lösungen zum Schutz vor Weichmacheraustritt zählen unter anderen Lackierungen von ca. 5 μm Schichtdicke oder die nachträgliche Vernetzung der PVC-Oberflächen durch UV-Bestrahlung. Diese Verfahren sind oft mit relativ hohen Materialkosten, Umweltbelastungen und Problemen bei der Weiterverarbeitung verbunden und zeigen zudem

zum Teil eine unbefriedigende Sperrwirkung. Auch der Einsatz von Niederdruck-Plasmabehandlungen und Plasmapolymerschichten ist untersucht worden. Durch diese Technologie wird zwar eine sehr gute Sperrwirkung erreicht. Die Anwesenheit von flüchtigen Additiven im PVC führt jedoch zu längeren Abpumpzeiten, was ungünstige Auswirkungen auf die Prozesskosten hat.

Die Sperrwirkung von Atmosphärendruck-PACVD-Beschichtungen (plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung, engl.: Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) gegen die Permeation von Gasen ist von verschiedenen Forschungsgruppen untersucht worden. Premkumar et al. berichten zum Beispiel über eine Sauerstoff-Permeationsrate (engl.: oxygen transmission rate, OTR) von nur $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{T}$ für eine 225 nm dicke glasartige Beschichtung auf Polyethylenphthalat (PEN), die mittels dielektrisch behinderter Entladung (DBE) bei Atmosphärendruck abgeschieden wurde [Pre10]. Da die Weichmacher eine höhere Molekülgröße als Gasmoleküle besitzen, scheint die Anwendung dieser Technologie für die Abscheidung von Sperrschichten gegen die Weichmachermigration erfolgsversprechend zu sein.

Wesentliche Vorteile dieser Technologie (DBE) liegen darin, dass weder Lösungsmittel noch Vakuumequipment benötigt werden. Darüber hinaus ist der Aufbau relativ einfach, verfügt über eine variable Geometrie, ist relativ unproblematisch skalierbar und weist eine gute Eignung zum kontinuierlichen Betrieb auf.

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Weichmachermigration aus Weich-PVC durch eine Plasmapolymerschicht oder durch eine Plasmabehandlung verringert werden. Zur Plasmapolymersation und -behandlung wird eine dielektrisch behinderte Entladung bei Atmosphärendruck eingesetzt. Die Plasmapolymerschichten stellen gegenüber traditionellen Sperrschichten eine umweltfreundlichere Prozessalternative dar ohne Verwendung von organischen Lösungsmitteln bei gleichzeitig ausreichender Sperrwirkung.

Hinweise aus der Literatur deuten darauf hin, dass die Sperrwirkung nicht entscheidend durch die Entladungsform, d.h. filamentierte oder Glimmentladung, beeinflusst wird [Ghe09]. Des Weiteren gestaltet sich die industrielle Umsetzung einer filamentierten Entladung einfacher. Aus diesen Gründen wird in dieser Arbeit eine filamentierte Entladung mit Stickstoff als Prozessgas verwendet. Bei der Prozessoptimierung soll untersucht werden, inwieweit Abscheideparameter wie Monomer- und Sauerstoffkonzentration sowie Plasmaleistung die chemische Zusammensetzung und die Morphologie der Schichten beeinflussen und wie diese Parameter mit der Sperrwirkung zusammenhängen.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit besteht darin, die Schichtabscheidung durch ein phänomenologisches Modell zu beschreiben, so dass die Prozessparameter mit den Schichteigenschaften in Zusammenhang gebracht werden können. Zusammen mit der Identifikation der optimalen Schichtzusammensetzung soll dies die Übertragung des Prozesses auf andere Anlagen erleichtern.

2 Grundlagen

Diese Arbeit befasst sich mit der Verringerung des Weichmacherverlusts von Polyvinylchlorid durch Auftragung von Plasmapolymerschichten auf der Kunststoffoberfläche. Darüber hinaus wird angestrebt, den Zusammenhang zwischen Prozessparametern, Schichtwachstum, Schichteigenschaften und Sperrwirkung zu klären.

Zum besseren Verständnis des Schichtauftrags- wie auch des Weichmacherdiffusionsprozesses werden in diesem Kapitel die dafür relevanten theoretischen Grundlagen erläutert. Als erstes werden die Eigenschaften von Polyvinylchlorid dargestellt. Der Fokus richtet sich auf die Fragen warum Weichmacher eingesetzt werden und wie ihre Wirkungsweise ist. Danach wird auf den in dieser Arbeit verwendeten Weichmacher, DINP eingegangen, dessen physikalisch-chemische Eigenschaften beschrieben werden.

Im Mittelpunkt des nächsten Kapitels stehen die Mechanismen des Weichmacherverlusts im Polyvinylchlorid. Sie sind wichtig, um die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Sperrschichten zu vergleichen. Danach kommt eine Zusammenfassung der in der Literatur gefundenen Alternativen zur Reduzierung des Weichmacherverlusts. Dieses Kapitel endet mit den Prozessgrundlagen zur dielektrisch behinderten Entladung (DBE), einer Beschreibung der nicht beschichtenden und beschichtenden Plasmabehandlungen sowie mit einer Darstellung des Wachstumsmechanismus und der makroskopischen Kinetik der Plasmapolymersation.

2.1 Polyvinylchlorid

Polyvinylchlorid (PVC) steht bei dem Weltjahresverbrauch von Kunststoff nach Polyethylen und Polypropylen an dritter Stelle. Die Weltjahresproduktion von PVC lag 2009 bei ca. 45 Millionen Tonnen [Kai07]; erwartet wird, dass sein Verbrauch in den nächsten Jahren durchschnittlich um 3,9% jährlich steigen wird [Cer12]. Für den globalen PVC-Markt wird mit einem Umsatz von mehr als 65 Mrd. US\$ im Jahr 2019 gerechnet. PVC ist bei Raumtemperatur allerdings hart und spröde (Hart-PVC) und erhält erst durch den Zusatz größerer Mengen an Weichmachern (20-50 Gew%) die gewünschte Flexibilität (Weich-PVC). Etwa 35% des produzierten Roh-PVCs wird zu Weich-PVC weiterverarbeitet [PVC05].

2.1.1 Herstellung

PVC ist ein weitgehend amorphes, thermoplastisches Polymer. Zur Herstellung von PVC wird Vinylchlorid (VC, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$) in der flüssigen Phase unter Druck radikalisch polymerisiert. Heute wird VC vorwiegend aus Ethylen und Chlor über 1,2-Dichlorethan durch Abspaltung von

Chlorwasserstoff hergestellt. Durch die Zugabe von Initiatoren, meistens organische Peroxide, wird Vinylchlorid polymerisiert. Die Initiatoren binden unter homolytischer Spaltung der π -Bindung an Vinylchlorid, welches seinerseits zum Radikal wird. Das PVC wächst dann in einer Kettenreaktion selbstständig weiter. Die Polymerisation wird abgebrochen, wenn 75% - 90% des monomeren Vinylchlorids umgesetzt sind [Kai07, Rud75]. Da das Monomer giftig und krebserregend ist, muss das überschüssige VC aus dem Polymer entfernt werden. PVC-Polymere werden nach den gesetzlichen Vorschriften mit einem Rest-Monomer-Gehalt unter 1 ppm auf den Markt gebracht, in Pharma-Anwendungen häufig sogar unter 20 ppb [Kai07].

Die PVC-Synthese verläuft zu 98,5% in einer Kopf-Schwanz-Polymerisation [Bec86]. Alle Verfahren führen zu ataktischen Polymeren, in denen auch kurze syndiotaktische Sequenzen auftreten [Kai07]. Industriell wird PVC durch drei Verfahren hergestellt: Suspensions-, Emulsions- und Massepolymerisation. Die Emulsionspolymerisation ist das älteste Verfahren. Dabei wird VC mit Hilfe von Emulgatoren unter Rühren im Wasser fein verteilt (emulgiert). Als Initiatoren verwendet man meist wasserlösliche Peroxide wie Wasserstoffperoxid oder Kaliumpersulfat. Die feinen Vinylchloridtröpfchen werden allmählich in sehr kleine Polyvinylchloridkörnchen mit einem Durchmesser von etwa 0,1 bis zu einigen μm gewandelt. Die Aufarbeitung zum E-PVC erfolgt durch Entfernen des Wassers mittels Sprüh- oder Walzentrocknung. Eine große Menge der zugegebenen Emulgatoren verbleiben im PVC. Durch Suspensionspolymerisation werden etwa 90% des weltweit verbrauchten Polyvinylchlorids hergestellt. Hier wird verflüssigtes Vinylchlorid durch kräftiges Rühren in Wasser verteilt. Die verwendeten Initiatoren, meist organische Peroxide, sind im Monomer löslich. Es entstehen Polyvinylchloridkörnchen von etwa 20 bis 200 μm . Nach dem Entfernen von nicht umgesetztem Vinylchlorid und von Wasser entsteht S-PVC. S-PVC enthält nur geringe Reste der verwendeten Suspensionsmittel. Die Massepolymerisation ist das jüngste großtechnische Herstellungsverfahren für Polyvinylchlorid. Dabei wird kein Wasser verwendet. Als Initiatoren werden meist organische Peroxide eingesetzt. M-PVC hat eine große Reinheit und ist im Vergleich zu S-PVC etwas leichter zu verarbeiten [Kai07]. In dieser Arbeit wurde Weich-PVC aus S-PVC verwendet.

Vinylchlorid-Polymerisate können ohne Zusätze an Stabilisatoren nicht verarbeitet werden, denn reines Polyvinylchlorid ist sehr empfindlich gegen Einwirkung von Wärme.

2.1.2 Eigenschaften

PVC ist bei Temperaturen bis 75°C ein hartes und sprödes Material. Diese Materialeigenschaften beruhen auf den starken Wechselwirkungen zwischen Molekülketten, die aufgrund der ausgeprägten Polarität der C-Cl-Bindung entstehen. Erst durch die Zugabe von Weichmachern werden die Dipol-Dipol-Nebervalenzen zwischen den PVC-Molekülketten so stark

abgeschwächt, dass das Material weich, dehnbar und für flexible Warenbahnen geeignet ist. Bleibt der Weichmachergehalt unter 20%, dann wird noch von Hart-PVC gesprochen. Erst wenn der Weichmacher Anteil über 20% liegt, wird das Polymer als Weich-PVC bezeichnet [Hell04].

Tabelle 2.1-1 Eigenschaften Hart-PVC und Weich-PVC [Hell04,]. *[Cre09]. **[Tit84]

Eigenschaft	Einheit	Hart-PVC	Weich-PVC
Dichte	g/cm ³	1,37 – 1,44	1,20 – 1,35
Glasübergangstemperatur, T_g	°C	70 – 90	<0 bis <70
Härte bei 23 °C		70 – 130 (HB Kugeldruckhärte nach DIN EN ISO 2039-1)	50 – 97 (Shore A nach DIN EN ISO 868)
Elastizitätsmodul (E-Modul)	MPa	2700 – 3000	34 – 2* (30-100 phr DEHP)
Längenausdehnungskoeffizient (23 – 55 °C)	10 ⁻⁵ / K	7 – 8	18 – 25
Bruchdehnung bei 23 °C	%	10	100 – 400
Streckgrenze**	MPa	31 – 60	10 – 25
Wasseraufnahme bei 23 °C/ 100 % RF	%	0,1	–

Die Eigenschaften von Weich-PVC sind stark abhängig von der Art und Menge an zugesetzten Weichmachern. Weich-PVC ist in den meisten Fällen weichgummiartig bis lederähnlich mit niedriger Festigkeit, aber hoher Flexibilität und Dehnbarkeit sowie sehr hoher Schlagzähigkeit. Bei Dauerbelastung treten erhebliche bleibende Deformationen auf. Die Einsatzgrenzen liegen etwa zwischen -50 und 70°C Dauertemperatur. Hart-PVC ist beständig gegen Säuren, Basen, aliphatische Kohlenwasserstoffe, Öle, Fette und Alkohole. Dagegen zeigt Weich-PVC eine niedrigere chemische Beständigkeit und ist gegenüber verdünnten Säuren und Basen sowie wässrigen Salzlösungen beständig, jedoch nicht gegenüber fast allen organischen Flüssigkeiten, weil diese die Weichmacher herauswaschen (extrahieren) und eine Versprödung des Materials verursachen können [Kai07].

2.1.3 Anwendungen

PVC zeigt zahlreiche gute Eigenschaften in einem sehr breiten Anwendungsspektrum bei gleichzeitig geringen Herstellungskosten. Aus diesem Grund wird PVC in vielen

Anwendungsgebieten eingesetzt [**Abbildung 2.1-1**]. Anwendungsbeispiele von Weich-PVC Produkten sind in **Tabelle 2.1-2** zu sehen.

Tabelle 2.1-2 Anwendungsbeispiele von Weich-PVC Produkten [Hell04].

Anwendung	Beispiel
Apparatebau	Beschichtungen, Auskleidungen, Schläuche, Rohre, Dichtungen, Behälter, Griffe
Bauwesen	Dichtungen für Fenster und Türen; Fußbodenbeläge, Randleisten, Gartenschläuche, Bautenschutzfolien, Schwimmbeckenauskleidungen, Dachfolien, Falttüren, transparente Pendeltüren; Drahtummantelungen, Vorgeformte, gefaltete Rohre für das Auskleiden beschädigter Altrohre (Relining)
Elektrotechnik	Kabelisolierungen für Niederfrequenz-Kabelummantelungen, Tüllen, Kabelstecker, Schrumpfschläuche, Isolierbänder
Landwirtschaft	Silofolien, Abdeckfolien, Schläuche
Möbelindustrie	Kunstlederbezüge, Umleimer, Zierprofile, Dekorfolien
Spielzeugindustrie	Puppen, Schwimmtiere, Schlauchboote, Bälle
Lebensmitteltechnik	Förderbänder, transparente Getränkeschläuche
Medizintechnik	Beutel zur Lagerung von Blutprodukten, Infusions- und Nährlösungen; Schläuche
Sonstiges	Schuhe, Stiefel, Schutzhandschuhe, Koffer, Handtaschen, Regenmäntel; Vorhänge, Tischdecken; flexible Fenster; Transportbehälter; Büroartikel; Gewebebeschichtungen, Selbstklebefolien; Saugfüße, Dämpfungselemente, Schutzanzüge; Schaumstoffe, Unterbodenschutz im Automobilbau

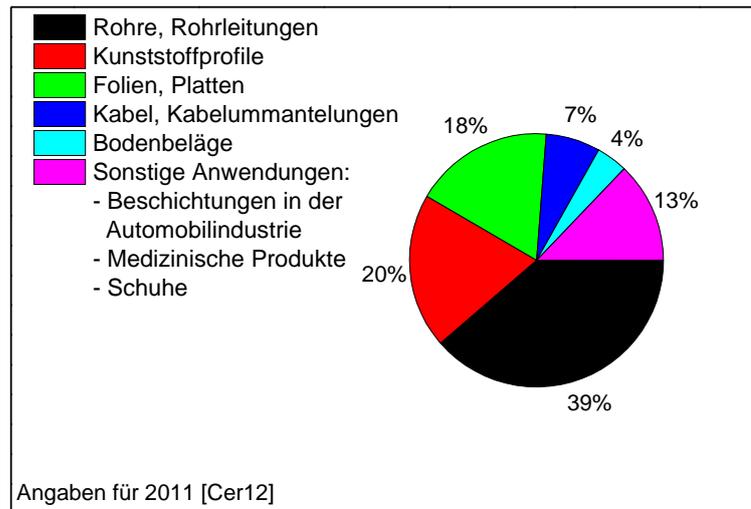


Abbildung 2.1-1 Marktanteile der PVC-Nachfrage nach Anwendungsgebiete [Cer12].

2.2 Weichmacher

Weichmacher werden dem PVC-Rohstoff zugesetzt, um ein weiches und dehnbares Material zu erhalten, das für flexible Warenbahnen geeignet ist. Die Weichmachung von PVC kann über eine äußere oder eine innere Weichmachung erfolgen. Bei der äußeren wird der Weichmacher dem PVC zugesetzt. Zwischen Weichmacher und Polymer liegt keine kovalente Bindung vor, beide bleiben nur physikalisch über Dipole gebunden. Weich-PVC besteht so aus einem Gemisch aus PVC-Makromolekülen und darin gelöstem Weichmacher. Es kann als disperses System betrachtet werden, in dem das PVC die disperse Phase und der Weichmacher das Dispersionsmittel darstellt. In Fall der inneren Weichmachung wird der Weichmacher im Rahmen einer Copolymerisation eingeführt. Es kommt nicht zu einem Ausdiffundieren des Weichmachers, weil er Teil des Makromoleküls wird. Allerdings wird die Flexibilität des Kunststoffes durch die Verankerung des Weichmachers eingeschränkt, so dass die weichmachende Wirkung von inneren Weichmachern der äußeren nachsteht, insbesondere bei niedrigen Temperaturen. Industriell wird hauptsächlich die äußere Weichmachung angewendet, so dass mit Weichmachern in der Regel äußere Weichmacher gemeint sind. Als solche werden meist flüssige organische Stoffe eingesetzt, die durch ihr Löse- bzw. Quellvermögen mit PVC ein homogenes Stoffsystem ergeben. Der Vorgang des wechselseitigen Durchdringens bzw. Lösens und Quellens von PVC und Weichmachermolekülen erfolgt in wenigen Minuten bei Temperaturen von 120 bis 200 °C. Der Ausdruck Gelieren beschreibt den Prozess, bei dem die ursprüngliche Dispersion in der Wärme unter gleichzeitiger Viskositätserhöhung in einen homogenen, quasi gelartigen Stoff übergeht, der nach Abkühlung weichgummiartig bis lederähnlich ist [Kai07].

2.2.1 Wirkungsweise

Weich-PVC weist eine erhöhte Kettenbeweglichkeit gegenüber Hart-PVC auf, verursacht durch die Abschirmung der PVC-Nebervalenzen bei der Anlagerung von Weichmacher-Dipolen an das PVC. Dieses Verhalten ähnelt dem von Lösungsmitteln, man spricht deshalb von Solvathüllen um die PVC-Makromoleküle. Weichmacher besitzen lange, unpolare Kohlenwasserstoff-Ketten, die Zweierlei bewirken: Auf einer Seite schirmen sie die eigenen Dipole gegen jene anderer Weichmacher-Moleküle ab und verhindern auf diese Weise, dass die Weichmacher untereinander Cluster bilden und aus dem PVC ausschwitzen. Auf der anderen Seite vergrößern diese Ketten durch ihr Volumen den Abstand zwischen den Polymerketten, was zu einer Abschwächung der intermolekularen Wechselwirkungen des PVCs führt [Gör99].

2.2.2 Phthalate

Die Stoffklasse der Phthalate ist die wichtigste Gruppe der Weichmacher [Kai07, PVC05]. Di-(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) war in den vergangenen Jahren mit einer Produktion von weltweit 3-4 Millionen Tonnen [Wam87] der am häufigsten verwendete Weichmacher für PVC gewesen. Allerdings hat die Produktion und Verwendung dieses Weichmachers in den letzten Jahren deutlich abgenommen, so dass z.B. 2003 50% der eingesetzten Phthalate in Westeuropa DINP und DIDP waren und nur 24% DEHP [Heu07]. 1999 wurde durch eine Richtlinie des Europäischen Parlaments die Verwendung von DEHP zur Herstellung von solchen Spielzeugen und Babyartikeln verboten, die von Kindern in den Mund genommen werden können (1999/815/EG). DEHP wurde durch DINP ersetzt. 2005 wurde das Verbot der Verwendung von DEHP auf jedes Spielzeug und alle Babyartikel erweitert (2005/84/EG). Darüber hinaus wurde DEHP als fortpflanzungsgefährdender Stoff eingestuft. Da DINP bei einigen Anwendungen als potentieller Ersatz für DEHP erscheint, wurde in dieser Arbeit Weich-PVC mit DINP als Hauptweichmacher untersucht.

2.2.3 Diisononylphthalat (DINP)

Diisononylphthalat (DINP) ist kein reiner Stoff sondern eine komplexe Mischung, die hauptsächlich aus C9-abgezweigten Isomeren besteht, mit der Summenformel $C_{26}H_{42}O_4$ und der molaren Masse 420,6 g/mol [EC03]. DINP wird je nach Herstellungsweise und daraus resultierender Zusammensetzung unter zwei verschiedenen CAS-Nummern geführt (CAS 68515-48-0 und CAS 28553-12-0). Unter diesen CAS-Nummern werden folgende Strukturen gefunden:

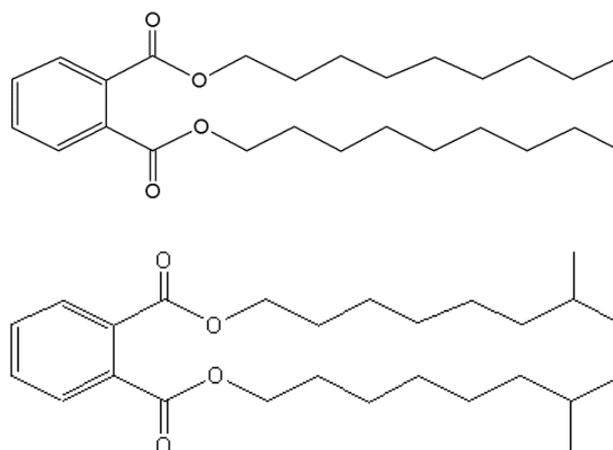


Abbildung 2.2-1 Strukturformel von zwei DINP Isomeren, CAS-Nummern 68515-48-0 (links) und 28553-12-0 (rechts).

DINP besteht aus einem polarisierbaren aromatischen Ring, der über je eine polare Estergruppe mit zwei unpolaren Alkylresten verbunden ist. In **Tabelle 2.2-1** sind die für diese Arbeit relevantesten Eigenschaften von DINP aufgelistet.

Tabelle 2.2-1 Physikalisch-chemische Eigenschaften von DINP [EC03].

Eigenschaft	Wert
Schmelzpunkt	ca. -50 °C
Siedepunkt	> 400 °C
Dichte	ca. 0,975 (20 °C)
Dampfdruck	$6 \cdot 10^{-5}$ Pa (20 °C)
Löslichkeit in Wasser	0,6 µg/l (20 °C)
Log K _{ow}	8,8
Viskosität	ca 100 – 150 mPa·s

Ein Anteil von über 90% der DINP-Produktion wird als Weichmacher eingesetzt [EC03]. Von 1994 bis 2003 hat sich den Verbrauch vervierfacht. 2003 lag der DINP-Verbrauch in Westeuropa mit ca. 400.000 Tonnen [Heu07] doppelt so hoch wie der von DEHP. Diese Tendenz beruht teilweise auf der Tatsache, dass DEHP eine krebserregende Wirkung im Tierversuche gezeigt hat und, wie bereits erwähnt, in einigen Anwendungen (Kinderspielzeug, Babyartikel) durch DINP ersetzt wurde [EC03, CPS98, Heu07]. Die Toxizität von DINP wurde in mehreren Studien zur Gefährdungsabschätzung untersucht. Sowohl die *U.S. Consumer Product Safety Commission* (CPSC) 2001 als auch die Europäische Kommission 2003 berichteten über eine unbedeutende bis nicht vorhandene gesundheits-schädliche Wirkung von DINP auf den Menschen. 2005 wurde jedoch in einer Richtlinie des Europäische Parlament und des Rates auch die Verwendung von DINP in Spielzeugen und Babyartikeln verboten, die von Kindern in den Mund genommen werden können. 2008 wurde auch von der CPSC die Verwendung in diesen Artikeln vorläufig verboten. Anders als für DEHP, bestanden für DINP keine ausreichenden bzw. widersprüchlichen wissenschaftlichen Informationen zur Risikobewertung, so dass das Verbot nicht auf alles Spielzeug und alle Babyartikel erweitert wurde. Jedoch konnte nicht ausgeschlossen werden, dass DINP eine potentielle Gefahr für die Gesundheit darstellt oder dass kumulative Effekte durch die Einnahme von anderen Phthalaten auftreten können. 2010 bezeichnet die CPSC DINP als chronisch toxisch für Tiere und als wahrscheinlich toxisch für Menschen [CPS10] und legte eine erlaubte Tagesdosis (ETD, engl. Acceptable daily intake, ADI) von 120 µg/kg·d fest.

2.3 Mechanismen des Weichmacherverlusts im Polyvinylchlorid

Äußere Weichmacher gehen keine chemische Bindung mit dem PVC ein, sondern sind nur physikalisch über Dipole mit dem Kunststoff verbunden. Die fehlende chemische Bindung erlaubt das Entweichen des Weichmachers aufgrund des Konzentrationsgefälles zwischen Kunststoff und Umgebung. Wichtige Faktoren, die den Weichmacherverlust beeinflussen, sind die Weichmacherkonzentration im Polymer, das Molekulargewicht des Polymers, die Kompatibilität des angrenzenden Mediums mit dem Weichmacher und die Temperatur.

Je nach Zustand des angrenzenden Mediums- gasförmig, flüssig oder fest - kann der Weichmacherverlust jeweils durch Verdampfen, Extraktion oder Migration stattfinden. Ist eine Flüssigkeit aufgrund ihrer hohen Molekülgröße nicht in der Lage, in die Polymerstruktur einzudringen, dann wird auch in diesem Fall von Migration gesprochen. Sind die konstituierenden Moleküle der Flüssigkeit klein genug, kann sie in die Polymerstruktur eindringen und die Weichmacher herauslösen. In diesem Fall wird von einer Extraktion des Weichmachers gesprochen [Pir08].

Die folgenden Abschnitte befassen sich mit den Mechanismen des Migrations- und Extraktionsvorgangs von Weichmachern in PVC. In dieser Arbeit wurde der Verlust des Weichmachers im PVC mittels zweier Methoden untersucht, einem Standard- und einem Schnelltest. Beide Methoden liefern ein Maß für die Reduktion des Weichmacherverlusts durch verschiedene Beschichtungsvarianten. Die Migration des Weichmachers in einem festen Medium ist für die Beschreibung der Weichmacherwanderung im Standardtest von besonderem Interesse. Dieser wurde ausgewählt, um die Situation in einigen Anwendungsfällen (z. B. Multischichtsysteme in der Automobilindustrie, wo das PVC sich in Kontakt mit anderen Kunststoffen befindet) möglichst realitätsnah zu beschreiben. Dagegen findet im Schnelltest die Diffusion des Weichmachers in einem flüssigen Medium statt. Der Schnelltest gibt schon nach wenigen Stunden Auskunft über die Sperrwirkung der Behandlung bzw. der Schicht. Darüber hinaus simuliert dieser Test eher die Situation der Weichmacherwanderung in der Verpackungsindustrie und in medizinischen Anwendungen (Weichmacherkontamination in Lebensmitteln oder im Blut aus PVC-Konserven). Aufgrund des sehr geringen Dampfdrucks von DINP wurde in dieser Arbeit der Weichmacherverlust über die Gasphase als vernachlässigbar betrachtet.

2.3.1 Migrationsvorgang

Die Weichmachermigration von Weich-PVC in andere Kunststoffe ist im Vergleich zum Weichmacherverlust in Kontakt mit flüssigen Medien nicht so umfassend untersucht worden. Ein Grund dafür liegt darin, dass der Migrationsprozess in Kontakt mit festen Medien langsamer und mit einer geringen Intensität auftritt. Die Erforschung der Weichmachermigration wurde für

diesen Fall erst von Bedeutung, als Weich-PVC mit Hart-PVC in industriellen Anwendungen kombiniert wurde, wie etwa in Kunststoffhosen oder -rahmen.

Die bedeutende Arbeit von Knappe [Kna62] aus dem Jahre 1962 zur Physik der Weichmachermigration im System Weich-PVC/Hart-PVC wurde zur Standardmethode für Migrationsexperimente in den Britischen Standard übernommen. Viele Jahre später, 1986, untersuchte Poppe [Pop86] den Einfluss der Weichmacherart im Migrationsprozess für die gleiche Kombination von Materialien. Auch Papaspyrides et al. [Pap94] leisteten einen wichtigen Beitrag zur Erforschung der Weichmachermigration von Weich-PVC in Hart-PVC. Die Weichmachermigration im System von Weich-PVC und Polyurethanschaum wurde allerdings erst in der Arbeit von Aboutaybi [Abo90] untersucht. Diesen Arbeiten zufolge ist der Weichmacher in der Lage, in das angrenzende Medium hinein zu diffundieren, sobald der Weichmacher aus dem Weich-PVC migriert. Eine Anreicherung des Weichmachers in Form von Tropfen oder öligen Schichten an der Grenzfläche findet nicht statt. Diesen Beobachtungen zufolge ist die Weichmacherdiffusion durch die Grenzfläche nicht der begrenzende Schritt. Stattdessen wird die Geschwindigkeit des gesamten Prozesses durch die Diffusion im Hart-PVC begrenzt.

Der Weichmacher diffundiert hauptsächlich in der amorphen Phase des Polymers. Der Diffusionsmechanismus durch den Kunststoff ist unterschiedlich, je nachdem ob die Arbeitstemperatur unterhalb oder oberhalb der Glasübergangstemperatur, T_G , liegt. Unterhalb der T_G ist das Polymer im Glaszustand und die Diffusion läuft im Vergleich mit der langsameren Relaxation der Polymerstruktur schnell ab. Der Diffusionsprozess im Glaszustand wird durch das so genannte Diffusionsmodell Fall II [Alf66, Cra68, Cra75] beschrieben, welches - zumindest am Anfang des Prozesses - eine lineare Abhängigkeit zwischen M_t/M_∞ und der Zeit annimmt; dabei stellt M_t die Weichmachermenge dar, die in der Zeit t diffundiert, und M_∞ entspricht der entsprechenden Menge im Gleichgewicht (Zeit unendlich). Oberhalb der T_G befindet sich das Polymer im gummielastischen Zustand; der Diffusionsprozess wird gut vom Fick'schen Gesetz beschrieben (Fall I). Fall I und Fall II werden als Grenzfälle für den Massenübertragungsprozess angesehen [Pap94].

Unter der Annahme eines konstanten Diffusionskoeffizienten D , der unabhängig von der Weichmacherkonzentration ist, kann der eindimensionale und nicht-stationäre Diffusionsprozess zwischen einer Weich-PVC-Folie von Dicke l und einem zweiten Kontaktmaterial unendlicher Dicke anhand folgender Gleichung beschrieben werden [Cra68]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \times \exp\left\{\frac{-D (2n+1)^2 \pi^2}{l^2} t\right\} \quad (2.3-1)$$

Für kurze Zeiten gilt folgende Näherung:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 2 \sqrt{\frac{Dt}{\pi l^2}} \quad (2.3-2)$$

Im Laufe des Diffusionsprozesses ist ein Übergang vom gummielastischen zum Glaszustand möglich. Insbesondere für sehr lange Zeiten oder für sehr große anfängliche Migrationsraten kann die Glasübergangstemperatur steigen, was eine Abweichung vom Fick'schen Gesetz erwarten lässt.

2.3.2 Extraktionsvorgang

Flüssigkeiten einer sehr hohen Molekülgröße können nicht in das PVC eindringen. Das ist der Fall bei langkettigen Ölen wie Paraffinöl oder Schmiermittel [Kam75]. Der Weichmacher muss erst vom Inneren der PVC-Folie zur Oberfläche der Folie diffundieren, um anschließend im Lösungsmittel gelöst zu werden. Der Weichmacherverlust durch den Kontakt mit diesen Medien wird auch durch Gleichungen (2.3-1) und (2.3-2) beschrieben [Cra75, Abo90, Pap94, Mes81].

Können die Moleküle des flüssigen Mediums in das PVC eindringen, dann verhält es sich wie ein Extraktionsmittel, das die Struktur des PVCs öffnet und ein Quellen des Kunststoffes verursacht. Die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Weichmacher und PVC werden durch die Wechselwirkung zwischen Extraktionsmittel und Weichmacher abgeschwächt und damit wird die Diffusion vereinfacht. Eine Extraktion von Phthalaten kann sowohl mit polaren wie auch mit unpolaren Lösungsmitteln erfolgen. Polare Lösungsmittel wie Wasser oder Alkohole interagieren mit den polaren Teilen der Phthalat-Moleküle, nämlich mit den Estergruppen und dem polarisierbaren aromatischen Ring. Unpolare Lösungsmittel gehen von der Waals-Wechselwirkungen mit den unpolaren Alkylketten ein, die über die Estergruppen an das Phthalat gebunden sind. Diese drängen zwischen Weichmacher und PVC und lösen so die Dipol-Dipol-Bindung. Tensidlösungen sind starke Extraktionsmittel, da bei ihnen beide Mechanismen wirken. Darüber hinaus kann eine vollständige Extraktion des Weichmachers mit Diethylether erreicht werden.

Der Diffusionskoeffizient der Plasmapolymerschicht kann mit Hilfe der so genannten time-lag-Methode bestimmt werden [Cra68]. Die diffundierte Weichmachermenge Q_t nach der Zeit t durch eine Schicht von Dicke l wird anhand folgender Gleichung berechnet:

$$\frac{Q_t}{lC} = \frac{Dt}{l^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2t}{l^2}\right) \quad (2.3-3)$$

Für lange Zeit wird der exponentielle Teil vernachlässigbar, und der Ausdruck 2.3-3 nähert sich einer Geraden:

$$Q_t = \frac{CD}{l} \left(t - \frac{l^2}{6D} \right) \quad (2.3-4)$$

mit:

C: Weichmacherkonzentration in der PVC Folie

D: Diffusionskoeffizient

l: Dicke der Polymerschicht

2.4 Reduzierung des Weichmacherverlusts

Der Austritt von äußeren Weichmachern aus dem PVC ist physikalisch bedingt und findet allmählich statt, wenn nichts dagegen unternommen wird. Da mehrere Phthalat-basierte Weichmacher als toxisch eingestuft worden sind, sind die Anwendungsgebiete von PVC-haltigen Produkten eingeschränkt worden. In vielen Anwendungen (Kinderspielzeug, Babyartikel) wird PVC durch additivfreie Kunststoffe wie Polyethylen oder Polypropylen ersetzt. Ein allgemeiner Ersatz von Weich-PVC erweist sich jedoch als schwierig. Deshalb wird dieser Kunststoff weiterhin in mehreren Bereichen, z.B. in der Medizintechnik, eingesetzt.

In der Literatur wird über eine große Vielfalt an Methoden berichtet, die das Ziel haben, dem Weichmacheraustritt entgegenzuwirken. Die bisher verfügbaren Lösungen haben eine Reihe von Nachteilen. Dies sind z.B. eine zu geringe Reduzierung der Weichmachermigration oder zu lange Behandlungszeiten. Zu nennen ist auch eine zu hohe Dicke der Barrierschichten mit nachteiligen Wirkungen auf Prozesskosten und Verarbeitbarkeit, z.B. Bedruck- oder Verschweißbarkeit, sowie Optik und Haptik von PVC. Diese Methoden werden in den nächsten Kapiteln beschrieben. Sie wurden danach klassifiziert, ob die Herstellung von Polymer oder die Oberfläche verändert wurde oder ob eine zusätzliche Sperrschicht aufgetragen wird.

2.4.1 Veränderung der PVC Zusammensetzung

a. Innere Weichmacher

Eine Möglichkeit, die Migration von Weichmachern zu unterbinden, besteht darin, PVC bereits bei seiner Herstellung mit weichmachenden Monomeren zu polymerisieren [Nav10]. Durch Copolymerisation ist der Weichmacher an die Polymerkette von PVC kovalent gebunden und seine Migration wird daher vollständig unterbunden. Die Verankerung des Weichmachers beschränkt die Flexibilität des Kunststoffes. Die auf diese Weise fest gebundenen polaren Gruppen oder längeren Seitenketten haben keine ausreichende Beweglichkeit, um die Dipole der PVC-Ketten genügend abzuschirmen. Die weichmachende Wirkung von inneren Weichmachern steht bisher insbesondere bei niedrigen Temperaturen der äußeren nach [Gör99]. Für die Praxis ist diese Art der Weichmachung aus diesen Gründen zweitrangig [Röh07].

b. Substitution der Weichmacher

Die Verwendung von Weichmachern geringerer Beweglichkeit kann auch eingesetzt werden, um die Weichmachermigration zu verringern. Weichmacher mit hoher Molekülgröße zeigen eine niedrigere Neigung zur Migration. Polymerweichmacher besitzen aufgrund ihres großen

Molekulargewichts eine geringere Mobilität in der PVC-Matrix und neigen daher weniger zur Migration. Thomas et al. [Tho04] untersucht die Migration aus Weich-PVC, hergestellt mit unterschiedlichen Verhältnissen von PVC, DEHP und Polymerweichmacher (Elvaloy). Es wird über einen maximalen Gewichtsverlust von 2% bei einem Anteil des Polymerweichmachers in der PVC-Folie von bis zu 40% berichtet. Choi et al. [Choi07] verwenden ein stark verzweigtes Poly- ϵ -caprolacton als Weichmacher und erreichen damit eine ähnliche weichmachende Wirkung wie DEHP bei einer gleichzeitig vollständigen Unterbindung der Weichmachermigration. Svoboda [Svo91] berichtet über eine ausgezeichnete Beständigkeit gegen Weichmachermigration von verschiedenen Polymerweichmachern, die aber keine ausreichend weichmachende Wirkung besitzen und zudem höhere Preise als Phthalate haben. Polymerweichmacher werden u.a. schon in Benzinschläuchen eingesetzt und ihre Verwendung im medizinischen Bereich scheint vielversprechend zu sein. Wegen der höheren Kosten werden Polymerweichmacher jedoch nur dann angewendet, wo die Beständigkeit gegenüber Migration vorrangig ist [Wil95]. Ein weiterer Nachteil ist die in der Regel geringere weichmachende Wirkung insbesondere bei niedrigen Temperaturen [Wik93], was einer allgemeinen Substitution von Phthalat-basierten Weichmachern entgegensteht.

Als Alternative zu DEHP hat die Firma BASF den phthalatfreien Weichmacher 1,2-Cyclohexandicarbonsäurediisononylester, Hexamoll® DINCH genannt, entwickelt, der eine Zulassung für die Verwendung in Spielzeug und in Medizinprodukten besitzt. Dieser Weichmacher weist eine geringere Migration als DEHP auf. Allerdings wird diese nicht vollständig unterdrückt. Auch als Alternative zu DEHP hat Raumedic noDOP entwickelt, einen Weichmacher auf Basis von Trimellitaten. Dieser Weichmacher besitzt aber eine geringere weichmachende Wirkung als DEHP, so dass eine höhere Weichmacherkonzentration für ähnliche Eigenschaften notwendig ist. In beiden Fälle ist immer noch der Preis ein Nachteil, da diese neuen Weichmacher zwischen 20% und 33% teurer sind als herkömmliche.

2.4.2 Veränderung der Oberfläche

Eine weitere Möglichkeit der Migrationseindämmung ist die Vernetzung der PVC-Oberfläche. Diese kann durch chemische Behandlungen sowie durch Bestrahlung mit Licht ausreichend hoher Energien erzielt werden. Eine chemische Vernetzung lässt sich durch Fluorierung erreichen [Hän05, Mos05]. Für dieses Verfahren ist jedoch eine genehmigungspflichtige Gasphasen-fluorierungsanlage erforderlich und die Bedingungen für das Erreichen der Zielstellung sind aufgrund langer Fluorierungszeiten bei hohem Fluorgehalt (10%) ökonomisch ungünstig. Möglich ist auch die Bestrahlung mit UV-Licht. Eine zehntägige Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 254 nm [Duv91] verringert die Migration von DEHP nur in Kontakt mit

hochviskosen Medien auf 20% der unbehandelten Referenz. Mit der Bestrahlung sollen die Phthalat-basierten Weichmacher zusätzlich an die Polymerkette chemisch gebunden werden. Nachteile der Vernetzung durch Bestrahlung oder Chemikalien sind die lange Einwirkungszeiten oder eine hohe thermische Belastung, die einer industriellen Nutzung im Weg stehen.

Durch eine von γ -Strahlung induzierte Pflöpfpolymerisation hydrophober Schichten auf PVC [Kri90] wird eine Reduktion der Weichmachereextraktion um 96% erreicht. Eine kombinierte Methode mit einer chemischen Behandlung durch Dithiocarbamate und eine nachträgliche Vernetzung mittels UV-Strahlung wurde von Lakshmi et al. eingesetzt [Lak98]. Danach wird die Migration von DEHP in Petrolether bei 30°C nach vier Stunden von 25% auf 5% des gesamten Weichmachergehalt verringert.

In der Literatur wird über die Behandlung der PVC-Oberfläche mit Niederdruckplasma ohne schichtbildende Monomere zur Reduktion der Weichmachermigration berichtet. Toray Industries (Japan) nennen plasmavernetzten PVC-Oberflächen, welche die Migration von DEHP in angrenzende Stoffe um bis zu 99,9% reduzieren [Tor81, Tora81, Toray81]. Mitsubishi (Japan) meldet eine etwa 90%ige Reduktion der DEHP-Migration aus plasmabehandeltem PVC in Polystyrol [Mit83]. In [Aud01, Ima86] wurden als Prozessgas für die Plasmabehandlung Stickstoff, Argon, Kohlendioxid, Helium und Wasserstoff eingesetzt. Die besten Ergebnisse konnten mit einer Argonbehandlung erreicht werden. Die Weichmachermigration konnte bei einer Behandlungszeit von fünf Minuten auf ein Fünftel reduziert werden. Der Effekt wird auf eine Oberflächenvernetzung zurückgeführt. Erwartet wird außerdem, dass die Oberfläche durch die Plasmabehandlung gereinigt wird und bereits an der Oberfläche vorhandener Weichmacher dabei entfernt wird. In [Map90, Hat82] konnte nachgewiesen werden, dass durch die Behandlung mit einem Niedertemperaturplasma die Migration von DEHP aus PVC in Blutplasma erheblich verringert wird. In [Wen10] wird die Weichmachermigration bei einer Behandlungszeit von dreißig Minuten auf ein Drittel reduziert. Bei Görbig [Gör99] wurde in PVC-Schläuchen durch ein Niederdruck-Plasmaverfahren eine Sperrwirkung von > 99% gegenüber der Extraktion von DEHP mit Hexan erzielt. Die Sperrwirkung wurde sowohl durch eine Behandlung mit Argon als auch durch Abscheidung von Plasmapolymerschichten erreicht. Auch hier wird als Hauptgrund für die Sperrwirkung eine Vernetzung der Oberfläche angesehen. Einige Patente deuten darauf hin, dass diese Plasmaverfahren gegen die Migration von Bitumen in Kunststoffdachbahnen oder zur Reduktion der Weichmachermigration aus den inneren Wänden von Schläuchen [Mit83, Sol87, Sum94] industrielle Relevanz besitzen.

Die Anwendung von Niederdruckverfahren ist an bestimmte Voraussetzungen geknüpft. So sollten die zu beschichtenden Materialien möglichst keine Additive besitzen, die sich im Vakuum

verflüchtigen, da sonst die Matriceigenschaften verändert werden. Außerdem führen adsorbiertes Wasser und Luft zu langen Evakuierungszeiten und daraus resultierenden ungünstigen Folgen auf die Wirtschaftlichkeit des Prozesses. Die Beschichtung von Bahnware im Niederdruck ist nur aus Einzelfällen, z.B. zur Herstellung von Barriereverbunden gegen die Wasserdampf- und Sauerstoffpermeation [Vit05] bekannt. Beim kontinuierlichen Betrieb von Niederdruck-Plasmaanlagen sind relativ kostenaufwändige Schleusenkonstruktionen erforderlich, was sich wiederum nachteilig auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens auswirkt.

Hart-PVC wird ebenfalls als Barriere verwendet. Obwohl Hart-PVC ab 70 °C Weichmacher aufnimmt, zeigt es bei niedrigeren Temperaturen eine nützliche Sperrwirkung gegen Weichmachermigration. Ein oberflächlicher Bereich aus Hart-PVC kann auf zwei Wegen erreicht werden. Eine Möglichkeit liegt in der Verwendung flüchtiger Weichmacher, die schnell an der Oberfläche verdampfen. Dies findet häufig bei der Herstellung von Fußbodenbelägen Anwendung. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den Artikel aus Weich-PVC in n-Pentan oder n-Hexan einzutauchen und so den Weichmacher aus der Oberfläche zu entfernen [Abo90, Sen92, SenA92]. Die Migration tritt mit einer Verzögerung von etwa dreihundert Stunden auf nach einer Tauchzeit von sechzehn Minuten und einer Trocknungszeit von dreißig Minuten.

2.4.3 Beschichtung

2.4.3.1 Beschichtung mit klassischen Methoden:

Seit vielen Jahren werden verschiedene organische Lacke als Migrationssperrschicht verwendet. So werden in der Literatur Sperrschichten auf der Basis von Polymethacrylaten, Polyamiden, Polyesterharzen oder harten Polyurethanschichten genannt [Fre56, Duv91]. Die Nachteile dieser Verfahren liegen in der Notwendigkeit eines zusätzlichen Beschichtungsvorganges, in zusätzlichen Materialkosten und einer höheren Umweltbelastung durch Lösungsmittel bei Auftragung der Migrationssperrschicht. Außerdem sind derartige Schichten oft witterungsanfällig. Besonders beim Außeneinsatz kann durch hydrolytischen und UV-Abbau eine Zerstörung der Migrationssperrschicht erfolgen. Obwohl mehrere Patente zu diesen Sperrschichten zu finden sind, existiert keine Veröffentlichung, in der die Sperrwirkung dieser konventionellen Beschichtungen (Lackierungen, UV-Lackierungen) gegen den Verlust von flüchtigem Weichmacher gezeigt wird.

Modifizierte anorganisch-organische Hybridpolymere besitzen Barriereigenschaften [Amb03]. Damit konnte die Weichmachermigration um einen Faktor >14 reduziert werden. Beschrieben wird auch der Einsatz von Schichtsilikaten in Lackformulierungen, welche die Weichmacherwanderung aus PVC-Oberflächen verringern sollen [Bat00]. Sperrschichten zur Migration können auch durch Coextrusion bei der Herstellung von PVC-Folien geschaffen

werden [Bec86]. Als Coextrusionsschicht wird z.B. Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder Polyvinylidenchlorid (PVDC) aufgetragen. Diese Schichten wirken langzeitstabil als Migrationssperren. Derartige Produkte sind jedoch teuer und können deshalb für Billigerzeugnisse nicht eingesetzt werden. Außerdem stehen den meisten PVC-Bahnen-Herstellern keine Coextrusionsanlagen zur Verfügung.

2.4.3.2 Beschichtung mittels Niederdruck (ND) Verfahren

Das **Bedampfen** ist eine klassische Methode für die Auftragung von Dünnschichten auf Polymeroberflächen. Dabei werden unter Hochvakuum die schichtbildenden Substanzen in die Schmelz- und anschließend in die Dampfphase überführt und daraus auf dem Substrat abgeschieden. Die Energiezufuhr kann u.a. durch Elektronenstrahlverdampfer oder widerstandsbeheizte Quellen erfolgen. In Anwesenheit von Sauerstoff können Metallschichten auch in die oxidische Form überführt werden. Bekannt ist die Abscheidung von Aluminium [Moo01, Utz92, Utz93, Lan99], Aluminiumoxiden (Al_2O_x) [Sch94, Sch95] oder Siliziumoxiden (SiO_x) [Loh95, Har92, Kru93]. Derartige Schichten werden unter anderem in der Verpackungsmittelindustrie eingesetzt. Sie dienen z. B. auf Polyesterfolien als Barrierschichten für Sauerstoff und Aromastoffe [Sch94, Sch95]. Im Rahmen eines Forschungsvorhabens wurde die Eignung derartiger Schichten für die Weichmacherbarriere auf PVC-Folien untersucht. Es zeigte sich, dass der Effekt von Weichmacherart und -anteilen abhängig ist. Im günstigsten Fall konnte eine Sperrung von ca. 30% des Gesamtweichmacheranteiles erreicht werden [Hän98].

Zur Untersuchung der Sperrwirkung von **Niederdruck-Plasmapolymerschichten** sind einige Beispiele in der Literatur zu finden [Yas82]. In [Cha73] wird die Barrierewirkung einer Ethylen-basierten Plasmabeschichtung auf verschiedenen Kunststoffen untersucht. Anders als für Polyethylene und Polyethylenterephthalate wird für PVC die Migration nur um 10% verringert. In Asai et al. [Asa77] wird die Migration von DEHP in Blut von 60 auf 1-2 $\mu\text{m}/\text{day m}^2$ gesenkt. Görbig [Gör99] erreicht in PVC-Schläuchen eine Sperrwirkung von > 99% gegenüber der Extraktion von DEHP mit Hexan. Die Sperrwirkung wurde sowohl durch eine Behandlung mit Argon als auch durch Abscheidung von Plasmapolymerschichten erreicht. In [Fei12] wird die Migration von DEHP in Ethanol um 71% reduziert. Erzielt wird das durch eine ca. 100 nm dicke siliziumoxid-ähnliche-Schicht, die auf der Basis von HMDSO abgeschieden wurde. In [Iri88] werden PVC-Substraten mit einem bei 10 kHz kapazitiv angeregten Plasma behandelt. Sowohl durch Plasmabeschichtung als auch durch Plasmabehandlung wird eine Sperrwirkung erreicht. Das Verdampfen von Weichmachern bei Temperaturen von 100 °C wird auf diese Weise um 30% - 50%, die Extraktion durch Hexan um 70% - 98% der unbehandelten Referenzen reduziert.

Nachteile von Niederdruckverfahren sind die langen Evakuierungszeiten, verursacht durch adsorbiertes Wasser und Luft und durch die Anwesenheit von flüchtigen Additiven wie den Weichmachern im Kunststoff. Längere Abpumpzeiten haben ungünstige Auswirkungen auf die Prozesskosten. Darüber hinaus hat der Weichmacherverlust durch Verdampfen unerwünschte Veränderungen der PVC-Matrix zur Folge.

Die Beschichtung von Bahnware im Niederdruck ist nur aus Einzelfällen, z. B. zur Herstellung von Wärmereflexionsfolien, bekannt. Beim kontinuierlichen Betrieb von Niederdruck-Plasmaanlagen sind relativ kostenaufwändige Schleusenkonstruktionen erforderlich, was sich wiederum nachteilig auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens auswirkt.

2.4.3.3 Sperrschichten hergestellt mittels Plasmaverfahren bei Atmosphärendruck

Die Sperrwirkung von Atmosphärendruck-PECVD-basierten Schichten gegen die Permeation von Gasen ist von mehreren Forschungsgruppen untersucht worden [Pau05, Kla03, Gab04, Ghe09]. Premkumar et al. [Pre10] nennen eine Permeationsrate von Sauerstoff von $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ tag}$ für eine 225 nm dicke siliziumoxid-ähnliche Beschichtung auf Polyethylenphthalate (PEN), abgeschieden mittels dielektrisch behinderte Entladung bei Atmosphärendruck. Da die Weichmacher eine höhere Molekülgröße als Gasmoleküle besitzen, scheint die Anwendung dieser Technologie für die Abscheidung von Sperrschichten gegen die Weichmachermigration erfolgsversprechend zu sein. Trotzdem liegen bisher nur wenige Forschungsarbeiten zur Abscheidung von migrationshemmenden Schichten vor und eine kommerzielle Anwendung des Verfahrens ist nicht bekannt.

In [Dum01, Hat82] wurde die Beeinflussung der biologischen Verträglichkeit durch eine Barriereentladung in Heliumatmosphäre untersucht. Es zeigte sich, dass es dabei zum Abtrag amorpher Bereiche, zur Hydrophilierung und Reinigung der Oberfläche sowie zur Bildung einer Barrierschicht kommt, welche die Diffusion von Additiven aus der Matrix verhindert.

2.5 Prozessgrundlagen zur dielektrisch behinderten Entladung (DBE)

Bei Atmosphärendruck sind Plasmen in der Regel im thermischen Gleichgewicht. Die hohe Atom- und Moleküldichte bei Atmosphärendruck ($2,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bei Raumtemperatur) führt zu einer niedrigen mittleren Weglänge der Elektronen und einer hohen Stoßfrequenz (10^{10} – 10^{12} s^{-1}) zwischen den Elektronen und den schwereren Teilen, Ionen und neutralen Teilchen, die im Plasma vorhanden sind. Die Energie der Elektronen wird somit sehr schnell an die Ionen und neutralen Teilchen abgegeben, was eine starke Erwärmung des Gases verursacht. In diesem Fall spricht man von Plasmen in thermischem Gleichgewicht, weil alle Teilchen die gleiche mittlere Temperatur besitzen [Eli91]. Der Einsatz dieser Plasmen ist aufgrund der sehr hohen erreichten Temperaturen auf wenige Anwendungen wie die Stoffwandlung von Ethin im Hüls-Prozess begrenzt gewesen [Rut83].

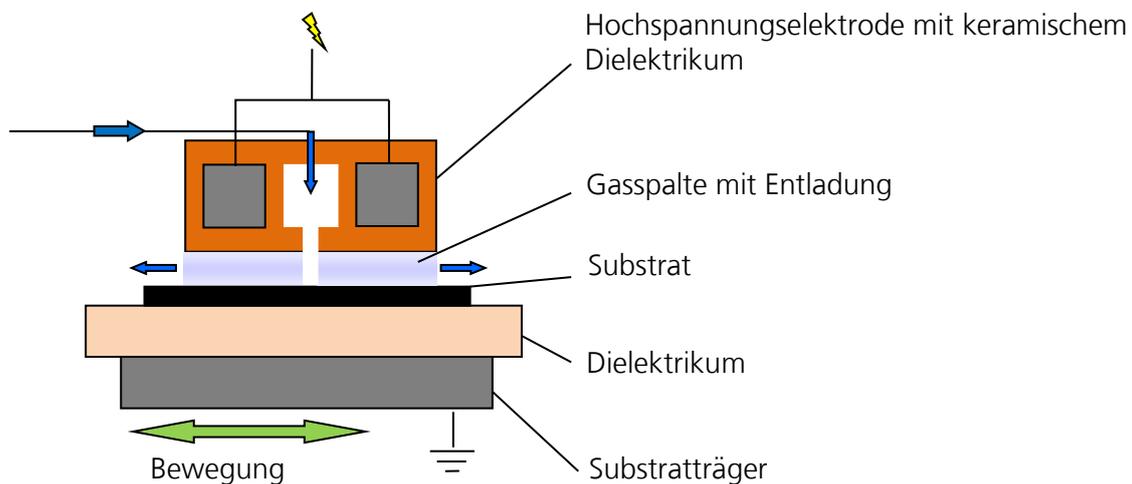


Abbildung 2.5-1 Schema einer dielektrisch behinderten Entladung mit Elektrodenanordnung und Plasmazone.

Um das thermische Gleichgewicht zwischen Elektronen und schweren Partikeln zu erreichen, ist eine gewisse Zeit und Anzahl an Stößen notwendig. Wird die Anzahl an Stößen begrenzt, so sind auch Entladungen im nicht-thermischen Gleichgewicht bei Atmosphärendruck möglich. Eine einfache, zuverlässige und kostengünstige Lösung zur Erzeugung eines nicht-thermischen Plasmas ist die dielektrisch behinderte Entladung [Kog02], im Folgenden als DBE oder BE bezeichnet [**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**]. Charakteristisch für eine DBE-Anordnung ist das Vorhandensein mindestens eines Isolators, der dielektrische Barriere zwischen zwei planaren oder zylinder-symmetrischen Elektroden. Diese Anordnung entspricht der Elektrodenanordnung eines Kondensators. Daher ist ein kontinuierlicher Entladungsbetrieb nur mit einer Wechselspannung oder einer gepulsten Gleichspannung möglich. Der Isolator

verhindert das Abfließen der durch die Gasentladung erzeugten Ladungsträger zur Elektrode und damit die Ausbildung eines Bogens. Stattdessen besteht die Entladung in den meisten Gasen aus vielen kurzlebigen Mikroentladungen [Kog03]. Unter bestimmten Bedingungen wird auch bei Atmosphärendruck eine homogene Entladung erreicht, auch als Atmospheric Pressure Glow Discharge (APGD) bezeichnet. Eine homogene BE oder zumindest eine BE mit einer homogenen Erscheinung wird für bestimmte Anwendungen wie DBE-Leuchtstofflampen, Laser oder Plasma-Displays gebraucht. Auch in Bezug auf die Oberflächen-Plasmatechnik erscheint die homogene Form der Entladung geeigneter als die filamentierte Form für eine homogene Oberflächenbehandlung oder -beschichtung. Aus diesem Grunde wurde die homogene BE intensiv in den 80er Jahren von Okazaki et al. [Kan88] und in den letzten Jahren von Massines et al. [Mas00, Ség00], Okazaki et al. [Oka93, Yok90], Miraläi et al. [Mir00, Mira00], Tepper et al. [Tep00], Roth et al. [Rot92, Tsa97] und Brandenburg et al. [Bra09] untersucht. Diesen Untersuchungen zufolge sind homogene Entladungen nur bei Verwendung von einigen wenigen reinen Gasen, z. B. in Helium und in Stickstoff, oder unter Einsatz spezieller Elektrodenanordnungen oder Arbeitsbedingungen auch mit anderen Gasen möglich [Kog03]. Ihr Existenzbereich ist jedoch relativ klein und der Übergang zur filamentierten Form erfolgt relativ leicht, wenn z. B. kleine Mengen Sauerstoff (> 500 ppm) in der Entladung vorhanden sind oder eine höhere Betriebsspannung angelegt wird, als die notwendige Brennspannung [Bra00]. Die industrielle Umsetzung einer homogenen BE ist daher durch die sehr beschränkten Arbeitsbedingungen und durch den höheren technischen Aufwand erschwert. Aus diesem Grund wird seit Anfang der 90-er Jahre versucht, die filamentierte Form der BE einzusetzen.

Arbeiten von Segers und Dahli 1991 [Seg91], Schmidt-Szalowski et al. [Fab99, Sch00, Sch94, Sch95, Sch98, Sch99], Klages et al. [Thy97] und Reitz et al. [Rei92] haben gezeigt, dass die filamentierte BE zu einer homogenen Plasmabehandlung und -beschichtung geeignet ist. Diese Homogenität wird erreicht, weil die Behandlungsdauer verglichen mit der Dauer einer Mikroentladung lang ist und weil die Fußpunkte der Filamente zu gleichen Teilen in Raum und Zeit verteilt die zu behandelnde Oberfläche bedecken.

In letzter Zeit wurde von Van de Sanden et al. eine homogen erscheinende BE entwickelt [Ald05, Ald07, Pre09, Pre10, Sta07, Sta09, Sta10], die als Glow-like DBD (GLDBD) bezeichnet wird. Bei dieser Entladung konnten sehr homogene Siliziumoxid-ähnliche Schichten aufgetragen werden, die sehr gute Barriereigenschaften gegen die Sauerstoffdiffusion besitzen [Pre10]. Diese Entladungsform scheint daher eine interessante Lösung für die weitere Entwicklung der DBE zu sein.

2.5.1 Bildung der Mikroentladung

Die Gasspalte zwischen den Elektroden in der BE beträgt typischerweise zwischen einigen Zehntelmillimetern und wenigen Zentimetern. Wird an den Elektroden eine ausreichend hohe elektrische Spannung angelegt, so kommt es zum elektrischen Durchschlag. Die zur Ionisation des Gases notwendige Spannung hängt von der Gasart und vom Abstand zwischen den Elektroden ab und wird durch das Paschen-Gesetz beschrieben [Mer12]. Voraussetzung für die Entstehung der Entladung sind freie Elektronen, die aufgrund von kosmischer Strahlung und natürlicher Radioaktivität immer in einem gewissen Anteil vorhanden sind. Diese freien Elektronen werden durch das elektrische Feld in Richtung Kathode beschleunigt. Auf ihrem Weg zur Kathode werden neue freie Elektronen und Ionen durch Stoßprozesse erzeugt. Nach wenigen Nanosekunden bildet sich ein leitender Kanal, die Mikroentladung, welche die Anode und Kathode verbindet [Abbildung 2.5-2]. Die Stromstärke und die Dauer der Mikroentladung werden durch die Barriere begrenzt. An jener Stelle, wo die Mikroentladung die Barriere trifft, bildet sich eine Oberflächenladung, die zu einer Abschirmung des angelegten elektrischen Feldes führt. Nach einigen Nanosekunden erlischt dadurch die Entladung.

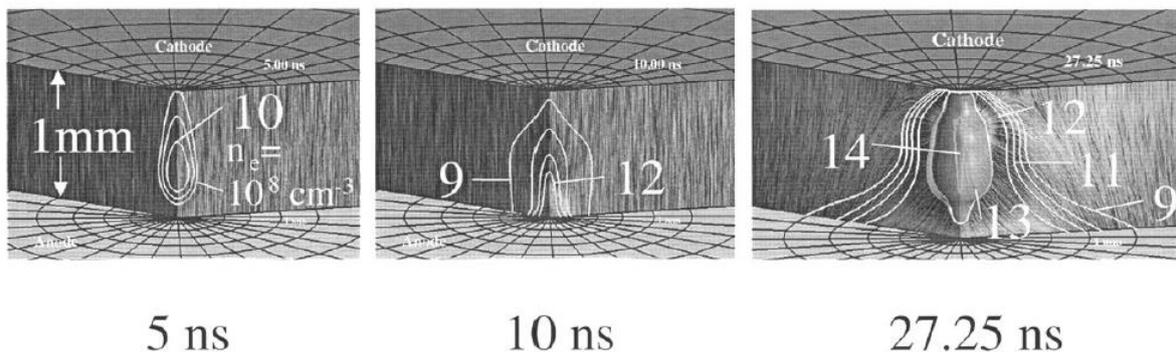


Abbildung 2.5-2 Zwei-dimensionale numerische Simulation der Filamentbildung in einer Gasmischung aus 80% H₂ und 20% CO₂ bei Atmosphärendruck bei einem Elektrodenabstand von 1-mm unter Verwendung einer Kathode aus Metall und einer Anode aus einem Dielektrikum [Kog99].

Der Durchmesser einer Mikroentladung beträgt ca. 0,1 mm. Währenddessen tritt kurzfristig eine hohe Konzentration freier Elektronen von ca. 10^{14} cm^{-3} mit Energien im Bereich von 1 – 10 eV auf, mit entsprechenden Temperaturen von 10^4 bis 10^5 K. Die energiereichen Elektronen sind in der Lage, Ionen, freie Radikale und Strahlung zu erzeugen, durch die vielfältige chemische Prozesse im Volumen und an Oberflächen initiiert werden können [Kla02]. Das Gas zwischen den Filamenten wird nicht ionisiert und fungiert als Reservoir, das die im Filament abgeleitete Energie absorbiert und die langlebigen Spezies sammelt und transportiert [Kog03].

2.5.2 Nicht beschichtende Plasmabehandlung

Je nach verwendeter Gaszusammensetzung in der Plasmazone erfolgt entweder eine Plasmabehandlung oder eine Plasmapolymerisation des Substrates. Werden Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Ammoniak oder Edelgase in der Plasmaentladung verwendet, die keine Schichtabscheidung hervorrufen können (nicht schichtbildende Gase), dann findet eine Modifikation der Substratoberfläche ohne Schichtbildung statt.

Durch eine nicht beschichtende Plasmabehandlung kann eine Funktionalisierung, eine Vernetzung oder eine Degradierung (Ätzen) der Substratoberfläche erfolgen. Eine Funktionalisierung kann eine Veränderung der Oberflächenspannung, der Benetzung, der Adhäsion und der Bedruckbarkeit hervorrufen. Diese Möglichkeiten werden bereits in vielen Anwendungen industriell umgesetzt, u.a. zur Oberflächenaktivierung von Polymeren und Textilien für das anschließende Bedrucken, Bekleben oder Lackieren [Fri08, Kla02].

Zur Oberflächenmodifikation bzw. -vernetzung von PVC durch eine Plasmabehandlung lassen sich nur wenige Veröffentlichungen finden. Görgib [Gör99] erreicht eine Verringerung der Weichmachermigration aus PVC durch eine Argon-Plasmabehandlung im Niederdruck. In [Dum01, Hat82] wurde der Einfluss einer Helium-Plasmabehandlung durch eine BE auf die biologische Verträglichkeit von PVC untersucht. Es zeigte sich, dass es dabei zum Abtrag amorpher Bereiche, zur Hydrophilierung und Reinigung der Oberfläche sowie zur Bildung einer Barrierschicht kommt, welche die Diffusion von Additiven aus der Matrix verhindert. Toray Industries (Japan) berichten von plasmavernetzten PVC-Oberflächen, welche die Migration von DEHP in angrenzende Stoffe um bis zu 99,9% reduzieren [Tor81, Tora81, Toray81]. Mitsubishi (Japan) berichtet von einer etwa 90%igen Reduktion der DEHP-Migration aus plasmabehandeltem PVC in Polystyrol [Mit83].

2.5.3 Plasmapolymerisation

Zur Betrachtung des plasmachemischen Prozesses in der DBE wird das kinetische Modell von Bell et al. [Bel80] zugrunde gelegt. Der von ihm vorgeschlagene Mechanismus basiert auf Erkenntnissen zur Plasmapolymerisation in Niederdruckplasmen. Das Modell wird in dieser Arbeit auf Atmosphärendruckplasmaprozesse übertragen, da für viele Ausgangsmomere die erreichten Abscheidungen sowohl im Niederdruck wie auch im Atmosphärendruck ähnliche chemische Eigenschaften aufweisen [Son01] und somit von analogen plasmachemischen Prozessen ausgegangen werden kann. Die Arbeiten zur Schichtabscheidung bei Atmosphärendruck befassen sich fast ausschließlich mit den Schichteigenschaften [Ale05, Bou08, Mas05, Pau05, Sta07, Sta10] und nur wenige Veröffentlichungen widmen sich der Plasmachemie und den Mechanismen der Schichtabscheidung [Fan11, Son01, Vin09]. Der

Abscheidemechanismus bei Atmosphärendruck ist daher gegenwärtig noch nicht vollständig geklärt.

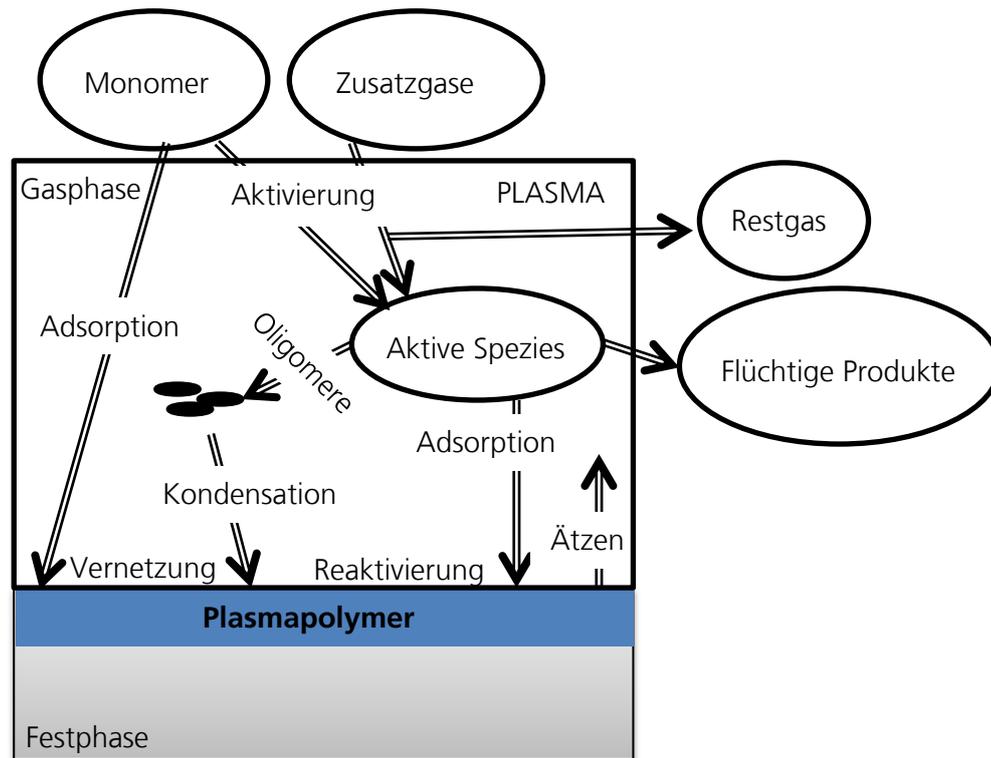


Abbildung 2.5-3 Vereinfachtes Modell von möglichen Vorgängen bei der Plasmapolymerisation.

Plasmapolymerisation ist ein komplexer Prozess, in dem viele homogene und heterogene Reaktionen involviert sind (**Abbildung 2.5-3**). Charakteristisch für plasmagestützte Abscheideprozesse ist die Aktivierung von Monomeren durch unelastische Stöße mit im Plasma erzeugten freien Elektronen und/oder angeregten Gasatomen. Die Bindungen der Molekülmonomere werden durch die hochenergetischen Spezies gebrochen, wodurch wiederum zahlreiche weitere aktive Spezies entstehen. Diese aktiven Spezies werden in der Gasphase oder auch an der Substratoberfläche durch Aktivierung des adsorbierten Monomers und Adsorption der aktiven Spezies aus der Gasphase gebildet. Zur Plasmapolymerisation können Monomere eingesetzt werden, die für die klassische Polymerisation nicht in Frage kommen, weil sie weder Mehrfachbindungen noch spezifische Struktureinheiten besitzen. Diese Eigenschaft macht die plasmabasierte Schichtabscheidung zu einer besonders interessanten Technologie.

Die aktiven Komponenten initiieren Reaktionen, die zur Schichtbildung führen können. In der Grenzfläche zwischen Gasphase und Substrat (heterogene Reaktionen) reagieren die aktiven Spezies mit adsorbierten oder in der Gasphase vorhandenen Molekülen des Monomers. In der Gasphase führen homogene Reaktionen zur Oligomer- und sogar zur Partikelbildung, die teilweise in die Beschichtung eingebaut werden können. Einige Untersuchungen geben

Hinweise auf die Relevanz der heterogenen Reaktionen auf der Polymeroberfläche in der Plasmapolymersation bei Atmosphärendruck. Demnach ist die Monomerumwandlung in der Gasphase sehr gering und die Reaktionen an der Polymeroberfläche spielen die zentrale Rolle im Polymerisationsprozess. Reuter et al. zeigten, dass der Kohlenstoff in der Schicht hauptsächlich durch heterogene Reaktionen entfernt wird [Reu11].

Im Gegensatz zur herkömmlich hergestellten Polymeren zeichnen sich plasmapolymersierte Schichten durch eine unregelmäßige Struktur aus, welche die Vielfalt der im Plasma entstandenen reaktiven Spezies widerspiegelt. Darüber hinaus kann die chemische Struktur der Schichten durch die Prozessparameter gesteuert werden. Beispielsweise ist unter Verwendung von siliziumorganischen Verbindungen wie Hexamethyldisiloxan (HMDSO) oder Octamethylcyclotetrasiloxan (OMCTS) in der Plasmaentladung eine Variation der Schichtzusammensetzung von sprödem glasartigen bis zu flexiblen polymerartigen Beschichtungen möglich, wenn verschiedene Abscheideparameter verwendet werden. Relevante in der Literatur berichtete Abscheideparameter zur Kontrolle der Schichteigenschaften sind die Monomer-Flussrate, die Flussrate des oxidierenden Gases wie O_2 oder N_2O , das Verhältnis zwischen Monomer und oxidierendem Gas und die Plasmaleistung [Ale05, Ben07, Ghe09, Mas05, Reu11, Sta07, Sta10].

Niederdruck-Plasmapolymere auf der Basis von siliziumorganischen Verbindungen werden in vielen verschiedenen Anwendungen eingesetzt, etwa als Kratzschutz auf Kunststoffgläsern [Kag87, Tak89], für biomedizinische Materialien [Hu95], als Korrosionsschutz von Metalloberflächen [Oku87], als Barrierschichten für die Verpackungsindustrie [Ina89] und für dielektrische Beschichtungen für die Mikroelektronik [Gri03]. Der Einsatz von Atmosphärendruck-Plasmaverfahren zur Herstellung dieser Schichten hätte wirtschaftliche und technische Vorteile. Daher wird insbesondere die Abscheidung siliziumorganischer Schichten auf der Basis siliziumbasierte Monomere wie HMDSO, HMCTSO, OMCTS, TEOS, TMOS, etc. untersucht. Anwendungsgebiete sind u.a. der Korrosionsschutz von Metalloberflächen [Kla03] und die Herstellung von Substratoberflächen mit Adhäsions-, Release- oder Barriereigenschaften [Tho05, Pau05, KlaC00, KlaCP00, Kla00, Kla03, Kla07, Ale05].

2.5.4 Makroskopische Kinetik der Plasmapolymersation

Eine Plasmapolymersation verhält sich anders als eine konventionelle Polymerisation. Deswegen können die Wachstumsgeschwindigkeit und die Zusammensetzung des Polymers nicht wie bei der konventionellen Polymerisation bestimmt werden. Im Folgenden werden Modelle zur Plasmapolymersation erläutert, die von Yasuda, von Park und von Hegemann vorgeschlagen wurden. Auch wenn die Modelle in erster Linie für Niederdruckprozesse entwickelt wurden,

werden sie allmählich auch für die Beschreibung von Atmosphärendruckprozessen eingesetzt [Mor09, Pet11].

Yasuda schlug bereits 1978 die Verwendung eines zusammengesetzten Parameters zur Beschreibung der Plasmapolymersation in Niederdruckprozessen vor:

$$W/FM \quad (2.5-1)$$

wobei W für die Plasmaleistung (W), F für die Flussrate der Monomere (mol/s) und M für das Molekulargewicht des Monomers (kg/mol) steht. FM ist dann der Massenstrom (kg/s). W/FM stellt die eingebrachte Energie pro Anzahl der Monomer-Moleküle in der Plasmazone in J/kg dar und wird als proportional zur Konzentration der aktiven Spezies im Plasma betrachtet [Ina96].

In Abhängigkeit vom Yasuda-Parameter lassen sich drei Bereiche der Plasmapolymersation unterscheiden: der monomerüberschüssige oder energiebegrenzte Bereich (relativ niedriger W/FM -Wert), die Konkurrenzregion und der monomerbegrenzte oder energieüberschüssige Bereich (relativ hoher W/FM -Wert).

Im monomerüberschüssigen oder leistungsbegrenzten Bereich (relativ niedriger W/FM -Wert) liegt eine partielle Fragmentierung des Monomers vor, die bei konstanter Flussrate mit steigender Leistung zunimmt. Das hat eine Steigerung der Abscheiderate zur Folge, weil mehr potentielle Schichtbildner gebildet werden. Im monomerbegrenzten Bereich ist das Monomer vollständig fragmentiert und eine Steigerung der Abscheiderate ist nur durch Erhöhung des Flusses, d.h. durch eine Verringerung der Yasuda-Parameter möglich. Eine weitere Steigerung der Leistung in diesem Bereich verursacht eine Verringerung der Abscheiderate, weil flüchtige Monomere-Fragmente entstehen, die nicht in die Schicht eingebaut werden [Ina96].

Die Struktur der Plasmapolymere variiert mit dem Yasuda-Parameter von polymerartig bis anorganisch. Bei sehr geringen Werten des Yasuda-Parameters werden schlecht vernetzte Schichten abgeschieden, weil vollständige Monomermoleküle in die Schicht eingebaut werden und Monomerfragmente nicht sehr stark aktiviert sind. Bei zunehmendem Yasuda-Parameter nimmt der Fragmentierungsgrad des Monomers zu. Solange das Monomer nicht vollständig fragmentiert ist, geht die chemische Struktur des Monomers in die der Schicht ein. Eine hoch vernetzte, polymerartige Schicht entsteht. Bei weiter ansteigendem Yasuda-Parameter wird die Schicht aus zunehmend kleineren Monomer-Fragmenten gebildet, was letztlich zur „atomaren Polymerisation“ führt.

Später haben Park et al. [Par90] und Hegemann et al. [Heg05, Heg08, HegD05] einen makroskopischen Skalierungsparameter zur Beschreibung der Plasmapolymerisation im Niederdruck vorgeschlagen. Aus der Gleichung:

$$\frac{R_m}{F} = G \exp\left(-\frac{E_a}{W/F}\right) \quad (2.5-2)$$

mit:

R_m = massenbezogene Abscheiderate (g/min·cm²)

F = Monomerfluss (sccm)

G = reaktorabhängiger geometrischer Faktor (μg/cm⁵)

E_a = scheinbare Aktivierungsenergie (J/cm³)

W = eingekoppelte Plasmaleistung (absorbierte Leistung im Plasma) (W)

lässt sich die Aktivierungsenergie bestimmen. Dafür wird ein Arrhenius-Plot dieser Gleichung, nämlich von $\ln(R/F)$ versus $(W/F)^{-1}$ erstellt und die Aktivierungsenergie aus der Steigung des linearen Fits gewonnen. Die Methode der makroskopischen Kinetik beruht auf der Annahme, dass in einem Plasmareaktor unter nicht-isothermischen Bedingungen ein stationärer Zustand vorhanden ist, der als chemisches Quasi-Equilibrium bezeichnet werden kann. Dieses Quasi-Equilibrium charakterisiert den Reaktorzustand, für den eine globale Reaktion als Funktion der Plasmamparameter definiert werden kann. Es wird zwischen einer aktiven und einer passiven Zone unterschieden. In der aktiven Zone findet die Aktivierung und Dissoziation der Monomere statt. In der passiven Zone erfolgen Reaktionen der Rekombination und der Entregung. So entsteht eine Mischung aus stabilen Spezies, die sowohl Eingangsmomere wie auch neue Reaktionsprodukte enthält [Rut85, Rut93, Son98].

3 Experimentelle Durchführung

In diesem Kapitel werden die verwendeten Materialien und die experimentelle Herstellung der Plasmapolymerschichten und eine Übersicht der verwendeten analytischen Methoden zur Charakterisierung der Plasmaschichten dargestellt.

3.1 Materialien

3.1.1 Substrate

Als Substrat wurden Folien aus Weich-Polyvinylchlorid (Weich-PVC), Polyethylen und Polyethylenterephthalat (PET) sowie auch Dünnglas D263T der Schott AG verwendet. Folien aus Weich-PVC mit einer Dicke von 310 μm dienten als Substrat sowohl für die Bestimmung der Weichmachermigration und der Sperrwirkung der Schichten als auch für die Charakterisierung der Morphologie mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM). Die PVC-Folien wiesen eine Weichmacherkonzentration von 33 Gew% auf. Den größten Anteil daran bildeten Diisononylphthalate (DINP). Weitere Additive waren mit einem Anteil von 25 Gew% (alle Konzentrationen bezogen auf hundert Teile PVC-Harz) vertreten. Die beiden Seiten der verwendeten Folie wiesen herstellungsbedingt unterschiedlichen Rauheiten auf. Die mittels Talysurf Profilometer bestimmte Rauheit betrug $R_a = 0,94 \pm 0,09 \mu\text{m}$ und $R_z = 5,4 \pm 0,9 \mu\text{m}$ für die glatte Seite und $R_a = 3,0 \pm 0,4 \mu\text{m}$ und $R_z = 17,3 \pm 1,9 \mu\text{m}$ für die raue Seite. Beschichtet wurde immer die glatte Seite, die eine leicht höhere Weichmachermigration zeigte. Die Weich-PVC Folie wird in ca. 80 x 100 mm² große Stücke geschnitten und mindestens eine Stunde vor dem Beschichtungsprozess mit Isopropanol gereinigt. DINP ist in Alkoholen wie Methanol, Ethanol und Benzol [Lid09] löslich; ein ähnliches Verhalten kann gegenüber Isopropanol erwartet werden. Durch seine Verzweigung kann Isopropanol weniger in Weich-PVC eindringen als Ethanol. Um keine Reste von Isopropanol in dem Weich-PVC zu haben, wurde eine Stunde vor dem Beschichtungsprozess die Oberfläche damit gereinigt.

Folien aus Polyethylen niedriger Dichte (engl.: *low density polyethylene*, kurz: LDPE) und Polyethylenterephthalat (PET) mit einer Dicke von 75 μm bzw. 30 μm wurden als Substrat für die Untersuchung der Schichtzusammensetzung mittels der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und der Infrarot-Spektroskopie (IR) verwendet. Beide Folientypen wurden in ca. 25 x 25 mm² große Stücke geschnitten und mindestens eine Stunde vor dem Beschichtungsprozess mit Isopropanol gereinigt. Beide wurden gleichzeitig der Plasmabehandlung unterzogen.

Polyetherurethan (PU) Schaumfolie mit einer Dicke von 5 mm von der Otto Bock Schaumstoffwerke GmbH wurde als Kontaktfolie für den Migrationstest nach der DIN EN ISO 177 verwendet.

Angenommen wurde ein ähnliches Schichtwachstum auf den verschiedenen Materialien.

3.1.2 Chemikalien und Gase

Als Monomere wurden Octamethylcyclotetrasiloxan (OMCTS), $C_8H_{24}O_4Si_4$, min. 97%, der ABCR Dr. Braunagel GmbH & Co. KG, und Hexamethyldisiloxan, (HMDSO) $C_6H_{18}OSi_2$, min. 98%, der Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim verwendet. Als Extraktionsmittel wurden die organischen Lösungsmittel Decan und Hexadecan der Merck AG GmbH, min. 94%, verglichen.

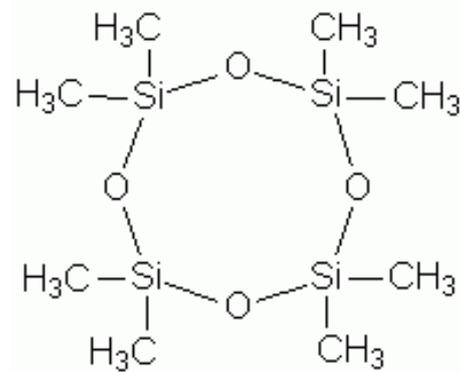
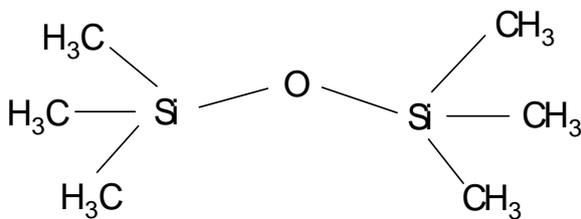


Abbildung 3.1-1 Strukturformeln der Monomere HMDSO (links) und OMCTS (rechts).

Stickstoff, Sauerstoff und Argon, mit einer Reinheit von mindestens 5,0 der Linde AG wurden als Prozess- bzw. Reaktivgase eingesetzt.

3.2 Plasmabehandlung

Die Oberflächenbehandlung der Substrate erfolgte durch dielektrisch behinderte Entladungen (DBE) bei Atmosphärendruck an einer Laboranlage des Fraunhofer-Instituts für Schicht- und Oberflächentechnik IST. Die Anlage, auf der eine dynamische Plasmabehandlung möglich ist, ist in **Abbildung 3.2-1** dargestellt.



Abbildung 3.2-1 Aufbau der Plasmaanlage (DBD I), rechts, und der Elektroden, links [Blu10].

Die Anlage bestand aus zwei Hochspannungselektroden, die jeweils mit einer Aluminiumoxid-Keramik als dielektrische Barriere bedeckt waren. Die Dimensionen jeder Elektrode betragen $15 \times 15 \times 120 \text{ mm}^3$ und die Dicke der Keramik betrug 1 mm. Beide Hochspannungselektroden wurden über eine geerdete, mit einer Polytetrafluorethylen (PTFE)-Platte abgedeckten Aluminiumplatte, die als Gegenelektrode diente, angebracht. Der Gasspalt zwischen Hochspannungselektroden und Gegenelektrode wurde bei 1 mm fixiert. Die gleichzeitig als Substrattisch genutzte Aluminiumplatte wurde während des Beschichtungsprozesses mittels eines Schrittmotors vor und zurück bewegt, um eine gleichmäßige Schichtabscheidung zu erreichen. Die Substrate wurden auf dem Substrattisch fixiert, um eine direkte Interaktion des

Plasmas mit der Substratoberfläche zu ermöglichen. Die Steuereinheit des Substrattisches (Jetter, Deutschland) erlaubte die Regelung der Tischgeschwindigkeit, die zwischen 0,5 und 70 mm/s variiert werden konnte, sowie die Festlegung der Anzahl der Durchläufe durch die Plasmazone und die Festlegung der Start- und Endposition des Tisches. Der Substrattisch konnte eine Strecke einer Länge von ca. 70 mm zurücklegen.

Das Prozessgas wurde durch eine Gasdusche eingespeist, die sich zwischen beiden Hochspannungselektroden befand. Diese Gasdusche bestand aus einem Blasrohr von Aussendurchmesser ca. 5 mm, mit einer Reihe von kleinen Löchern an der unteren Seite (siehe **Abbildung 3.2-1**). Die Gasflüsse wurden über elektronisch gesteuerte Massendurchflussregler geregelt. Als Steuerungseinheit wurde ein Multigas Controller 647c (MKS Instruments, Deutschland) eingesetzt. Der Fehler bei der Angabe des Gasdurchsatzes lag bei etwa 10%. Der Gesamtfluss beträgt 10 Standardliter pro Minute (SLM).

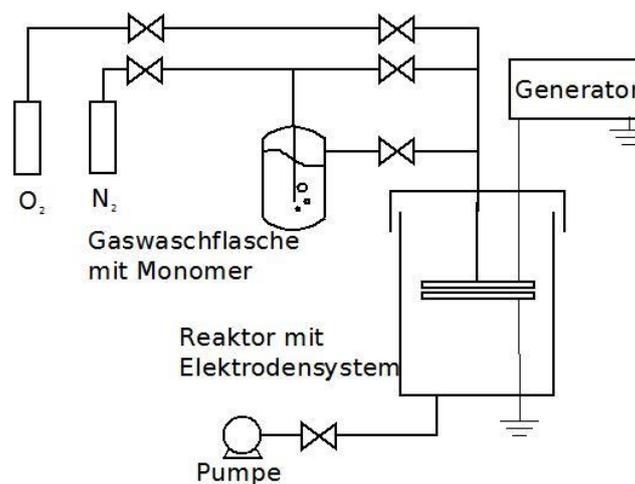


Abbildung 3.2-2 Schematische Darstellung der Versuchseinrichtung zum Betrieb der DBE.

Für die Zuführung gasförmiger Monomere wurde ein separater Stickstofffluss durch eine Gaswaschflasche durchströmt, in der sich der Monomer in flüssiger Form befand (**Abbildung 3.2-2**). Das Gas wurde durch eine Fritte verteilt und beim Durchströmen des Monomers mit einer bestimmten Monomermenge beladen. Die Monomerkonzentration im Gasstrom am Ausgang der Gaswaschflasche wurde mittels Infrarotspektrometrie in einem Vorversuch überprüft. Dafür wurde eine mit OMCTS gefüllte Gaswaschflasche an eine Gaszelle im IR-Spektrometer angeschlossen. Die Gaswaschflasche stand in einem Wasserbad bei 24 °C und die Füllhöhe über die Fritte betrug 12 cm. Als Trägergas wurde N_2 verwendet. Die Regelung der Gasdurchsätze erfolgte mit Massendurchflussregler und wurde zwischen 0,5 und 10 slm variiert. Die Fläche unter der Absorptionsbande bei 1092 cm^{-1} diente als Maß für die

Monomerkonzentration. Für verschiedene Trägergasflüsse wurde eine Fläche von $15,2 \pm 3\% \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Eine Verringerung der Fläche mit steigendem Trägergasfluss wurde nicht beobachtet. Diese Tendenz wäre ein Hinweis auf eine nicht vollständige Sättigung des Trägergases mit OMCTS, was in diesem Fall nicht auftrat. Die Konzentration im Trägergas ergab sich aus dem Dampfdruck des Monomers (oder Precursors) bei Atmosphärendruck. Durch Änderung des Verhältnisses von Trägergasfluss zu Gesamtgasfluss konnte die Monomerkonzentration variiert werden.

Der Elektrodenaufbau befand sich in einem Rezipienten, der aus einer Hülle aus Borosilikatglas 3.3 und einem Aluminiumdeckel bestand. Um die Kontamination der Umgebungsluft auszuschließen, konnte der Rezipient vor jedem Beschichtungsprozess bis zum einem Druck unter 100 Pa evakuiert werden. Die eigentliche Beschichtung wurde bei einem Druck von 95 kPa durchgeführt.

Die Wechselspannung wurde von einem Hochspannungsgenerator Typ V20-910, sowie einem Transformator (Tigres GmbH Dr. Gerstenberg, Deutschland) geliefert. Die Spannung konnte in einem Bereich von 0 – 260 V variiert werden, wobei Frequenzen zwischen 24 – 75 kHz einstellbar waren. Die Gesamtdauer der Plasmabehandlung t_B wurde aus der Summe der Breite beider Hochspannungselektroden b_{EI} , der Geschwindigkeit v_t , mit welcher der Substrattisch verfahren wird, und der Anzahl der Läufe l bestimmt.

$$t_B = \frac{b_{EI}}{v_T} \cdot l \quad (3.2-1)$$

3.3 Schichtcharakterisierung

Im Folgenden werden die für die Charakterisierung der Schichten verwendeten analytischen Methoden dargestellt. Begonnen wird mit den Methoden, die zur Bestimmung der Sperrwirkung der Schichten angewendet wurden. Die Morphologie der Schichten wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Zur Beschreibung der Schichtzusammensetzung dienten Infrarotspektroskopie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie. Ein Tiefenprofil der Schichtzusammensetzung wurde mit Sekundärionenmassenspektroskopie bestimmt. Die IR-Spektroskopie diente ferner auch der Bestimmung der Schichtdicke. Die Flexibilität der Schichten wurde mit Hilfe eines selbst gebauten Dehnungsaufbaus und der anschließenden Bestimmung der Sperrwirkung getestet.

3.3.1 Barriereigenschaften

Zur Bestimmung des Weichmacherverlusts der Weich-PVC Folien und zum Nachweis der Sperrwirkung der applizierten Schichten wurden zwei Methoden verwendet. Die erste ist eine über vier Wochen andauernde in der DIN EN ISO 177 beschriebene und in der Industrie etablierte und anerkannte Prüfmethode (im Folgenden auch als Standardtest bezeichnet). Die zweite Methode beruht auf der Extraktion des Weichmachers in Decan und der anschließenden Ermittlung des extrahierten Weichmachergehaltes mittels Infrarotspektroskopie. Die letztgenannte Methode wurde in Anlehnung an verschiedene internationale Normen entwickelt und erlaubt die Bestimmung der Weichmachereextraktion innerhalb von wenigen Stunden.

Aufgrund des sehr niedrigen Dampfdrucks des Weichmachers DINP ($6 \cdot 10^{-5}$ Pa bei 20°C) wurde der Weichmacherverlust durch Verdampfung aus den PVC-Folien vernachlässigt. Daher wird angenommen, dass der gesamte Weichmacherverlust der PVC-Folien über eine Diffusion des DINPs aus der PVC-Folie in der flüssigen Phase zum Decan bzw. zum PU-Schaum stattfindet.

3.3.1.1 Standardtest nach der DIN EN ISO 177 Norm

Der Standardtest wurde am Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen FILK in Freiberg durchgeführt. Die DIN-gerechte Prüfung beschreibt die Bestimmung der Migration von Weichmachern aus Kunststoffen in Kontaktmaterialien, die im festen Zustand sind. Das Kontaktmaterial ist frei wählbar, sollte jedoch frei von Zusätzen sein und dem Anwendungsfall entsprechen. Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurde als Kontaktmaterial ein Polyurethanschaum ausgewählt. Dieser besitzt einen höheren Diffusionskoeffizienten als die Folien aus Weich-PVC. Im Vergleich zu Hart-PVC-Kontaktmaterial zeigen die Untersuchungsergebnisse, dass der Polyurethanschaum über eine 45-fach höhere Weichmacheraufnahme verfügt. In **Abbildung 3.3-1** ist der Versuchsaufbau für diesen Test schematisch dargestellt.

Die Probe wurde dreißig Tage im Klimaschrank bei 50°C gelagert. Die Bestimmung der Gewichtszunahme der oberen und unteren Kontaktfolie und des Gewichtsverlustes der PVC-Folie erfolgten gravimetrisch. Der Gewichtsverlust der PVC-Folie war maximal 3% größer als die Gewichtszunahme der beiden Kontaktfolien.

Die Beschreibung der Sperrwirkung von Schichten erfolgte in dieser Arbeit mit Hilfe des in Gleichung 3.3-1 definierten Parameters ε (Effektivität):

$$\varepsilon = 1 - \frac{\text{migrierte Weichmachermenge (mg) aus der behandelten Probe}}{\text{migrierte Weichmachermenge (mg) aus der unbehandeltem Substrat}} \quad (3.3-1)$$

Die mittels des Standardtests ermittelte Effektivität wurde mit ε_M , die mittels Extraktionstest bestimmte mit ε_E bezeichnet. Der Extraktionstest wird näher im folgenden Kapitel 3.3.1.2 beschrieben.

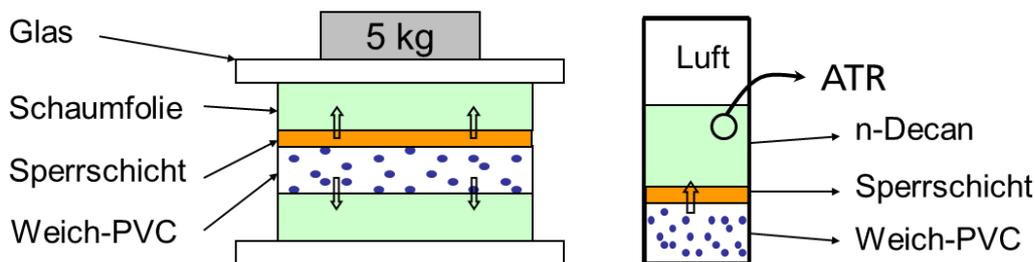


Abbildung 3.3-1 Schematischer Aufbau des Standardtests (links) und des Extraktionstests.

3.3.1.2 Extraktionstest

Auch dieser Test wurde zur Bestimmung der Sperrwirkung verwendet. Mit ihm konnten im Gegensatz zum Standardtest bereits innerhalb weniger Stunden Aussagen zur Barrierewirkung einer Schicht getroffen werden. Der Extraktionstest basierte auf einer Methode, die für die Messungen der Migration bei Kunststoffverpackungen angewendet wird [Ber94, Tic97]. In dieser Arbeit wurde die Extraktion des Weichmachers aus der Folie mittels eines organischen Lösungsmittels, z.B. Decan, durchgeführt und die Weichmacherkonzentration anschließend mittels Infrarotspektroskopie quantifiziert.

Jede Extraktionseinheit bestand aus einem Metallrohr, zwei Blindflanschen, einem Zentrierring (alle aus Edelstahl 1.4301/304, ISO-KF DN 16, Pfeiffer Vacuum) und zwei ISO-KF O-Ringen (Viton®, DN16KF, Pfeiffer Vacuum). In **Abbildung 3.3-2** sind Bilder einer geschlossenen und

einer geöffneten Extraktionseinheit zu sehen. Die Extraktion wurde bei 20°C und 40% relativer Feuchtigkeit (r.F.) unter kontinuierlichem Schütteln durchgeführt, um eine homogene Konzentration des Weichmachers im Extraktionsmittel zu erreichen. Die Extraktion wurde, wenn nicht anders angegeben, über zwei Stunden hinweg mit einem Milliliter Extraktionsmittel durchgeführt. Die kreisförmige Kontaktfläche zwischen PVC-Folie und Extraktionsmittel hatte einen Durchmesser von ca. 20 mm.

Nach dem Extraktionsprozess wurde ein Volumen von 50 µl der den Weichmacher enthaltenden Decanlösung für die Messungen am IR-Spektrometer verwendet. Die nach zwei Stunden diffundierte Weichmachermenge aus einer unbehandelten PVC-Probe betrug 8,0 mg.



Abbildung 3.3-2 Bilder der Extraktionseinheit. Rechts ist die PVC-Folie zu sehen (weißes Material).

3.3.2 Morphologie

3.3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Morphologie der Schichten und die Anwesenheit von Defekten wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Zum Einsatz kam ein Rasterelektronenmikroskop des Typs „LEO 1530“ der Carl Zeiss AG. Durch eine relativ niedrige Beschleunigungsspannung von 0,8 keV und eine Aperturblende von 20 µm im Durchmesser konnten die Schichten ohne vorhergehende Auftragung einer leitfähigen Kohlenstoffschicht charakterisiert werden. Ein Sekundärelektronendetektor wurde verwendet („Standard Betrieb“).

3.3.3 Zusammensetzung

3.3.3.1 *Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR-Spektroskopie)*

FTIR-Messungen erfolgten mit unpolarisiertem Licht an einem Nicolet 5700 FTIR-Spektrometer der Thermo Fisher Scientific. Das Gerät war mit einem mittels flüssigem Stickstoff gekühlten MCT (*mercury cadmium telluride*) Detektor ausgestattet. Gemessen wurde mit der Methode der abgeschwächten Totalreflexion (ATR = *attenuated total reflection*) unter Verwendung des Smart DuraSamplIR-Zubehörs, das mit einem Diamantkristall (Einfallswinkel 45° , 1 Reflexion) versehen ist, bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} .

IR-Messungen am Extrakt des Schnelltestes dienten zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung, der Schichtdicke und der Weichmacherkonzentration. Gemittelt wurden 64 Scans, außer für die Messungen zur Bestimmung der Weichmacherkonzentration, bei der nur 32 Scans mit einer Messzeit von 22 Sekunden pro Messung verwendet wurden. Für die Messung von Kunststofffolien wurde ein mehrfach gefaltetes Parafilmstück einer Abmessung von ca. $1 \times 1\text{ cm}^2$ zwischen Probe und Spindel platziert, um dort eine gleichmäßigere Druckverteilung zu gewährleisten und den Kontakt zwischen Probe und ATR-Kristall zu verbessern.

3.3.3.2 *Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)*

Als weitere Methode zur Charakterisierung der Schichtzusammensetzung wurde die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) herangezogen. Die Messungen wurden mit einem PHI 5500 Multi-Technique System von PerkinElmer durchgeführt, das mit einer Röntgenstrahlquelle aus $\text{MgK}\alpha$ (1253.6 eV) ohne Monochromator ausgestattet war. Der Druck während der Messungen lag bei weniger als $8 \cdot 10^{-9}\text{ mbar}$. Der Erfassungswinkel war 34° und der Durchmesser des Röntgenstrahlbrennflecks betrug $400\text{ }\mu\text{m}$. Die MultiPak Software V5.0A von Physical Electronics wurde für die Entfaltung der Banden verwendet.

3.3.3.3 *Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS)*

Die Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) wurde zur chemischen Analyse der Schichten verwendet. Mit dieser Methode konnte ein Tiefenprofil der Schichtzusammensetzung erstellt werden. Dafür wurde die beschichtete Probe mit Cäsiumionen beschossen (gesputtert) und allmählich abgetragen. Cäsium ist ein sehr reaktives Element und kann Verbindungen mit fast jedem anderen chemischen Element eingehen. Das Abstäuben der Probenoberfläche ist somit ein reaktiver Sputterprozess, in dem Cäsiumverbindungen von der Oberfläche abgetragen werden und mittels Massenspektrometer vermessen werden. Da das Cäsium bereits in ionisierter Form auf die Probenoberfläche auftrifft, ist die Wahrscheinlichkeit sehr hoch, dass die

abgestäubten Cäsiumverbindungen ebenfalls in ionisierter Form vorliegen. Diese Methode erhöht somit den Ionisierungsgrad der abgetragenen Teilchen und verbessert so die Genauigkeit der Messung.

Die Charakterisierung der Proben mittels Sekundärionenmassenspektroskopie nach der oben beschriebenen Cäsium-Cluster Methode erfolgte in einem Gerät des Types „Quadrupol SIMS 4550“ von der Firma Cameca. Die Energie der Cäsiumionen betrug 1 keV bei 47 nA. Es wurde eine Fläche von 600 µm x 600 µm gesputtert. Als Sekundärionen wurden CsH⁺, CsC⁺, CsN⁺, CsO⁺, CsSi⁺ erfasst. Eine Ladungskompensation wurde mittels Elektronenstrahl erreicht. Zur Eliminierung der Kraterrandeffekte wurde ein elektronisches Gating verwendet. Die Kalibrierung der Konzentrationskala wurde durch Vergleich mit verschiedenen Referenzmaterialien (a-Si:H, SiCOH, SiCON, SiN:CH) durchgeführt.

3.3.4 Schichtdicke

Die Bestimmung der Schichtdicke wurde anhand von IR-Spektren durchgeführt. Im Abschnitt 3.3.3.1 ist eine Darstellung des verwendeten IR-Spektrometers zu sehen. Für jedes Spektrum wurden 64 Scans gemittelt. Eine genaue Beschreibung der für diese Arbeit entwickelten Methode wird in Kapitel 4.4 beschrieben.

3.3.5 Flexibilität der Plasmapolymerschichten

Die Flexibilität der Beschichtungen wurde mit Hilfe eines Dehnungsversuchs untersucht. Bestimmt wurde die Sperrwirkung der Beschichtungen nach der Dehnung.

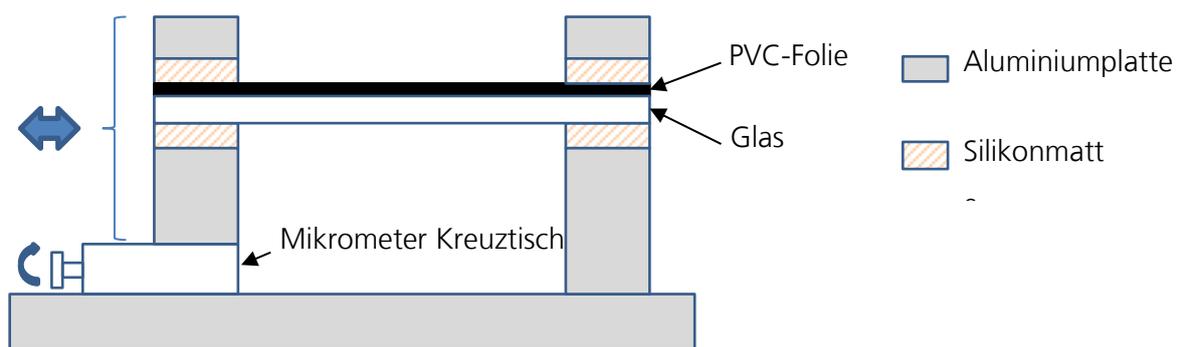


Abbildung 3.3-3 Schematische Darstellung des Aufbaus für Dehnungsversuche.

Dafür wurde ein selbstgebautes Gerät verwendet [**Abbildung 3.3-3**], mit dem 10 x 6 cm² große PVC-Substrate gedehnt werden konnten. Die Länge des freistehenden Bereichs betrug 6 cm. Die PVC-Folie wurde vor der Beschichtung auf die entsprechende Größe (10 x 6 cm²) geschnitten, um Beschädigungen der Schicht durch nachträgliche Handhabung (Schneiden der Proben) zu

vermeiden. Der Rand der kurzen Seiten der PVC-Folie wurde anschließend auf zwei Glassubstrate geklebt, um die Formstabilität der Probe zu gewährleisten. Die kurzen Seiten des PVC-Glas-Verbundes wurden zwischen Silikonmatten und Aluminiumplatten festgeschraubt. Mithilfe des Mikrometer-Kreuztisches wurde die linke Aluminiumsäule von der rechten getrennt, so dass die PVC-Folie gedehnt wurde. Eine mit einer Skalierung vorhandene Glasplatte wurde auf die linke obere Aluminiumplatte fixiert. Damit wurde die Länge der Ausdehnung bestimmt. Nach der Ausdehnung der Proben wurden Extraktionsversuche durchgeführt, um die Sperrwirkung der Schichten nach der Dehnung zu überprüfen.

4 Ergebnisse und Diskussion

Im Mittelpunkt dieses Kapitels stehen die Ergebnisse der Experimente, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt worden sind. Diese Befunde werden mit den Angaben aus der Literatur verglichen und diskutiert.

Zunächst werden die vorbereitenden Untersuchungen zum Extraktionstest dargestellt. Danach wird auf die Notwendigkeit eingegangen, ein Modellsubstrat statt des Weich-PVCs zur Bestimmung der Schichtdicke zu verwenden und es wird die Methode zur Schichtdickenbestimmung erläutert. Nach der Diskussion der Ergebnisse zum Schichtwachstum und Abscheidungskinetik werden die Ergebnisse zur Schichtzusammensetzung und -morphologie vorgestellt und in Zusammenhang mit den Ergebnissen zur Sperrwirkung der Schichten diskutiert.

4.1 Kalibrierkurve des Extraktionstests

Wie in Kapitel 3.3.1.2 bereits beschrieben, wird im Extraktionstest die PVC Folie in Kontakt mit Decan gebracht. Hart-PVC weist eine hervorragende chemische Beständigkeit auf und wird von Kohlenwasserstoffen wie Decan nicht angegriffen. Weich-PVC dagegen ist nicht beständig gegen organische Lösungsmittel, da diese die Weichmacher herauslösen und damit eine Versprödung verursachen können [Hell04, Nas76]. Im Vergleich zu anderen Lösungsmitteln wie Aceton, Ethanol oder Essigsäure kann n-Heptan die Weichmacher aus PVC-Folien effektiver herauslösen [Bic99]. Zwischen dem Lösungsmittel und der Folie finden gleichzeitig Massetransporte in zwei entgegengesetzten Richtungen statt: eine Diffusion des Weichmachers von der PVC-Folie in das flüssige Medium und eine Diffusion des Lösungsmittels in die PVC-Folie. Wenn die Diffusion des Lösungsmittels viel schneller als die des Weichmachers ist, quillt die PVC-Folie [Tav86, Ver83].

In Vorversuchen wurde die Eignung verschiedener Kohlenwasserstoffe als Extraktionsmittel untersucht. n-Hexan, n-Decan (im folgenden „Decan“) und n-Hexadecan (im folgenden „Hexadecan“) wurden in Betracht gezogen. n-Hexan ließ sich in einem sehr frühen Stadium ausschließen. Aufgrund seines hohen Dampfdrucks war der Verdampfungsverlauf des Lösungsmittels am IR-Spektrometer mit bloßem Auge zu beobachten. Weitere Untersuchungen zur Verdampfung der Lösungsmittel sind im nächsten Abschnitt beschrieben.

Zur Berechnung der Kalibriergeraden wurde aus IR-Spektren von DINP/Decan- bzw. DINP/Hexadecanlösungen die Fläche der Carbonylbande zwischen 1780 und 1680 cm^{-1} bestimmt (**Abbildung 4.1-1**).

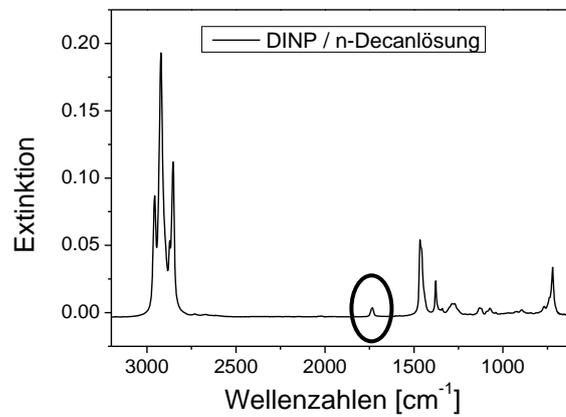


Abbildung 4.1-1 IR-Spektrum einer DINP/Decanlösung.

Abbildung 4.1-2 zeigt die Kalibriergeraden für Lösungen verschiedener DINP-Konzentrationen in Decan und in Hexadecan. Die Steigung m , der Fehler der Steigung σ_m und die Güte der Regression R^2 sind in **Tabelle 4.1-1** zu sehen. Der Schnittpunkt mit der Y-Achse wurde auf 0 festgelegt.

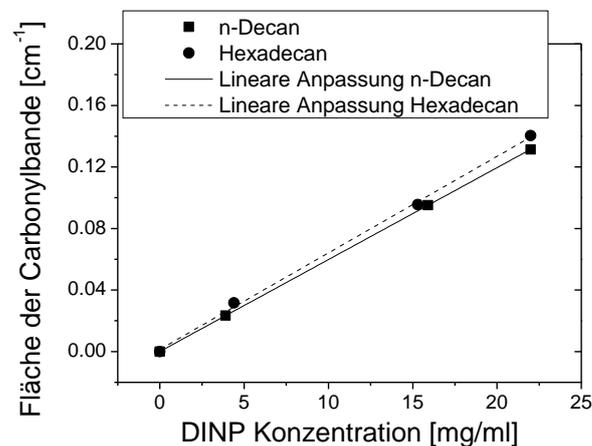


Abbildung 4.1-2 Eichkurve für den Extraktionstest für DINP Lösungen in Decan und Hexadecan.

Tabelle 4.1-1 Parameter der Eichkurve für den Extraktionstest.

	m	σ_m	R^2
Decan	0,00598	$8,63 \cdot 10^{-5}$	1
Hexadecan	0,00636	$4,37 \cdot 10^{-6}$	0,9992

Die leicht unterschiedliche Steigung für Decan und Hexadecan kann durch den Unterschied im Brechungsindex von beiden Lösungsmitteln erklärt werden. Die Absorption a in ATR-Messungen kann nach Gleichung 4.1-1 berechnet werden [Tom74]:

$$a = \alpha n_{21} \frac{E_0^2}{\cos \theta} \frac{d_p}{2} \quad (4.1-1)$$

mit:

α : Absorptionskoeffizient

n_{21} : relativer Brechungsindex zwischen ATR-Kristall (Medium 1) und Probe (Medium 2)

E_0 : Elektrische Feldstärke

θ : Einfallswinkel des IR-Strahl bei der ATR-Kristall

d_p : Eindringtiefe

In dieser Arbeit sind E_0 , θ und α konstant gehalten worden. In diesem Fall ist die Absorption proportional zum Brechungsindex des Mediums in Kontakt mit dem ATR-Kristall (n_2), was gleichzeitig eine Veränderung in der Eindringtiefe verursacht. Nur die Parameter n_2 und d_p in der Gleichung 4.1-1 verändern sich, wenn das Lösungsmittel verändert wird. So soll die Größe $a/(n_{21} \cdot d_p)$ für beide Lösungsmittel ähnlich sein:

$$\left[\frac{a}{n_{21} \cdot d_p} \right]_{n-Deccan} = \left[\frac{a}{n_{21} \cdot d_p} \right]_{Hexadecan} = \alpha \frac{E_0^2}{2 \cdot \cos \theta} \quad (4.1-2)$$

Tabelle 4.1-2 Berechnung des Faktors $a/(n_{21} \cdot d_p)$ für Decan und Hexadecan.

	n_2	n_{21}	d_p	$n_{21} \cdot d_p$	$a/(n_{21} \cdot d_p)$
Decan	1,4102	0,588	0,974	0,573	0,16038
Hexadecan	1,4345	0,598	1,015	0,607	0,15700

In **Tabelle 4.1-2** ist die Größe $a/(n_{21} \cdot d_p)$ für beide Fälle zu sehen. Beide sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch. Das zeigt, dass der Unterschied in den Steigungen der Eichkurven für Decan und Hexadecan auf die unterschiedlichen Brechungsindizes der Lösungsmittel zurückzuführen ist.

4.2 Auswahl des Extraktionsmittels

Die Bestimmung der extrahierten Weichmachermenge wird am ATR-Aufsatz eines IR-Spektrometers durchgeführt. Der Bereich um den ATR-Kristall, wo der Extrakt aufgebracht wird, ist nicht abgeschlossen, sondern bleibt während der Messung geöffnet. Eine Verdampfung des Lösungsmittels könnte daher stattfinden. Dies hätte mit der Zeit eine Steigerung der Konzentration von DINP zur Folge.

Aus diesem Grund wurde untersucht, ob die Anfangskonzentration einer Lösung von DINP in Decan oder Hexadecan mit der Zeit steigt. Dafür wurden 50 µl einer DINP-Decan bzw. DINP-Hexadecan Lösung auf einem ATR-Kristall aufgebracht und über einen Zeitraum von zehn Minuten jede Minute ein Spektrum aufgenommen. Für die Auswertung wurde die Carbonylbande von DINP bei 1713 cm^{-1} verwendet. In **Abbildung 4.2-1** ist keine relevante Steigerung der Fläche mit der Zeit zu sehen, so dass keine signifikante Steigerung der Weichmacherkonzentration stattfindet. Die Fehlerquelle durch die Verdampfung des Lösungsmittels kann daher ausgeschlossen werden. Experimentelle Messwerte in Grau auf der **Abbildung 4.2-1** wurden nicht berücksichtigt, da aufgrund von elektronischen Störungen Interferenzen im Spektrum zu sehen waren. Diese Art von Störung ließ sich für weitere Messungen durch eine Erhöhung der Spiegelgeschwindigkeit von 0,329 auf 1,8988 mm/s vermeiden. Darüber hinaus liegen zahlreiche Absorptionsbanden von Wasserdampf in dem untersuchten Bereich, welche eine weitere Ursache für Streuung sind. Um diese in Grenzen zu halten, wurde regelmäßig ein neuer Background aufgenommen.

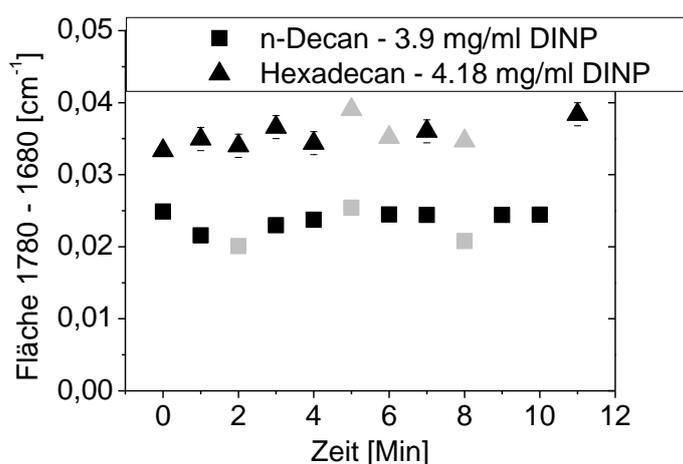


Abbildung 4.2-1 Fläche der IR-Absorptionsbande der Carbonylgruppe von DINP als Funktion der Zeit.

Für den Extraktionstest wurde weiterhin Decan verwendet, da sich keine relevante Verdampfung in der Messzeit zeigt. Außerdem besitzt Decan eine niedrigere Viskosität als Hexadecan, so dass es leichter im PVC eindringen kann.

4.3 Einbau des Weichmachers in die Plasmapolymerschicht

Weich-PVC enthält äußere Weichmacher, die nicht fest an die PVC-Ketten gebunden sind. Der Weichmacher kann daher mit der Zeit durch eine auf der PVC-Oberfläche aufgebrachte Plasmapolymerschicht hindurch diffundieren, wenn diese keine ausreichende Sperrwirkung aufweist. Ein zweiter möglicher Weg, in die Schicht zu gelangen, ist der direkte Einbau des Weichmachers in Plasmapolymer bei der Schichtabscheidung.

Als Weichmacher ist in dieser Arbeit DINP verwendet worden. Seine Carbonylgruppen zeigen eine starke Absorption im Infrarotbereich bei 1720 cm^{-1} und können leicht mittels IR-Spektroskopie detektiert werden. Um das Ausmaß der Weichmachermigration bzw. des Weichmachereinbaus in die Schicht zu untersuchen, wurde die gleiche Beschichtung auf Weich-PVC und PET aufgetragen. Sowohl in der Struktur von DINP wie auch von PET sind Carbonylgruppen vorhanden, die am IR-Spektrometer leicht zu erkennen sind. Während DINP durch die Plasmapolymerschicht hindurch diffundieren kann, sind die Carbonylgruppen in der PET-Folie Teil der Polymerketten. Werden beschichtete und unbeschichtete Weich-PVC- und PET-Folien am IR-Spektrometer gemessen, ist folgende Tendenz zu erwarten: Im Fall der PET-Folie würde die abgeschiedene Schicht eine Dämpfung der Intensität der Carbonylbande verursachen (siehe Abschnitt 4.4 für weitere Details). Diffundiert der Weichmacher aus der Weich-PVC-Folie durch die Plasmapolymerschicht oder wird er in die Schicht eingebaut, wird eine nur leichte bis keine Dämpfung der Intensität der Carbonylbande vom Weichmacher durch die Schicht auftreten.

Zwei Schichtvarianten wurden aufgetragen. Schichtvariante a besitzt eine ausreichende Sperrwirkung, während Schichtvariante b nur eine geringe Sperrwirkung aufweist (siehe Kapitel 4.7.1.1). Die Abscheideparameter jeder Schichtvariante sind in **Tabelle 4.3-1** dargestellt. Um eine Kontamination des PET-Substrates mit Weichmacher zu vermeiden, wurden mit den unterschiedlichen Beschichtungsvarianten zuerst die PET-Folien und danach die Weich-PVC-Folien beschichtet. IR-Spektren wurden direkt nach dem Beschichtungsprozess aufgenommen. Zu bestimmen war die Fläche unter der Carbonylbande bei 1720 cm^{-1} , aus dem Weichmacher bzw. aus den in der PET-Struktur vorhandenen Carbonylgruppen.

Das Verhältnis der Flächen zwischen dem beschichteten und dem unbeschichteten Substrat für jede Folie und jede Schichtvariante ist in **Tabelle 4.3-2** zu sehen. Aus **Tabelle 4.3-2** wird ersichtlich, dass das Verhältnis im Fall vom PET-Folie für Schicht a und b ähnlich ist. Wie im folgenden Kapitel beschrieben wird, deutet dies darauf hin, dass die Schichtdicke bei beiden Varianten ähnlich ist. Für Weich-PVC-Folie ist das Verhältnis der Flächen für beide Beschichtungen größer und liegt bei 0,75 und 1,1. Das ist ein Hinweis darauf, dass der

Weichmacher teilweise in die Schicht eingedrungen ist. Insbesondere für Schicht b ist das Verhältnis nahe bei eins. Das heißt, dass die DINP-Konzentration im Bereich der Eindringtiefe des Strahls im unbeschichteten wie im beschichteten Weich-PVC ähnlich ist.

Tabelle 4.3-1 Abscheideparameter der Schicht a und b.

	OMCTS (Vol%)	O ₂ Fluss (slm)	Leistung (W)	Läufe	Tischgeschwindigkeit (mm/s)
Schicht a	0,03	3	230	15	20
Schicht b	0,06	3	230	9	20

Tabelle 4.3-2 Verhältnis der Flächen unter der IR-Absorptionsbande der Carbonylgruppe zwischen 1762 und 1689 cm⁻¹ bei einem beschichteten und einem unbeschichteten Substrat.

	PET	Weich-PVC
Schicht a (#5463)	0,4789	0,7518
Schicht b (#5464)	0,4460	1,0899

Im Abschnitt 4.8.3 wird ein Diffusionskoeffizient für die optimale Plasmapolymerschicht von $1,7 \cdot 10^{-16}$ cm²/s berechnet. Damit kann der Weichmacherfluss F_w durch eine ca. 200 nm Plasmapolymerschicht abgeschätzt werden:

$$F_w = 1,7 \cdot 10^{-16} \left(\text{cm}^2/\text{s} \right) \times \frac{(6,7 \cdot 10^{-4} - 0) \left(\text{mol}/\text{cm}^3 \right)}{2 \cdot 10^{-5} (\text{cm})} = 5,7 \cdot 10^{-15} \left(\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \right)$$

In einer Stunde diffundiert eine Weichmachermenge von $2 \cdot 10^{-11}$ mol/cm² oder $8,7 \cdot 10^{-9}$ cm³/cm². Das entspricht einer Weichmacherkonzentration in Vol% (WM%) in einem Schichtvolumen von $2 \cdot 10^{-5} (\text{cm}) \times 1 (\text{cm}) \times 1 (\text{cm}) = 2 \cdot 10^{-5} (\text{cm}^3)$ nach einer Stunde von:

$$\text{WM}\% = \frac{8,7 \cdot 10^{-9}}{2 \cdot 10^{-5}} \times 100 = 0,0435$$

Aufgrund des geringen Diffusionskoeffizienten der Plasmapolymerschicht kann durch Diffusion nur eine sehr geringe Weichmachermenge in die Schicht gelangen. Allein auf diesem Weg wäre die starke gemessene Intensität der Carbonylbande (hohe Weichmacherkonzentration in der Schicht) nicht zu erklären. Der Weichmachereinbau in die Schicht im Beschichtungsprozess scheint eine weitere Quelle für die hohe Weichmacherkonzentration in der Schicht zu sein.

Durch die Reinigung der Weich-PVC-Folie mit Isopropanol wird der Weichmacher aus der Oberfläche entfernt. Aufgrund der niedrigeren Weichmacherkonzentration auf der Oberfläche neigt der Weichmacher dazu, erneut vom Inneren bis zur Oberfläche zu migrieren, bis ein Gleichgewicht erreicht wird. Da nach der Reinigung mit Isopropanol eine Stunde bis zur Beschichtung gewartet wird, kann sich bis zum diesem Zeitpunkt das Gleichgewicht einstellen. Bei der Plasmapolymerisation mit Glycidylmethacrylat wurde festgestellt, dass die im Monomer enthaltene Carbonylgruppe die Entladung unter bestimmten Bedingungen „überleben“ kann [Kla00]. Nach dem Beschichtungsprozess ist eine breitere Carbonylbande des Weichmachers zu sehen (**Abbildung 4.3-1**). Eine Veränderung der chemischen Struktur des Weichmachers könnte die Ursache davon sein.

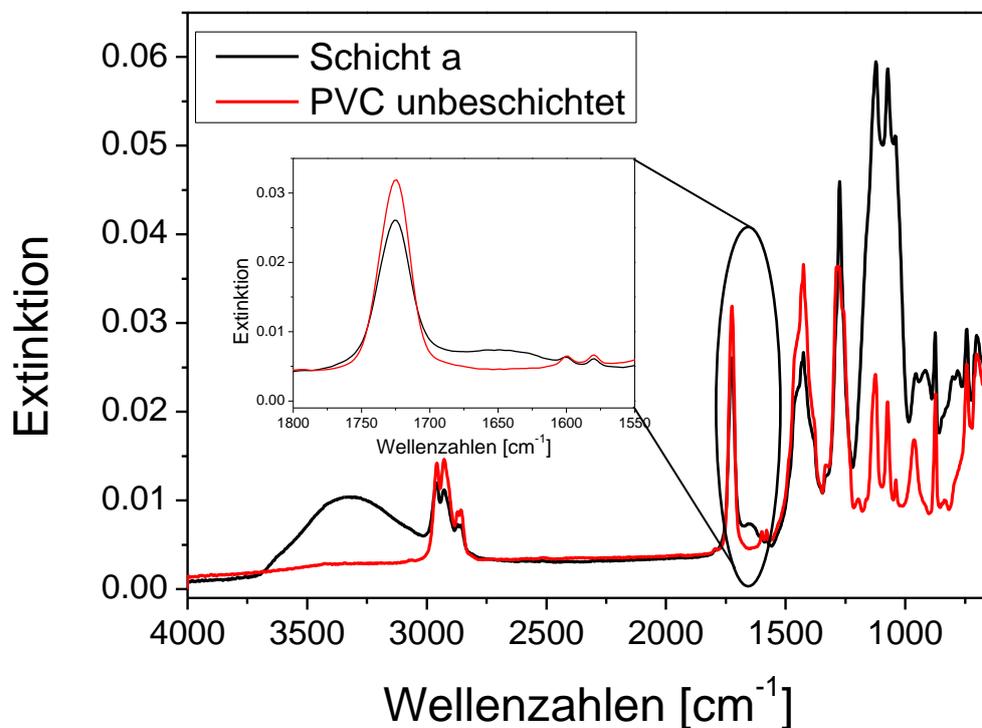


Abbildung 4.3-1 IR-Spektren einer unbeschichteten und einer beschichteten Weich-PVC-Folie.

4.4 Bestimmung der Schichtdicke

Die Schichtdicke wird anhand von IR-Spektren bestimmt. Die Dämpfung der Intensität einer Absorptionsbande des Substrates durch die Beschichtung wird als Maß für die Schichtdicke herangezogen. Geeignet dafür ist ein Absorptionspeak des Substrates, der nicht von anderen Absorptionspeaks der Schicht überlagert wird. Der im Weich-PVC enthaltene Weichmacher DINP zeigt eine starke Absorption bei 1720 cm^{-1} durch die Carbonylgruppe. Da die Schichten keine Absorption in diesem Bereich aufweisen, scheint dieser Peak zur Bestimmung der Schichtdicke geeignet zu sein. Allerdings kann der im PVC-Substrat enthaltene Weichmacher in die Schicht gelangen, wie im vorherigen Abschnitt veranschaulicht wurde. Aus diesem Grund wird ein Modellsubstrat zur Bestimmung der Schichtdicke verwendet, PET, das ebenfalls eine sehr starke Absorption um 1720 cm^{-1} durch die Carbonylgruppe zeigt.

Besitzt die Beschichtung einen Brechungsindex n_B ähnlich dem des Substrats n_S , (im hier untersuchten System Plasmapolymerschicht/PET liegt n bei 1,6), kann die Reflexion in der Grenzfläche Schicht-Substrat vernachlässigt und daher eine einfache analytische Lösung zur Bestimmung der Schichtdicke hergeleitet werden. Dafür ist die Gleichung 4.4-1 zu verwenden [Tom74], mit der der Absorptionsparameter a berechnet werden kann:

$$a = \frac{\alpha \cdot n_{21} \cdot E_0^2}{\cos \theta} \int e^{-2z/d_p} dz \quad (4.4-1)$$

mit:

α : Extinktionskoeffizient,

n_{21} : relativer Brechungsindex zwischen ATR Kristall (Medium 1) und Probe (Medium 2)

E_0^2 : Elektrische Feldstärke auf der Oberfläche

θ : Einfallswinkel des Strahls

d_p : Eindringtiefe

z : Tiefe z (Senkrecht zur Schichtoberfläche)

Die Eindringtiefe d_p wird über

$$d_p = \frac{\lambda}{n_1 2\pi (\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2}} \quad (4.4-2)$$

berechnet. In der Gleichung 4.4-2 wird eine uniforme Verteilung der absorbierenden Spezies innerhalb der Probe angenommen. So ist $\alpha \neq \alpha(z)$ und kann vor das Integral gezogen werden.

Für das unbeschichtete Substrat gilt:

$$a = \frac{\alpha \cdot n_{21} \cdot E_0^2}{\cos \theta} \int_0^\infty e^{-2z/d_p} dz = \frac{\alpha \cdot n_{21} \cdot E_0^2}{\cos \theta} \frac{d_p}{2} \quad (4.4-3)$$

Und für die beschichtete Probe gilt:

$$a = \frac{\alpha \cdot n_{21} \cdot E_0^2}{\cos \theta} \int_d^\infty e^{-2z/d_p} dz = \frac{\alpha \cdot n_{21} \cdot E_0^2}{\cos \theta} \frac{d_p}{2} e^{-2d/d_p} \quad (4.4-4)$$

Durch Bildung des Verhältnisses zwischen den Ausdrücken in den Gleichungen 4.4-3 und 4.4-4 und durch das anschließende Umstellen der erhaltenen Gleichung ergibt sich für d:

$$d = \frac{d_p}{2} \ln \left(\frac{a_{Sub}(0)}{a_{Sub}(d)} \right) \quad (4.4-5)$$

Dabei sind $a_{Sub}(0)$ die gesamte Absorption der Bande bei 1720 cm^{-1} von einem nichtbeschichteten Substrat und $a_{Sub}(d)$ die gesamte Absorption bei 1720 cm^{-1} von einem Substrat, das mit einer Schicht der Schichtdicke d beschichtet ist. Yang et al. [Yan05] wählen eine ähnliche Vorgehensweise aber mit der zusätzlichen Annahme, dass die Schichtdicke d viel kleiner als die Eindringtiefe d_p ist.

Ist der Brechungsindex der Beschichtung nicht gleich dem des Substrats, kann die Gleichung 4.4-5 nicht verwendet werden. Die analytische Lösung für diesen Fall ist sehr aufwändig und nur für den Fall der Reflexion mit senkrechter Polarisation tatsächlich durchgeführt worden [Mül92]. Einfacher ist es in diesem Fall, das System Schicht-Substrat zu simulieren. Eine solche Simulation wurde im Rahmen dieser Arbeit mit der „SpectraRay“-Software (Sentech GmbH) durchgeführt. Das Programm erlaubt die Berechnung der Reflexion (R). Im Programm kann die Carbonylbande des PET-Substrats bei 1713 cm^{-1} durch einen Drude-Lorentz-Oszillator beschrieben werden. Ω_0 bestimmt die Lage der Bande, Ω_L die Halbwertsbreite. Beide können aus einem IR-Spektrum des PET-Substrates entnommen werden. Ω_p bestimmt die Stärke der Absorptionsbande und wurde so ausgewählt, dass die Fläche unter der Bande im Bereich von $1760 - 1731 \text{ cm}^{-1}$ aus der Simulation, der Fläche unter dem Absorptionspeak im gemessenen IR-Spektrum von PET entspricht. Ein Ω_p von 150 cm^{-1} ergibt eine Fläche unter der Absorptionsbande von $21,408 \text{ cm}^{-1}$. Die im IR-Spektrum ermittelte Fläche beträgt $21,054$ (**Abbildung 4.4-1**). ϵ_{inf} bestimmt etwa den Brechungsindex im Bereich der Bande, wenn sie nicht sehr stark ist ($n \cong \epsilon_{inf}^{1/2}$). Der

Brechungsindex von PET (1,6) und HMDSO-basierten Plasmapolymerschichten (1,5) wurde aus der Literatur entnommen [Kir05, Roc96]

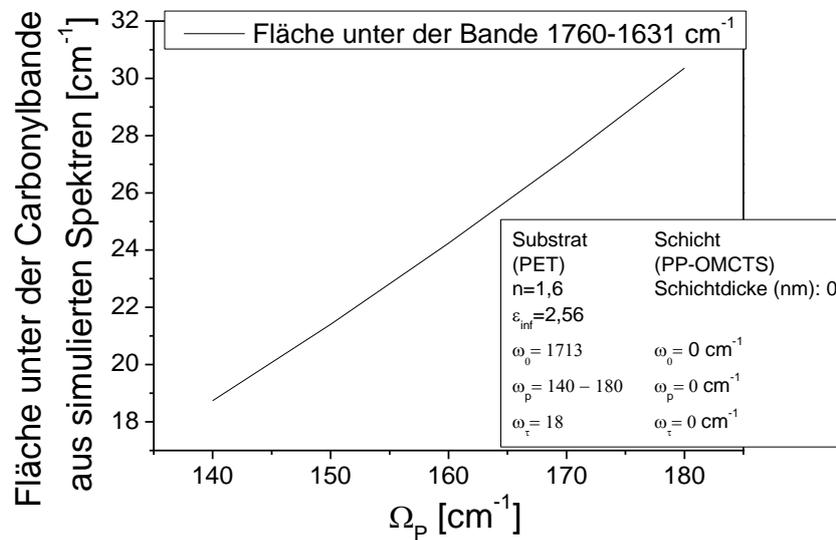


Abbildung 4.4-1 Gesamte Absorption der Carbonylgruppe bei 1713 cm^{-1} in Abhängigkeit von ω_p , zur Einschätzung der Oszillator-Stärke aus einem IR-Spektrum.

Abbildung 4.4-2 zeigt die Fläche unter der PET-Carbonylbande als Funktion der Schichtdicke für verschiedene Brechungsindizes der Schicht. Für eine bestimmte Schichtdicke verringert sich die Fläche unter der Bande mit Abnahme des Brechungsindex der Schicht, d.h. einer bestimmten Fläche unter der Bande aus dem IR-Spektrum entspricht eine Schichtdicke, die umso kleiner ist, je geringer der Brechungsindex der Schicht ist.

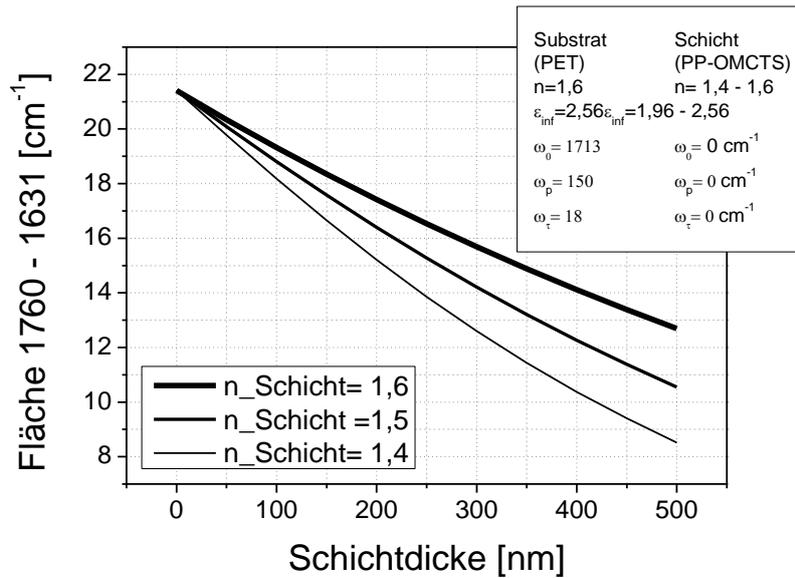


Abbildung 4.4-2 Simulierte Gesamtintensität der C=O-Bande der PET-Folie in Abhängigkeit von Schichtdicke und Brechungsindex.

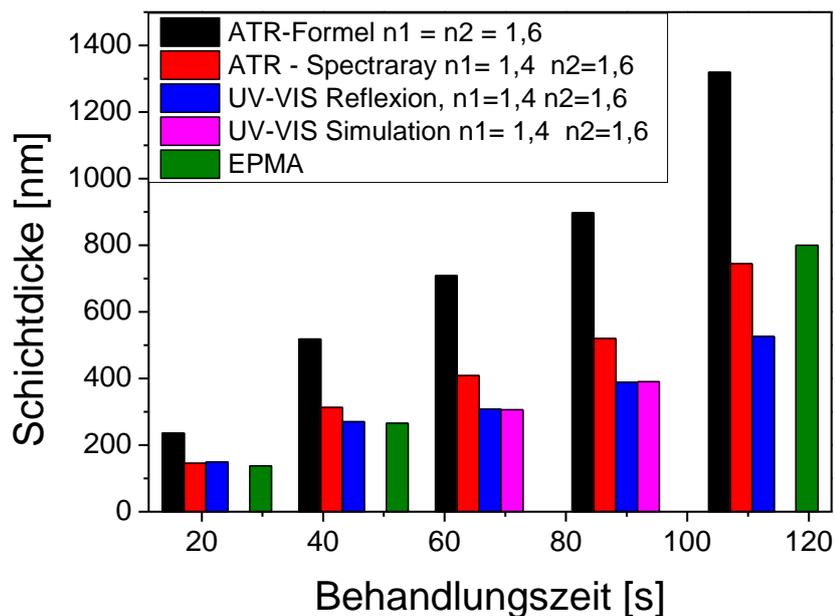


Abbildung 4.4-3 Schichtdicke der Plasmapolymerschichten, bestimmt durch verschiedenen Methoden.

Abbildung 4.4-3 zeigt die Ergebnisse der Schichtdickenbestimmung mit verschiedenen Methoden im Vergleich. Die Abscheideparameter der Schichten sind in Anhang 7.1 zu sehen. Die „ATR-Formel“ bezieht sich in **Abbildung 4.4-3** auf Schichtdicken, die anhand der Gleichung 4.4-5 berechnet wurden. ATR-Spectrarray bezieht sich auf die Schichtdicken, die mit Hilfe der **Abbildung 4.4-2** bestimmt wurden. Zum Vergleich wurde die Schichtdicke aus UV-VIS Spektren bestimmt. Dafür wurde einerseits die Schichtdicke anhand der Maxima und Minima

aus Reflexionspektren (UV-VIS Reflexion) berechnet. Andererseits kam eine Methode zum Einsatz, die zur Dickenbestimmung von optischen Schichten eingesetzt wird. Diese Methode basiert auf der Kombination von optischen Messungen und der Simulation mit Hilfe des Programms RIG-VM® [Ulrich08].

Es zeigt sich, dass die Verwendung der Gleichung 4.3-5 zu einer Überschätzung der Schichtdicke führt. Wird in der Simulation berücksichtigt, dass der Brechungsindex der Schicht niedriger ist als der des Substrats, so zeigt sich eine Übereinstimmung im Rahmen der Messfehler mit den über die anderen Methoden ermittelten Schichtdicken.

4.5 Einfluss der Prozessparameter auf die Abscheiderate

Untersucht wurde des Weiteren der Einfluss von Prozessparametern auf die Abscheiderate. Dazu wurden in einer ersten Phase Methoden der statistischen Versuchsplanung (englisch: Design of Experiments, kurz: DoE) angewandt. Gezeigt werden konnte die Abhängigkeit der Abscheiderate von folgenden Prozessparametern: Leistung, Monomerkonzentration, Sauerstoffkonzentration und Behandlungszeit. Die Bestimmung relevanter Prozessparameter gelang somit in einem relativ breiten Versuchsraum mit begrenztem Aufwand.

Verwendet wurde ein zweistufiges vollfaktorielles Modell mit vier Zentrumsunkten, was einen Umfang von zwanzig Versuchen erforderlich machte. Die Grenzwerte für die Parameter waren:

- Monomerkonzentration: 0,004 – 0,03 Vol% OMCTS
- Sauerstofffluss: 0,5 - 3 slm
- Leistung: 130 – 230 W
- Behandlungszeit: 30 – 150 s (10 – 50 Durchläufe durch die Plasmazone)

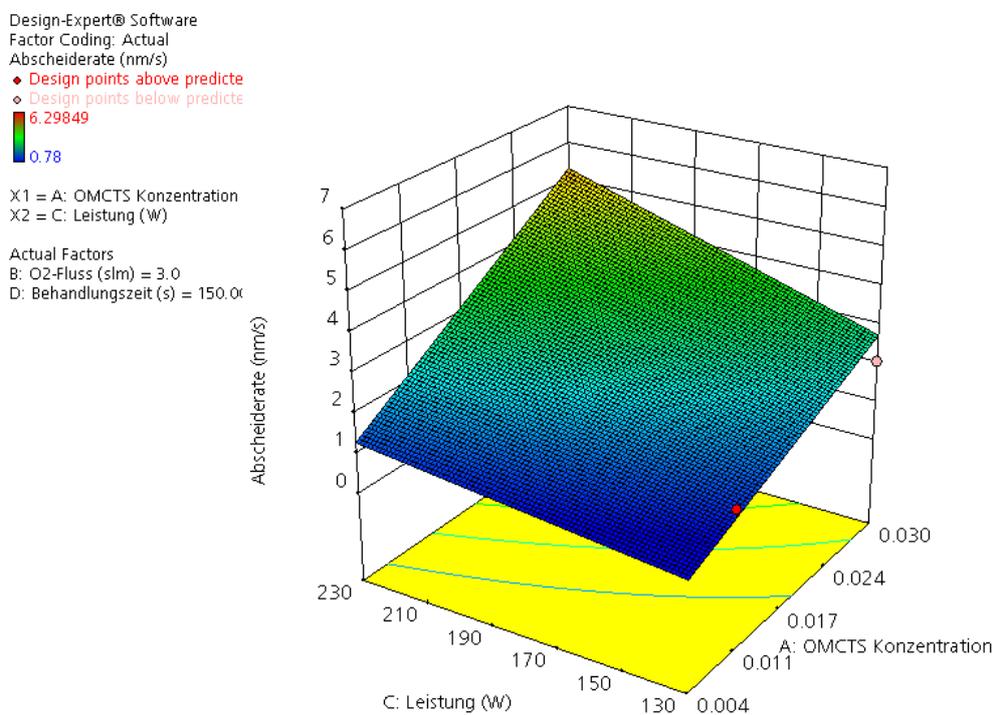


Abbildung 4.5-1 Abscheiderate in Abhängigkeit von der Leistung und der Monomerkonzentration aus den Ergebnissen der Versuche der statistischen Versuchsplanung.

Als wichtige Einflussfaktoren wurden die Leistung und die Monomerkonzentration identifiziert. Ebenfalls relevant war der Einfluss einer Wechselwirkung zwischen beiden genannten Faktoren. Die Sauerstoffkonzentration und die Behandlungszeit hatten im untersuchten Versuchsraum keinen signifikanten Einfluss auf die Abscheiderate.

Die Abscheiderate zeigte eine lineare Abhängigkeit von der Monomerkonzentration und von der Leistung. Über eine ähnliche Abhängigkeit der Abscheiderate von der Monomerkonzentration ist von Lin et al. [Lin99] und von Petersen et al. [Pet11] berichtet worden.

Die Wechselwirkung wird anhand von **Abbildung 4.5-1** ersichtlich. Der Anstieg der Abscheiderate mit der Monomerkonzentration ist abhängig vom Wert der Leistung. Die Abscheiderate steigt proportional zur Monomerkonzentration und der Anstieg ist umso größer, je größer die Leistung ist. Anhand dieser Erkenntnisse könnte ein Modell für die Abscheiderate r als Funktion der Konzentration c und der Leistung P folgendermaßen aussehen:

$$r = a \times c \times P \quad (4.5-1)$$

Dabei ist a eine Proportionalitätskonstante.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich die Abscheiderate nun auf beliebige Prozessparameter im Versuchsraum übertragen. Diese Erkenntnis wurde für die nächsten Versuchsreihen genutzt, in denen Schichten gleicher Schichtstärke verglichen wurden, die bei unterschiedlichen Prozessparametern abgeschieden wurden. Dazu dienten zwei Versuchsserien:

Tabelle 4.5-1 Prozessparameter für die Serien I und II.

Serie	N ₂ Fluss durch Monomer (slm)	OMCTS Konzentration (Vol%)	Sauerstoff Fluss (slm)	Leistung (W)	Behandlungszeit (s)	Schichtdicke (nm)
I	0,2 – 3	0,004 – 0,06	3	230	14 – 70	200 ± 20
II	1,5	0,03	3	140 - 230	24 - 38	160 ± 20

In Serie I wurde die Konzentration von OMCTS im Prozessgas zwischen 0,004 und 0,06 Vol% bei einer Leistung von 230 W und einem Sauerstofffluss von 3 slm variiert. Anhand des DoE-Versuchs ließ sich folgende Regressionsgerade für diese Bedingungen ermitteln:

$$y_i = 155,76x_i + 1,536 \quad (4.5-2)$$

y_i steht für die Abscheiderate und x_i für die Monomerkonzentration. Die Behandlungszeit wurde von 14 s bei 0,06 Vol% bis 70 s bei 0,004 Vol% variiert, um eine Schichtstärke von 200 nm zu erreichen.

In Serie II wurde die Leistung zwischen 140 und 230 W bei einer Monomerkonzentration von 0,03 Vol% und einen Sauerstofffluss von 3 slm variiert. Die aus dem DoE-Versuch gewonnene Regressionsgerade war für diese Bedingungen:

$$y_{II} = 0,025x_{II} + 0,4 \quad (4.5-3)$$

y_{II} steht für die Abscheiderate und x_{II} für die Leistung. Die Behandlungszeit wurde von 24 s bei 230 W bis 38 s bei 140 W variiert, um eine Schichtstärke von ca. 160 nm zu erreichen.

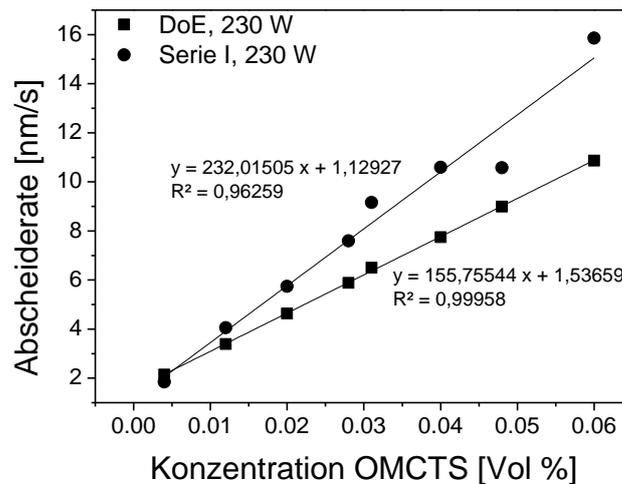


Abbildung 4.5-2 Abscheiderate in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration in einem klassischen Versuch (pro Versuchsreihe wird jeweils nur ein Faktor variiert) und gemäß statistischer Versuchsplanung. Werte für die DoE-Versuche wurden aus Gleichung 4.5-2 berechnet.

Abbildung 4.5-2 und **Abbildung 4.5-3** zeigen die Abscheiderate in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration bzw. von der Leistung wie sie in der statistischen Versuchsplanung und in Serie I und II bestimmt wurde. Im klassischen Versuch (pro Versuchsreihe wird jeweils nur ein Faktor variiert) ist der Anstieg der Abscheiderate mit der Monomerkonzentration und mit der Leistung höher als in der statistischen Versuchsplanung. Das lässt sich dadurch erklären, dass in der statistischen Versuchsplanung alle Versuche in einer zufälligen Reihenfolge durchgeführt werden. Bei dem klassischen Versuch wurden die Versuche von niedriger zu höherer Monomerkonzentration (**Abbildung 4.5-2**) und von niedriger zu höherer Leistung durchgeführt (**Abbildung 4.5-3**). Die Ursache für die höhere Steigung könnte an einer Veränderung der Abscheidebedingungen in der Anlage im Laufe der Versuchsreihen liegen. Der Grund dafür könnte beispielsweise die Abnahme der Temperatur der Gaswaschflasche im Laufe der Zeit sein, etwa durch Verdampfung des Monomers oder durch eine unvollständige Sättigung des Gases am Ausgang der Gaswaschflasche in den ersten Versuchen.

Die Abscheiderate zeigt sich proportional zur Leistung und zur Monomerkonzentration (Abbildung 4.5-2 und **Abbildung 4.5-3**). Das ist ein Hinweis darauf, dass die Plasma-polymerisation unter diesen Abscheidebedingungen im energiebegrenzten Bereich stattfindet (siehe Abschnitt 2.5.3). Das bedeutet auch, dass der Prozess der Polymerbildung gegenüber der Abtragung der Schicht überwiegt.

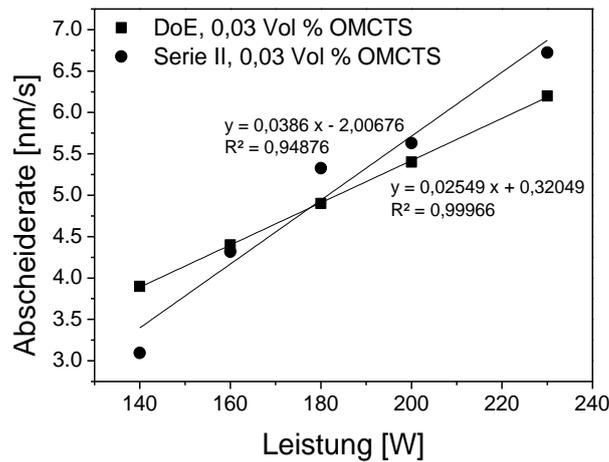


Abbildung 4.5-3 Abscheiderate in Abhängigkeit von der Leistung in einem klassischen Versuch und gemäß statistischer Versuchsplanung. Die Werte für die DoE-Versuche wurden aus Gleichung 4.5-2 berechnet.

Neben OMCTS wurde auch die Abscheiderate mit HMDSO als Monomer untersucht. Für HMDSO ist im untersuchten Bereich eine ähnliche Abhängigkeit der Abscheiderate von der Monomerkonzentration wie bei OMCTS zu beobachten: Bei Monomerkonzentrationen zwischen 0,004 und 0,06 Vol% ist die Abscheiderate proportional zur Monomerkonzentration und die Steigung ist ähnlich wie im Fall des OMCTS ca. 200.

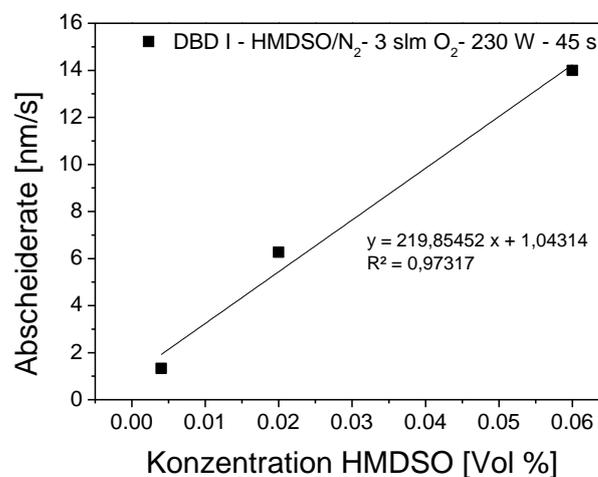


Abbildung 4.5-4 Abscheiderate in Abhängigkeit von der HMDSO-Konzentration.

4.6 Makroskopische Kinetik der Plasmapolymerisation

Für Plasmapolymerisation in Niederdruckprozessen wurde schon 1978 von Yasuda der Versuch unternommen, extern steuerbare Prozessparameter wie Leistung oder Monomerfluss mit abhängigen Variablen, wie der Abscheiderate, in Zusammenhang zu bringen. Er schlägt eine Aufteilung des Abscheidungsereichs der Plasmapolymerisation in drei Bereiche vor: den monomer-überschüssigen oder energiebegrenzten Bereich, die Konkurrenzregion und den monomerbegrenzten oder energieüberschüssigen Bereich (siehe 2.5.4).

Abbildung 4.6-1 zeigt die Abscheiderate für OMCTS-basierte Schichten in Abhängigkeit vom zusammengesetzten Parameter W/FM, welcher die eingesetzte Energie pro Molekularmasse in der Plasmazone darstellt (siehe Gleichung 2.5-6). In Serie II, bei der die Leistung verändert wurde, führt eine Steigerung der Leistung (und damit des W/FM Wertes) zu einer Erhöhung der Abscheiderate, die proportional zur Leistung ist. Das Monomer wird nicht vollständig verbraucht, sondern ist im Überfluss vorhanden und kann durch die zusätzliche gelieferte Leistung aktiviert werden. In Serie I, bei welcher der Monomerfluss variiert wird, führt die Senkung des Monomerflusses F (Steigerung des W/FM Wertes) zu einer Senkung der Abscheiderate. Diese scheint nicht vom Parameter W/FM abhängig zu sein, da verschiedene Raten für einen W/FM-Wert ermittelt wurden. Die Ergebnisse entsprechen eher dem Befund, dass die Abscheiderate proportional zum Monomerfluss und zur Leistung ist (siehe auch Abschnitt 4.5).

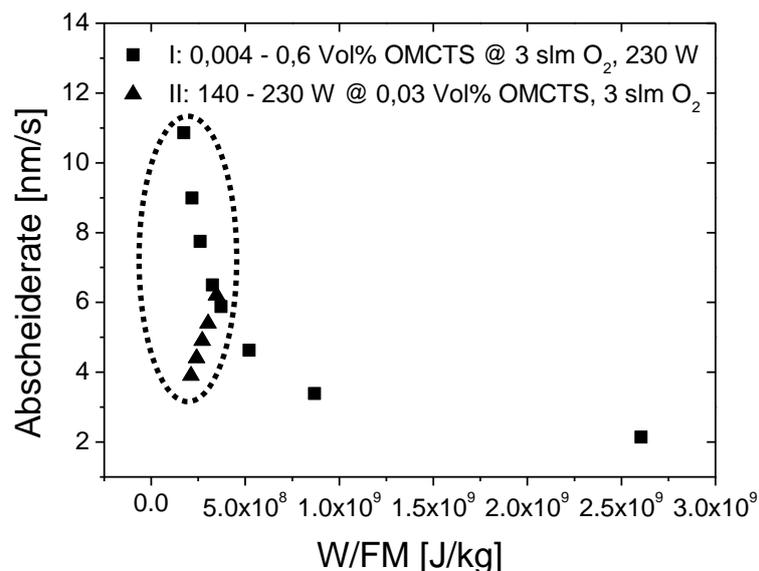


Abbildung 4.6-1 Abscheiderate in Abhängigkeit des Parameters W/FM für die Versuchsreihe Serie I und II.

Hegemann schlägt eine makroskopische Skalierung zur Kontrolle der Plasmapolymersation in Niederdruckplasmen vor [Heg05]. Es wird folgende Gleichung verwendet:

$$\frac{R_m}{F} = G \exp\left(-\frac{E_a}{W/F}\right) \quad (4.6-1)$$

R_m (g/min.cm²) ist die massebezogene Abscheiderate, F (sccm) der Monomerfluss, W die eingekoppelte Plasmaleistung (absorbierte Leistung im Plasma), G ein reaktorabhängiger geometrischer Faktor und E_a die Aktivierungsenergie. W/F ist die gelieferte Energie pro Molekül. Ein Arrheniusplot dieser Gleichung, d.h. $\ln(R/F)$ gegen $(W/F)^{-1}$, liefert die Aktivierungsenergie E_a aus der Steigung des linearen Fits der Kurve. Die Methode der makroskopischen Kinetik beruht auf der Annahme, dass in einem Plasmareaktor unter nicht isothermen Bedingungen ein stationärer Zustand vorhanden ist, der als chemisches Quasi-Equilibrium bezeichnet werden kann. Dieses Quasi-Equilibrium charakterisiert den Reaktorzustand, für den eine globale Reaktion als Funktion der Plasmamparameter definiert werden kann. Unterschieden wird zwischen einer aktiven und einer passiven Zone. In der aktiven findet die Aktivierung und die Dissoziation der Monomere statt. In der passiven Zone erfolgen Rekombinations- und Entregungsreaktionen und es entsteht eine Mischung aus stabilen Spezies, die sowohl Eingangsmonomere wie auch neue Reaktionsprodukte enthalten [Rut85, Rut93, Son98].

Hegemann [Heg05] berichtet für die Plasmapolymersation bei Niederdruck von einer Abweichung von der Linearität im Arrheniusplot bei sehr hohen und sehr niedrigen Werten des Energieeintrags pro Monomerfluss, W/F [**Abbildung 4.6-2**]. Die Abweichung bei hohen Werten wird mit dem Effekt des Ätzens, der Temperatur und einer ioneninduzierten Abscheidung erklärt. Ab einem bestimmten Wert führt eine weitere Steigerung des Energieeintrags nicht immer zu einem Anstieg der Abscheiderate, weil eine Verarmung an Monomer im Prozessgas stattfinden kann. Das wiederum führt zu einer Abweichung von der Linearität in Richtung niedrigerer Abscheideraten bei hohen W/F -Werten. Dieser Prozessbereich wird als monomerbegrenzter Bereich bezeichnet. Charakteristisch dafür ist, dass eine Erhöhung der Abscheiderate nur durch die Steigerung des Monomerflusses erreicht werden kann. Damit geht dann eine Verringerung des W/F -Wertes einher.

Auf der anderen Seite muss auch bei starker Verarmung an Monomer die Leistung immer noch vom System absorbiert werden, was zu einem höheren Maß an Ionisation führt. Eine ioneninduzierte Abscheidung findet statt. Die vorherrschende plasmachemische Route und der Oberflächenprozess können sich dabei verändern. Die Veränderung in der plasmachemischen Route wird durch eine Veränderung der Steigung im Arrheniusplot veranschaulicht und zwar mit

einer höheren Steigung bei hohen W/FM-Werten. Die Analyse der Veränderung der Steigung kann verwendet werden, um verschiedene Wachstumsmechanismen zu identifizieren [von Keudell 2010].

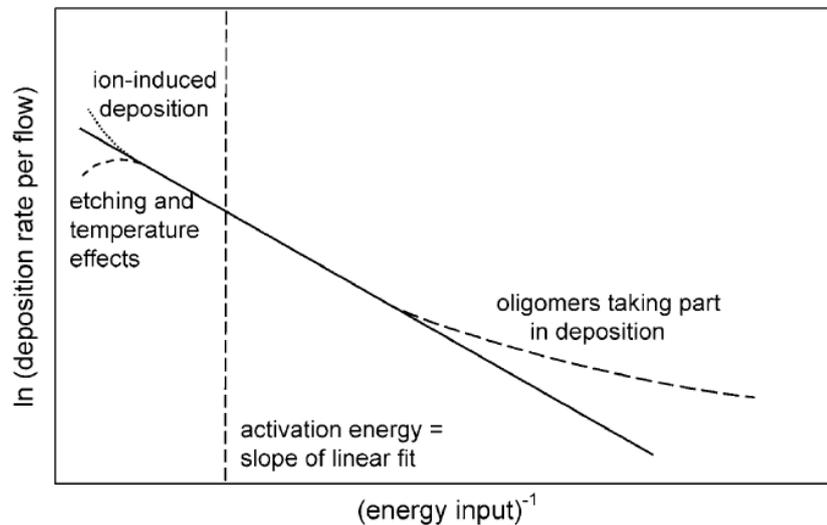


Abbildung 4.6-2 Arrhenius-Plot von R_m/F versus $(W/F)^{-1}$. Der lineare Teil um die Aktivierungsenergie wird von der Gleichung (4.6-1) beschrieben. [Heg05]

In dieser Arbeit wurde versucht, diesen für Niederdruckplasmen gültigen Zusammenhang [Heg05, Heg08, HegD05] auf die unter Atmosphärendruck gewonnenen Ergebnisse zu übertragen. **Abbildung 4.6-3** zeigt einen Arrheniusplot der Serien I und II, in dem die Abscheiderate pro Monomerfluss gegen den Parameter Leistung pro Monomerfluss $(W/FM)^{-1}$ dargestellt wird. Eine lineare Anpassung im Arrheniusplot ist für Serie II möglich, in dem die Leistung variiert wird. Die Steigung der linearen Anpassung und damit von E_a ist konstant. Die Parameter der linearen Anpassung sind:

$$y = a + b \cdot x$$

$$a = 15,53113 \pm 0,05195$$

$$b = -2,4815 \cdot 10^8 \pm 1,37 \cdot 10^7$$

$$R^2 = 0,98798$$

Dass keine Abweichung von der Linearität bei großen W/F Werten zu sehen ist, deutet daraufhin, dass die W/F Werte nicht groß genug waren, um den monomerbegrenzten Bereich zu erreichen. Leistungen über 230 W verursachten bei längeren Behandlungszeiten wellenförmige Verformungen des Substrates als Folge der hohen Temperatur und konnten daher für eine gleichmäßige Beschichtung des Substrates nicht eingesetzt werden. Versuche bei Leistungen über 230 W wurden aus diesem Grund nicht durchgeführt. Die negative Steigung

des linearen Fits entspricht der Aktivierungsenergie [Heg08] und wird als Dissoziationsenergie für die Radikalerzeugung betrachtet. Diese Radikale führen hauptsächlich zur Abscheidung des Plasmapolymers.

In Serie I wurde die Monomerkonzentration variiert. Im Gegensatz zu Serie II ist kein linearer Fit möglich, sondern folgende Annäherung:

$$y = y_0 + A_1 \cdot e^{-x/t_1}$$

$$y_0 = 14,73956 \pm 0,01931$$

$$A_1 = 1,5769 \pm 0,07446$$

$$t_1 = 9,18089 \cdot 10^{-10} \pm 7,80729 \cdot 10^{-11}$$

$$R^2 = 0,99217$$

In diesem Fall sinkt die Abscheiderate exponentiell mit dem Parameter W/FM, so dass die Steigung der Kurve mit sinkendem W/FM-Wert – also mit einer Erhöhung des Monomerflusses – höher wird.

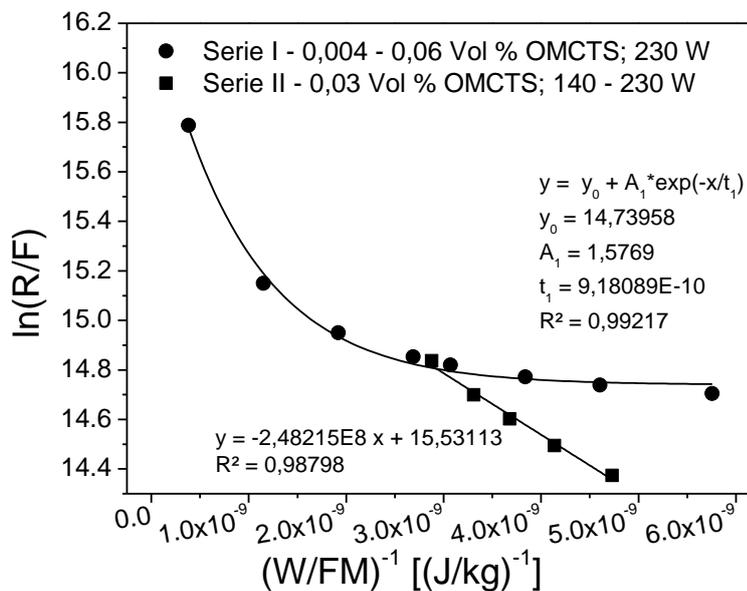


Abbildung 4.6-3 Auf den Monomerfluss bezogene Abscheiderate in Abhängigkeit von $(W/FM)^{-1}$ für Serie I und II.

R (nm/s) steht für die Abscheiderate, die aus der Schichtdicke berechnet wurde. Eine Umrechnung der massebezogenen Abscheiderate R_m , die von Hegemann verwendet wird, ist mit Hilfe der Gleichung 4.6-2 möglich, unter der Voraussetzung, dass die Dichte der Schicht bekannt ist.

$$R_m \left(\frac{g}{\text{min} \cdot \text{cm}^2} \right) \times \frac{1}{\rho} \left(\frac{\text{cm}^3}{g} \right) = R \left(\frac{\text{cm}}{\text{min}} \right) \quad (4.6-2)$$

PDMS und SiO₂ können als Referenzmaterial für eine reine polymerartige Schicht und eine reine anorganische Schicht dienen. Die Dichte von PDMS beträgt 0,98 g/cm³ und die von SiO₂ 2,19 bis 2,66 g/cm³. Abbildung 4.6-4 zeigt einen Arrheniusplot von Serie I, in dem ln(R/F) mit der Abscheiderate und mit der massebezogenen Abscheiderate berechnet wurde. Für die Berechnung von R_m für die kleinsten drei (W/FM)-Werte wurden Schichtdichten von jeweils 2, 1,8 und 1,4 g/cm³ angenommen, was den Übergang von glasartigen zu polymerartigen Schichten beschreibt (siehe Kapitel 4.7.1.1 für die Charakterisierung der Schichtzusammensetzung). Für die restlichen Werte wurde eine Schichtdichte von 1 g/cm³ angenommen, ähnlich wie in dem Fall von PDMS. Nach einer Umrechnung von R in R_m bleibt die starke nicht lineare Abhängigkeit im Arrheniusplot (**Abbildung 4.6-4**) unverändert.

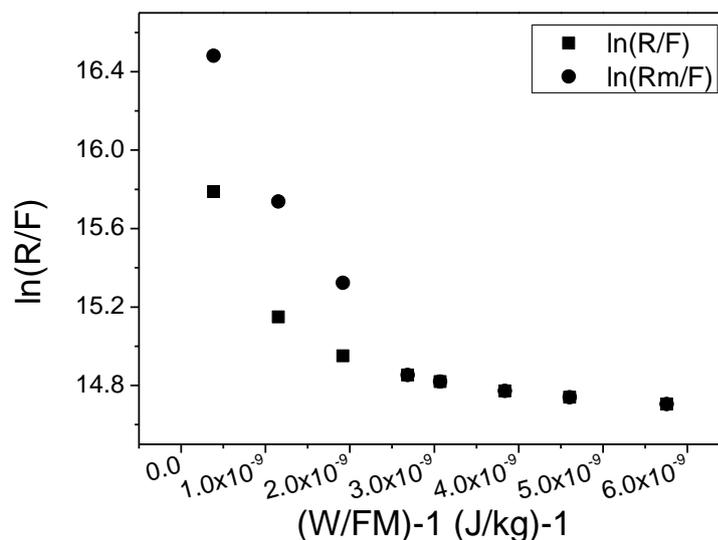


Abbildung 4.6-4 Arrhenius-Plot für Serie I unter Verwendung der Abscheiderate (R) und der massebezogenen Abscheiderate (R_m).

Hegemann [Heg05] findet eine ähnliche Entwicklung der Abscheiderate mit dem Parameter W/F. Dabei untersucht er den Einfluss der Zugabe von nicht-polymerisierbaren Gasen wie Sauerstoff und Ammoniak während der Plasmapolymersation bei Niederdruck. Für das System O₂/HMDSO findet er eine starke Abweichung von der Linearität im Arrheniusplot mit steigendem O₂/HMDSO-Verhältnis (**Abbildung 4.6-5**, links). Auch die Schichtzusammensetzung verändert sich, so dass hohe O₂/HMDSO-Verhältnisse zu Schichten mit einem niedrigen Kohlenstoffgehalt führen. Eine lineare Abhängigkeit wird erreicht (**Abbildung 4.6-5**, rechts), wenn der Fluss F modifiziert und als Summe von zwei Teilen definiert wird: der Monomerfluss F_m und der Fluss des Reaktivgases F_c, letzterer gewichtet mit einem Faktor a. Der Flussfaktor a, der dabei

verwendet wird, soll einen Indikator für die Verteilung der Energie zwischen polymerisierbaren und nicht polymerisierbaren Spezies darstellen.

$$F = F_m + \alpha F_c \quad 4.6-3$$

Eine Korrektur dieser Art ist in Serie I nicht möglich. Hier wurde ein fester Sauerstofffluss von 3 slm und ein fester Gesamtfluss von 10 slm verwendet. Nur der OMCTS-Fluss wurde variiert, was im Fluss F schon berücksichtigt ist.

Im Kapitel 4.7.1 wird die Entwicklung der Schichtzusammensetzung anhand der IR-Spektren beschrieben. Gezeigt wird, dass sich die Schicht mit sinkender Monomerkonzentration im Prozessgas von polymerartig zu glasartig verändert. Dabei wird die Schicht mit steigendem W/FM-Wert anorganischer. Die breite Variation des Kohlenstoffgehalts in der Schicht, die in Serie I beobachtet und die auch von Hegemann für HMDSO-basierten Schichten berichtet wurde [Heg05], deutet darauf hin, dass die Veränderung von einigen Prozessparametern, wie des Monomerflusses und des Verhältnisses der Konzentrationen von Sauerstoff zu Monomer, zu einer Veränderung in der plasmachemischen Hauptroute führt. Dies kann aus der Veränderung in der Steigung des Fits im Arrheniusplot abgeleitet werden. In Abhängigkeit von den Abscheidebedingungen können sich unterschiedliche Aktivierungsenergien für ein einzelnes Monomer ergeben. Eine hohe Aktivierungsenergie zeigt sich für Schichten mit anorganischem Charakter und eine niedrige Aktivierungsenergie ist charakteristisch für Schichten mit einem höheren organischen Anteil.

Mechanismen, die ausgehend von einem bestimmten Monomer zu Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung führen, sind noch nicht vollständig geklärt und werden in der Literatur noch kontrovers diskutiert.

Ob die Monomermoleküle stärker in der Gasphase gespalten werden, ist für einen niedrigen Monomerfluss (hohe W/F-Werte) unklar. Einerseits könnte es zur Bildung von Monomerfragmenten mit niedrigem Kohlenstoffgehalt und somit zur Abscheidung von Schichten mit entsprechend anorganischem Charakter kommen. Andererseits könnte die stärkere Plasmabehandlung und damit eine häufigere Reaktivierung des Plasmapolymers zur Folge haben, dass die organischen Gruppen durch diese gleichzeitige Plasmabehandlung aus der Beschichtung entfernt werden.

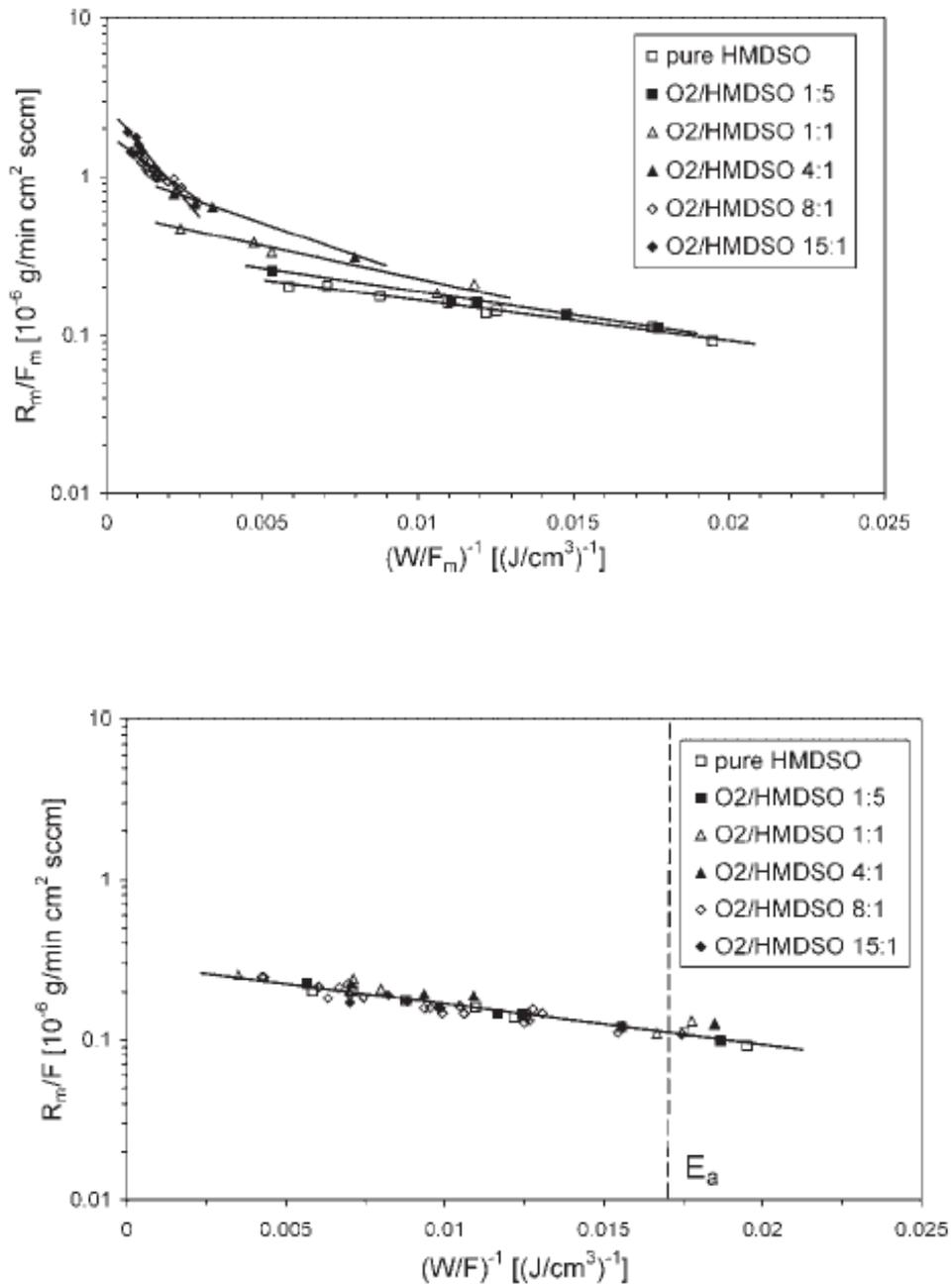


Abbildung 4.6-5 Massebezogene Abscheiderate pro Monomerfluss in Abhängigkeit vom Faktor $(W/F)^{-1}$ für Schichten abgeschieden mit verschiedenen O₂/HMDSO Verhältnisse [Heg05].

Eine andere mögliche Erklärung wäre, dass die Zugabe von zusätzlichem Monomer die Aktivierung eines Teils des Sauerstoffs im Plasma unterbindet. Das heißt, dass sich trotz des Überschusses von Sauerstoff durch Zugabe von Monomer der quasi aktive Anteil von O₂ verändert. Dieser aktive Anteil ist auch an der Polymerisationsreaktion beteiligt. Somit würde ein veränderbares F_c (Gleichung 4.6-3) zum Tragen kommen.

4.7 Einfluss der Prozessparameter auf die Schichteigenschaften

4.7.1 Schichtzusammensetzung

4.7.1.1 Monomerkonzentration

Weich-PVC zeigt eine Reihe von charakteristischen Absorptionsbanden im IR-Bereich. LDPE besitzt dagegen nur wenige Absorptionsbanden im Infrarot (s. **Abbildung 4.7-1**). Aus diesem Grund wurden die Beschichtungen für die Bestimmung der Schichtzusammensetzung auf LDPE Folien aufgetragen, so dass die Absorptionsbanden der Schicht nicht von denen des Substrates überlagert werden. Die Interpretation der IR-Spektren kann daher ohne eine vorhergehende Bearbeitung der Spektren (etwa durch Spektrensubtraktion) erfolgen. XPS-Messungen wurden von Beschichtungen auf PET durchgeführt. Unterstellt wurde dabei, dass das Schichtwachstum auf PE, PET und PVC ähnlich ist.

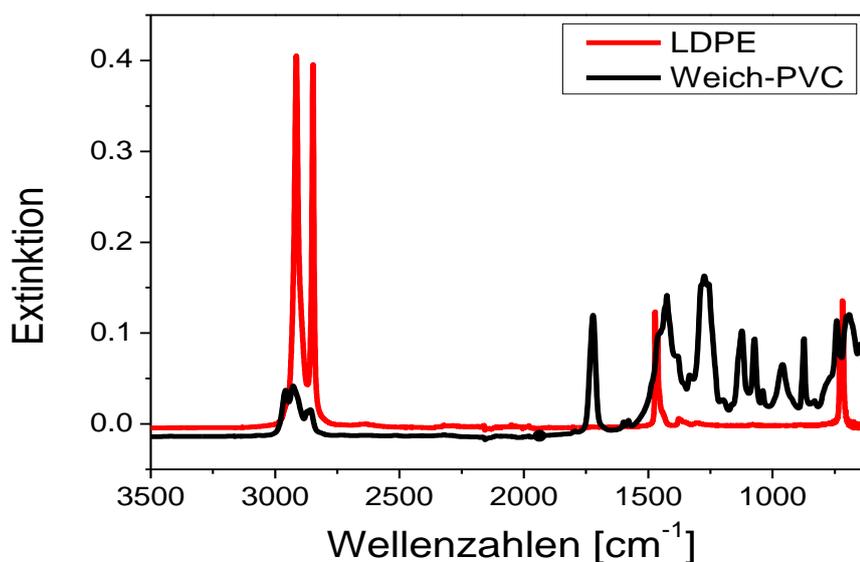


Abbildung 4.7-1 IR-Spektren von LDPE und PVC-Folien (33% DINP).

IR-Spektren von OMCTS- und HMDSO-basierten Schichten, hergestellt auf LDPE mit unterschiedlichen Monomerkonzentrationen, sind in **Abbildung 4.7-2** und **Abbildung 4.7-3** zu sehen. In **Tabelle 4.7-1** ist die Zuordnung der Absorptionsbanden der Schichten zusammengefasst. Dargestellt sind die Absorptionsbanden, die sowohl in den OMCTS- als auch in den HMDSO-basierten Schichten vorhanden sind. Der Kohlenstoff in den Schichten ist hauptsächlich in Form von Methylgruppen vorhanden, die nach der Polymerisation des Monomers in der Schicht verblieben sind.

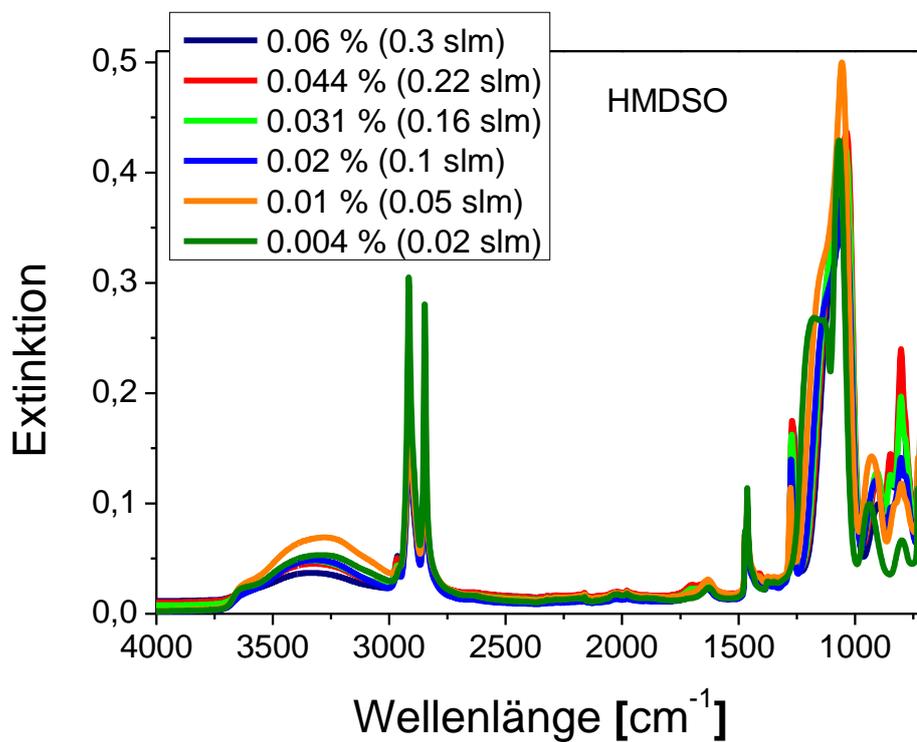
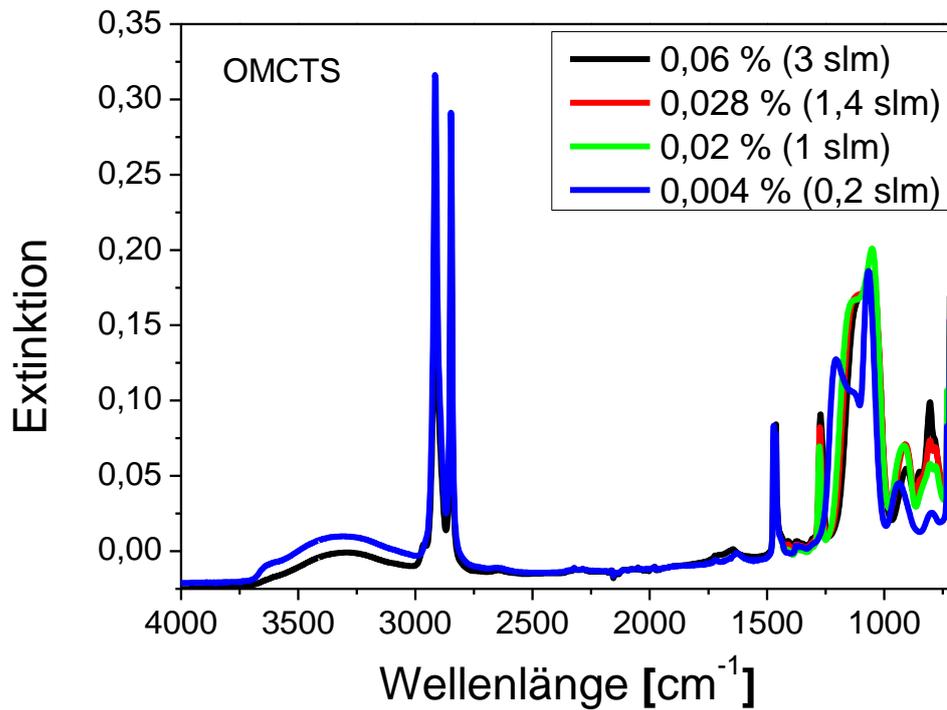


Abbildung 4.7-2 Aufgenommene IR-Spektren von OMCTS- (oben) und HMDSO (unten)-basierten Schichten auf LDPE von Serie I; die Prozentsätze geben Vol% an Monomer im Prozessgas wieder, in Klammern: N_2 -Trägergasfluss durch die Gaswaschflasche.

Tabelle 4.7-1 Zuordnung der in den Plasmapolymerschichten charakteristischen Infrarotabsorptionen.

Charakteristische Infrarotabsorption (cm ⁻¹)	Molekülbindung	Schwingung	Anmerkungen	Quelle
3700 – 3200	-OH	v		Soc01
1412	Si(CH ₃) _x	δ ^a	Überlagerung mit Banden von PE	Gri03
1350 – 1379	Si-CH ₂ -Si	δ C-H	Überlagerung mit Banden von PE	Gri03 Gru04
1270	Si(CH ₃) _x	δ ^s		Gri03
1200	SiOSi	v ^a (LO)	Glasartig SiO ₂	Via97
1080 – 1020	SiOSi	v ^a (TO)		Gri03 Kör09 Ale05
1020 – 1000	Si-CH ₂ -Si	w		Gru04
950 – 900	Si-OH	v Si-O		Gru04 Rau94
870 – 760	Si-CH ₃	ρ		Soc01
895 – 803	Si(CH ₃) ₂	v Si-C		Gru04
		ρ CH ₃		Gri03 Pry00
843 – 760	Si(CH ₃) ₃	v Si-C ρ CH ₃		Gri03 Pry00

δ= Deformationsschwingung (bending), v=Streckschwingung (stretching), ρ=Schaukelschwingung (rocking), w= Wippschwingung (wagging), a=asymmetrisch, s=symmetrisch

Der organische Charakter der OMCTS- und HMDSO-basierten Schichten kann mit Hilfe der Absorptionsbande bei 1260 cm⁻¹ (charakteristisch für Si-(CH₃)_x Gruppen, mit n=1 bis 3) ermittelt werden [Sta10]. Eine Verringerung der Intensität dieser Bande und eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen mit Verringerung der Monomerkonzentration sind in **Abbildung 4.7-3** zu beobachten. Die Verschiebung ist charakteristisch für eine Verringerung der Anzahl an Methylgruppen von drei Gruppen auf eine [Sta10]. Für beide Monomere ist bei einer Monomerkonzentration von 0,004 Vol% im Gesamtgas die Si-(CH₃)_x Bande im IR-Spektrum nicht mehr zu erkennen, so dass die Schichten einen Kohlenstoffanteil unterhalb der Nachweisgrenze des IR liegen. Si-(CH₃)_x Gruppen zeigen ebenfalls eine Absorptionsbande bei 895 cm⁻¹ und 805 cm⁻¹ aufgrund einer Streckschwingung. Allerdings wird diese Bande von einer SiOH-Streckschwingung und SiO₂-Deformationsschwingungen überlagert und aus diesem Grund nicht für den Nachweis des organischen Charakters der Schicht herangezogen [Pry00, Gri03].

SiO₂ zeigt zwei charakteristische Absorptionsbanden bei 800 cm⁻¹ (Deformationsschwingung) und bei 1000 – 1200 cm⁻¹ (asymmetrische Streckschwingung, im Folgenden AS abgekürzt) [Rab08]. Bei der niedrigsten untersuchten Monomerkonzentration, 0,004 Vol%, liegt die AS sowohl für HMDSO- wie auch für OMCTS-basierte Schichten bei 1067 cm⁻¹. Somit ist die AS ungefähr 30 cm⁻¹ in Richtung der niedrigeren Wellenzahlen verschoben, verglichen mit den Schichten, die bei einer höheren Monomerkonzentration (0,03 Vol%) abgeschieden wurden. Ursache dafür ist der Ersatz von an Silizium gebundenen CH_x-Gruppen durch O-Atome [Bor02]. Die breite Schulter bei ~1200 cm⁻¹ wird durch eine asymmetrische Streckschwingung von Siloxangruppen verursacht. Verantwortlich dafür sind wahrscheinlich SiOSi-Gruppen, die auf der Oberfläche liegen [Cho95, Fog87, Mas05]. Die breite Schulter kann auch durch OH-Gruppen in Form von Silanolgruppen verursacht werden [Gou00, Haq97, Mon94, The90]. Verglichen mit den OMCTS-basierten Schichten zeigen HMDSO-basierte Schichten, die mit einer Monomerkonzentration von 0,004 Vol% abgeschieden wurden, eine stärkere Absorption bei 1140 cm⁻¹. Diese kann einer Streckschwingung von SiOSi-Einheiten zugeordnet werden, die einen ausgeprägten linearen Charakter und eine geringere Vernetzung aufweisen [Via97].

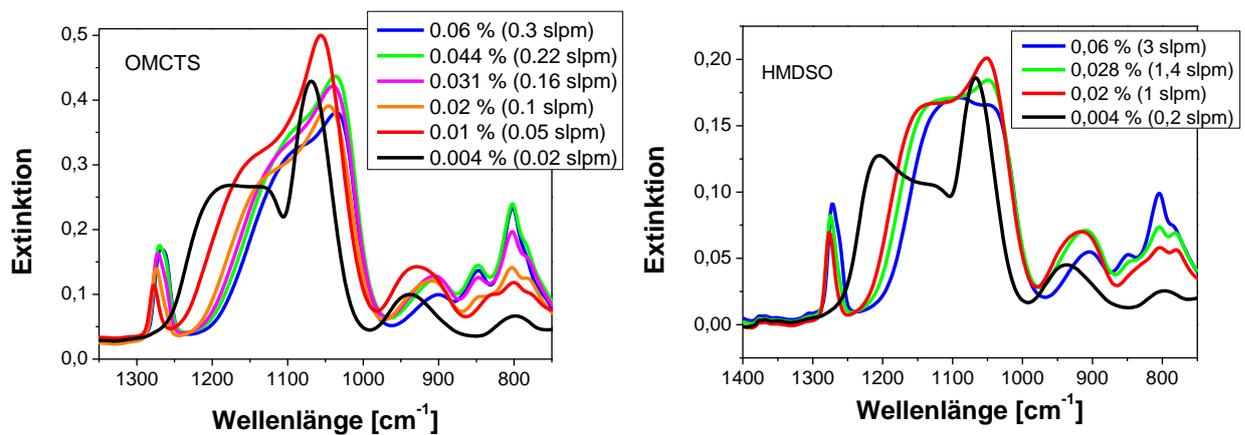


Abbildung 4.7-3 IR-Spektren von (links) OMCTS- und (rechts) HMDSO-basierten Schichten auf PE von Serie I. Prozentsätze bezogen auf die Monomerkonzentration; N₂ Fluss durch die Gaswaschflasche in Klammer.

Die breite Streckschwingung der SiO-Gruppe wurde mit Hilfe der Funktion „Anpassung mehrerer Impulse des Typs Gauss“ von OriginPro 8.1G (OriginLab Corporation) entfaltet [Gri03]. In **Abbildung 4.7-4** ist exemplarisch das Ergebnis der Entfaltung für eine HMDSO-basierte Schicht, abgeschieden mit einer Monomerkonzentration von 0,031 Vol%, dargestellt. Hier ist zu sehen, dass die Absorptionsbande aus drei Peaks besteht, deren Zentren bei 1134 cm⁻¹, 1060 cm⁻¹ und 1030 cm⁻¹ liegen. Grill et al. [Gri03] ordnet diese Peaks SiOSi-Verbindungen mit verschiedenen Winkeln zu: *Cage*, 1135 cm⁻¹, 150°; *Network*, 1063 cm⁻¹, 140° und *Suboxide*, 1023 cm⁻¹, < 140°. *Network*: In stöchiometrischem Siliziumoxid, das bei ca. 1000 °C gewachsen

ist, beträgt der SiOSi Winkel 144° und hat eine Absorption bei 1080 cm^{-1} . Wird das Siliziumoxid bei niedrigen Temperaturen erzeugt, so verschiebt sich die Absorptionsbande aufgrund der Verringerung des SiOSi Winkels von 1080 cm^{-1} zu 1060 cm^{-1} . In *Suboxide* findet eine weitere Frequenzverschiebung der SiOSi Bande zu niedrigen Wellenzahlen statt. Diese Verschiebung wird den Siliziumatomen zugeschrieben, die ein oder mehrere Nicht-Sauerstoff Atome als Nachbarn haben. *Cage-SiO* bezieht sich auf SiOSi-Gruppen, die sich an der Oberfläche (in Poren) befinden [Gri03].

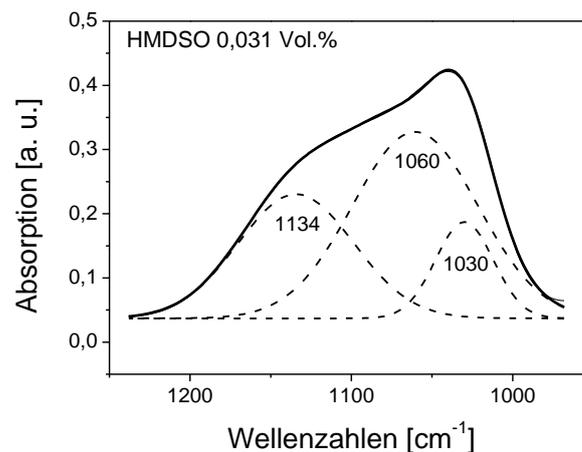


Abbildung 4.7-4 Ergebnis der Entfaltung für eine HMDSO-basierte Schicht.

Abbildung 4.7-5 zeigt die Position der drei Peaks in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration. Mit sinkender Monomerkonzentration ist eine Verschiebung aller drei Peaks in Richtung höherer Wellenzahlen zu beobachten. Eine Verschiebung wird in der Literatur auch für PECVD-Schichten berichtet, und zwar als Folge des Wechsels von gepulstem zu ungepulstem Plasma [Pry00] oder bei Zugabe von O_2 zu einem HMDSO-haltigen Prozessgas [Kör09].

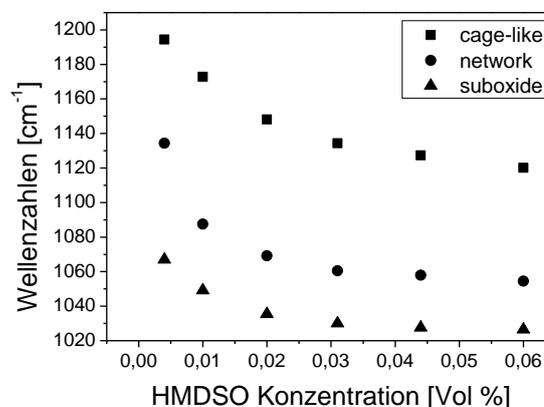


Abbildung 4.7-5 Position der Peaks aus der Entfaltung der AS Absorptionsbande in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration.

Die Verschiebung wird als ein Zeichen dafür interpretiert, dass die Struktur der Schicht von polymerartig zu glasartig wechselt und eine Verdichtung der SiOSi-Struktur stattfindet [Kör09]. Dennoch scheint eine Interpretation dieser Verschiebung nicht eindeutig zu sein. Der *Suboxide*-Peak verschiebt sich so weit, dass er bei niedrigen Monomerkonzentrationen bei ca. 1060 cm^{-1} liegt, also im für den *Network*-Peak charakteristischen Bereich. Für OMCTS-basierte Schichten ist ein ähnliches Verhalten zu beobachten.

In **Abbildung 4.7-6** wird der mittels XPS-Messungen bestimmte Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Siliziumanteil in den OMCTS-basierten Schichten in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration dargestellt.

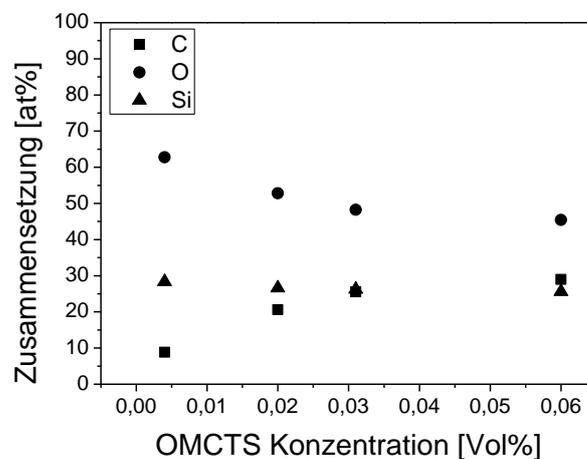


Abbildung 4.7-6 Schichtzusammensetzung von OMCTS-basierten Schichten in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration.

Der organische Charakter der Schicht kann als Flächenverhältnis zwischen der Absorptionsbande von $\text{Si}(\text{CH}_3)_n$ Gruppen ($1290 - 1250\text{ cm}^{-1}$) und von SiOSi-Gruppen ($1240 - 975\text{ cm}^{-1}$) ausgedrückt werden [Bou08]. In **Abbildung 4.7-7** ist der Zusammenhang zwischen der Schichtzusammensetzung (bestimmt aus IR-Spektren und aus XPS-Messungen) und der OMCTS-Konzentration sowie der Leistung zu sehen. Letzteres wird im nächsten Abschnitt diskutiert. Beide Methoden zeigen eine ähnliche Tendenz. Die Anwesenheit von einem Kohlenstoffanteil von 8,85% in der XPS-Analyse wird typischerweise in ex-situ-XPS-Messungen beobachtet und beruht auf organischen Verunreinigungen, die sich auf der Oberfläche ablagern [Rab08].

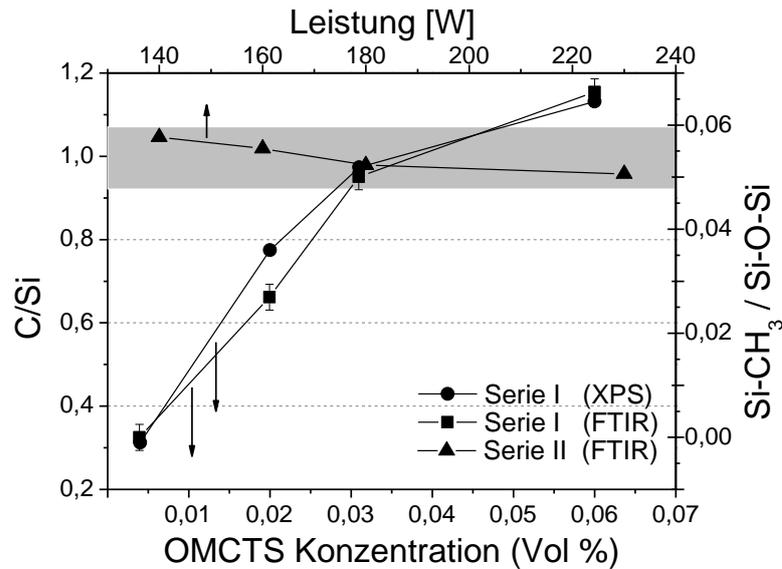


Abbildung 4.7-7 C/Si Verhältnis aus XPS Messungen und Si-(CH₃)_n / Si-O-Si Verhältnis aus IR Messungen von OMCTS-basierten Schichten in Abhängigkeit von der Monomer-Konzentration (●, ■) und der Leistung (▲).

In Abbildung 4.7-8 ist eine ähnliche Entwicklung des Si(CH₃)_n/SiOSi-Verhältnisses mit der Monomerkonzentration für HMDSO-basierte Schichten zu sehen.

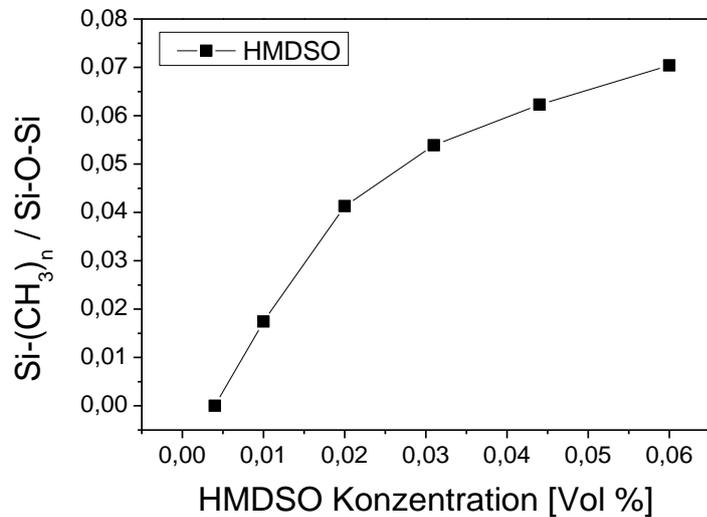


Abbildung 4.7-8 Si-(CH₃)_n / Si-O-Si Verhältnis aus IR-Messungen von HMDSO-basierten Schichten in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration.

Die XPS-Analyse der Beschichtung unterstützt den Befund aus den IR-Messungen, dass die Beschichtungen mit zunehmender Monomerkonzentration polymerartiger werden. Dabei verändert sich das C/Si-Verhältnis von 1,3 für polymerartige bis zu 0,3 für anorganische Schichten (XPS) und das Si(CH₃)_n/SiOSi-Verhältnis aus IR-Messungen ändert sich von 0,067 auf 0 (IR).

4.7.1.2 Leistung

Eine Steigerung der Leistung von 140 auf 230 W bei einer festen Monomerkonzentration von 0,03 Vol% (Serie II) führt zu einer Senkung des $\text{SiCH}_3/\text{SiOSi}$ -Verhältnisses von nur 0,007 (Abbildung 4.7-7). Das zeigt, dass im untersuchten Bereich die Änderung der Schichtzusammensetzung mit der Plasmaleistung sehr gering ist.

4.7.1.3 Sauerstoffkonzentration

Ein weiterer relevanter Prozessparameter zur Steuerung der Schichteigenschaften ist die Sauerstoffkonzentration im Prozessgas. Es ist zu erwarten, dass die Zufuhr von Sauerstoff den Reaktionspfad verändert und dadurch einen Einfluss auf die Schichtzusammensetzung hat. Andererseits gibt es Hinweise in der Literatur darüber [Fan11], dass Sauerstoff nicht bei der Aktivierung des Monomers involviert ist, so dass kein Einfluss auf die Abscheiderate erwartet wird, wie im Abschnitt 4.5 beschrieben wurde.

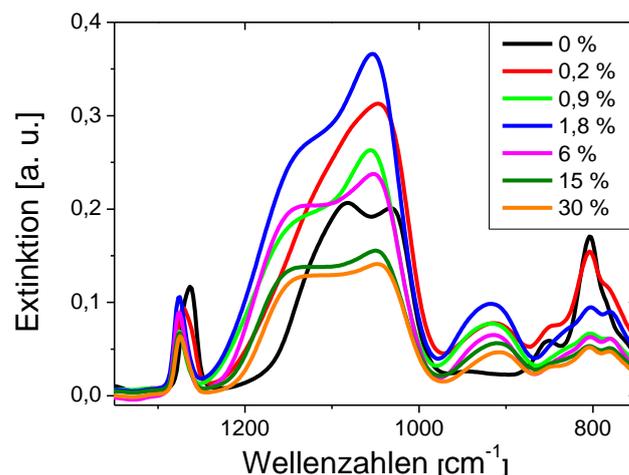


Abbildung 4.7-9 IR-Spektren von OMCTS-basierten Schichten auf PE für verschiedene Sauerstoffkonzentrationen.

Im Folgenden wird erneut die Schichtzusammensetzung anhand von IR-Spektren auf LDPE diskutiert. **Abbildung 4.7-9** zeigt die Spektren von OMCTS-basierten Schichten für unterschiedliche Sauerstoffkonzentrationen, die bei 0,03 Vol% OMCTS, 230 W, und einer Behandlungszeit von 23 Sekunden abgeschlossen wurden. Ähnlich wie mit sinkender Monomerkonzentration führt eine Steigerung der Sauerstoffkonzentration zu kohlenstoffärmeren Schichten. Das verursacht eine Verschiebung der Absorptionsbanden in Richtung höherer Wellenzahlen und eine Senkung der Intensität der SiCH_3 -Deformationsschwingung bei 1260 cm^{-1} . Die Form der breiten SiOSi -Absorptionsbande bei $1000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ verändert sich mit zunehmendem Sauerstofffluss bis ca. 1,5 slm, was einem O_2/OMCTS -Verhältnis von 480 entspricht. Die IR-Spektren zeigen nahezu keine weitere Veränderung für noch höhere O_2/OMCTS -Verhältnisse. Bei der verwendeten Monomerkonzentration senkt die Zugabe von

Sauerstoff den Kohlenstoffanteil in der Schicht, allerdings wird keine kohlenstofffreie Schicht erreicht.

4.7.2 Schichtwachstum

Der Einfluss der Behandlungszeit auf die Schichteigenschaften wird untersucht, indem bei festen Prozessbedingungen, nämlich 0,03 Vol% OMCTS, 3 slm O₂, 230 W und 20 mm/s, die Anzahl an Durchläufen durch die Plasmazone (i.e. die Behandlungszeit) erhöht wird. **Abbildung 4.7-10** zeigt IR-Spektren dieser Beschichtungen auf PE. Mit zunehmender Behandlungszeit verändert sich die Form der SiOSi-Absorptionsbande bei 1000 – 1200 cm⁻¹.

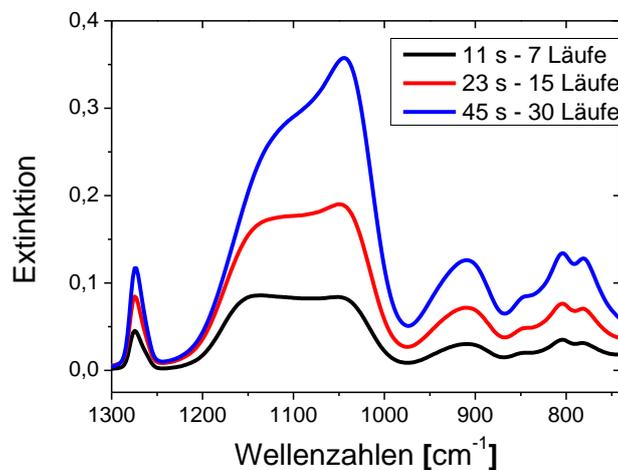


Abbildung 4.7-10 IR-Spektren von OMCTS-basierten Schichten auf PE für verschiedene Behandlungszeiten. Abscheideparameter: 0,03 Vol% OMCTS, 3 slm O₂, 230 W, 20 mm/s.

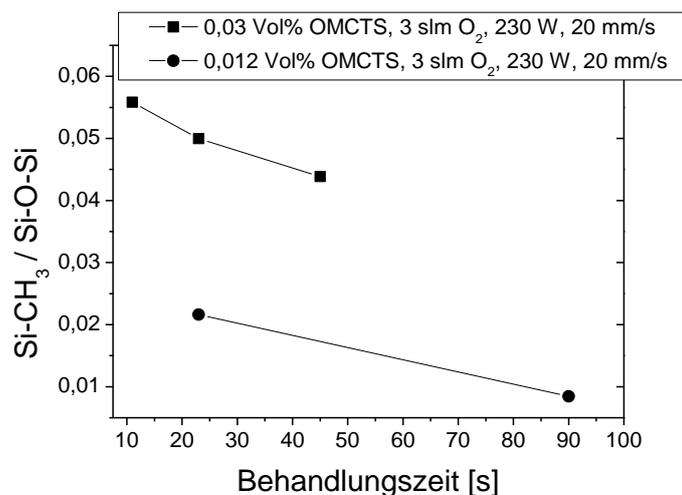


Abbildung 4.7-11 Si(CH₃)/SiOSi-Verhältnis von OMCTS-basierten Schichten in Abhängigkeit von der Behandlungszeit.

Das Verhältnis zwischen der Bande bei niedrigen Wellenzahlen und der Schulter bei hohen Wellenzahlen wird mit zunehmender Behandlungszeit größer. Auch eine Verringerung des Verhältnisses der Anteile von SiCH_3 zu SiOSi wird beobachtet, was in **Abbildung 4.7-11** verdeutlicht wird. Die Berechnung dieses Verhältnisses wird im Kapitel 4.7.1 zur Schichtzusammensetzung beschrieben. Die Ergebnisse deuten auf einen niedrigeren Kohlenstoffanteil in der Schicht bei längeren Behandlungszeiten hin (siehe auch **Abbildung 4.7-7**). Diese Tendenz ist schon in der Literatur berichtet worden [Gru04]. Eine mögliche Erklärung wäre, dass die in einem Lauf abgeschiedene Monolage während der nächsten Läufe durch das Plasma nachbehandelt wird, so dass das Plasmapolymer reaktiviert und Kohlenstoff dadurch stärker aus der Schicht entfernt wird. In diesem Fall ist zu erwarten, dass der Sauerstoffanteil in der Schicht vom Substrat hin zur Oberfläche abnimmt. Um diese Hypothese zu bestätigen wurden SIMS-Messungen durchgeführt (**Abbildung 4.7-12**). Allerdings zeigte sich jedoch nur ein um 10 - 15% höherer Sauerstoffgehalt an der Oberfläche als im Inneren. Eine mögliche Ursache ist eine sehr schnelle Oxidation nach der Beschichtung, eine Veränderung des Schichtwachstums mit der Schichtdicke oder zeitliche Veränderungen der Reaktorbedingungen (z.B. Erwärmung und Selbstbeschichtung der Elektrode).

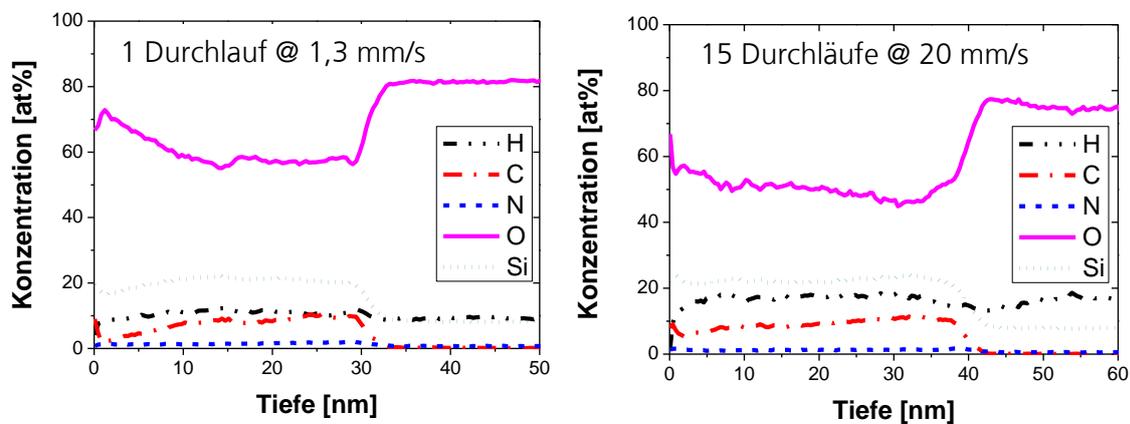


Abbildung 4.7-12 Tiefenprofil der Zusammensetzung gemessen mit SIMS einer Plasmapolymerschicht abgeschieden bei 0,03 Vol% OMCTS, 3 slm O_2 , 230 W und 15 Läufe bei 20 mm/s (rechts) oder 1 Lauf bei 1,3 mm/s (links).

Mittels SIMS wurde ein Tiefenprofil von zwei OMCTS-basierten Schichten aufgenommen. Beide Schichten wurden bei gleicher OMCTS Konzentration (0,03 Vol%), gleichem Sauerstofffluss (3 slm) sowie gleicher Leistung (230 W) und Behandlungszeit (23 s) abgeschieden. Realisiert wurden allerdings verschiedene Kombinationen der Anzahl von Läufen und der Geschwindigkeit des Tisches: Fünfzehn Läufe bei Verfahrensgeschwindigkeiten von 20 mm/s, rechts, und ein Lauf bei 1,3 mm/s, links. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 4.7-12** dargestellt. Die Zusammensetzung

beider Beschichtungen ist sehr ähnlich, was darauf hindeutet, dass eine Oxidation zwischen den einzelnen Läufen nicht stattfindet.

4.7.3 Morphologie

Die Morphologie der Sperrschichten und des Substrates wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Abbildung 4.7-13 zeigt die Oberfläche einer unbehandelten Weich-PVC Folie. Im Polymer sind regelmäßig verteilte eingebettete Strukturen zu sehen, die auf die zugefügten Additive (Füllstoffe wie Calciumcarbonat und Titandioxid) zurückzuführen sein könnten. Der Durchmesser der kleinen körnigen Strukturen beträgt 100 bis 300 nm. Die Länge anderer, in der Form variabler Strukturen liegt bei etwa 1 μm .

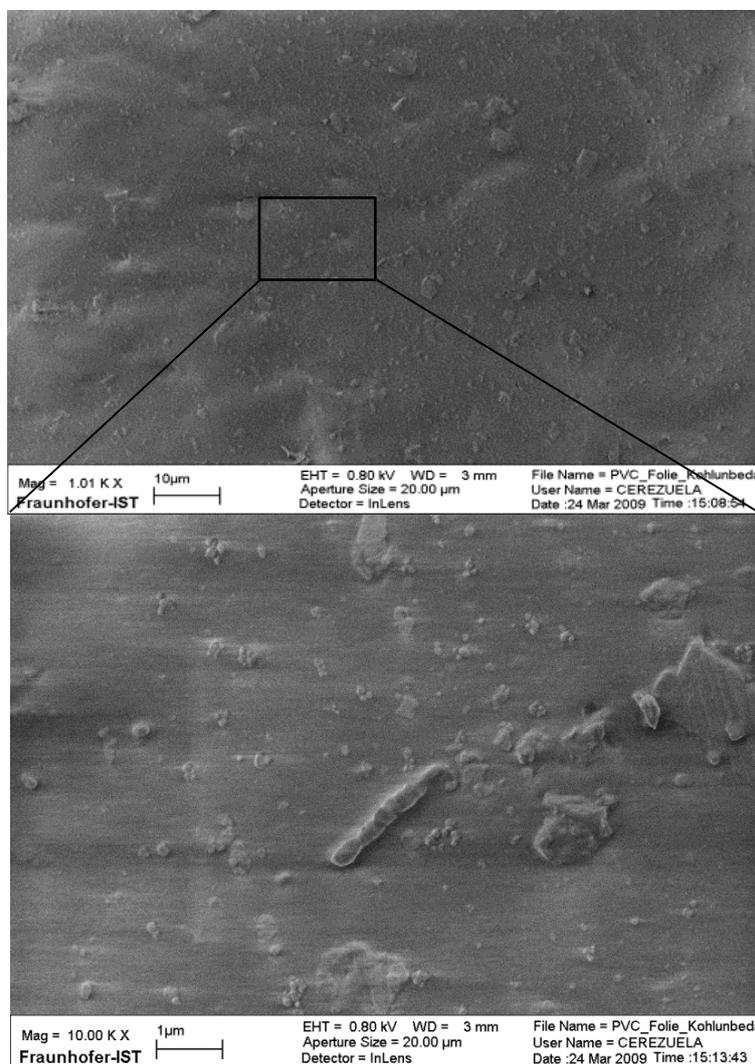


Abbildung 4.7-13 REM-Aufnahmen einer unbehandelten Weich-PVC Oberfläche.

In **Abbildung 4.7-14** bis **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** sind REM-Aufnahmen von Plasmapolymerschichten zu sehen, die mit verschiedenen OMCTS-

Konzentrationen im Prozessgas abgeschieden wurden (Serie I). Die Beschichtungen zeichnen sich durch eine relativ glatte Oberfläche aus. Bei geringen OMCTS-Konzentrationen treten Risse in Form eines Netzes auf. Die Dichte der Risse verringert sich mit zunehmender Monomerkonzentration im Prozessgas (vgl. **Abbildung 4.7-14** und **Abbildung 4.7-15**). Bei einer OMCTS-Konzentration von 0,028 Vol% sind fast keine Risse auf der Schicht mehr zu erkennen [**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**].

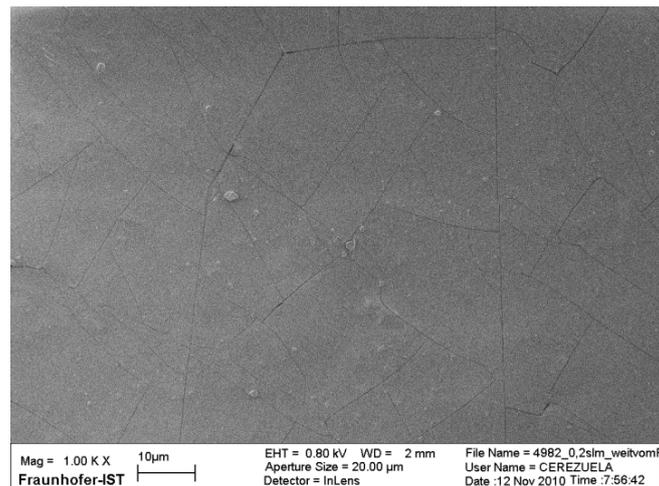


Abbildung 4.7-14 REM-Aufnahme einer OMCTS-basierten Plasmapolymerschicht auf Weich-PVC bei einer Monomerkonzentration von 0,004 Vol%.

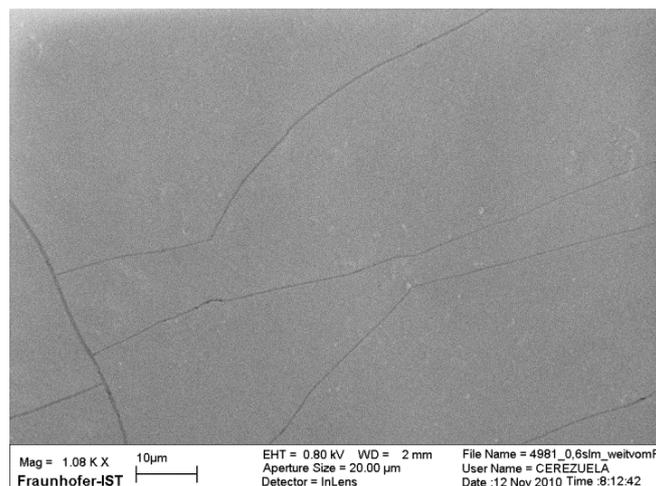


Abbildung 4.7-15 REM-Aufnahme einer OMCTS-basierten Plasmapolymerschicht auf Weich-PVC bei einer Monomerkonzentration von 0,012 Vol%.

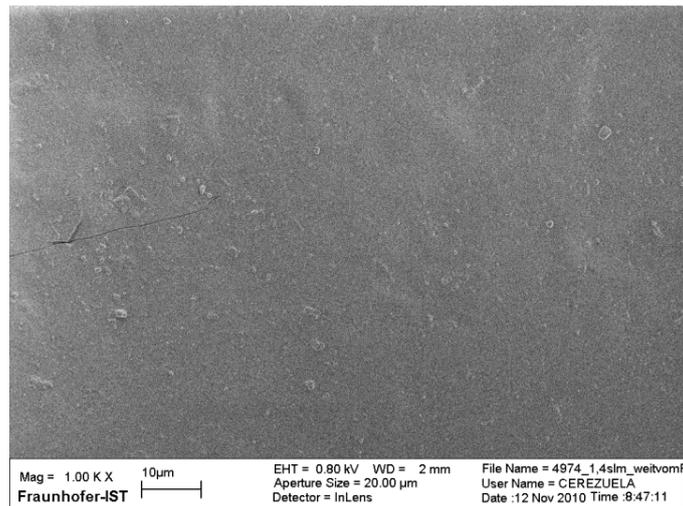


Abbildung 4.7-16 REM-Aufnahme einer OMCTS-basierten Plasmapolymerschicht auf Weich-PVC bei einer Monomerkonzentration von 0,028 Vol%.

Abbildung 4.7-17 zeigt den beschädigten Bereich einer OMCTS-basierten Schicht, die mit einer OMCTS-Konzentration von 0,028 Vol% abgeschieden wurde. Die Falten der Schicht werden als ein Zeichen für Flexibilität interpretiert.

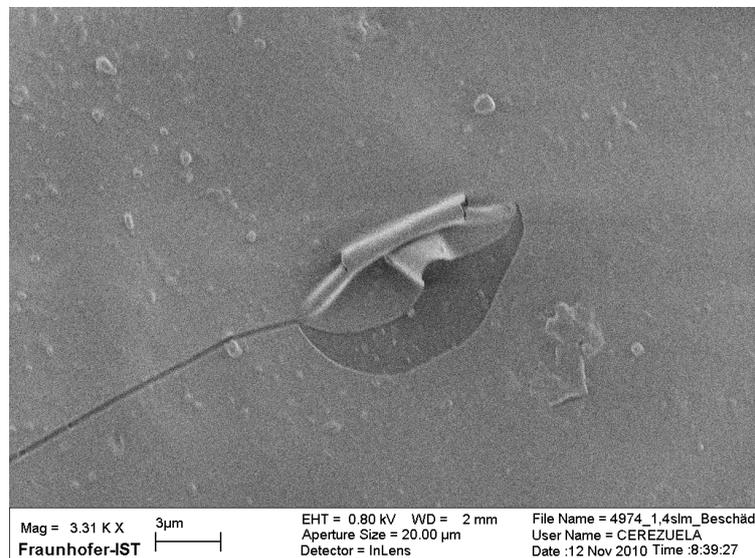


Abbildung 4.7-17 REM-Aufnahme einer beschädigten Stelle einer OMCTS-basierten Plasmapolymerschicht auf Weich-PVC, abgeschieden bei einer Monomerkonzentration im Prozessgas von 0,028 Vol%.

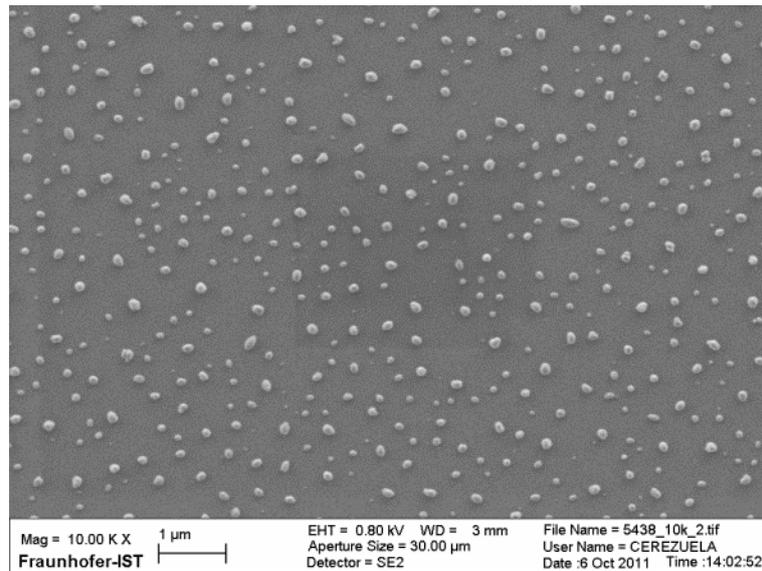


Abbildung 4.7-18 REM-Aufnahme einer OMCTS-basierten Plasmapolymerschicht auf einem Deckglas.

Werden die Schichten auf einem Deckglas aufgetragen, sind unabhängig von der Monomerkonzentration keine Risse zu sehen. Das deutet darauf hin, dass die Ursache für die Rissbildung nicht an inneren Spannungen in der Schicht liegt, sondern an einer niedrigeren Flexibilität der Schicht im Vergleich zur Flexibilität des Substrates. Dagegen zeigen die Schichten in diesem Fall, auch unabhängig von der Monomerkonzentration, unregelmäßig verteilte kornförmige Strukturen, die etwa einen Durchmesser von 100 nm aufweisen. Diese könnten in der Schicht eingebaute Partikel sein oder auch Beschädigungen bzw. Bereiche eines veränderten Schichtwachstums. Solche Bereiche könnten durch die Filamente des eingesetzten Plasmas verursacht worden sein.

4.8 Sperrwirkung

Weich-PVC weist gegenüber organischen Lösungsmitteln und wässrigen Lösungen eine geringere chemische Beständigkeit auf als Hart-PVC [Hell04, Nas76]. Da die Anziehungskräfte zwischen den Polymerketten durch Weichmachermoleküle abgeschwächt werden, können einige Lösungsmittel, deren konstituierende Moleküle ausreichend klein sind, in die Polymerstruktur eindringen und die Weichmacher herauslösen. In diesem Fall wird von einer Extraktion des Weichmachers gesprochen [Pir08].

Zwischen dem Lösungsmittel und der Folie finden zeitgleich Massetransporte in zwei entgegengesetzten Richtungen statt: eine Diffusion des Weichmachers von der PVC-Folie in das flüssige Medium und eine Diffusion des Lösungsmittels in die PVC-Folie. Wenn die Diffusion des Lösungsmittels viel schneller als die des Weichmachers ist, quillt die PVC-Folie [Tav86, Ver83].

Der Hauptprozess verläuft in mehreren Schritten: Das Extraktionsmittel diffundiert in das weichmacherhaltige PVC, löst den Weichmacher und diffundiert dann zusammen mit dem gelösten Weichmacher zur Oberfläche des PVCs. In diesem Fall sind die entscheidenden Faktoren, die den Migrationsprozess kontrollieren, sowohl die Kompatibilität zwischen Weichmacher und Extraktionsmittel als auch die Kompatibilität zwischen PVC und Extraktionsmittel [Nas86]. Wenn die Molekülgröße des Extraktionsmittels zu groß ist, um in die Struktur des PVCs einzudringen, kann das Lösungsmittel den Weichmacher innerhalb der PVC-Struktur nicht lösen. Dann wird von Migration gesprochen [Pir08]. Hier findet der Massentransport nur über die Diffusion der Weichmachermoleküle bis zur Oberfläche der PVC-Probe statt. Dies ist der Fall, wenn das Extraktionsmittel ein schweres Öl wie Paraffin oder Schmieröl ist, dessen Moleküle zu groß sind, um in PVC einzudringen [Kam75, Mes81] oder auch bei Kontakt mit festen Stoffen.

Im Folgenden werden die Ergebnisse zur Sperrwirkung von in dieser Arbeit abgeschiedenen Plasmapolymere gezeigt. Zunächst wird der Einfluss ausgewählter Prozessparameter wie Monomerkonzentration, Leistung und Sauerstoffkonzentration auf die Barriereigenschaften dargestellt. Im weiteren Verlauf wird auf die Langzeitstabilität der Schichten in Kontakt mit Decan und ihre chemische und mechanische Stabilität eingegangen. Im anschließenden Abschnitt erfolgt die Diskussion der Ergebnisse zur nicht beschichtenden Plasmabehandlung. Nach dem Vergleich zwischen den experimentellen Ergebnissen zur Weichmacherdiffusion im Weich-PVC und einer numerischen Simulation des Extraktionsprozesses endet das Kapitel mit einer Gegenüberstellung der verwendeten Methoden zur Bestimmung der Sperrwirkung.

4.8.1 Einfluss der Prozessparameter auf die Sperrwirkung der Schichten

Die Effektivität der Sperrwirkung wurde in Abhängigkeit von drei Prozessparametern untersucht: Monomerkonzentration, Leistung und Sauerstoffkonzentration.

Abbildung 4.8-1 und **Abbildung 4.8-2** zeigen die Effektivität in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration für OMCTS- und HMDSO-basierte Schichten. In beiden Fällen steigt die Effektivität zunächst mit der Monomerkonzentration, bis ein Maximum erreicht wird. Danach sinkt die Sperrwirkung für höhere Monomerkonzentrationen. Für OMCTS-basierte Schichten wird ein Optimum der Sperrwirkung zwischen 0,03 und 0,04 Vol% OMCTS erreicht. Für HMDSO-basierte Schichten liegt das Optimum bei niedrigeren Monomerkonzentrationen und zwar zwischen 0,02 und 0,03 Vol%. In der **Abbildung 4.8-1** ist die Sperrwirkung in Abhängigkeit von der OMCTS-Konzentration zu sehen. Die gezeigten Effektivitätswerte sind für den Extraktionstest jedoch höher als für den Migrationstest. Dieser Unterschied könnte darin begründet sein, dass der Migrationstests länger dauerte.

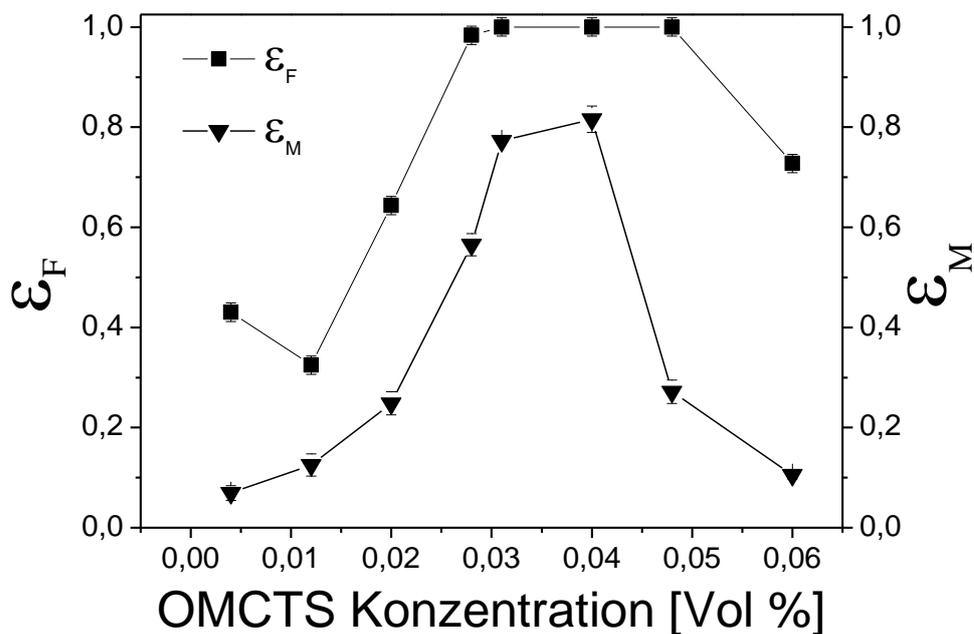


Abbildung 4.8-1 Effektivität ϵ in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration von OMCTS-basierten Schichten bei 230 W, 3 slm O₂, und einer Schichtdicke von ca. 200 nm.

Die nachfolgende Abbildung 4.8-2 verdeutlicht die zuvor beschriebene Abhängigkeit für HMDSO.

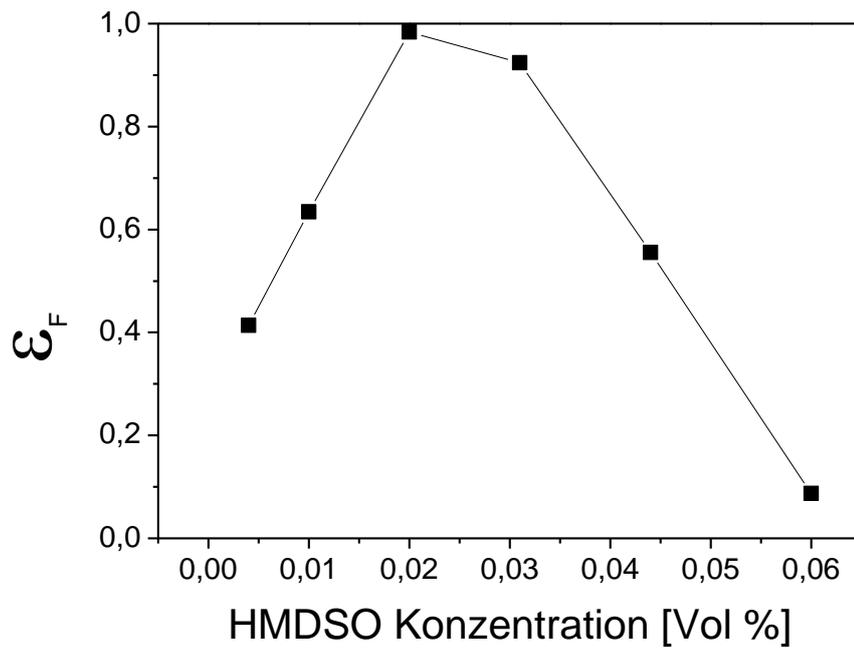


Abbildung 4.8-2 Effektivität in Abhängigkeit von der HMDSO Konzentration. Prozessparameter 230 W, 3 slm O₂.

In **Abbildung 4.8-3** ist die Effektivität von OMCTS-basierten Schichten in Abhängigkeit von der Plasmaleistung dargestellt. Es ist keine signifikante Veränderung der Sperrwirkung mit der Plasmaleistung zu sehen.

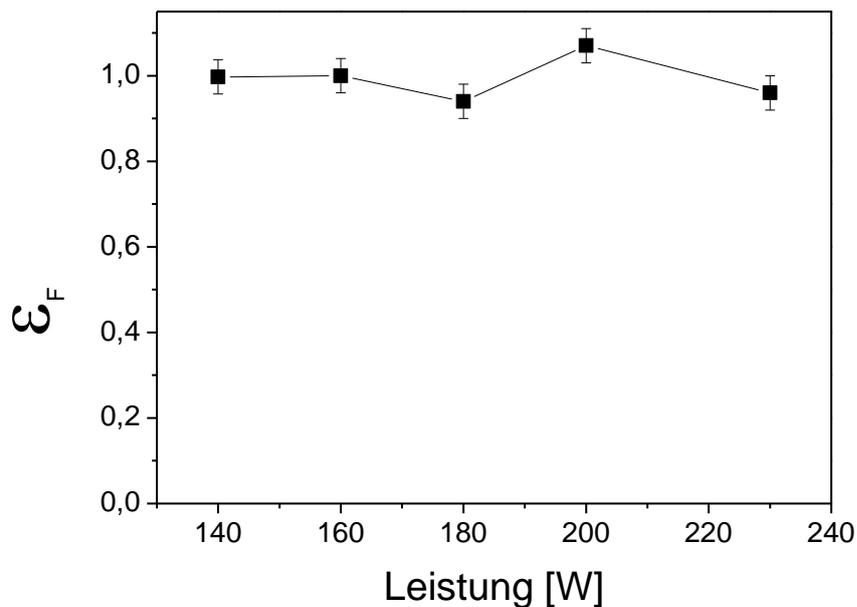


Abbildung 4.8-3 Effektivität in Abhängigkeit von der Leistung für OMCTS-basierten Schichten bei 0,03 % OMCTS im Prozessgas, 3 slm O₂ und einer Schichtdicke von 160 nm.

In **Abbildung 4.8-4** ist die Effektivität gegen die Sauerstoffkonzentration für eine längere Kontaktzeit (vierzehn Stunden) zwischen Extraktionsmittel (Decan) und Probe zu sehen. Bei niedrigen Sauerstoffkonzentrationen von bis zu 15% wird eine Effektivität von nur 10% beobachtet. Zwischen 15% und 30% O₂, was einem O₂/OMCTS-Verhältnis von 450 bzw. 970 entspricht, findet eine rasche Steigerung der Sperrwirkung bis etwa 100% statt. Eine weitere Erhöhung der Sauerstoffkonzentration verursacht keine Veränderungen in der Sperrwirkung.

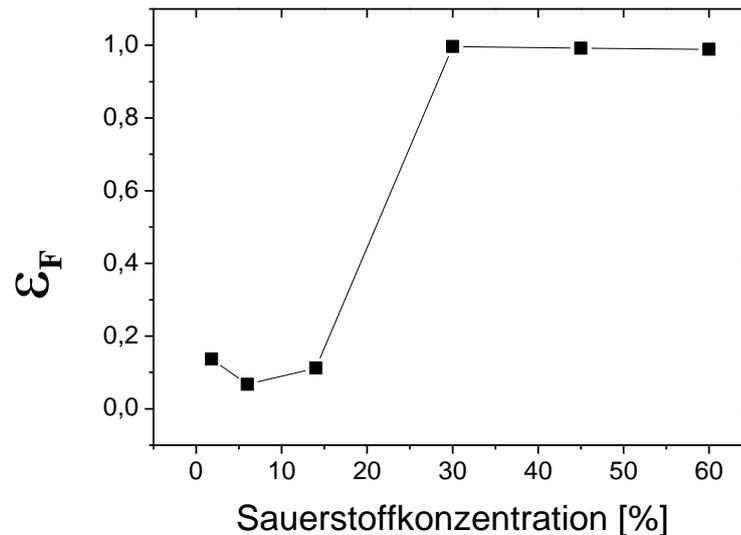


Abbildung 4.8-4 Effektivität in Abhängigkeit vom Sauerstoffkonzentration für OMCTS-basierte Schichten bei 0,03 Vol% OMCTS im Prozessgas, 230 W und eine Schichtdicke von ca. 200 nm.

Die Sperrwirkung der Schichten wird hauptsächlich von der Sauerstoffkonzentration und von der Monomerkonzentration im Prozessgas beeinflusst. Eine Variation der Plasmaleistung in dem untersuchten Bereich hatte hingegen keinen Effekt auf die Sperrwirkung.

Die beste Sperrwirkung mit OMCTS-basierten Schichten wird bei einer Monomerkonzentration von 0,03 Vol% erreicht. Wie im **Abbildung 4.7-7** gezeigt wurde, entspricht diese Monomerkonzentration einem SiCH₃/SiOSi Verhältnis zwischen 0,031 und 0,048, das heißt einem C/Si Verhältnis von ca. eins. Eine niedrigere Monomerkonzentration führt zu Schichten mit einem ausgeprägten anorganischen Charakter. Sie zeigen aufgrund von im REM sichtbarer Rissbildung eine schwächere Sperrwirkung (**Abbildung 4.7-14** und **Abbildung 4.7-15**). Die Rissbildung wird vermutlich durch die geringere Flexibilität der Schicht im Vergleich zum Substrat verursacht. Schichten, die mit einer höheren Monomerkonzentration aufgetragen wurden, besitzen einen höheren Kohlenstoffgehalt und zeigen eine schwache Sperrwirkung. Die wird in diesem Fall durch einen unzureichenden Vernetzungsgrad der Schicht verursacht, wie aus aufgenommenen IR-Spektren geschlossen wurde [Roc93].

4.8.2 Langzeitstabilität der Schichten in Kontakt mit Decan

In dieser Arbeit wurde Decan als Extraktionsmittel verwendet, das in der Lage ist, in PVC einzudringen [Abo90]. Im Folgenden wird die Langzeitstabilität der besten Sperrschicht gegenüber Decan untersucht. Ziel war es, Informationen darüber zu erhalten, ob bzw. innerhalb welcher Zeit Decan in der Lage ist, durch die Diffusionsbarriere in die PVC-Folie zu gelangen und ob durch die sich daraus ergebende Volumenzunahme der PVC-Folie eine Beschädigung der Schicht hervorgerufen würde.

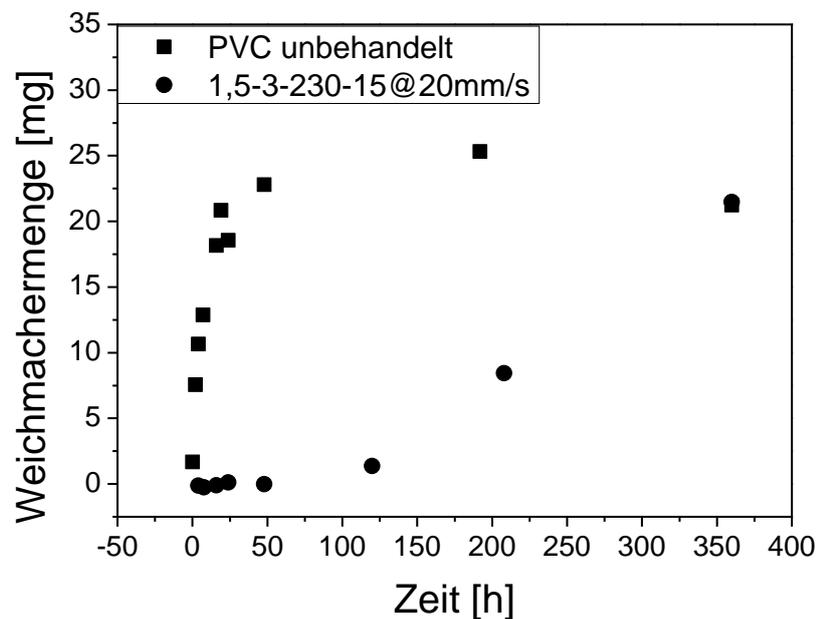


Abbildung 4.8-5 Extrahierte Weichmachermenge in Decan als Funktion der Kontaktzeit zwischen Decan und Weich-PVC.

In **Abbildung 4.8-5** ist die extrahierte Weichmachermenge in Decan in Abhängigkeit von der Kontaktzeit zwischen Decan und Weich-PVC dargestellt. Während der ersten 120 Stunden kann bei der beschichteten Probe kein Weichmacher im Decan detektiert werden. Nach dieser Zeit ist ein rascher Anstieg der Weichmachermenge in Decan zu erkennen.

Das Versagen der Sperrwirkung ist auf eine Beschädigung der Schicht zurückzuführen, wie in der REM-Aufnahme im **Abbildung 4.8-6** zu sehen ist. Die Falten der Schicht scheinen als Folge einer Ausdehnung des Substrats aufzutreten, die durch das Quellen des Weich-PVCs durch das Decan verursacht wird. Auf einer ähnlichen auf einem Deckglas abgeschiedenen Schicht war nach der gleichen Kontaktzeit keine Beschädigung der Schicht zu erkennen.

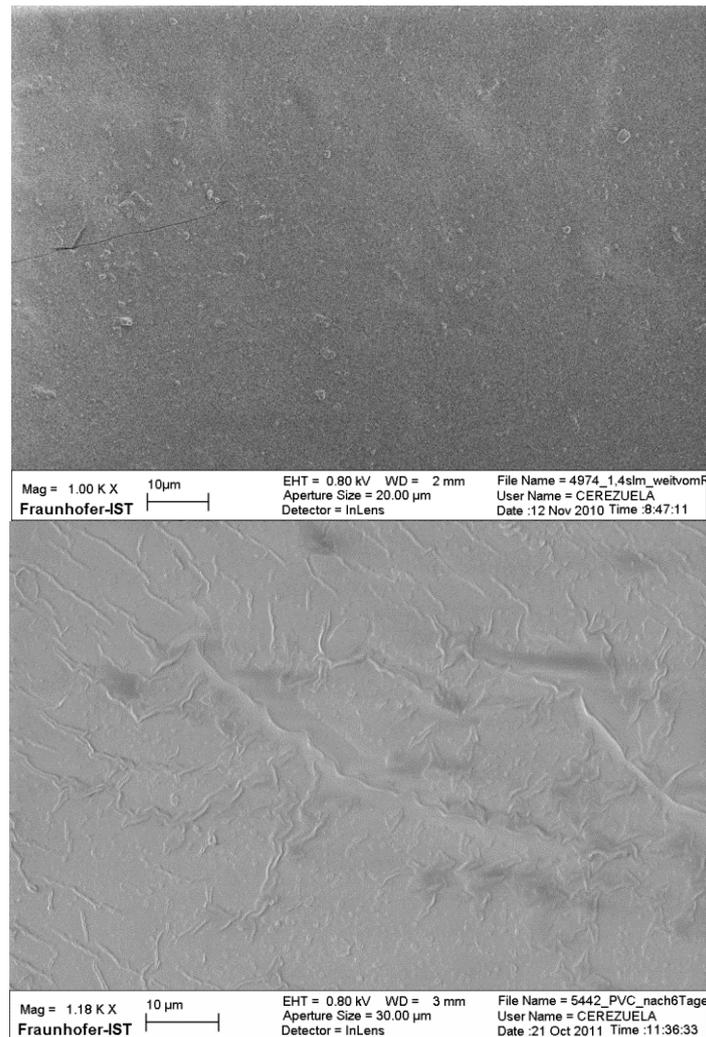


Abbildung 4.8-6 REM-Aufnahme einer OMCTS-basierten (0,03 Vol%) Plasmapolymerschicht auf Weich-PVC vor (oben) und nach (unten) 144 Stunden in Kontakt mit Decan.

4.8.3 Diffusionskoeffizient der Plasmapolymerschicht

Der Verlauf des Diffusionsvorgangs für den Fall einer beschichteten PVC-Folie konnte nicht bis zum Gleichgewicht untersucht werden, da das Plasmapolymer gegenüber Decan keine ausreichende Langzeitstabilität zeigt.

Der Diffusionskoeffizient der Plasmapolymerschicht wurde mit Hilfe der „time-lag“ Methode bestimmt [Cra68]. Danach kann die diffundierte Weichmachermenge Q_t als Funktion der Zeit t wie folgt ausgedrückt werden:

$$\frac{Q_t}{lC_1} = \frac{Dt}{l^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{l^2}\right) \quad 4.8-1$$

Diese Gleichung gilt unter folgenden Annahmen: Der Diffusionsprozess ist eindimensional, der Diffusionskoeffizient konstant und die Konzentrationen auf jeder Seite der Membrane bleiben

konstant. Für lange Zeiten wird der exponentielle Teil vernachlässigbar und der Ausdruck 4.8-1 nähert sich einer Geraden:

$$Q_t = \frac{c_1 D}{l} \left(t - \frac{l^2}{6D} \right) \quad 4.8-2$$

Der „time-lag“ ist der Schnittpunkt mit der X-Achse, also die Zeit für die $Q_t = 0$ wird:

$$t_d = \frac{l^2}{6D} \quad 4.8-3$$

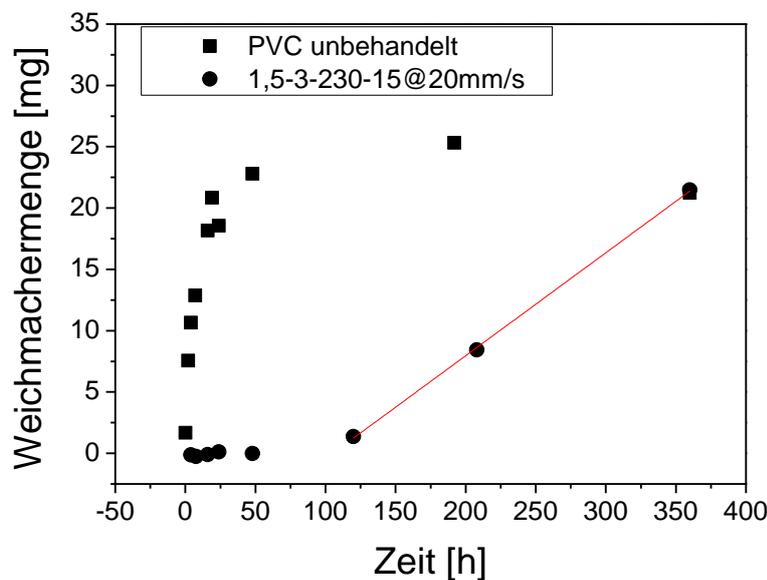


Abbildung 4.8-7 Extrahierte Weichmachermenge in Abhängigkeit der Zeit.

Die lineare Anpassung der beschichteten PVC-Folie ergibt:

$$Y = 0,08395x - 8,8324$$

Für $y=0$ ist der „time-lag“:

$$t_d = \frac{l^2}{6D} = \frac{8,8324}{0,08395} = 105,2 \text{ h}$$

und der Diffusionskoeffizient:

$$D = \frac{l^2}{6t_d} = \frac{(2 \times 10^{-5})^2}{6 \times 105,2 \times 3600} = 1,7 \times 10^{-16} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} = 1,7 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$$

Die OMCTS-basierte Schicht mit der höchsten Sperrwirkung wurde bei 0,03 Vol% OMCTS, 230 W, 15 Läufen bei 20 mm/s abgeschieden. So eine Schicht ist ca. 200 nm dick und in Kontakt mit n-Dekan hält sie für ca. 105 Stunden dicht. Danach wird die Schicht undicht, weil n-

Dekan durch die Schicht diffundiert und das Quellen der PVC-Folie in der Schicht Rissbildung verursacht. Bis zu diesem Zeitpunkt ist kein Weichmacher im Extrakt nachzuweisen, so dass der Diffusionskoeffizient der Schicht für DINP kleiner als $1,7 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ sein muss.

4.8.4 Dehnungsversuche

Im Kapitel 4.7 ist ersichtlich geworden, dass die Flexibilität der Schichten ein kritischer Faktor für die Begrenzung der Weichmacherdiffusion aus dem PVC heraus ist. Durch die Auswahl geeigneter Abscheideparameter, wie z.B. der Monomerkonzentration, kann die Flexibilität der Schicht der des Substrates angepasst werden. Allerdings ist noch zu untersuchen, ob die Schicht nach Dehnung des Substrates noch ihre Sperrwirkung behält.

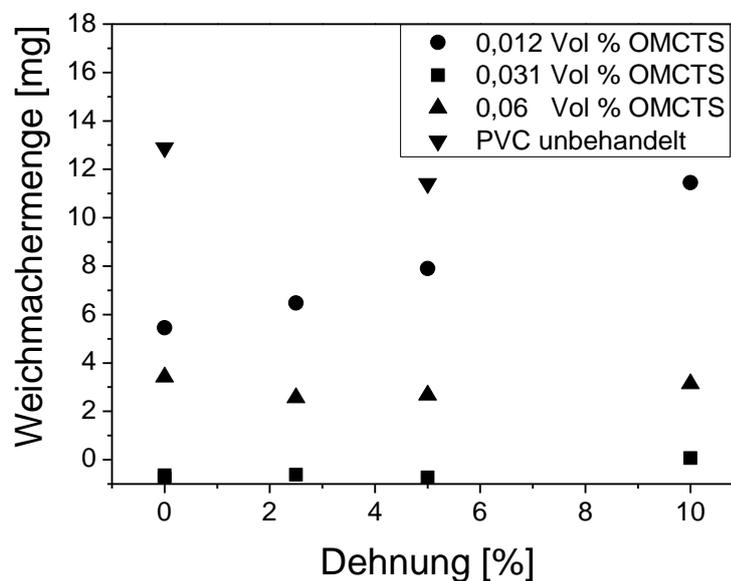


Abbildung 4.8-8 Extrahierte Weichmachermenge aus den PVC-Folien nach Probenausdehnung.

In **Abbildung 4.8-8** ist zu beobachten, dass Schichten, die mit einem niedrigen Monomerfluss abgeschieden wurden, d.h. z.B. im Fall des OMCTS mit einem Monomeranteil von 0,012 Vol% im Prozessgas, eine Verschlechterung der Sperrwirkung nach Dehnung aufweisen. Solche Schichten zeigen - gemäß der durchgeführten Untersuchungen - einen eher anorganischen Charakter und besitzen oft nur eine sehr geringe Flexibilität. Bei einem sehr hohen Monomeranteil von 0,06% ist keine Verschlechterung der Sperrwirkung nach einer Dehnung zu sehen, aber die extrahierte Weichmachermenge ist von Anfang an sehr hoch. Diese Schichten besitzen, wie IR-Spektren zeigen, einen sehr hohen Kohlenstoffanteil und scheinen nur unzureichend vernetzt zu sein. Die Schichtvariante, die mit einem Monomeranteil von 0,031 Vol% im Prozessgas hergestellt wurde, zeigte die beste Sperrwirkung und behält diese auch nach Dehnungen von bis zu 10%.

4.8.5 Verringerung der Migration durch eine nicht beschichtende Plasmabehandlung

Zusätzlich zu der Sperrwirkung von Plasmapolymerschichten wurde in dieser Arbeit untersucht, welche Effekte eine nicht beschichtende Plasmabehandlung auf die Weichmachermigration des Weich-PVCs hat. Als Prozessgase für die Plasmabehandlung wurden Ar und N₂ verwendet. Die PVC-Folien wurden bei einer Leistung von 90 W und einer Verfahrensgeschwindigkeit des Substrattisches von 20 mm/s behandelt. Die erzielten Effekte beider Plasmabehandlungen hinsichtlich der Sperrwirkung sind in **Abbildung 4.8-9** dargestellt. Die Plasmabehandlung in Argon zeigte einen eindeutigen Effekt, der proportional zur Behandlungszeit ist. Eine Sperrwirkung von bis 80% konnte mit dieser Behandlung erreicht werden. Eine N₂-Plasmabehandlung mit ähnlichen Prozessparametern zeigte dagegen mit einer Sperrwirkung von 10 bis 20% einen deutlich geringeren Effekt.

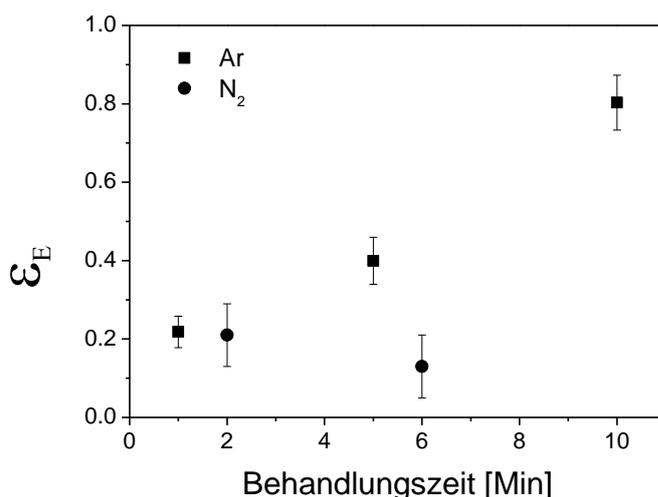


Abbildung 4.8-9 Sperrwirkung der nicht beschichtenden Plasmabehandlung. Parameter: 90W, 20 mm/s.

Wen et al. [Wen10] hat die Sperrwirkung einer Ar-Plasmabehandlung bei Niederdruck untersucht. Die extrahierte Weichmachermenge aus PVC-Schläuchen wird mit einer 30-minütigen Behandlung um einen Faktor drei verringert. Eine Charakterisierung der Oberfläche mit anderen Methoden wurde nicht durchgeführt, und über eine Erklärung des Effekts wird im Artikel nicht berichtet. In der Arbeit von Görgib [Gör99] wird über eine Effektivität von 0,99 berichtet, die mit einer Ar-Plasmabehandlung in nur sechs Sekunden erreicht wurde. Aus dem Vergleich von IR-Spektren der PVC-Oberfläche vor und nach der Behandlung geht hervor, dass Chlor und Wasserstoff durch die Plasmabehandlung ausgetrieben werden. Das lässt sich daran erkennen, dass die C-Cl Bande bei 500 cm⁻¹ vollständig verschwindet und eine neue C=C Bande bei 970 cm⁻¹ entsteht. Die Plasmabehandlung ermöglicht also intermolekulare Vernetzungs-

reaktionen der Polymerketten. Diese ist auf die Einwirkung von UV-Strahlung, Ionen und Elektronen zurückzuführen [Gör99].

Nach der Argon-Plasmabehandlung von Weich-PVC-Folien bei Atmosphärendruck sind einige IR-Absorptionsbanden stärker geprägt (**Abbildung 4.8-10**). In allen drei Fällen handelt es sich um Banden von Gruppen, die schon im unbehandelten Substrat vorkommen, wie CH_2 - und CaCO_3 bei 1423 cm^{-1} , CaCO_3 bei 876 cm^{-1} und C-Cl - und TiO_2 -Gruppen bei 710 cm^{-1} (**Tabelle 4.8-1**).

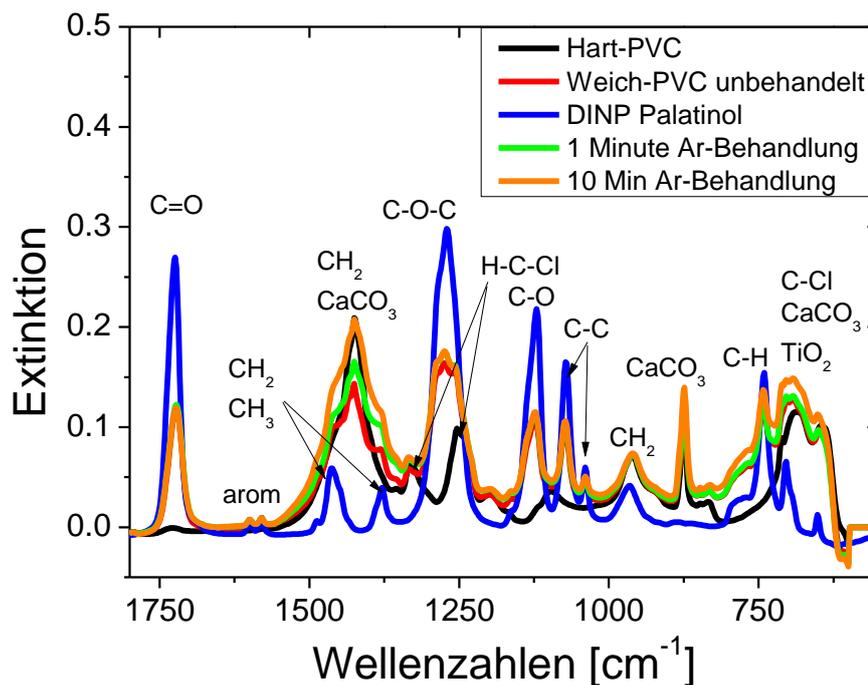


Abbildung 4.8-10 IR-Spektren von Weich-PVC Folien nach der Ar-Plasmabehandlung und von Hart-PVC und DINP Palatinol® als Referenz.

Dies könnte durch eine Reinigung der Oberfläche und der damit einhergehenden Entfernung von Weichmacher auf der Oberfläche verursacht werden. Da die Carbonylbande bei 1720 cm^{-1} nicht relevant an Intensität verliert, ist davon auszugehen, dass die Reinigung nur sehr oberflächlich stattgefunden hat. In dem Bereich, wo der Weichmacher aus dem PVC entfernt wurde, ist das PVC in der Glasphase. Die Extraktion des Weichmachers wird durch diese durch die Plasmabehandlung erzeugte „Schicht“ aus Hart-PVC erschwert. Die Entfernung des Weichmachers auf der PVC-Oberfläche durch Extraktion und Erzeugung einer dünnen „Schicht“ aus Hart-PVC [Bic99] wurde in der Literatur schon als mögliche Methode zur Verringerung der Weichmachermigration beschrieben (Abschnitt 2.4.2). Anders als bei Niederdruck ist nach der Ar-Plasmabehandlung bei Atmosphärendruck keine Verringerung der Intensität der C-Cl -Absorptionsbande zu erkennen. Da aber die CaCO_3 -Bande die C-Cl -Bande überlagert, ist keine

eindeutige Beurteilung möglich. Eine Vernetzung von Molekülen an der Substratoberfläche ist nicht auszuschließen, kann aber aus der vorhandenen Analyse nicht bestätigt werden.

Tabelle 4.8-1 Zuordnung der in Weich-PVC charakteristischen Infrarotabsorptionen.

Charakteristische Infrarotabsorption (cm ⁻¹)	Molekülbindung	Quelle
1740-1705	C=O	Soc01
1724	C=O	Dut84
1600	aromatisch	Dut84
1580		
1490		
1464	CH ₂	Dut84
1495 - 1410	CaCO ₃	Soc01
1430	CH ₂	Soc01
1380	CH ₃	Dut84
1300 – 1240	CH ₂ in R-CH ₂ Cl	Soc01
1290 – 1275	C-O-C	Soc01
1255	H-C-Cl	Dut84
1125	C-O	Dut84
1120 – 1070	C-O-C	Soc01
1075	C-C	Dut84
1040	C-C	Dut84
964	CH ₂	Dut84
885 – 870	CaCO ₃	Soc01
740	CH (arom)	Soc01
710 – 590	C-Cl	Soc01
700 – 660	TiO ₂	Soc01

4.8.6 Simulation des Extraktionsprozesses

Leicht zu handhabende analytische Lösungen für die Diffusion können nur für sehr einfache Geometrien, homogene Materialien und konstante Diffusionskoeffizienten abgeleitet werden. Mit Hilfe des Simulationprogramms „Comsol Multiphysics 4.2a“ der Femlab GmbH wurde der Diffusionsvorgang im Extraktionstest modelliert, um eine Übertragung auf andere Bedingungen (Geometrie, Weichmacherart, Konzentrationen, etc.) zu ermöglichen.

Der Diffusionsverlauf im Extraktionsprozess wurde mit einem eindimensionalen Modell bei einer unbeschichteten PVC-Folie simuliert. Dafür wurden folgende Parameter verwendet:

Tabelle 4.8-2 Verwendete Parameter in der Simulation.

Symbol	Wert	Einheit	Beschreibung
L1	0,3	mm	Dicke der PVC-Folie
L2	0,0001	mm	Schichtdicke
L3	3	mm	Flüssigkeitsspiegel von Decan
C0	670	mol/m ³	Anfangskonzentration von DINP in der PVC-Folie
D _{PVC}	1·10 ⁻¹² – 8·10 ⁻¹³	m ² /s	Diffusionskoeffizient von DINP in PVC
K	0,1 – 0,6		Verteilungskoeffizient von DINP (Decan / PVC)

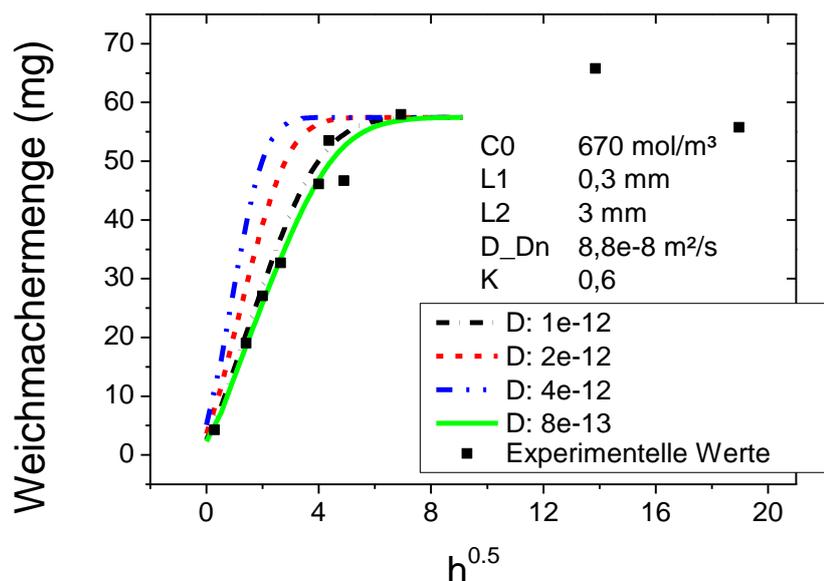


Abbildung 4.8-11 Simulierte Weichmachermenge in Decan für verschiedene Diffusionskoeffizienten von DINP in PVC in Abhängigkeit von der Zeit.

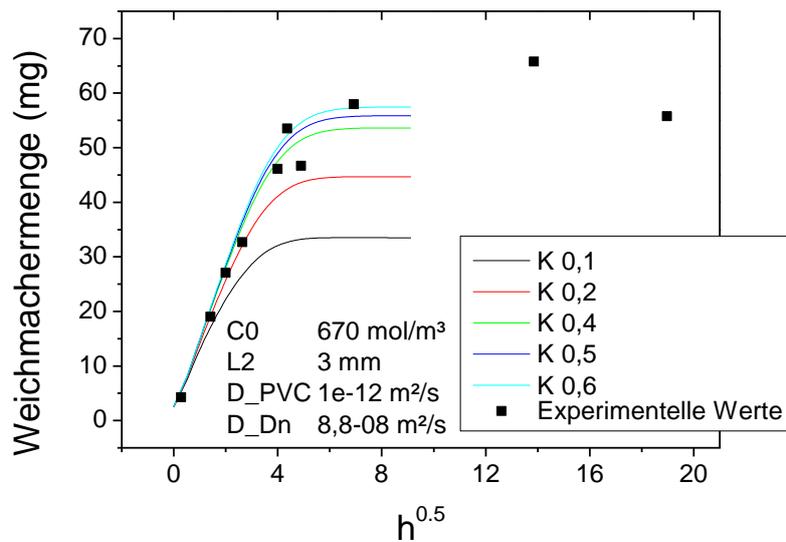


Abbildung 4.8-12 Simulierte Weichmachermenge in Decan für verschiedene Verteilungskoeffizienten zwischen PVC und Decan in Abhängigkeit von der Zeit.

In **Abbildung 4.8-11** und **Abbildung 4.8-12** wurden verschiedene Diffusionskoeffizienten und Verteilungskoeffizienten verwendet, um die experimentellen Werte anzupassen. Beide Parameter wurden hintereinander angepasst. Daraus können folgende Erkenntnisse gewonnen werden:

1. Der Verteilungskoeffizient von DINP zwischen PVC und Decan liegt bei 0,6.
2. Der Diffusionskoeffizient von DINP in PVC liegt bei $8 \cdot 10^{-13}$ m²/s.

Messadi et al. [Mes81] berichten über einen Diffusionskoeffizienten von DEHP in PVC von $3,2 \cdot 10^{-12}$ m²/s. In ihren Experimenten wurde mit Weich-PVC-Folien mit einer Weichmacherkonzentration von 35,5% gearbeitet und die Weichmacherextraktion wurde mit Methanol bei 55°C durchgeführt. Der von den Autoren gefundene etwas größere Wert kann durch die etwas kleinere Molekülgröße von DEHP verglichen mit DINP, durch die leicht höhere Weichmacherkonzentration (35,5% statt 33%) und die höhere Temperatur (50 °C statt Raumtemperatur) bei der Extraktion erklärt werden.

Die Simulation wurde nicht für den Fall einer beschichteten PVC-Folie durchgeführt. Wie bereits im Kapitel 4.8.2 beschrieben wurde, sind die Plasmapolymerschichten in Decan nicht langzeitstabil. Aus diesem Grund kann der Verteilungskoeffizient nicht aus der Steigung der Gleichung 4.8-2 bestimmt werden. Ein Zeitprofil bis zum Gleichgewicht kann experimentell nicht bestimmt werden. Der Verteilungskoeffizient zwischen Schicht und Decan lässt sich daher nicht anhand des Vergleichs der Simulationsergebnisse mit den experimentellen Ergebnissen abschätzen.

Eine mögliche Alternative, um experimentelle Ergebnisse für eine beschichtete PVC-Folie zu generieren, wäre eine andere, empfindlichere Methode als IR-Spektroskopie zur Bestimmung der extrahierten Weichmachermenge zu verwenden, wie z. B. die Gaschromatographie. In diesem Fall könnte in der Anfangsphase, d.h. bis zu einer Kontaktzeit von ca. 120 Std., in der die Beschichtung noch keine Zeichen von Beschädigungen zeigt, die extrahierte Weichmachermenge gemessen werden und daraus näherungsweise ein Diffusions- und ein Verteilungskoeffizient bestimmt werden.

4.8.7 Vergleich beider Methoden zur Bestimmung der Sperrwirkung

Die Sperrwirkung der Schichten wurde, wie auch im Kapitel 3.3.1 beschrieben, in Kontakt mit einem festen Medium als auch mit einem flüssigen Medium untersucht. Zu erwarten ist, dass der Migrationsprozess bei jeder Methode unterschiedlich verläuft und dass sowohl die Zeit bis zum Gleichgewicht als auch die Verteilung des Weichmachers in beiden Medien nach dem Erreichen des Gleichgewichts unterschiedlich sind.

Aus diesem Grund wurde die ausdiffundierte Weichmachermenge in Abhängigkeit von der Zeit bis zum Gleichgewicht für beide Tests untersucht. Die **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zeigt den zeitlichen Verlauf des Weichmacherverlusts einer PVC-Folie im Standardtest und im Extraktionstest. Im letztgenannten wird das Gleichgewicht schon nach ca. acht bis zehn Stunden erreicht. Die letzte Messung nach 360 Stunden zeigt einen leicht niedrigeren Wert der Weichmachermenge, was an einem experimentellen Fehler liegen kann. Im Fall des Migrationstests bei 50°C scheint das Gleichgewicht im gesamten untersuchten Zeitbereich nicht erreicht zu werden. Im Vergleich dazu, hat die Migration bei 70°C das Gleichgewicht nach ca. 1700 Stunden erreicht.

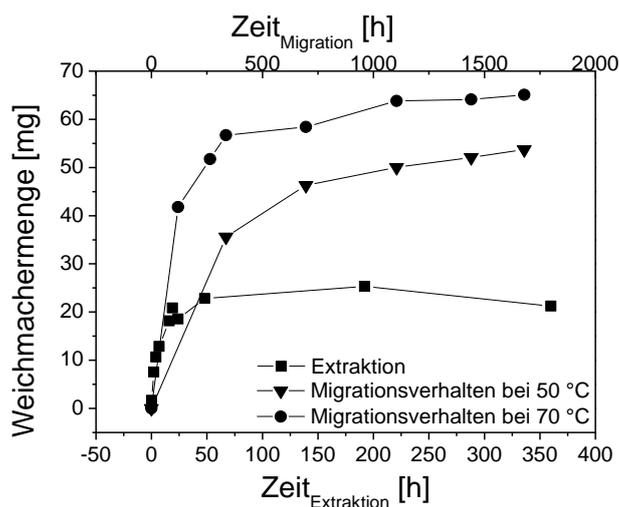


Abbildung 4.8-13 Diffundierte Weichmachermenge im Standardtest und Extraktionstest in Abhängigkeit von der Zeit.

Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass beim Migrationstest die Diffusion des Weichmachers aus der PVC-Folie in einen Polyurethanschaum betrachtet wird. In diesem angekommen, diffundiert der Weichmacher nur relativ langsam. Dadurch bildet sich ein Konzentrationsprofil des Weichmachers im PU-Schaum, was wiederum die Ausdiffusion des im PVC vorhandenen Weichmachers begrenzt. Im Extraktionstest verläuft der Diffusionsprozess viel schneller, da dieser in einer Flüssigkeit stattfindet und der Weichmacher sich im Decan unmittelbar durch Schütteln verteilt, so dass sich kein Konzentrationsprofil ausbilden kann. Zusätzlich wird das Herauslösen des Weichmachers mit Decan als Folge des Eindringens von Decan in das PVC-Substrat beschleunigt.

Der Migrationsprozess von PVC-Weichmachern in anderen Kunststoffen wurde in der Literatur von Aboutaybi für PU-Schaum [Abo90], von Papakonstantinou für Hart-PVC [Pap94] und von Marcilla für Polystyrol [Mar08] untersucht. Eine Übersicht der von ihnen gefundenen Diffusionskoeffizienten ist in **Tabelle 4.8-3** zu sehen.

Tabelle 4.8-3 Angaben in der Literatur zu Diffusionskoeffizienten von DINP bzw. DEHP in PVC.

Quelle	Weichmacherart	Konzentration	Temperatur (°C)	Diffusionskoeffizient (m ² /s)
Abo90	DEHP	30 %	52	1,2·10 ⁻¹⁴
Mar08	DEHP	70 phr	70	4,87·10 ⁻¹²
Mar08	DINP	70 phr	70	4,51·10 ⁻¹²
Pap94	DEHP	48 phr	64	1,1·10 ⁻¹⁵

Aboutaybi [Abo90] findet nach dem Vergleich von Experimenten und Simulationen einen Diffusionskoeffizient für DEHP in PU-Schaum von $5,2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ und in massiven PU von $1,2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$. Der Verteilungskoeffizient scheint abhängig von der Temperatur zu sein und liegt bei 52°C bei 0,19 (Verhältnis zwischen Konzentration in PU und Konzentration in PVC).

Messadi [Mes81] berichtet über einen Diffusionskoeffizient von $3,2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ für DEHP in PVC bei Kontakt mit Methanol. Dieser Wert übersteigt bei ähnlicher Temperatur den von Aboutaybi angegebenen Wert um mehrere Größenordnungen. Eine Erklärung könnte darin liegen, dass die PVC-Struktur durch das eingedrungene Methanol stärker quoll und sich die Weichmacherdiffusion durch den Kunststoff erhöhte.

Wie im Kapitel 2.3 beschrieben wurde, kann für kurze Zeiten die Diffusion als proportional zu $t^{1/2}$ angenommen werden.

Abbildung 4.8-14 zeigt den Zeitbereich, in dem diese Annahme für die durchgeführten Tests gültig ist. Die lineare Abhängigkeit wurde ab $R^2 \geq 0,99$ akzeptiert. Die Grenze für die Linearität liegt bei neunzehn Stunden für den Extraktions- und bei siebenhundert Stunden für den Migrationstest. In beiden Fällen liegt die Testdauer unterhalb dieser Zeitgrenze.

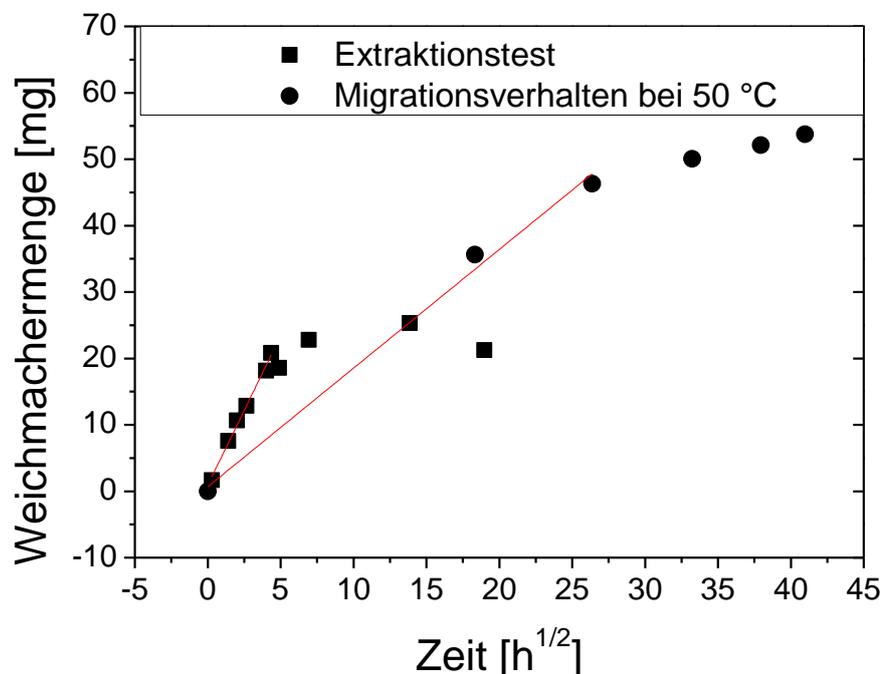


Abbildung 4.8-14 Ausdiffundierte Weichmachermenge als Funktion der Zeit hoch 1/2.

Die Gleichung 2.3-2 kann im genannten Zeitbereich verwendet werden. Daher kann der Prozess durch die Fick'schen Gesetze gut beschrieben werden. Aufgrund des hohen Weichmacheranteils

im verwendeten Weich-PVC liegt die Glasübergangstemperatur weit unter 20 °C. Das Weich-PVC ist unter diesen Bedingungen in einem gummielastischen Zustand. In diesem Zustand kann das Fick'sche Gesetz angewendet werden, um den Diffusionsvorgang vom Weichmacher im PVC zu beschreiben [Pap94]. Während des Diffusionsprozesses sinkt der Weichmachergehalt im PVC. In einem fortgeschrittenen Stadium des Diffusionsprozess kann eine ausreichend niedrige Weichmacherkonzentration im PVC erreicht werden, so dass die Glasübergangstemperatur oberhalb der Versuchstemperatur liegt. In diesem Fall treten Abweichungen vom Fick'schen Gesetz auf und das Verhältnis M_t/M_∞ ist proportional zu der Zeit.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Abhängigkeit der Abscheiderate von folgenden Prozessparametern wurde untersucht: Leistung, Monomerkonzentration, Sauerstoffkonzentration und Behandlungszeit. Als wichtige Einflussfaktoren wurden die Leistung und die Monomerkonzentration identifiziert. Sauerstoffkonzentration und Behandlungszeit zeigten dagegen keinen relevanten Einfluss. Im untersuchten Parameterraum stieg die Abscheiderate proportional zur Monomerkonzentration und die Steigerung war umso größer, je höher die Leistung war.

Die Abscheiderate wurde als Funktion des von Yasuda eingeführten zusammengesetzten Parameters W/FM dargestellt. Anhand dieses Parameters konnten die Versuche den unterschiedlichen Abscheidungsbedingungen der Plasmapolymersation zugeordnet werden. Es wurde festgestellt, dass bei einem bestimmten W/FM -Wert Schichten mit unterschiedlichen Verhalten ausgehend vom gleichen Monomer (OMCTS) aufgetragen wurden, abhängig von den Werten von W und F . Darüber hinaus wurde in dieser Arbeit versucht, das makroskopische kinetische Modell auf die bei Atmosphärendruck abgeschiedenen Schichten zu übertragen. In Abhängigkeit von der OMCTS-Konzentration wurden Variationen in der Steigung des Arrheniusplots gefunden, die unterschiedlichen Aktivierungsenergien entsprechen. Das deutete auf Veränderungen bei der plasmachemischen Umsetzung des Monomers bei unterschiedlichen Monomerkonzentrationen hin.

Bei den verwendeten Abscheidebedingungen konnten Schichten verschiedener Zusammensetzung durch die Variation der Monomer- und der Sauerstoffkonzentration im Prozessgas abgeschieden werden. Die Veränderung in der Schichtzusammensetzung wurde mittels IR-Spektroskopie charakterisiert. Eine Senkung des Kohlenstoffanteils in den Schichten mit Steigerung der Sauerstoff- und mit Senkung der Monomerkonzentration wurde festgestellt. Eine nahezu kohlenstofffreie Schicht wurde bei einer niedrigen Monomerkonzentration der in dieser Arbeit untersuchten Monomere von 0,004 Vol% im Prozessgas erreicht. Bei einer Monomerkonzentration von 0,03 Vol% verursachte die Beimischung von Sauerstoff eine gewisse Abnahme des Kohlenstoffgehalts in der Schicht. Eine völlig kohlenstofffreie Schicht konnte selbst bei sehr großen O_2 /Monomer-Verhältnissen (Sauerstoffüberschuss) nicht abgeschieden werden.

Die Schichten mit der höchsten Effektivität bezüglich der Sperrwirkung waren diejenige mit einem C/Si Verhältnis von eins. Ein niedrigerer Kohlenstoffgehalt führte zu Schichten mit anorganisch geprägtem Charakter, die aufgrund von Rissbildung nur eine geringe Sperrwirkung zeigten. Die Rissbildung wurde durch die geringere Flexibilität der Schicht verursacht. Schichten,

die mit einer höheren Monomerkonzentration aufgetragen wurden, besaßen ebenfalls einen höheren Kohlenstoffgehalt und zeigten eine schwache Sperrwirkung. In diesem Fall war sie durch einen unzureichenden Vernetzungsgrad der Schicht verursacht, wie anhand von IR-Spektren zu sehen war. Die optimale Schicht behielt ihre Sperrwirkung auch nach einer Ausdehnung der beschichteten PVC-Folie von 10%.

Untersucht wurde die Langzeitstabilität der optimalen Beschichtungsvariante in Kontakt mit organischen Lösungsmitteln. In den ersten 120 Stunden wurde eine gute Sperrwirkung beobachtet. Nach dieser Zeit war eine rasche Steigerung der extrahierten Weichmachermenge zu erkennen. Das Versagen konnte anhand von REM-Aufnahmen auf eine Beschädigung der Schicht zurückgeführt werden, die durch das Quellen des PVCs verursacht wurde. In Kontakt mit wässrigen Lösungen wird hingegen eine höhere Stabilität der Schichten und somit eine deutlich länger anhaltende Sperrwirkung erwartet.

Der Effekt einer nicht beschichtenden Plasmabehandlung wurde ebenfalls untersucht. Eine relevante Sperrwirkung von 80% konnte mit einem Argon-Plasma nach einer relativ langen Behandlungszeit von zehn Minuten erreicht werden.

Mit Hilfe eines eindimensionalen Modells konnte der Extraktionsprozess simuliert und mit den experimentellen Werten abgeglichen werden. Dies ermöglichte die Ermittlung eines Verteilungskoeffizienten von DINP zwischen PVC und Decan von 0,6 und eines Diffusionskoeffizienten von DINP in PVC von $8 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$.

Zukünftige Arbeiten sollten vier Ziele verfolgen:

Die **Verbesserung der Langzeitstabilität**, da die in dieser Arbeit untersuchten Beschichtungen die Weichmachereextraktion nur die ersten 120 Stunden unterbinden.

Die **Prozessübertragung**. Von Interesse ist die Beschichtung von PVC-Folien verschiedener Zusammensetzungen und mechanischen Eigenschaften wie auch die Übertragung auf dreidimensionalen Teilen wie z.B. Infusionsbeutel.

Die Untersuchung eines **kombinierten Verfahrens** bestehend aus einer Plasmabehandlung ohne Schichtauftragung und einer nachträglichen Beschichtung.

Die Verbesserung der Sperrwirkung durch **Schichtsysteme** in denen anorganischen und organischen Schichten abwechselnd abgeschieden werden.

6 Literatur

- [Abo90] A. Aboutaybi, J. Bouzon, J.M. Vergnaud, *Study of preparation of plasticized PVC with a surface with barrier properties*, J. Vinyl Technol. 12(2) (1990) 58-64.
- [Ald05] E. Aldea, P. Peeters, H. de Vries, M. C. M. van de Sanden, *Atmospheric glow stabilization. Do we need pre-ionization?*, Surf. Coat. Technol. 200 (2005) 46.
- [Ald07] E. Aldea, J. Bastiaan, M. C. M. van de Sanden, H. de Vries, US 2007210721 (2007).
- [Ale05] S.E. Alexandrov, N. McSporran, M.L. Hitchman, *Remote AP-PECVD of silicon dioxide films from hexamethyldisiloxane (HMDSO)*, Chem. Vap. Deposition 11 (2005) 481-490.
- [Ale08] A. Friedman, *Plasma chemistry*, Cambridge University Press, New York (2008).
- [Alf66] T. Alfrey, E. F. Gurnee, and W. G. Lloyd, *Diffusion in glassy polymers*, J. Polym. Sci. 12 (1966) 249.
- [Amb03] S. Amberg-Schwab, H. Katschorek, U. Weber, A. Burger, R. Hänsel, B. Steinbrecher, and D. Harzer, *Inorganic-organic polymers as migration barriers against liquid and volatile compounds*, J. Sol-Gel Sci. and Technol. 26 (2003) 699-703.
- [Asa77] M. Asai, A. Kotama, K. Tsuda, *Plasma discharge treatment of poly(vinyl chloride) surface*, Sen'i Kobunshi Zairyo Kenkyusho Kenkyu Happyokai Sanko Shiryo, 52 (1977) 173-187.
- [Aud01] J.-L. Audic, F. Poncin-Epaillard, D. Reys, J.-C. Brosse, *Cold plasma surface modification of conventionally and nonconventionally plasticized poly(vinyl chloride)-based flexible films: Global and specific migration of additives into isooctane*, J. Appl. Polym. Sci. 79 (2001) 1384-1393.
- [Bat00] L.F. Batenburg, R.A. Dam, C.H.A. Rentrop, M.P. Hogerheide, H.R. Fischer, *Multifunktionale Beschichtungen auf der Basis von nanoskopisch dispergierten Tonplättchen*, Coating 33 (2000) 122-126.
- [Bec86] G.W. Becker, D. Braun, *Kunststoffhandbuch PVC*, Teil 2/1, Hanser-Verlag, München (1986).

- [Bel80] A. T. Bell, *The mechanism and kinetics of plasma polymerization*, *Plasma Chemistry III*, Topics in Current Chemistry 94 (1980) 43-68.
- [Ben07] J. Benedikt, V. Raballand, A. Yanguas-Gil, K. Focke, and A. von Keudell, *Thin film deposition by means of atmospheric pressure microplasma jet*, *Plasma Phys. Control. Fusion* 49 (2007) 419-427.
- [Ber94] A. Berghammer, T. Bücherl, C. Malter, *Rapid extraction method for the determination of potential migrants from flexible packaging coated materials*, *Verpack.-Rundsch.* 45(7) (1994) 41-45.
- [Bic99] A. Bichara, J.-L. Fugit, I. Ouillon, J.-L. Taverdet, *Optimization of a process capable of decreasing the pollution from PVC packaging material*, *J. Appl. Pol. Sci.* 74 (1999) 3492-3450.
- [Blu10] E. Blume, *Chemische Derivatisierung und quantitative Bestimmung von Aminogruppen an plasmamodifizierten Oberflächen*, Diplomarbeit Technischen Universität Braunschweig (2010).
- [Bou08] J. Bour, J. Bardon, H. Aubriet, D. del Frari, B. Verheyde, R. Dams, D. Vangeneugden, D. Ruch, *Different ways to plasma-polymerize HMDSO in DBD configuration at atmospheric pressure for corrosion protection*, *Plasma Process. Polym.* 5 (2008) 788-796.
- [Bor02] G. Borvon, A. Gouillet, A. Granier, and G. Turban, *Analysis of low-k organosilicon and low-density silica films deposited in HMDSO plasmas*, *Plasmas Polym.* 7 (2002) 341.
- [Bra00] R. Brandenburg, K. V. Kozlov, F. Massines, P. Michel, H.-E. Wagner, *Dielectric barrier discharge in nitrogen: Transition from the filamentary to the glow mode*, *Proc. 7th Int. Symp. High Pressure Low Temp. Plasma Chem. (HAKONE VII)*, 1 Greifswald (2000) 93 – 97.
- [Bra09] R. Brandenburg, Z. Navrátil, J. Jánký, P. St'ahel, D. Trunec, H.-E. Wagner, *The transition between different modes of barrier discharges at atmospheric pressure*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 085208 (10pp).
- [Caq09] H. Caquineau, I. Enache, N. Gherardi, N. Naudé, F. Massines, *Influence of gas flow dynamics on discharge stability and on the uniformity of atmospheric*

- pressure PECVD thin film*, Journal of Physics D: Applied Physics 42 (2009) 125201-(7pp).
- [Cer12] Marktstudie Polyvinylchlorid, Ceresana Research, März 2012.
- [Cha73] F. Y. Chang, M. Shen, A. T. Bell, *Effects of electric discharge surface treatment on the diffusion characteristics of polymers*, J. Appl. Polym. Sci. 17 (1973) 2915 – 2917.
- [Che83] I. Chen, *Mass transfer analyses of the plasma deposition process*, Thin Solid Films 101 (1983) 41-53.
- [Cho95] J.-S. Chou and S.-C. Lee, *Effect of porosity on infrared absorption spectra of silicon dioxide*, J. Appl. Phys. 77 (1995) 1805.
- [Cho04] J. Choi, S.Y. Kwak, *Hyperbranched polymeric plasticizers for flexible poly(vinyl chloride)s free from endocrine disrupters migration*, Polymeric Mat.: Sci. and Engineering 90 (2004) 449-450.
- [Choi07] J. Choi, S.-Y. Kwak, *Hyperbranched poly(ϵ -caprolactone) as a nonmigrating alternative plasticizer for phthalates in flexible PVC*, Environ. Sci. Technol. 41 (2007) 3763-3768.
- [Con00] H. Conrads, M. Schmidt, *Plasma generation and plasma sources*, Plasma Sources Science and Technology 9 (2000) 441-454.
- [CPS92] Consumer Product Safety Commission (CPSC) (1992) *Labeling requirements for art materials presenting chronic hazards; guidelines for determining chronic toxicity of products subject to the FHSA; supplementary definition of "toxic" under the Federal Hazardous Substances Act; final rules*. Federal Register 57: 46626-26674. October 9 (1992).
- [CPS98] Consumer Product Safety Commission (CPSC) (1998) *The risk of chronic toxicity associated with exposure to diisononyl phthalate (DINP) in children's products*. U.S. CPSC, Bethesda, MD 20814, Dezember (1998).
- [CPS10] Consumer Product Safety Commission (CPSC) (2010) *Toxicity review of diisononyl phthalate (DINP)*. U.S. CPSC, Bethesda, MD 20814, April (2010).
- [Cra68] J. Crank, G. S. Park, *Diffusion in polymers*, Academic Press Inc., London (1968).

- [Cra75] J. Crank, *Mathematics of diffusion*, 2nd ed.; Clarendon Press, Oxford University Press: Oxford, U.K. (1975).
- [Cre09] J. E. Crespo, L. Sanchez, R. Balart, J. Lopez, *Mechanical properties and fracture surface morphology of DEPH and DINCH based vinyl plastisols*, *J. Elastomers and Plastics*, 41 (2009) 145 – 161.
- [Diet01] M. Dietlmeier, *Plasmapolymerschichten aus fluorierten Verbindungen – Herstellung, Charakterisierung, Eignung als Inter Metall Dielektrika*, Dissertation, Technische Universität München (2001).
- [Don79] K.G. Donohoe, T. Wydeven, *Proceedings of the 4th International Symposium on Plasma Chemistry*, Zürich (1979) 765-771.
- [Dum01] N. Dumitrascu, G. Borcia, G. Popa, *Corona discharge treatment of plastified PVC samples used in biological environment*, *J. Appl. Polym. Sci.* 81 (2001) 2419-2425.
- [Dut84] P. K. Dutta, K. R. Graf, *Migration of plasticizer in vinyl resins: An infrared spectroscopic study*, *J. Appl. Polym. Sci.* 29 (1984) 2247-2250.
- [Duv91] T. Duvis, G. Karles, C.D. Papaspyrides, *Plasticized PVC films/petroleum oils: The effect of ultraviolet irradiation on plasticizer migration*, *Journal of Applied Polymer Science* 42 (1991) 191-198.
- [EC03] European Commission (EC), *Risk assessment report DINP*, CAS-Nos: 68515-48-0, 28553-12-0., Vol. 35, Final Report (2003).
- [Eli91] B. Eliasson, U. Kogelschatz, *Nonequilibrium volume plasma chemical processing*, *IEEE Transactions on plasma Science*, 19(6) (1991) 1063-1077.
- [Fab99] W. Fabianowski, R. Jachowicz, Z. Azgin, J. Sochon, Z. Rzanek-Boroch, J. Sentek, K. Schmidt-Szalowski, *Passivation properties of thin silicon oxide films with organic passivating sublayer deposited during discharge operating under atmospheric pressure*, *Proc. 14th Int. Symp. Plasma Chem. (ISPC-14)*, 3, Prag (1999) 1375-1380.
- [Fan11] F. Fanelli, R. d'Agostino, F. Fracassi, *GC-MS investigation of hexamethyl-disiloxane-oxygen fed cold plasmas: Low pressure versus atmospheric pressure operation*, *Plasma Process. Polym.* 8 (2011) 932-941.

- [Fei12] F. Fei, L. Zhongwei, C. Qiang, L. Fuping, *Kinetic migration of diethylhexyl phthalate in functional PVC films*, Plasma Sci. and Technol. 14(2) (2012) 152-156.
- [Fog87] E. Fogarassy, A. Slaoui, C. Fuchs and J. L. Regolini, *Rapid thermal oxidation of silicon monoxide*, Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 337.
- [Fre56] H.E. Frey, *Kunststoffe* 46 (1956) 81-86.
- [Fri08] A. Fridman, *Plasma chemistry*, Cambridge University Press, New York, (2008).
- [Gab04] A.M. Gabelnick, R.T. Fox, I.-F. Hu, D.P. Dinega, US 6815014 Dow Global Technologies Inc. (2004).
- [Ghe99] N. Gherardi, F. Massines, D. Tran Minh, F. Sommer, E. Gat, M. Botreau, P. Cocolios, A. Villermet, *Study of silicon based deposit made with a dielectric barrier discharge working at atmospheric pressure*, Proc. 14th Int. Symp. Plasma Chem. (ISPC-14), 3, Prag (1999) 1381.
- [Ghe09] N. Gherardi, L. Maechler, C. Sarr-Bournet, N. Naudé, F. Massines, *APGD and APTD for the deposition of silicon based thin films from N₂O/HMDSO mixtures: application to gas-barrier layers*, Proceedings of the 19th International Symposium on Plasma Chemistry, Bochum (2009) p.44.
- [Gou00] A. Goulet, C. Vallée, A. Granier and G. Turban, *Optical spectroscopic analyses of OH incorporation into SiO₂ films deposited from O₂/Tetraethoxysilane plasmas*, J. Vac. Sci. Technol. A 18 (2000) 2452-2458.
- [Gör99] O. Görbig, *Niederdruck – Plasmabehandlung von Polymerschläuchen zur Erzeugung diffusionshemmender Oberflächen*, Dissertation, Universität Hamburg-Harburg (1999).
- [Gra00] L. E. Gray, J. Ostby, J. Furr, M. Price, D. N. Veeramachaneni, L. Parks, *Perinatal exposure to the phthalates DEHP, BBP, and DINP, but not DEP, DMP, or DOTP, alters sexual differentiation of the male rat*, Toxicol. Sci. 58(2) (2000) 350-365.
- [Gri03] A. Grill, D. A. Neumayer, *Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization*, J. Appl. Phys. 94 (2003) 6697.
- [Gru04] G. Grundmeier, P. Thiemann, J. Carpentier, N. Shirtcliffe, M. Stratmann, *Thin Solid Films* 446 (2004) 61-71.

- [Hän98] R. Hänsel, G. Richter, *Migrationssperre für Weichmacher durch anorganische Dünntbeschichtung*, Coating 31(1) (1998) 2-4.
- [Hän01] R. Hänsel, R. Schwarz, S. Weidner, *Erzeugung von dünnen Migrationssperrschichten durch elektronenstrahlinduzierte Vernetzung von PVC-weich mit Niederenergie-Anlagentechnik*, Schlußbericht AiF Vorhaben 11833 BG (2001).
- [Haq97] M. S. Haque, H. A. Naseem and W. D. Brown, *The effects of moisture on strain relief of Si-O bonds in plasma-enhanced chemical vapor deposited silicon dioxide films*, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 3265-3270.
- [Har92] E. Hartwig, J. Meinel, T. Krug, G. Steiniger, *State-of-the-art and economy of aluminium and non-aluminium barrier coatings*, 35th Annual Technical Conference Proceedings, Society of Vacuum Coaters, Albuquerque (1992) 121-127.
- [Hat82] K. Hatada, H. Kobayashi, M. Assai, *Glow-discharge treatment of polyvinyl chloride tube*, Organic coatings and applied polymer science proceedings, 47 (1982) 391-396.
- [Hän05] R. Hänsel, P. Koi, S. Fischer, B. Möller, *Einsatz der Gasphasenfluorierung zur Oberflächenmodifizierung von Polymeren mit dehäsiven Eigenschaften*, Coating 6 (2005) 227-230.
- [Heg05] D. Hegemann, M.-M. Hossain, *Influence of non-polymerizable gases added during plasma polymerization*, Plasma Processes and Polymers 2 (2005) 554-562.
- [HegD05] D. Hegemann, U. Schütz, A. Fischer, *Macroscopic plasma-chemical approach to plasma polymerization of HMDSO and CH₄*, Surface and Coatings Technology 200 (2005) 458-462.
- [Heg08] D. Hegemann, *Macroscopic control of plasma polymerization processes*, Pure Applied Chemistry 80(9) (2008) 1893-1900.
- [Hell04] W. Hellerich, G. Harsch, S. Haenle, *Werkstoff-Führer Kunststoffe*, 9. Auflage, s. 99 Carl Hanser-Verlag München Wien (2004).
- [Heu07] U. Heudorf, V. Mersch-Sundermann, J. Angerer, *Phthalates: Toxicology and exposure*, Int. J. Hyg. Environ. Health 210 (2007) 623-634.

- [Hil05] S. L. Hildenbrand, H.-D. Lehmann, R. Wodarz, G. Ziemar, and H. P. Wendel, *PVC-plasticizer DEHP in medical products: do thin coatings really reduce DEHP leaching into blood?*, *Perfusion* 20 (2005) 351-357.
- [Hu95] C.-Z. Hu, E. K. Dolence, J. K. Person, S. Osaki, *Preparation of plasma polymerized tetramethylhydrocyclotetrasiloxane membrane on microporous hollow fibers*, *Surface Modification of Polymeric Biomaterial*. B. D. Rather, D. G. Castner, University of Washington, Plenum Press, New York, London (1995) S. 61.
- [Ima86] K. Imada, S. Ueno, Y. Nishina, and H. Nomura (Shin-Etsu Chemical Industry Co. Ltd), *Fr. Demande 2 469 426* (1981); *Chem. Abstr.*, 95, 170503v.
- [Ina89] N. Inagaki, S. Kondo, M. Hirata, and H. Urushibata, *J. Appl. Pol. Sci.* 30 (1989) 3385.
- [Ina96] N. Inagaki, *Plasma surface modification and plasma polymerization*, CRC Press Taylor and Francis Group, Boca Raton, Florida (1996).
- [Iri88] Y. Iriyama, H. Yasuda, *Plasma treatment and plasma polymerization for surface modification of flexible poly (vinyl chloride)*, *Appl. Polym. Symp.* (1987), *Publ. J. Appl. Pol. Sci.* 42 (1988) 97-124.
- [Jay95] A. Jayakrishnan, M.C. Sunny, M.N. Raja, *Photocrosslinking of azidated polyvinylchlorid coated onto plasticized PVC Surface*, *J. Appl. Pol. Sci.* 56(10) (1995) 1187-1195.
- [Kag87] Y. Kageyama and Y. Taga, *Proc. 8th Int. Symp. Plasma Chem. ISPC-9, Tokyo, Japan 1073* (1987).
- [Kai07] W. Kaiser, *Kunststoffchemie für Ingenieure. Von der Synthese bis zur Anwendung*, 2. Auflage, s. 118 Carl Hanser-Verlag München (2007).
- [Kan88] S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki, S. Okazaki, *Stable glow plasma at atmospheric pressure*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 21 (1988) 838.
- [Kam75] E.M., Kampouris, *The Migration of plasticizers into petroleum oils*, *European Pol. J.* 11 (1975) 795-710.
- [Kav02] R. Kavlock, K. Boekelheide, R. Chapin, M. Cunnigham, E. Faustman, P. Foster, M. Golub, R. Henderson, I. Hinberg, R. Little, J. Seed, K. Shea, S. Tabacova, R. Tyl, P. Williams, T. Zacharewski, *Reprod. Toxicol.* 16 (2002) 529.

- [Kir05] K.R. Kirov, H.E. Assender, *Quantitative ATR-IR analysis of anisotropic polymer films: Surface structure of commercial PET*, *Macromolecules* 38 (2005) 9258-9265.
- [Kla00] C.-P. Klages, K. Höpfner, N. Kläke, R. Thyen, *Plasma-assisted deposition at atmospheric pressure using dielectric barrier discharges*, Vortrag, Proceedings SVC, Denver, CO, USA (2000).
- [KlaC00] C.-P. Klages, K. Höpfner, N. Kläke, R. Thyen, *Surface functionalization at atmospheric pressure by DBD-based pulsed plasma polymerization*, *Plasmas and Pol.* 5 (2000) 79-89.
- [KlaCP00] C.-P. Klages, K. Höpfner, N. Kläke, R. Thyen, *Functional group retention in DBD-based plasma polymerization*, HAKONE VII, Greifswald 2000, Contributed Papers, Vol. 2, 429. (ISBN 3-00-006603-9)
- [Kla02] C.-P. Klages, M. Eichler, *Beschichtung und Reinigung von Oberflächen mit Atmosphärendruck-Plasmen*, *Vakuum in Forschung und Praxis* 14(3) (2002) 149-155.
- [Kla03] C.-P. Klages, M. Eichler, R. Thyen, *Atmospheric pressure PA-CVD of silicon- and carbon-based coatings using dielectric barrier discharges*, *New Diamond and Frontier Carbon Technol.* 13(4) (2003) 175.
- [Kla07] C.-P. Klages, A. Hinze, K. Lachmann, C. Berger, J. Borris, M. Eichler, M. von Hausen, A. Zänker, M. Thomas, *Surface technology with cold microplasmas*, *Plasma Process. Polym.* 4 (2007) 208.
- [Kna62] W. Knappe, *Kunststoffe*, 52(7), (1962) 387.
- [Kog99] U. Kogelschatz, *From ozone generators to flat television screens: History and future potential of dielectric-barrier discharges*, *Pure Appl. Chem.*, 7 (1999) 1819-1828.
- [Kog02] U. Kogelschatz, *Filamentary, patterned, and diffuse barrier discharges*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 30(4) (2002) 1400 – 1408.
- [Kog03] U. Kogelschatz, *Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications*, *Plasma Chem. and Plasma Process.* 23(1) (2003).

- [Kör09] L. Körner, A. Sonnenfeld, R. Heuberger, J.H. Waller, Y. Leterrier, J.A.E. Månson, and Ph.Rudolf von Rohr, *Oxygen permeation, mechanical and structural properties of multilayer diffusion barrier coatings on polypropylene*, J. Physics D: Appl. Physics 43 (2010) 115301 (11pp).
- [Kri90] V.K. Krishnan, A. Jayakrishnan, J.D. Francis, *Radiation grafting of hydrophilic monomers on to plasticized poly(vinyl chloride) sheets*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine 1 (1990) 185-191.
- [Kru93] T. Krug, R. Ludwig, G. Steiniger, *New development in transparent barrier coatings*, 36th Annual Technical Conference Proceedings, Society of Vacuum Coaters, Albuquerque (1993) 302-305.
- [Lak98] S. Lakshmi, A. Jayakrishnan, *Photocross-linking of dithiocarbamate-substituted PVC reduces plasticizer migration*, Polymer 39(1) (1998) 151-157.
- [Lan99] H.-C. Langowski, U. Moosheimer, *Vacuum coating of polymers: An update on european collaborative R&D Activities*, 42nd Annual Technical Conference Proceedings, Society of Vacuum Coaters, Albuquerque (1999), 387-391.
- [Lid09] D. R. Lide (Hrsg.), CRC Handbook of Chemistry and Physics. 90. Auflage, CRC Press, 2009.
- [Lin99] C.-T. Lin, F. Li, and T. D. Mantei, *Low-temperature plasma deposition of dielectric coatings from organosilicon precursors*, J. Vac. Sci. Technol. A 17(3) (1999) 735-740.
- [Loh95] W. Lohwasser, O. Frei, H. Severus, A. Wisard, *Electron-beam oxide coating on plastic films for packaging, development, production and application*, 38th Annual Technical Conference Proceedings, Society of Vacuum Coaters, Albuquerque (1995) 40-46.
- [Map90] P. Mapleston, *Plasmatechnology progress improve options in surface treatment*, Modern Plastics International 20(10) (1990) 74-79.
- [Mar08] A. Marcilla, S. Garcia, J.C. Garcia-Quesada, *Migrability of PVC plasticizers*, Polymer Testing 27 (2008) 221-233.
- [Mas00] F. Massines, G. Gouda, N. Gherardi, E. Croquesel, *Study of glow dielectric barrier discharge in various atmospheres*, Proc. 7th Int. Symp. High Pressure Low Temp. Plasma Chem. (HAKONE VII) 1(28) Greifswald (2000).

- [Mas05] F. Massines, N. Gherardi, A. Fornelli, S. Martin, *Atmospheric pressure plasma deposition of thin films by townsend dielectric barrier discharge*, Surf. Coat. Technol. 200 (2005) 1855-1861.
- [Mer12] D. Merche, N. Vandencastele, F. Reniers, *Atmospheric plasmas for thin film deposition: A critical review*, Thin Solid Films 520 (2012) 4219-4236.
- [Mes81] D. Messadi, J. Vergnaud, M. Hivert, *A new approach to the study of plasticizer migration from PVC into methanol*, J. Appl. Polym. Sci. 26 (1981) 667-677.
- [Mes04] M. Messori, M. Toselli, F. Pilati, E. Fabbri, P. Fabbri, L. Pasquali, S. Nannarone, *Prevention of plasticizer leaching from PVC medical devices by using organic-inorganic hybrid coatings*, Polymer 45 (2004) 805-813.
- [Mie08] O. Miesbauer, M. Schmidt, Horst-Christian Langowski, *Stofftransport durch Schichtsysteme aus Polymeren und dünnen anorganischen Schichten*, Vakuum in Forschung und Praxis, 20(6) (2008) 32-40.
- [Mir00] S. F. Miralai, G. Czeremuszkina, M. R. Wertheimer, *High speed camera imaging of dielectric barrier discharges in He, Ar, N₂ and Air*, Proc. 7th Int. Symp. High Pressure Low Temp. Plasma Chem. (HAKONE VII), 1(33) Greifswald (2000).
- [Mira00] S. F. Miralai, E. Monette, R. Bartnikas, G. Czeremuszkina, M. Latréche, M. R. Wertheimer, *Electrical and optical diagnostics of dielectric barrier discharges (DBD) in He and N₂ for polymer treatment*, Plasmas and Polymers, 5(2) (2000) 63-77.
- [Mit83] Mitsubishi Monsanto Chem. Co. Shin-Etsu Chem. Ind. Co., Ltd., JP 58 224 746 (83 224 746) (1983); Antistatic PVC sheets, Chem. Abstr., 100 (1983) 157910c.
- [Mon94] I. Montero, L. Galán, O. Najmi and J. M. Albella, *Disorder-induced vibration-mode coupling in SiO₂ films observed under normal-incidence infrared radiation*, Phys. Rev. B 50 (1994) 4881-4884.
- [Moo01] R. W. Moore, T. A. Rudy, T. M. Lin, K. Ko, and R. E. Peterson, *Abnormalities of sexual development in male rats with in utero and lactational exposure to the antiandrogenic plasticizer Di(2-ethylhexyl) phthalate*, Environ. Health. Perspect. 109(3) (2001) 229-237.
- [MooU01] U. Moosheimer, A. Melzer, H.-C. Langowski, *European Thematic Network "Vacuum coating of polymer films for packaging and technical applications"*, 44th

- Annual Technical Conference Proceedings, Society of Vacuum Coaters, Albuquerque (2001) 458-463.
- [Mor09] R. Morent, N. De Geyter, S. Van Vlierberghe, P. Dubruel, C. Leys, E. Schacht, *Organic-inorganic behaviour of HMDSO films plasma-polymerized at atmospheric pressure*, Surface and Coatings Tech. 203 (2009) 1366-1372.
- [Mos05] S. Mosch, C. Rehwinkel, B. Möller, *Reducing plasticiser migration*, Kunststoffe-Plast Europe 95(2) (2005) 94-96.
- [Mül92] G.J. Müller, K. Abraham—Fuchs, *Matrix dependence in single and multilayer internal reflection spectroscopy*, in: F.J. Mirabella (Hrsg.), Internal Reflection Spectroscopy – Theory and Applications, Marcel Dekker, Inc., 1992.
- [Nas76] L.I. Nass, *Encyclopedia of PVC: Vol. 1*, Marcel Dekker, Inc. (1976) p. 574-577.
- [Nas86] L.I. Nass, C.A. Heiberger, *Encyclopedia of PVC: Vol. 1 Resin manufacture and properties*, Marcel Dekker, Inc. (1986) p. 702.
- [Nav10] R. Navarro, M. Pérez Perrino, M. Gómez Tardajos, H. Reinecke, *Phthalate plasticizers covalently bound to PVC: Plasticization with suppressed migration*, Macromolecules 43(5) (2010) 2377–2381.
- [Oka93] S. Okazaki, M. Kogoma, M. Uehara, Y. Kimura, *Appearance of stable glow discharge in air, oxygen and nitrogen at atmospheric pressure using a 50 Hz source*, J. Phys. D: Appl. Phys. 26 (1993) 889.
- [Oku87] T. Okuhara, J. M. White, Appl. Surf. Sci. 29 (1987) 223.
- [Pap94] V. Papakonstantinou and C.D. Papaspyrides, *Plasticizer migration from plasticized into unplasticized poly(vinyl chloride)*, J. Vinyl Technol., 16(4) (1994) 192-196.
- [Par90] S.Y. Park, N. Kim, *Mechanism and kinetics of organosilicon plasma polymerization*, J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symposium 46 (1990) 91.
- [Pau05] S. Paulussen, R. Rego, O. Goossens, D. Vangeneugden, K. Rose, *Physical and chemical properties of hybrid barrier coatings obtained in an atmospheric pressure dielectric barrier discharge*, J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005) 568.
- [Pet11] J. Petersen, R. Bechara, J. Bardou, T. Fouquet, F. Ziarelli, L. Daheron, V. Ball, V. Toniazzo, M. Michel, A. Dinia, D. Ruch, *Atmospheric plasma deposition process:*

- A versatile tool for the design of tunable siloxanes-based plasma polymer films*, Plasma Process. Polym. 8 (2011) 895.
- [Pfl04] A. Pflug, V. Sittinger, F. Ruske, B. Szyszka, G. Dittmar, *Optical characterization of aluminum-doped zinc oxide films by advanced dispersion theories*, Thin Solid Films 455 – 456 (2004) 201 – 206.
- [Pir08] O.G. Piringer, A.L. Baner, *Plastic packaging – Interaction with food and pharmaceuticals*, Wiley-VCH (2008), p.370 – 371.
- [Pop86] A. C. Poppe, *Kunststoffe*, 76 (1986) 583.
- [Pre09] P. A. Premkumar, S. A. Starostin, H. de Vries, R. M. J. Paffen, M. Creatore, T. J. Eijkemans, P. M. Koenraad, M. C. M. van de Sanden, *High quality SiO₂-like layers by large area atmospheric pressure plasma enhanced CVD: Deposition process studies by surface analysis*, Plasma Process. Polym. 6 (2009) 693.
- [Pre10] P.A. Premkumar, S.A. Starostin, M. Creatore, H. de Vries, R.M.J. Paffen, P.M. Koenraad, M.C.M. van de Sanden, *Smooth and self-similar SiO₂-like films on polymers synthesized in roll-to-roll atmospheric pressure-PECVD for gas diffusion barrier applications*, Plasma Process. Polym. 7 (2010) 635.
- [Pry00] H.G. Pryce Lewis, D.J. Edell, K.K. Gleason, *Pulsed-PECVD films from hexamethylcyclotrisiloxane for use as insulating biomaterials*, Chem. Mater. 12 (2000) 3488-3494.
- [PVC05] PVCplus Kommunikations GmbH, *Wissenswertes über PVC*, Nr. 1, 08/05 (2005).
- [Rab08] V. Raballand, J. Benedikt, and A. von Keudell, *Deposition of carbon-free silicon dioxide from pure hexamethyldisiloxane using an atmospheric microplasma jet*, Appl. Phys. Lett 92 (2008) 091502.
- [Rau94] C. Rau and W. Kulisch, *Mechanisms of plasma polymerization of various silico-organic monomers*, Thin Solid Films 28 (1994) 249.
- [Rei92] U. Reitz, *Barrierentladungen zur plasmagestützten Oberflächenbehandlung*, Dissertation (D 84), Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Bericht-Nr. Jül-2613, ISSN 0366-0885, Forschungszentrum Jülich (1992), 80 Seiten und 51 Abbildungen.

- [Reu11] R. Reuter, D. Ellerweg, A. von Keudell, and J. Benedikt, *Surface reactions as carbon removal mechanism in deposition of silicon dioxide films at atmospheric pressure*, Appl. Phys. Lett. 98 (2011) 111502.
- [Roc93] R. Rochotzki, M. Arzt, F. Blaschta, E. Kreyßig and H. U. Poll, *Optical properties of plasma polymer films (hexamethyldisiloxane)*, Thin Solid Films, 234 (1993) 463-467.
- [Roc96] R. Rochotzki, *Ellipsometrische Untersuchungen an Plasmapolymere und plasmamodifizierten Polymeroberflächen*, Dissertation, 1996.
- [Röh07] E. Röhl, *PVC Taschenbuch*, Hanser-Verlag, München (2007).
- [Rot92] J. R. Roth, M. Laroussi, C. Liu, *Experimental generation of a steady-state glow discharge at atmospheric pressure*, Proc. 27th Int. Conf. Plasma Science, Tampa, FL, 1992.
- [Rud75] J. Rudolph: *Knaurs Buch der modernen Chemie*, Knauer, München, 1975.
- [Rut83] A. Rutscher, H. Deutsch, *Wissenspeicher Plasmatechnik*, 1. Auflage, Fachbuchverlag Leipzig (1983) S. 367.
- [Rut85] A. Rutscher and H. E. Wagner, *The model of macroscopic kinetics in non-equilibrium plasma chemical reactions. I. General considerations and basic relations*, Beitr. Plasmaphys. 25(4) (1985) 315-328.
- [Rut93] A. Rutscher, H. E. Wagner, *Chemical quasi-equilibria: a new concept in the description of reactive plasmas*, Plasma Sources Sci. Technol. 2 (1993) 279-288.
- [Sco09] P. Scopece, A. Viaro, R. Sulcis, I. Kulyk, A. Patelli, M. Guglielmi, *SiO_x-based gas barrier coatings for polymer substrates by atmospheric pressure plasma jet deposition*, Plasma Processes and Polymers 6(1) (2009) 705 – 710.
- [Sch94] S. Schiller, M. Naumann, H. Morgner, N. Schiller, *Al₂O₃ layers on plastic films-ways to gel high deposition rates*, 8th International Conference on Vacuum Weg Coating, Las Vegas, (1994).
- [Sch95] S. Schiller, M. Naumann, H. Morgner, N. Schiller, *Reactive aluminium oxide coating of plastic films-Possibilities and limitations for high deposition rates*, 38th Annual Technical Conference of Society of Vacuum Coaters, Chicago (1995).

- [Sch98] K. Schmidt-Szalowski, W. Fabianowski, Z. Rzanek-Boroch, J. Sentek, *PECVD of SiO₂ thin films at atmospheric pressure by discharge stabilized with a dielectric barrier*, J. Chem. Vap. Deposition, 6(3) (1998) 183-195.
- [Sch99] K. Schmidt-Szalowski, Z. Rymuza, Z. Rzanek-Boroch, Z. Kusznierevicz, M. Misiak, J. Sentek, *Studies of thin films of silicon compounds obtained by PE-CVD under atmospheric pressure*, Proc. 14th Int. Symp. Plasma Chem. (ISPC-14), 3, Prag (1999) 1309-1314.
- [Sch00] K. Schmidt-Szalowski, Z. Rzanek-Boroch, J. Sentek, Z. Rymuza, Z. Kusznierevicz, M. Misiak, *Thin films deposition from hexamethyldisiloxane and hexamethyldisilazane under dielectric-barrier discharge (DBD) conditions*, Plasmas and Polymers, 5, Nr. 3/4 (2000) 173-190.
- [Seg91] M. Segers, S. K. Dhali, *Thin film deposition using a dielectric-barrier discharge*, J. Electrochem. Soc. 138(9) (1991) 2741.
- [Ség00] P. Ségur, F. Massines, *The role of numerical modeling to understand the behavior and to predict the existence of an atmospheric pressure glow discharge controlled by a dielectric barrier*, Proc. Glow Discharge Conference, Glasgow, GB (2000) 15.
- [Sen92] A. Senoune, J.M. Vergnaud, *Plasticized PVC with low matter transfers prepared by preimmersing in n-hexane and testing in methanol*, Eur. Pol. J. 28(12) (1992) 1563-1567.
- [SenA92] A. Senoune, J.M. Vergnaud, *Preparation of plasticized PVC coatings with low matter transfers by using normal-pentane*, Eur. Pol. J. 28(3) (1992) 311-314.
- [Sie57] W. Siemens, Poggendorff's Ann. Phy. Chem. 102 (1857) 66-122.
- [Sjo86] P. Sjoberg, U. Bondesson, T. J. Gray, L. Ploen, *Effects of di-(2-ethylhexyl) phthalate and five of its metabolites on rat testis in vivo and in vitro*, Acta Pharmacol. Toxicol. 58(3) (1986) 225-233.
- [Soc01] G. Socrates, *Infrared and raman characteristic group frequencies*, 3^d Edition, Ed. Wiley, England (2001).
- [Sol87] Solvay & Cie, French Patent no. 2597788 (1987).

- [Son98] A. Sonnenfeld, H. Strobel, H.-E. Wagner, *Kinetics, Macrokinetics and dissipativity scalar of the decomposition of CO₂ in non-isothermal plasma*, J. Non-Equilib. Thermodyn. 23 (1998) 105-134.
- [Son01] A. Sonnenfeld, T. M. Tun, L. Zajickova, K. V. Kozlov, H.-E. Wahner, J. F. Behenke, R. Hippler, *Deposition process based on organosilicon precursors in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure – A comparison*, Plasmas Polym. 6(4) (2001) 237-266.
- [Sta07] S. Starostin, E. Aldea, H. de Vries, M. Creatore, M. C. M. van de Sanden, *Atmospheric pressure barrier discharge deposition of silica-like films on polymeric substrates*, Plasma Processes and Polymers 4 (2007) 440-444.
- [Sta09] S. A. Starostin, P. A. Premkumar, M. Creatore, E. M. van Veldhuizen, H. de Vries, R. M. J. Paffen, M. C. M. van de Sanden, *On the formation mechanisms of the diffuse atmospheric pressure dielectric barrier discharge in CVD processes of thin silica-like films*, Plasma Sources Sci. Technol. 18 (2009) 045021.
- [Sta10] S.A. Starostin, P. Antony Premkumar, M. Creatore, H. de Vries, R.M.J. Paffen and M.C.M. van de Sanden, *High current diffuse dielectric barrier discharge in atmospheric pressure air for the deposition of thin silica-like films*, Appl. Phys. Lett. 96 (2010) 061502.
- [Sum94] Sumitomo Electric Industries, Japanese Examined Patent Application no. J94025271B2 (1994).
- [Svo91] R.D. Svoboda, *Polymeric plasticizers for higher performance flexible PVC applications*, J. Vinyl and Additive Technol. 13(3) (1991) 130-133.
- [Tak08] Y. Takahashi, T. Shibata, Y. Sasaki, H. Fujii, Y. Bito, S. Suehiro, *Di(2-ethylhexyl) phthalate exposure during cardiopulmonary bypass*, Asian Cardiovasc. Thorac. Ann. (16)1 (2008) 4-6.
- [Tak89] O. Tajai and E. Hori, Proc. Jpn. Symp. Plasma Chem. 2 (1989) 191.
- [Tav86] J. L. Taverdet and J. M. Vergnaud, *Modelization of matter transfers between plasticized PVC and liquids in case of a maximum for liquid-time curves*, J. Appl. Polym. Sci., 31 (1986) 111-122.

- [Tep00] J. Tepper, M. Lindmayer, *Investigations on two different kinds of homogeneous barrier discharges at atmospheric pressure*, Proc. 7th Int. Symp. High Pressure Low Temp. Plasma Chem. (HAKONE VII), Greifswald 1 (2000) 38 - 43.
- [The90] J. A. Theil, D. V. Tsu, M. W. Watkins, S. S. Kim and G. Lucovsky, *Local bonding environments of Si-OH groups in SiO₂ deposited by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition and incorporated by postdeposition exposure to water vapor*, J. Vac. Sci. Technol. A 8 (1990) 1374-1381.
- [Tho04] N.L. Thomas, *Alloying of poly(vinyl chloride) to reduce plasticizer migration*, J. Appl. Pol. Sci. 94(5) (2004) 2022-2031.
- [Tho05] M. Thomas, M. Eichler, C.-P. Klages, JOT (2005) 44.
- [Thy97] R. Thyen, A. Weber, C.-P. Klages, *Surface and Coatings Technology* 97 (1997) 426-434.
- [Tic97] P. Tice and I. Cooper, *Rationalizing the testing of food contact plastics, in food packaging migration and legislation*, Editors R. Ashby, I. Cooper, S. Harvey and P. Tice, Pira International, Leatherhead, Kapitel 5 (1997) p. 155.
- [Tit84] W. Titow, *PVC Technology*, Elsevier Applied Science Publishers LTD, London, (1984).
- [Tom74] H. G. Tompkins, *The physical basis for analysis of the depth of absorbing species using internal reflection spectroscopy*, Appl. Spect. 28(4) (1974).
- [Ton04] E. G. Tonkin, H. L. Valentine, D. M. Milatovic, W. M. Valentine, *N,N-diethyldithiocarbamate produces copper accumulation, lipid peroxidation, and myelin injury in rat peripheral nerve*, Toxicol. Sci. 81(1) (2004) 160-171.
- [Tor81] Toray Industries Inc., *Surface treatment of plastics*, Chem. Abstr. 94 (1981) 31626d.
- [Tora81] Toray Industries Inc., *Surface treatment of plastics*, Chem. Abstr. 94 (1981) 31627e.
- [Toray81] Toray Industries Inc., *Surface treatment of plastics*, Chem. Abstr. 94 (1981) 31628f.

- [Tsa97] P. P. Tsai, L. C. Wadsworth, J. R. Roth, *Surface modification of fabrics using a one-atmosphere glow discharge plasma to improve wettability*, *Textile Res. J.* 67 (1997) 359-369.
- [Ulr08] S. Ulrich, A. Pflug, B. Szyszka, *Optical and XRR methods for analysis and design of low-e coatings and PDP EMI filters*, *Society of Vacuum Coaters, 51st Annual Technical Conference Proceedings*, Chicago, 19-24 April (2008).
- [Utz92] H. Utz, *Barriereigenschaften von aluminiumbedampften Kunststofffolien. Teil 1: Aufgedampfte Aluminiummenge, Oberflächenwiderstand, optische Dichte und Gasdurchlässigkeit*, *Verpackungs-Rundschau*, 43(3) (1992) 17-24.
- [Utz93] H. Utz, *Barriereigenschaften von aluminiumbedampften Kunststofffolien, Teil 2: Einfluss mechanischer Belastungen*, *Verpackungs-Rundschau* 44(8) (1993) 51-58.
- [VDI02] VDI-Gesellschaft-Kunststofftechnik-Düsseldorf. *PVC: Rezeptierung, Aufbereitung, Verarbeitung und Recycling*. VDI Verlag, Düsseldorf (2002).
- [Ver83] J.M. Vergnaud, *Scientific aspects of plasticizer migration from plasticized PVC into liquids*, *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 20(1) (1983) 1-22.
- [Via97] N. Viart, D. Niznansky, J. L. Rehspringer, *Structural evolution of a formamide modified sol-spectroscopic study*, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 8 (1997) 183-187.
- [Vie91] W.R. Vieth, *Diffusion in and through polymers*, Hanser, München, 1991.
- [Vin09] I. Vinogradov, A. Lunk, *Film deposition in the dielectric barrier discharge at atmospheric pressure in He/O₂/HMDSO and He/N₂O/HMDSO mixtures*, *Plasma Process. Polym.* 6 (2009) 514-518.
- [Vit05] <http://www.vitexsys.com/new/index.htm>. Jan. 2005
- [vKe10] A. von Keudell, J. Benedikt, *A physicist's perspective on „Views on macroscopic kinetics of plasma polymerization“*, *Plasma Process. and Polym.* 7 (2010) 376-379.
- [Wam87] T. J. U. Wams, *Diethylhexylphthalate as an environmental contaminant – a review*, *Sci. Tot. Environ.* 66 (1987) 1-16.
- [Wen10] X.Q. Wen, X.H. Liu, and G.S. Liu, *Prevention of plasticizer leaching from the inner surface of narrow polyvinyl chloride tube by DC glow discharge plasma*, *IEEE Transactions on plasma science*, 38(11) (2010) 3152-3155.

- [Wie85] G. Wiegand, *Strahlenvernetzen von Kabelmanteln und Isolierungen*, *Gummi, Fasern*, *Kunststoffe* 38(7) (1985) 364-367.
- [Wik93] E.J. Wickson, *Handbook of polyvinyl chloride formulating*, Wiley, New York (1993).
- [Wil95] A.L. Wilson, *Plasticisers: principles and practice*, The Institute of Materials, London (1995).
- [Yan05] P. Yang, X. Meng, Z. Zhang, B. Jing, J. Yuan, W. Yang, *Thickness measurement of nanoscale polymer layer on polymer substrates by attenuated total reflection infrared spectroscopy*, *Analytical Chemistry* 77(4) (2005) 1068-1074.
- [Yas82] H. Yasuda, M. Gazicki, *Biomedical applications of plasma polymerization and plasma treatment of polymer surfaces*, *Biomaterials* 3 (1982) 68-77.
- [Yok90] T. Yokoyama, M. Kogoma, T. Moriwaki, S. Okazaki, *The mechanism of the stabilization of glow plasma at atmospheric pressure*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 23 (1990) 1125.

7 Anhang

7.1 Abscheideparameter

Abschnitt	Monomer Konzentration [Vol%]	O ₂ -Fluss [slm]	Leistung [W]	Tischgesch- windigkeit [mm/s]	Behandlungszeit [s]
4.3	OMCTS 0,03	3	230	20	22,5
4.4a	OMCTS 0,03	3	230	20	22,5
4.4b	OMCTS 0,06	3	230	20	13,5
4.5	OMCTS 0,004 – 0,03	0,5 – 3	130 - 230	20	30 - 150
4.5 (Serie I)	OMCTS 0,004 – 0,06	3	230	20	14 – 70
4.5 (Serie II)	OMCTS 0,03	3	230	20	24 - 38
4.5	HMDSO 0,004 – 0,06	3	230	20	45
4.7.1.1	OMCTS (wie 4.5)				
4.7.1.1	HMDSO 0,004 – 0,06	3	230	20	24 - 172,5
4.7.4	OMCTS 0,03	3	230	20	11 – 45
4.7.4	OMCTS 0,03	3	230	20 1	22,5
4.9	OMCTS 0,03	3	230	20	22,5
4.12	OMCTS 0,012 - 0,06	3	230	20	13,5 – 43,5

7.2 Abkürzungen

APGD	Atmospheric pressure glow discharge
AS	Asymmetric Stretching Mode
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion, engl. <i>attenuated total reflexion</i>
BE	Barriere Entladung
CPSC	<i>U.S. Consumer Product Safety Commission</i>
DBE	Dielektrisch behinderte Entladung
DEHP	Diethylhexylphthalat
DINP	Diisononylphthalat
DoE	Design of Experiments (statistische Versuchsplanung)
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
HMDSO	Hexamethyldisiloxan
IR	Infrarot
LDPE	Polyethylen niedriger Dichte
OMCTS	Octamethylcyclotetrasiloxan
PACVD	Plasma unterstützte Behandlung mit chemischer Gasphasenabscheidung (engl. <i>Plasma Assisted chemical vapor deposition</i>)
PDMS	Polydimethylsiloxan
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
phr	parts per hundred of resin
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluoroethylen
PU	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
REM	Rasterelektronenmikroskop
r. F.	relative Feuchtigkeit
RSGP	Rapid Step Growth Mechanism
UV	Ultraviolett
VC	Vinylchlorid
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

7.3 Symbole

A	Extinktion
α	Absorptionskoeffizient
b_{EI}	Summe der Breite der Hochspannungselektroden
D	Diffusionskoeffizient
d	Schichtdicke
d_p	Eindringtiefe des IR-Strahls in die Probe bei ATR-Messungen
ε_E	Effektivität der Behandlung nach dem Extraktionstest
ε_N	Effektivität der Behandlung nach dem DIN EN ISO 177 Test
E	elektrische Feldstärke
E_a	Aktivierungsenergie
F	Monomerfluss
G	Reaktorabhängiger geometrischer Faktor
K_{ow}	Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
λ	Wellenlänge des Lichts
l	Anzahl Läufe
l	Dicke der PVC-Folie
ν	Wellenzahl, was $1/\lambda$ entspricht, wenn λ in cm angegeben wird
M_t	ausdiffundierte Weichmachermenge in der Zeit t
M_∞	ausdiffundierte Weichmachermenge im Gleichgewicht
n	Brechungsindex
n_1	Brechungsindex des ATR-Kristalls
n_2	Brechungsindex einer Probe, die in Kontakt mit ATR-Kristall kommt
n_{21}	relativen Brechungsindex zwischen ATR-Kristall (Medium 1) und Probe (Medium 2)
Ω_0	Lage einer Absorptionsbande für ihre Beschreibung durch einen Drude-Lorentz-Oszillator
Ω_τ	Halbwertsbreite einer Absorptionsbande für ihre Beschreibung durch einen Drude-Lorentz-Oszillator
Ω_p	Stärke einer Absorptionsbande für ihre Beschreibung durch einen Drude-Lorentz-Oszillator
ε_{inf}	Effektivität
R	Reflexion
R	Abscheiderate (nm/s)
R_m	Massenbezogene Abscheiderate (g/min cm ²)
T	Transmission
t	Zeit

t_B	Plasmabehandlungszeit
t_{extr}	Extraktionszeit. Die Zeit, die eine PVC-Folie einem Extraktanten ausgesetzt wird.
θ	Einfallswinkel des IR-Strahl bei dem ATR-Kristall
W	Leistung
W/FM	Yasuda-Parameter

Polyvinylchlorid ist mengenmäßig einer der bedeutendsten Kunststoffe. Dieser erreicht seine erwünschten Eigenschaften durch Zugabe von Weichmachern, die eine starke Tendenz zum Herausmigrieren haben. In dieser Arbeit wird mittels Atmosphärendruckplasmabehandlung und -beschichtung versucht, die Weichmachermigration zu unterbinden. Mittels Plasmabeschichtung konnte eine Reduktion um 98 %, mittels Plasmabehandlung um 80 % erzielt werden.

ISBN 978-3-8396-0546-2



9 783839 605462