

Lehrstuhl für Feststoff-  
und Grenzflächenverfahrenstechnik  
Technische Universität München

**Zur Permeation durch  
aluminiumbedampfte Polypropylen- und  
Polyethylterephthalatfolien**

**Markus Hanika**



Lehrstuhl für Feststoff-  
und Grenzflächenverfahrenstechnik  
Technische Universität München

# **Zur Permeation durch aluminiumbedampfte Polypropylen- und Polyethylterephthalatfolien**

**Markus Hanika**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen der  
Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor - Ingenieurs ( D r . - I n g . )

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. D. Weuster-Botz

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. W. Peukert

2. Univ.-Prof. Dr.-Ing., Dr.-Ing. habil. J. Stichtlmair

Die Dissertation wurde am 27.10.2003 bei der Technischen Universität München  
eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 16.2.2004  
angenommen.



## VORWORT

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit in den Jahren 1999 bis 2003 als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik (LFG) der Technischen Universität München.

In diesem Zeitraum haben viele Personen zum Gelingen der Arbeit beigetragen, sei es durch Ihre Diskussionsbereitschaft, Ihre konstruktive Kritik, Ihr kollegiales Verhalten, die Bereitstellung von Messmöglichkeiten oder auch einfach nur durch Ihren freundschaftlichen Beistand. Ihnen allen gebührt mein aufrichtiger Dank.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. W. Peukert, der es mir ermöglichte diese Arbeit an seinem Lehrstuhl durchzuführen. Seine fachliche Betreuung und stete Diskussionsbereitschaft war immer willkommen und sehr hilfreich.

Ebenso möchte ich mich bei Herrn Dr. H.-C. Langowski vom Fraunhofer Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung bedanken. Sein Engagement führte erst dazu dieses interessante Thema bearbeiten zu können. Die mit Ihm geführten Fachdiskussionen trugen ebenfalls viel zur Arbeit bei.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. J. Stichlmair für die bereitwillige Übernahme des Korreferats sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. D. Weuster-Botz für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Herzlichen Dank auch an Frau Prof. Dr. S. Weinkauff und Frau Dr. M. Hanzlik. Sie ermöglichten mir die intensive Nutzung ihrer Elektronenmikroskope. Der Firma Brugger - Feinmechanik, München, und hier im Speziellen Herrn Dipl. Ing. B. Lallinger, bin ich für die Nutzungsmöglichkeit ihrer Wasserdampfpermeationsgeräte zu Dank verpflichtet. Ohne Sie wäre ein wesentlicher Teil dieser Arbeit nicht möglich gewesen.

Für die Einweisung in die Aufdampfanlagen und die Messtechnik am Fraunhofer Institut gilt mein Dank Frau Dipl.-Ing. A. Melzer, Frau B. Seiffert, den Herren Dipl.-Ing. N. Rodler und Dipl.-Ing. W. Teichmann. Nicht zu vergessen sind die "gute Seele" der Abteilung Materialentwicklung Dipl.-Ing. B. Franzl sowie alle andere "KollegenInnen" am Fraunhofer Institut.

Auch allen KollegenInnen am Lehrstuhl gilt mein Dank für das gute Klima sowie das regelmäßige Fußballspiel. Meinem Zimmerkollegen Dipl. Phys. M. Götzinger sei für sein offenes Ohr und seine Diskussionsbereitschaft besonders gedankt.

Mein größter Dank gilt schließlich meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht und mich immer unterstützt haben.

Landsberg, im Oktober 2003

Markus Hanika



---

# INHALTSVERZEICHNIS

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1 EINLEITUNG</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2 GRUNDLAGEN</b>   | <b>3</b>  |
| <b>2.1 Wechselwirkung von verpackten Produkten mit der Umgebung</b>   | <b>3</b>  |
| <b>2.2 Grundlegende Eigenschaften von Kunststoffen</b>  | <b>6</b>  |
| 2.2.1 Mikroskopischer Aufbau der Polymere   | 6         |
| 2.2.2 Folienherstellung   | 10        |
| <b>2.3 Permeation</b>   | <b>12</b> |
| 2.3.1 Permeation bei Polymeren  | 12        |
| 2.3.1.1 Ad- und Absorption  | 13        |
| 2.3.1.2 Diffusion   | 18        |
| 2.3.1.3 Mathematische Beschreibung der Permeation bei Polymeren   | 19        |
| 2.3.2 Permeation durch kristallines Metall  | 23        |
| 2.3.3 Permeation durch dünne Schichten  | 24        |
| 2.3.4 Literaturmodelle zur Beschreibung der Permeation durch defekt-behaftete Aufdampfschichten                 | 28        |
| <b>2.4 Beschichtung von Substraten im Vakuum</b>  | <b>44</b> |
| 2.4.1 Grundlegendes zur Vakuumbeschichtung  | 45        |
| 2.4.2 Wachstum und Mikrostruktur der Aufdampfschichten  | 48        |
| 2.4.2.1 Modelle zur Schichtstruktur   | 51        |
| <b>3 ZIELSETZUNG UND KONZEPT</b>  | <b>53</b> |
| <b>4 MATERIALIEN UND METHODEN</b>   | <b>55</b> |
| <b>4.1 Substratfolien</b>   | <b>55</b> |
| <b>4.2 Aufdampfmaterial</b>   | <b>56</b> |
| <b>4.3 Analysemethoden</b>  | <b>56</b> |
| 4.3.1 LM, REM, AFM, TEM und EDX   | 56        |
| 4.3.2 Messung von Adsorptions- und Desorptionsisothermen  | 56        |
| 4.3.3 Permeationsmessungen  | 57        |
| <b>5 EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE</b>  | <b>61</b> |
| <b>5.1 Einfluss der Dicke der Aufdampfschicht auf die Permeationseigenschaften metallisierter Polymerfolien</b> | <b>62</b> |

---

|  |            |
|--|------------|
| <b>5.2 Einfluss mechanischer Verformung auf das Permeationsverhalten metallisierter Folien</b>         | <b>68</b>  |
| 5.2.1 Veränderung der Permeationseigenschaften aufgrund lateraler Dehnung bedampfter Polymerfolien     | 69         |
| 5.2.2 Einfluss der Krümmung auf die Permeationseigenschaften bedampfter Polymerfolien                  | 71         |
| <b>5.3 Einfluss der permeierenden Gasart</b>   | <b>73</b>  |
| <b>5.4 Untersuchungen zur Schichtstruktur der aufgedampften Aluminiumschicht</b>                       | <b>74</b>  |
| 5.4.1 Topographische Untersuchungen im Rasterkraft-Mikroskop (AFM)                                     | 74         |
| 5.4.1.1 Untersuchungen zur Topographie und Korngröße der aufgedampften Schichten                       | 75         |
| 5.4.1.2 Untersuchungen zur Rauigkeit der aufgedampften Schichten                                       | 77         |
| 5.4.2 Strukturuntersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop (TEM)                                 | 80         |
| <b>5.5 Mikroskopische Defektanalyse</b>  | <b>85</b>  |
| 5.5.1 Defektanalyse im Lichtmikroskop (LM)   | 85         |
| 5.5.2 Defektanalyse im Rasterelektronenmikroskop (REM)   | 90         |
| 5.5.3 Defektanalyse im Raster-Kraft-Mikroskop (AFM)  | 93         |
| 5.5.4 Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Analysemethoden   | 94         |
| <b>6 MODELLIERUNG UND SIMULATION</b>   | <b>99</b>  |
| <b>6.1 Finite-Differenzen-Methode</b>  | <b>99</b>  |
| 6.1.1 Allgemeine mathematische Darstellung   | 100        |
| <b>6.2 Erstellte Gittermodelle und Simulationsergebnisse</b>   | <b>103</b> |
| 6.2.1 Modell der einseitig anorganisch bedampften Polymerfolie   | 104        |
| 6.2.1.1 Simulationen zur Auswirkung von quadratischen Defekten in einseitig bedampften Monofolien      | 107        |
| 6.2.2 Laminat-Modelle und Simulationen zur Auswirkung von quadratischen Defekten in solchen Strukturen | 121        |
| 6.2.2.1 Modell und Simulationen zu Standardlaminatstrukturen   | 121        |
| 6.2.2.2 Simulationen zum Permeationsverhalten von gegeneinander kaschierten metallisierten Folien      | 127        |
| <b>6.3 Vergleich der eigenen Ergebnisse mit Literaturwerten</b>  | <b>130</b> |
| <b>6.4 Vergleich experimentell gemessener mit theoretisch vorhergesagten Permeationswerten</b>         | <b>133</b> |



---

|  |            |
|--|------------|
| <b>7 UNTERSUCHUNGEN ZUM UNTERSCHIED DER GAS- UND WASSERDAMPFPERMEATION</b>       | <b>135</b> |
| <b>7.1 Adsorptionsuntersuchungen</b>   | <b>136</b> |
| <b>7.2 Einfluss der Schichtraugigkeit auf das Permeationsverhalten</b>           | <b>141</b> |
| <b>7.3 Untersuchungen zur Aktivierungsenergie der Permeation</b>                 | <b>143</b> |
| <b>8 ZUSAMMENFASSUNG</b>   | <b>149</b> |
| <b>9 NOMENKLATUR</b>   | <b>151</b> |
| <b>10 LITERATUR</b>  | <b>155</b> |
| <b>A ANHANG</b>  | <b>165</b> |
| <b>A.1 Daten zu den verwendeten verwendeten Mikroskopsystemen</b>                | <b>165</b> |
| <b>A.2 Korrelation der optischen Dichte mit der realen Aluminiumschichtdicke</b> | <b>165</b> |
| <b>A.3 Gaus-Seidel Algorithmus</b>   | <b>166</b> |
| <b>A.4 Auswahl einiger typischer Defekte und Strukturen</b>                      | <b>167</b> |
| A.4.1 AFM  | 168        |
| A.4.2 REM  | 169        |
| A.4.3 LM   | 171        |
| <b>A.5 EDX Spektren verschiedener Stellen bedampfter BoPP-Folie</b>              | <b>172</b> |
| <b>A.6 Gaszusammensetzung in der Aufdampfkammer</b>                              | <b>173</b> |
| <b>A.7 kritische Daten der benutzten Gase und Dämpfe</b>                         | <b>174</b> |
| <b>A.8 Einige weitere gemessene Defektgrößenhäufigkeitsverteilungen</b>          | <b>174</b> |

Feuchtigkeit zerstört werden oder kohlenstoffhaltige Getränke durch Ausgasen von Kohlendioxid ihre Spritzigkeit verlieren. Um die Haltbarkeit und die Qualität des verpackten Gutes zu erhöhen, muss daher der Stofftransport durch die Verpackung beziehungsweise das anorganisch/organische Schichtsystem reduziert werden. Theoretisch müsste sich selbst für eine sehr dünne anorganische, für Gase und Dämpfe nahezu undurchlässige Schicht eine fast perfekte Sperrwirkung erzielen lassen. Experimentell zeigt sich jedoch eine nicht zu vernachlässigende Durchlässigkeit. In der vorliegenden Arbeit werden anhand von Industrie- und Labormustern die Ursachen für diese Abweichung anhand der wichtigen Größen der Sauerstoff- und Wasserdampfpermeation untersucht. Dazu werden die erwähnten Permeationsmessungen mit der Mikrostruktur und der makroskopischen Qualität der aufgedampften Schichten in Verbindung gesetzt. Numerische Simulationen werden eingesetzt, um die gewonnenen Daten in einem Modell umzusetzen, charakteristische Kenngrößen zu ermitteln sowie eine Vorhersage der Permeationswerte durchführen zu können. Schließlich können anhand der ermittelten Ergebnisse Optimierungsvorschläge genannt werden, die eine weitere Verbesserung der funktionalen Eigenschaften der bedampften Kunststofffolien ermöglichen.

# 1 EINLEITUNG

Althergebrachte Materialien wie Glas, Metall und Papier werden heute in zunehmendem Maß durch Kunststoffe substituiert [1,2,3]. Dies ist im Wesentlichen auf zwei Punkte zurückzuführen. Zum einen bedingt der Kostendruck, der durch den Markt und den Handel verursacht wird, die Verwendung kostengünstigerer Materialien beziehungsweise eine Reduzierung des Materialeinsatzes, zum anderen spielt auch das Interesse des Endverbrauchers nach leichten, handlichen und optisch ansprechenden Produkten eine wichtige Rolle. Selbstverständlich müssen dabei die funktionalen Anforderungen an das Material weiterhin erfüllt werden.

Um die funktionalen Eigenschaften der Kunststoffe denen der zu ersetzenden Materialien anzugleichen und weiter zu verbessern, kommen neben der Kombination von verschiedenen Kunststoffen vermehrt auch Komposite dünner anorganischer Schichten aus Oxiden oder Metallen und Kunststoffsubstraten zum Einsatz. Die Herstellung dieser wenige zehn Nanometer bis einige Mikrometer dicken anorganischen Schichten erfolgt dabei meist durch physikalische Abscheidungsverfahren wie Sputtern, thermisches Verdampfen oder Elektronenstrahlverdampfen. Insgesamt ergibt sich daraus eine Vielzahl von Nutzungsmöglichkeiten. So erstreckt sich das Anwendungsgebiet von Gehäusen zur elektromagnetischen Abschirmung elektronischer Bauteile und Folien für Wickelkondensatoren über Vergütungsschichten auf Brillengläsern bis zu Lebensmittelverpackungen mit hoher Barrierewirkung gegenüber Gasen, Dämpfen und Aromen oder auch Licht [4,5,6].

Der größte Markt für solche dünnen anorganischen Aufdampfschichten auf Kunststoffsubstraten ist die Lebensmittelverpackung. So wurden im Jahr 1992 von den weltweit über  $10^{10}$  m<sup>2</sup> mit Aluminium bedampfter Kunststofffolie circa 61% im Verpackungsbereich eingesetzt und weitere 37% für die Herstellung von Wickelkondensatoren verwandt. Die restlichen zwei Prozent fanden ihren Einsatz bei Spezialanwendungen [7]. Neuere Analysen sagen gerade Kunststoffen, wie Polypropylen (PP) und Polyethylenterephthalat (PET) in Westeuropa weitere Steigerungsraten der Produktionsmenge von jährlich zwischen 5-6% bzw. circa 10% voraus. Damit wird für das Jahr 2005 eine Produktionsmenge von etwa 8,7 Millionen Tonnen Polypropylen bzw. 2 Millionen Tonnen PET in Westeuropa prognostiziert [8]. Diese Zahlen machen deutlich, wie entscheidend die Kenntnis und Optimierung der funktionalen Eigenschaften solcher anorganisch/polymerer Schichtsysteme ist.

Viele technische Produkte, beispielsweise Solarmodule oder Flachbildschirme, aber auch Lebensmittel reagieren empfindlich auf Umgebungseinflüsse. Sei es, dass die in den Lebensmitteln enthaltenen Fette durch die Einwirkung von Licht und Sauerstoff ranzig werden, die Transistoren in Flachbildschirmen durch die Aufnahme von

Feuchtigkeit zerstört werden oder kohlenensäurehaltige Getränke durch Ausgasen von Kohlendioxid ihre Spritzigkeit verlieren. Um die Haltbarkeit und die Qualität des verpackten Gutes zu erhöhen, muss daher der Stofftransport durch die Verpackung beziehungsweise das anorganisch/organische Schichtsystem reduziert werden. Theoretisch müsste sich selbst für eine sehr dünne anorganische, für Gase und Dämpfe nahezu undurchlässige Schicht eine fast perfekte Sperrwirkung erzielen lassen. Experimentell zeigt sich jedoch eine nicht zu vernachlässigende Durchlässigkeit. In der vorliegenden Arbeit werden anhand von Industrie- und Labormustern die Ursachen für diese Abweichung anhand der wichtigen Größen der Sauerstoff- und Wasserdampfpermeation untersucht. Dazu werden die erwähnten Permeationsmessungen mit der Mikrostruktur und der makroskopischen Qualität der aufgedampften Schichten in Verbindung gesetzt. Numerische Simulationen werden eingesetzt, um die gewonnenen Daten in einem Modell umzusetzen, charakteristische Kenngrößen zu ermitteln sowie eine Vorhersage der Permeationswerte durchführen zu können. Schließlich können anhand der ermittelten Ergebnisse Optimierungsvorschläge genannt werden, die eine weitere Verbesserung der funktionalen Eigenschaften der bedampften Kunststofffolien ermöglichen.

## 2 GRUNDLAGEN

Aufgrund ihres geringen Gewichts und ihrer großen Flexibilität bieten sich Kunststoffe als Verpackungsmaterial für viele Anwendungsfelder an. Das verpackte Gut stellt jedoch definierte Bedingungen an die Schutz- und Barriereeigenschaften der Verpackung. In den meisten Fällen sind dies, neben dem mechanischen Schutz, in der Regel die Sperrwirkung gegenüber Sauerstoff und Wasserdampf. In einigen Fällen wird auch der Schutz vor Lichteinwirkung gefordert. Als wesentliche charakteristische Größen für die Barriereeigenschaften der Verpackungsfolien lassen sich die Permeationswerte heranziehen. In diesem Kapitel werden Ursachen für den Stofftransport und die verschiedenen Transportwege vorgestellt. Die dazu notwendigen theoretischen Grundlagen werden erläutert. Des Weiteren wird auf die Abscheidung dünner anorganischer Schichten auf Foliensubstraten, deren Aufbau sowie auf die verwendeten Substratfolien eingegangen. Das Kapitel schließt mit einer Darstellung der in der Literatur veröffentlichten Modelle.

### 2.1 Wechselwirkung von verpackten Produkten mit der Umgebung

Physikalische und chemische Reaktionen können bei verpackten Produkten zu einem deutlichen Qualitätsverlust bis hin zum Verderb bzw. zur Funktionsunfähigkeit führen. Die Ursachen hierfür lassen sich in einige charakteristische Gebiete unterteilen:

- Aromaaustausch und -verlust
- Kohlendioxidverlust
- Lichteinwirkung
- Oxidationsprozesse
- Feuchteaufnahme bzw. -verlust

Jedes Lebensmittel weist ein spezielles Aroma auf, das heißt von ihm desorbieren charakteristische Substanzen bzw. Moleküle in die Umgebung. Diese Substanzen können jedoch auch an anderen Lebensmitteln in der Umgebung adsorbieren. Fällt die Konzentration der Substanz in der Umgebung unter den Gleichgewichtswert, desorbieren sie wieder. Das so kontaminierte Lebensmittel weist demzufolge ein identisches Aroma auf. In den meisten Fällen ist dies unerwünscht, da diese Produkte im Aroma verfälscht und so vom Verbraucher als uninteressant oder schlecht betrachtet werden. Gleiches trifft für eine starke Abnahme der Aromaintensität zu. Daher soll der Austausch von Aromen zwischen verschiedenen Gütern und der Verlust des charakteristischen Aromas des Gutes verhindert werden.

Bei kohlenensäurehaltigen Getränken spielt ein weiterer Punkt eine entscheidende Rolle. Nimmt der Kohlenensäuregehalt mit der Zeit stark ab, so verliert das Getränk seine Spritzigkeit und findet beim Konsumenten keine Beachtung mehr. In diesem Fall muss somit ein Ausgasen von Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) verhindert werden.

Oxidationsprozesse spielen gerade bei Lebensmitteln eine entscheidende Rolle. Durch die Wechselwirkung mit Sauerstoff kommt es bei einigen Proteinen, Aromen, Vitaminen und Farbstoffen zu einer Schädigung. So ist beispielsweise von Ascorbinsäure (Vitamin C) bekannt, dass sie eine starke Oxidationsbereitschaft aufweist. Farbstoffe, wie etwa Chlorophyll oder Carotin, werden durch die Reaktion mit Singulett-Sauerstoff ebenso oxidiert wie ätherische Öle (Aromen). Verfärbungen des Lebensmittels sind die Folge. Im Wesentlichen findet jedoch bei fett- oder ölhaltigen Produkten ein Abbau durch die Wechselwirkung mit Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) statt. Generell lassen sich vier verschiedene Wege unterscheiden: Autooxidation, Photooxidation, enzymatisch gesteuerte und durch Hydrolyse bedingte Oxidation. Die beiden erstgenannten Punkte stellen die wichtigsten Oxidationsmechanismen dar und sollen daher kurz dargestellt werden. Bei der Autooxidation werden in einer Induktionsphase zunächst aus ungesättigten Fettsäuren unter Einfluss von Energie Radikale gebildet, welche andere Fettsäuren aufspalten. Dabei entstehen neue Radikale und Hydroperoxide. Diese spalten dann wiederum weitere Fettsäuren in Aldehyde, Ketone und niedermolekulare Fettsäuren. Durch die Reaktion der Radikale untereinander wird der Prozess schließlich verlangsamt und dann endgültig gestoppt. Da die notwendige Energie für die Autooxidation mit ca. 17-21 kJ/mol in der ersten Stufe recht gering ist, führt selbst eine Kühlung des Lebensmittels lediglich zu einer Verlangsamung der Reaktion [9]. Bei der Photooxidation tritt dagegen keine Induktionsphase auf, da durch das vorhandene Licht ausreichend Energie zur Erzeugung von Singulett-Sauerstoff vorhanden ist. Die weiteren Spaltreaktionen können somit nahezu instantan und in vollem Ausmaß ablaufen. Die entstehenden Spaltprodukte (Aldehyde, Ketone, u.ä.) sind für den ranzigen Geschmack verantwortlich und führen dazu, dass das Lebensmittel ungenießbar wird.

Ebenso wird das Wachstum von aeroben Mikroorganismen durch das Vorhandensein von Sauerstoff gefördert. Diese verursachen durch ihre Atmung und Stoffwechselftigkeit und den damit verbundenen Abbau von Bestandteilen des verpackten Lebensmittels wiederum eine Verschlechterung der Produktqualität.

Durch die Aufnahme von Feuchte kommt es zum Verlust der sensorischen Eigenschaften von gerösteten und getrockneten Produkten wie Kartoffelchips oder Trockenobst. Entsprechend führt der Verlust von Wasser zur Austrocknung. In beiden Fällen wird dadurch die gewünschte Qualität und Haltbarkeit reduziert.

Neben den Lebensmitteln werden vor allem elektronische Produkte durch die Wechselwirkung mit Sauerstoff und Wasserdampf geschädigt. So führt die Aufnahme

von Wasserdampf oder Sauerstoff bei Solarzellen und anderen Halbleiterbauteilen zur Oxidation der metallischen Leiterbahnen. Es entstehen somit lokale isolierende Oxidbereiche, die den Stromfluss in der Leiterbahn unterbrechen. Dies führt im schlimmsten Fall zum Versagen des ganzen Bauteils.

Anhand dieser Beispiele wird deutlich, wie wichtig die Steuerung und Beeinflussung des Stofftransports durch die Verpackung im Allgemeinen und des Sauerstoff- und Wasserdampfdurchtritts im Speziellen ist.

Im ungünstigsten Fall tritt die Verpackung selbst mit dem verpackten Gut in Wechselwirkung. So stellt die sogenannte Migration, der Stoffaustausch zwischen Verpackungsstoffsubstanzen und dem verpackten Gut, ein nicht zu unterschätzendes Problem dar. Aromaverfälschung bis hin zur Ungenießbarkeit des Gutes können die Folge von Migration sein. Aus diesem Grund stellt der Gesetzgeber auch strenge Vorschriften an die Lebensmittelpackstoffe [10,11,12]. Migrationsprozesse sollen hier jedoch nicht näher behandelt werden, da sie in dieser Arbeit nicht weiter untersucht wurden.

Insgesamt lassen sich zwei unterschiedliche Stofftransportmechanismen von Gasen, Dämpfen und Aromen durch die Verpackung hindurch festhalten: Migration und Permeation. Die theoretischen Grundlagen zur Permeation werden im Unterkapitel 2.3 erläutert. Abb. 2-1 fasst schematisch die unterschiedlichen Mechanismen und Prozesswege zusammen.

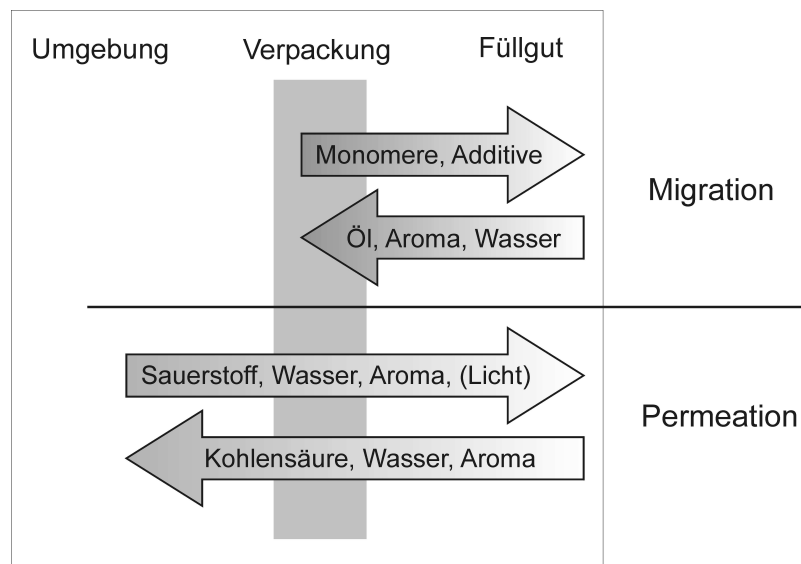


Abb. 2-1: Schematische Darstellung der Migration und Permeation

Zum Verständnis der Permeation bei Kunststoffen ist die Kenntnis des strukturellen Aufbaus des Materials selbst wichtig. Im folgenden Abschnitt werden die grundlegenden Eigenarten von Kunststoffen erläutert.

## 2.2 Grundlegende Eigenschaften von Kunststoffen

Kunststoffe unterscheiden sich deutlich von anderen Feststoffen, wie Glas, Metallen oder Keramiken. So weisen sie beispielsweise deutlich niedrigere Schmelztemperaturen, eine höhere Flexibilität, eine meist deutlich geringere Dichte sowie eine größere Permeabilität auf. Dies ist neben der chemischen Zusammensetzung im Wesentlichen auf die Mikrostruktur der Kunststoffe zurückzuführen. Die für die funktionellen Eigenschaften verantwortlichen Einflussfaktoren sollen hier nun erläutert werden.

### 2.2.1 Mikroskopischer Aufbau der Polymere

Polymere stellen eine spezielle Gruppe von Materialien dar, die sich aus Makromolekülen zusammensetzen. Solche Makromoleküle bestehen aus einer Vielzahl an Atomen und weisen daher ein sehr großes Molekulargewicht auf. Typisch für Polymere ist ihr periodischer kettenartiger Aufbau aus kleineren Grundbausteinen, den sogenannten Monomeren. Hauptbausteine der Monomere von Standardkunststoffen in der Lebensmitteltechnik sind Kohlen- und Kohlenwasserstoffverbindungen. Diese werden, je nach Material, durch unterschiedliche Rest- und Seitengruppen ergänzt.

Der Aufbau der Kette aus Monomeren, die Polymerisation, kann dabei auf unterschiedliche Weise ablaufen. Allgemein zu unterscheiden sind hier Polyaddition, Polykondensation und radikalische, ionische oder komplexchemische Polymerisation. Im Folgenden soll jedoch nur auf die für diese Arbeit relevanten Polymerisationsarten eingegangen werden.

Im Fall von **Polyaddition** entstehen die Bindungen zwischen den Monomeren durch Platzwechsel eines oder mehrerer Atome. Es handelt sich dabei um eine chemische Gleichgewichtsreaktion, die stark in eine Richtung verschoben ist. Dennoch kann sie durch dosierte Zugabe eines der Reaktionspartner gesteuert werden, wie im Fall der Polyurethanherstellung (2-Komponenten Klebstoff).

Bei der **Polykondensation** hingegen kommt es durch die Reaktion von Endgruppen der Monomere zur Bindung zwischen den Monomeren. Dabei werden Nebenprodukte wie beispielsweise Wasser abgespalten, die auskondensieren oder verdampfen. Wenn die Nebenprodukte nicht abgeführt werden, so endet die Reaktion, wenn ein Gleichgewicht zwischen Monomeren auf der einen sowie Abspaltprodukten und Polymeren auf der anderen Seite erreicht ist. So wird beispielsweise Polyethylterephthalat (PET) durch Polykondensation aus mehrwertiger Karbonsäure oder deren Ester und Alkoholen hergestellt.

Polypropylen hingegen wird üblicherweise durch **komplexchemische Polymerisation** mittels Katalysatoren erzeugt. Die Bindungsverhältnisse am Übergangsmetall werden durch die Komplexbildung zwischen den Komponenten des Katalysators so beeinflusst,



dass die Bindung zwischen dem Monomer und dem Übergangsmetall gerade möglich, aber instabil genug ist, um Kettenwachstum zu erzeugen. Das Kettenwachstum erfolgt dann durch Verdrängung des ursprünglich an das Übergangsmetall koordinierten Monomers durch ein neues Monomer und die Ausbildung einer Bindung zwischen den Monomeren. Wesentlicher Vorteil dieser Polymerisationsmethode ist die Bildung hochmolekularen, linearen und häufig streng konfigurierten Makromolekülen.

Insgesamt können so lange Makromoleküle mit Molmassen von bis zu  $10^6$  g/mol aufgebaut werden [13,14]. Zur Verdeutlichung sind in Abb. 2-2 die Monomere und die resultierenden Polymere für die in dieser Arbeit betrachteten Materialien Polypropylen (PP) und Polyethylenterephthalat (PET) graphisch dargestellt.

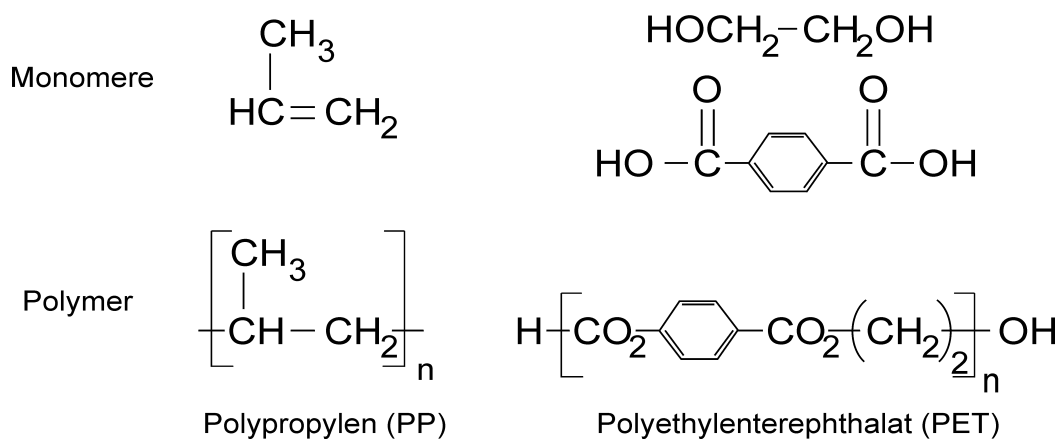


Abb. 2-2: Ausgangsbausteine und chemische Struktur von Polypropylen (PP) und Polyethylenterephthalat (PET); n gibt die Anzahl der Monomereinheiten, d. h. den Polymerisationsgrad an; nach [15]

Abb. 2-2 zeigt, dass beide Polymere Seitengruppen aufweisen. In Abhängigkeit des Polymerisationsvorgangs und der Polymerisationsart ist daher eine unterschiedliche Anordnung in Bezug auf das Grundgerüst, das heißt eine unterschiedliche Konfiguration, möglich. Je nach Lage der Restgruppen unterscheidet man zwischen isotaktischen, syndiotaktischen und ataktischen Polymeren; vgl. Abb. 2-3.

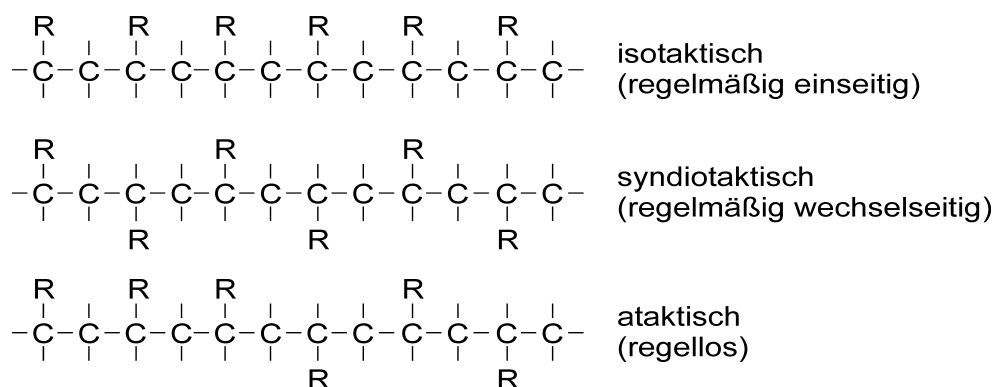


Abb. 2-3: Sterische Konfiguration am Beispiel des Polypropylen

Ist ein Makromolekül nur aus einer Monomersorte aufgebaut, spricht man von Homopolymeren, bei Beteiligung von zwei oder mehr verschiedenen Monomeren im Aufbau der Kette von Copolymeren. Je nach Abfolge der unterschiedlichen Grundbausteine unterscheidet man zwischen statistischen bzw. alternierenden Copolymeren, Block- und Propfcopolymeren; siehe Abb. 2-4.

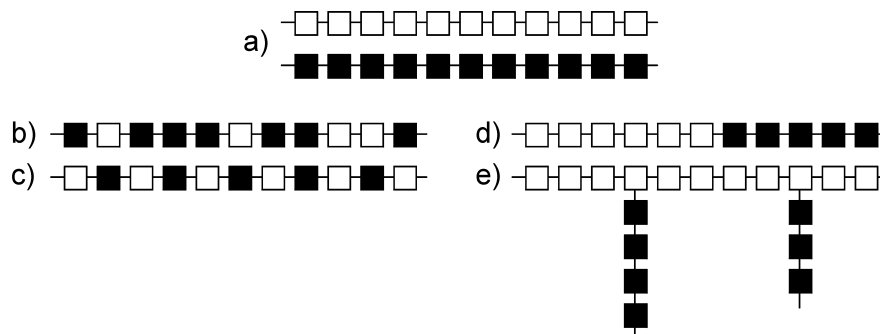


Abb. 2-4: Monomerabfolge im Fall von a) Homopolymeren, b) statistischen bzw. c) alternierenden Copolymeren, d) Blockcopolymeren und e) Propfcopolymeren

Aufgrund der hohen Komplexität und Größe der Makromoleküle ist die Möglichkeit zur Bildung von hochorientierten Bereichen innerhalb des Polymers, den Kristalliten, deutlich eingeschränkt oder wird sogar ganz verhindert. Damit ergeben sich je nach chemischem Aufbau und Konfiguration der Makromoleküle amorphe oder teilkristalline Bereiche. Ein einfacher und gleichmäßiger Aufbau der Makromoleküle erleichtert die Bildung von Kristalliten. Aus diesem Grund werden zur Polymerisation, wie zuvor erwähnt, in vielen Fällen Katalysatoren eingesetzt, die die Bildung einer besonders regelmäßigen Struktur fördern. Im Fall von Polypropylen handelt es sich dabei meist um Ziegler-Natta Katalysatoren. In neuerer Zeit werden jedoch auch spezielle Metallocen Katalysatoren eingesetzt [16,17]. Isotaktische Polymere weisen daher gegenüber syndiotaktischen und ataktischen Polymeren einen höheren Kristallinitätsgrad, bessere Barrierewerte, eine größere mechanische Stabilität, höhere Transparenz und Schmelztemperatur auf. Aufgrund der räumlichen Anordnung der amorphen und kristallinen Bereiche unterscheidet man zwischen statistischem Knäuel im reinen amorphen Zustand und Mizellen-, Lamellen- und Nadelkristall im teilkristallinen Zustand. Entscheidend für die sich ausbildende Struktur und das entstehende Gefüge des Polymers ist das Wechselspiel zwischen Minimierung der inneren Energie und der Entropiemaximierung. So stellt einerseits die lineare Makromolekülkette die energetisch günstigste Anordnung dar. Andererseits wird durch die thermische Aktivierung der Rotation des Makromoleküls um sein Kohlenstoffgerüst die maximale Entropie erreicht. Dadurch können sich während des Kristallisationsprozesses verschiedene supermolekulare Strukturen ausbilden und damit polymere Gefüge unterschiedlicher Morphologien entstehen. So kommt es bei kristallierfähigen Polymeren wie Polypropylen bei unterkühlten Schmelzen zur Bildung eines sphärolithischen Gefüges [18]. Der mittlere Abstand der Kristallitlamellen liegt dabei bei etwa 25 nm [19]. In der

Übersicht Abb. 2-4 sind die möglichen supermolekularen Strukturen und Morphologien sowie einige charakteristische Größen zusammengefasst.

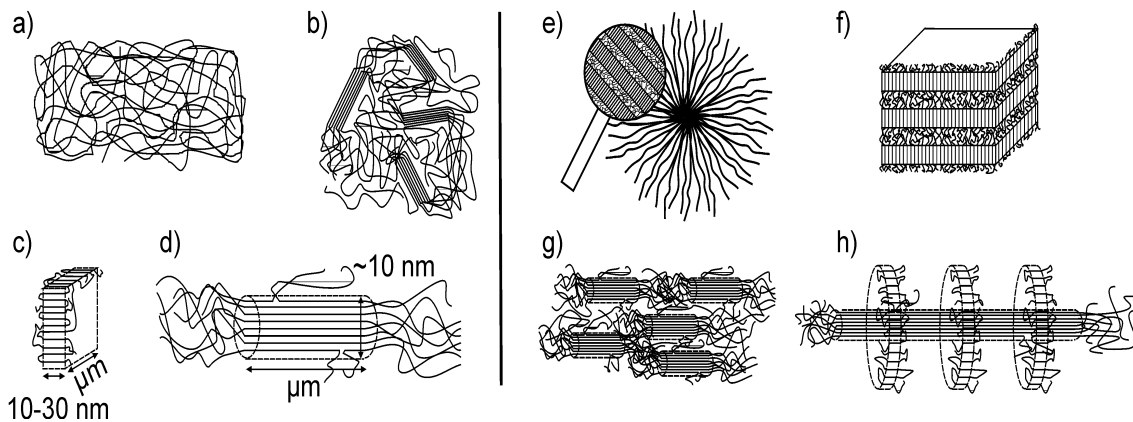


Abb. 2-5: Schema zum supermolekularen Aufbau von amorphen und teilkristallinen Polymeren; a) statistisches Knäuel, b) Mizellenkristall, c) Lamellenkristall, d) Nadelkristall, e) Spährolith, f) lamellares Gefüge, g) Fasergefüge und h) Sish-Kebab Gefüge

Betrachtet man die mechanischen Eigenschaften von Polymeren in Abhängigkeit der Temperatur, so kommt es für jedes Polymer bei einer bestimmten Temperatur, der sogenannten Glastemperatur ( $T_g$ ), zu einer Änderung des Elastizitätsmoduls. Unterschreitet man diese charakteristische Temperatur, wird die Beweglichkeit der Makromolekülketten in den amorphen Bereichen des Polymers dramatisch reduziert, sie frieren ein. Oberhalb der Glastemperatur (Glaspunkt) können sich diese Ketten relativ frei bewegen. Thermisch bedingte Fluktuationen der mikroskopischen Polymerdichte sind die Folge. Die Glastemperatur  $T_g$  gibt daher an, bei welcher Temperatur das Polymer vom glasartigen, relativ spröden in einen elastischen, gummiartigen Zustand übergeht. So weist amorphes PET eine Glastemperatur von  $67^\circ\text{C}$  auf, kristallines dagegen eine Glastemperatur von  $82^\circ\text{C}$ . Für PP werden deutlich niedrigere Werte von  $5^\circ\text{C}$  bis  $-20^\circ\text{C}$  angegeben [20,21]. Da Polymere im glasartigen Zustand im Vergleich zum gummiartigen nicht im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen und daraus strukturelle Unterschiede resultieren, sind auch unterschiedliche Permeationseigenschaften zu erwarten (siehe Kap. 2.3.1).

Insgesamt hängen damit die mechanischen, optischen, thermischen Eigenschaften als auch die Barrierewirkung des Polymers gegen permeierende Stoffe wesentlich vom strukturellen Aufbau des Polymers ab. Durch die Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen kann dieser jedoch noch wesentlich beeinflusst werden. Aus diesem Grund soll im Folgenden auch kurz auf typische Folienherstellungsverfahren eingegangen werden.

### 2.2.2 Folienherstellung

Der Rohstoff für die Folien liegt in Form von Granulat bzw. Granulatkörnern aus dem zu verarbeitenden Polymermaterial vor. Bei der Extrusion werden diese in einem beheizten Schneckengang aufgeschmolzen, homogenisiert und schließlich durch eine Düse gepresst. Der so entstehende Schmelzfilm wird bei Flachfolienanlagen auf eine Kühlwalze übertragen und dort abgeschreckt. Bei Blasfolienanlagen wird der Schmelzfilm, der durch eine radialsymmetrische Ringschlitzdüse tritt, mittels eines zentralen Luftstroms ähnlich einem Luftballon aufgeblasen und gleichzeitig durch diesen abgeschreckt. So entsteht eine relativ spröde chemisch und thermisch instabile Vorfolie. Durch die Abschreckgeschwindigkeit wird dabei die Größe der entstehenden Kristalle sowie der Kristallisationsgrad bestimmt [22]. Aufgrund der vergleichsweise langsamen Abkühlrate bei Blasfolienanlagen kann es so bei Polypropylen dabei zur Bildung großer Sphärolithe kommen. Dadurch verliert die Folie ihre Transparenz und wird trüb. Aus diesem Grund wird bei Blasfolienanlagen oft eine zusätzliche Wasserkühlung zur schnelleren Abkühlung eingesetzt [20].

Um ein Endprodukt mit guten funktionalen Eigenschaften zu erhalten, wird die Vorfolie nochmals auf Temperaturen von 80 bis 100°C erhitzt und dann gereckt. Das heißt die Vorfolie wird in definierter Richtung gedehnt, wobei es zu einer zusätzlichen Orientierung der Molekülketten und zu einer Flächenvergrößerung um den Faktor 7-10 bei PET-Folien bzw. 22-72 bei PP-Folien kommt [22,23]. Durch die Orientierung erhöht sich mikroskopisch der Anteil an kristallinen Bereichen nochmals. Makroskopisch führt sie beispielsweise bei Polypropylen zu einer Oberflächenstruktur, die durch Wellenberge und -täler mit einem Abstand von cirka 20 - 200 nm charakterisiert wird [24,25]. Das Recken kann dabei entweder in Maschinenrichtung, das heißt in Abzugsrichtung der Polymerschmelze, transversal dazu oder in beiden Richtungen (simultanes bzw. zweistufiges Recken) erfolgen. Man spricht in diesen Fällen auch von uniaxial bzw. biaxial orientierten Folien. Insgesamt erhält man durch einen derartigen Prozess eine deutliche Verbesserung der mechanischen, optischen und Barriereigenschaften [26].

Während des nachfolgenden Fixierungsschritts, der bei Temperaturen knapp unterhalb des Schmelzpunkts des Polymers durchgeführt wird, bilden sich zwischen den gereckten Makromolekülketten Verknüpfungspunkte aus, die zu einer Stabilisierung und damit zu einer geringeren Schrumpftneigung der Folie führen. Während der Fixierung wird die Folie dabei unter Spannung gehalten. Schließlich wird die fertige Folie langsam heruntergekühlt, zugeschnitten und aufgewickelt.

Sogenannte coextrudierte Folien entstehen, wenn man gleichzeitig aus mehreren Extrudern verschiedene Polymerschmelzen über eine gemeinsame Düse aufeinander fügt und diese dann gemeinsam abkühlt und weiterverarbeitet. Dieses Vorgehen wird üblicherweise für heißsiegelfähige PP-Folien angewandt. Da Polypropylen selbst nicht siegelfähig ist, wird auf die Folie auf beiden Seiten eine dünne wenige Mikrometer dicke

Polymerschicht aus einem Ethylen/Propylen-Copolymer coextruiert. Diese Randschicht weist eine geringere Schmelztemperatur auf, wodurch die Siegelfähigkeit gewährleistet wird.

Extrudierte Folien weisen im Allgemeinen eine geringe Oberflächenrauigkeit auf. Dadurch können zwischen einzelnen Folienlagen hohe Adhäsionskräfte beim Aufwickeln auftreten und die einzelnen Lagen aneinander haften. Um dies zu vermeiden werden Abstandhalter, sogenannte Antiblockpartikel (ABP), in die Randschicht der Folie eingearbeitet. Dabei handelt es sich meist um  $\text{SiO}_2$ -Partikel mit einem maximalen Durchmesser von wenigen Mikrometern.

Abb. 2-6 zeigt einen solchen, für heißsiegelfähige Folien typischen Schichtaufbau.

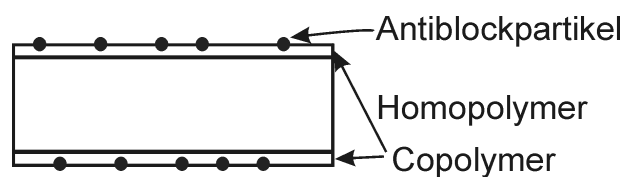


Abb. 2-6: Schematischer Aufbau von heißsiegelfähigen coextruierten Polymerfolien

Vielfach werden, um das Leistungsspektrum der fertigen Folie zu vergrößern, dem Rohmaterial Zusatzstoffe wie etwa Füll- und Farbstoffe, Antioxidanzien oder Weichmacher beigelegt. Die dadurch bedingten Eigenschaftsänderungen sind zu mannigfaltig, um sie genauer zu beschreiben. Zum genauen Studium der Einsatz- und Auswahlmöglichkeiten von Zusatzstoffen eignet sich beispielsweise die Übersicht von *Gächter* und *Müller* [27]. Ebenso sei für eine detaillierte Darstellung der Folienherstellung auf weiterführende Literatur verwiesen [22,28,29].

Industriell werden heute im Verpackungsbereich oft biaxial orientierte Folien eingesetzt. Wesentliche Eigenschaften solcher Folien, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden, sind in Tab. 2-1 auf der nächsten Seite aufgelistet. Im weiteren Verlauf bezieht sich die Bezeichnung PET und PP daher immer auf biaxial orientierte teilkristalline Materialien. Ferner bleibt hier noch festzuhalten, dass die Qualität und Homogenität industriell gefertigter Folien Labor- bzw. Technikummustern überlegen ist. Daher sollte für industriell relevante Untersuchungen der funktionalen Eigenschaften, wie der Barrierewirkung, immer auf entsprechende Industriefolien zurückgegriffen werden.

Tab. 2-1: Wichtige Eigenschaften und Kenngrößen orientierter PP- und PET-Folien

| <b>Material /<br/>Eigenschaft</b> | <b>biaxial orientiertes<br/>Polyethylterephthalate</b>   | <b>biaxial orientiertes<br/>Polypropylen</b>                    |
|-----------------------------------|--|---|
| Dichte                            | ~ 1390 kg/m <sup>3</sup>   | 850 - 920 kg/m <sup>3</sup>                                     |
| T <sub>Schmelz</sub>              | ~ 265°C  | ~ 176°C   |
| T <sub>g</sub>                    | ~ 70°C   | ~ -18°C   |
| Kristallinitätsgrad               | um 50 %  | 55 -70 %  |
| einige weitere<br>Eigenschaften   | hohe Transparenz und Glanz,<br>niedrige Dehnung,<br>erhöhte Temperaturbestän-<br>digkeit,<br>hohe Sauerstoffbarriere | hohe Transparenz und<br>Glanz,<br>hohe Wasserdampfbar-<br>riere |

## 2.3 Permeation

Als Permeation wird allgemein der Stofftransport von Substanzen durch ein Material hindurch bezeichnet. Treibende Kraft für den Transport des Stoffs ist ein Gradient des chemischen Potentials bzw. der Konzentration. Je niedriger dieser ist, desto geringer ist die Permeationsrate, das heißt die transportierte Stoffmenge. Im Folgenden wird die Theorie der Permeation durch Kunststoffe, Metalle und dünne Schichten behandelt.

### 2.3.1 Permeation bei Polymeren

Der Durchtritt von Molekülen durch Kunststoffe, wie den in dieser Arbeit untersuchten Verpackungsfolien, erfolgt über die sogenannte Lösungsdiffusion.

Eine Beschreibung des Vorgangs der Lösungsdiffusion von Molekülen in Polymeren, wie in Abbildung 2-7 dargestellt, wurde bereits im 19. Jahrhundert von *Graham* vorgeschlagen. Dieser teilt den gesamten Prozess in 4 Schritte auf, die im Folgenden dargestellt sind [30]:

1. Adsorption des permeierenden Stoffes an der Materialoberseite
2. Lösung im Festkörper
3. Diffusion durch das Material entlang des Gradienten des chemischen Potentials
4. Desorption von der Materialunterseite

Hierbei ist die Materialoberseite die Seite mit hohem chemischen Potential beziehungsweise einer hohen Konzentration an permeierenden Molekülen. Die Unterseite ist entsprechend als Seite mit niedriger Konzentration oder geringem chemischen Potential definiert. Damit lässt sich die Permeation als eine Funktion aus Lösung und Diffusion beschreiben:

$$P = D \cdot S \quad (2-1)$$

wobei  $D$  den Diffusionskoeffizienten und  $S$  die Löslichkeit der permeierenden Substanz darstellt. Bei Polymeren läuft in der Regel die Adsorption als auch die Desorption im Vergleich zur Diffusion sehr viel schneller ab. Die Diffusion ist daher die den Stofftransport durch das Polymer primär bestimmende Größe.

Bei der Modellvorstellung von Graham handelt es sich um eine vereinfachte Kontinuumsbetrachtung. Sie gibt jedoch nur ein grobes Bild der realen Vorgänge im Polymer wieder. Seit es möglich ist die Mikrostruktur der Polymere genauer zu analysieren, werden daher vermehrt mikroskopische und molekulardynamische Betrachtungsweisen zur genauen Beschreibung der stattfindenden Vorgänge bei der Lösungs-Diffusion angewandt [31-37]. In diesen Fällen spielt es eine wesentliche Rolle, ob das Polymer im gummiartigen (flexibel, hohe Beweglichkeit der Makromolekülketten) oder glasartigen Zustand (starr, nahezu keine Kettenbeweglichkeit) vorliegt (siehe Kap. 2.2.1).

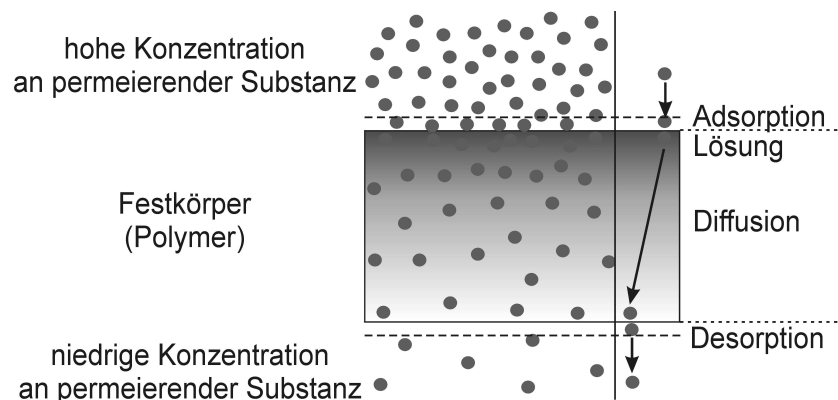


Abb. 2-7: Schematische Darstellung der Lösungsdiffusion; die Kugeln entsprechen den permeierenden Molekülen

### 2.3.1.1 Ad- und Absorption

Die in der Umgebung der Materialoberseite vorhandenen Moleküle lagern sich zunächst aufgrund attraktiver Wechselwirkungen mit der Oberfläche an [38,39]. Van-der-Waals-Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den adsorbierten Molekülen und dem Material führen dann zu einer Lösung in Mikrohohlräumen im Polymer. Die sogenannten "freie Volumen"-Modelle für glasartige Polymere gehen davon aus, dass sich das gesamte freie Volumen der Mikrohohlräume zu einem Teil, der durch molekulare Schwingungen entsteht, und einem Teil aus diskontinuierlichen Mikrolöchern zusammensetzt [40,41]. Aufgrund des begrenzten Anteils an lokalen Mikrohohlräumen ergibt sich eine nichtlineare Beziehung zwischen Konzentration und Druck. Die molekularen Modelle für Temperaturen oberhalb der Glasatemperatur gehen dagegen nur davon aus, dass durch Fluktuationen der Makromolekülketten in den

amorphen Bereichen Mikrohohlräume entstehen, in denen die zu lösenden Moleküle Platz finden können. In diesem Fall ist die Konzentration der gelösten Substanz linear vom Druck abhängig. Die Löslichkeit bei hochkristallinen Polymeren ist aufgrund des geringen amorphen Volumenanteils und der damit verbundenen kleinen Zahl an Mikrohohlräumen im Vergleich zu amorphen Polymeren erheblich niedriger. Die Löslichkeit  $S$  in teilkristallinen Polymeren kann als eine Funktion des amorphen Volumenanteils  $\phi$  und der Löslichkeit im vollkommen amorphen Zustand  $S^a$  beschrieben werden [42]:

$$S = S^a \cdot \phi \quad (2-2)$$

Messungen an semikristallinem PET zeigten jedoch eine geringere Abnahme der Löslichkeit mit dem Anteil der amorphen Phase als nach Gleichung (2-2) zu erwarten war. *Michaels et al.* [42] vermuteten, dass sich beim Kristallisationsprozess bevorzugt kristalline Bereiche ausbilden, an denen eine höhere Makromoleküldichte vorliegt. Der Kristallisationsprozess tendiert aber dazu, in den verbleibenden, amorphen Bereichen einen größeren Volumenanteil an Mikrohohlräumen zurückzulassen, als sie normalerweise im amorphen Polymer vorhanden sind. Sammelt sich nun ein großer Teil des sorbierten Gases in diesen Mikrohohlräumen an, ist die Verringerung der Sorption aufgrund der Kristallisation kleiner als sich durch die Abnahme der amorphen Phase ergibt. Ähnliche Argumentationen finden sich auch bei [43,44,45].

Bei der Sorption handelt es sich um einen thermisch aktivierten Prozess. *Barrer* konnte zeigen, dass für die Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitskoeffizienten ein Arrhenius-Ansatz gilt [46]:

$$S = S_0 \cdot e^{\frac{-\Delta H_S}{R \cdot T}} \quad (2-3)$$

dabei gibt  $\Delta H_S$  die Lösungswärme an.  $S_0$  ist der präexponentielle Faktor,  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die Temperatur.

Unter der Voraussetzung, dass die Gase im Polymer nicht dissoziieren und die Temperatur oberhalb des Glaspunkts liegt, kann im Fall geringer Drücke, wie sie bei der Permeation durch Verpackungen auftreten, für die meisten Gas/Polymer-Systeme die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes angenommen werden [47,48,49]:

$$c = S \cdot p \quad (2-4)$$

$c$  stellt hierbei der Gleichgewichtskonzentration des sorbierten Gases im Polymer bei entsprechendem Umgebungsdampfdruck  $p$  dar. Die Proportionalitätskonstante  $S$  ist der in Gleichung (2-2) beschriebene Löslichkeits- oder Sorptionskoeffizient.



Unterhalb der Glasstemperatur kommt es dagegen zu gänzlich anderen Effekten, so zeigen sich dann nichtlineare Zusammenhänge der Löslichkeit mit dem Partialdruck bzw. der Konzentration des zu lösenden Stoffs. Die Beweglichkeit der Makromolekülketten ist unterhalb der Glasstemperatur deutlich eingeschränkt. Relaxationseffekte laufen daher sehr langsam ab. Die Umgebung von gelösten Molekülen kann daher deutliche Strukturschwankungen aufweisen. Dadurch kann sowohl die Mobilität der gelösten Stoffe als auch die Art der Absorption deutlich schwanken [31]. Ein gängiges Modell zur Beschreibung des Lösungsverhaltens bei Polymeren unterhalb der Glasstemperatur stellt das "Dual Sorption"-Modell dar [31,50,51].

Hierbei wird die gelöste Substanz in zwei unterschiedliche Gruppen unterteilt. Ein Teil löst sich nach einem Mechanismus, wie er bei Temperaturen oberhalb der Glasstemperatur in den amorphen Bereichen des Kunststoffes auftritt. Das heißt, er folgt dem Henryschen Gesetz. Der andere Teil absorbiert exotherm in festen bereits existierenden Mikrolöchern, die nur in begrenzter Zahl in der amorphen Polymermatrix und nur im glasartigen Zustand vorliegen. Die dabei freiwerdende Energie hängt maßgeblich von der Wechselwirkung zwischen Polymermatrix und zu lösendem Molekül ab. Damit ergibt sich mit zunehmenden Druck eine Sättigung der Konzentration dieses Molekülanteils. Dieses Verhalten wird üblicherweise mit Hilfe der Langmuir-Adsorption beschreiben. Die Gesamtkonzentration ergibt sich aus der Superposition der beiden Anteile:

$$c = S \cdot p + \frac{c_H^l \cdot b}{1 + b \cdot p} \cdot p \quad (2-5)$$

Der erste Summand entspricht dabei dem bekannten Henry-Gesetz. Der Zweite beschreibt den Konzentrationsverlauf bei der Adsorption nach Langmuir.  $c_H^l$  stellt hierbei die experimentell zu ermittelnde Leerstellensättigungskonstante und  $b$  die Leerstellenaffinität, das heißt das Verhältnis zwischen Adsorptions- und Desorptionsrate in den festen lokalisierten Löchern, dar. Abb. 2-8 stellt die unterschiedlichen Adsorptionsisothermen zusammengefasst dar.

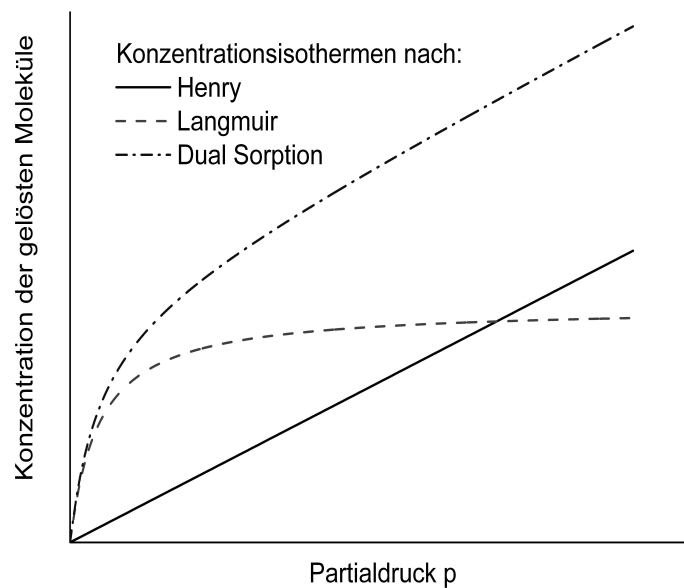


Abb. 2-8: Schematische Sorptionsisothermen

Insgesamt gilt für die Löslichkeit im glasartigen Polymerzustand  $S_{DS}$ :

$$S_{DS} = S + \frac{c_H^l \cdot b}{1 + b \cdot p} \quad (2-6)$$

Nach *Petropoulos* [52] sind jedoch lediglich die nach dem Henry Gesetz gelösten Moleküle maßgeblich an der Diffusion beteiligt. Die nach Langmuir absorbierten Moleküle weisen hingegen eine erheblich eingeschränkte Mobilität auf.

Neben der Größe der sorbierenden Moleküle haben auch die bei der Lösung auftretenden vorher erwähnten Wechselwirkungskräfte einen deutlichen Einfluss auf die Löslichkeit. Untersuchungen zur Lösung von Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) und Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) in Polyethylenterephthalat ergaben trotz ähnlicher Moleküldurchmesser erhebliche Unterschiede [42]. Neben möglichen Kondensationseffekten ist dies darauf zurückzuführen, dass in der Regel Debye-Kräfte im Vergleich zu Keesom- und Londonschen Dispersionskräften eine untergeordnete Rolle spielen [53]. Tab. 2-2 fasst hierzu die entsprechenden van-der-Waals-Kräfte und die Art der Wechselwirkung zusammen.

Unpolare Substanzen lösen sich deshalb in dispers wechselwirkenden Materialien besser als in polaren und umgekehrt. Diesen Sachverhalt gibt auch Tab. 2-3 für die Materialien Polypropylen (PP) und Polyethylenterephthalat (PET) am Beispiel von Sauerstoff und Wasser wieder.

Tab. 2-2: Unterteilung der van-der-Waals-Kräfte

|                              | <b>Polarität der Wechselwirkungspartner</b> | <b>Art der Dipole</b>                    |
|------------------------------|---|--|
| Debye-Kräfte                 | polar - dispers                             | permanenter Dipol - induzierter Dipol    |
| Keesom-Kräfte                | polar - polar                               | permanente Dipole                        |
| Londonsche Dispersionskräfte | dispers - dispers                           | fluktuierender Dipol - induzierter Dipol |

Tab. 2-3: Löslichkeit von Sauerstoff und Wasser in Standardpolymeren, nach [54-56]

| <b>Löslichkeit [kg/kg] (25°C, 1 bar)</b>                           | <b>O<sub>2</sub> (unpolar)</b> | <b>H<sub>2</sub>O (polar)</b> |
|--|--------------------------------|-------------------------------|
| Polypropylen (unpolar,<br>$\gamma = 29,4 \text{ J/m}^2$ )          | $1 \cdot 10^{-4}$              | $6 \cdot 10^{-5}$             |
| Polyethylenterephthalat (polar,<br>$\gamma = 44,6 \text{ J/m}^2$ ) | $6 \cdot 10^{-5}$              | $6 \cdot 10^{-2}$             |

Wie der Vergleich der Glas temperatur von PP und PET aus Unterkapitel 2.2 zeigt, kann bei Polypropylen für übliche Permeationsmessungen das Henrysche Gesetz zur Ermittlung der Konzentration im Polymer herangezogen werden. Für PET hingegen ist die typische Messtemperatur jedoch unterhalb des Glaspunkts. Zur Beschreibung der Löslichkeit sollte daher das "Dual Sorption"-Modell angewandt werden. Untersuchungen zur Druckabhängigkeit der Helium-Permeation an PET Folien zeigten jedoch nur eine geringe Abnahme des Permeationskoeffizienten zu hohen Drücken bis 20 bar hin [57]. Ebenso fanden *Stannett* und *Williams* [58] bei Messungen an PMMA-Folien, dass sich für eine große Anzahl leichter Gase der Diffusionskoeffizient im glasartigen Zustand nur gering von dem im gummiartigen Zustand unterschied. Der Übergang vom gummiartigen auf den glasartigen Zustand führt zu veränderten Aktivierungsenergien während die Permeationsraten für kleine Moleküle nicht oder nur gering variieren [59]. Die Messtemperaturen zur Bestimmung der Aktivierungsenergie müssen daher so gewählt werden, dass man sich immer unterhalb oder oberhalb der Glas temperatur befindet. Für PP und auch für PET ist dies für alle in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen der Fall.

Insgesamt kann für übliche Messbedingungen auch für PET von druckunabhängigen Diffusions- und Löslichkeitskoeffizienten ausgegangen werden. Somit ist für leichte Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, usw., nicht nur für PP, sondern auch für PET die Gültigkeit des Henryschen Gesetz gegeben [60]. Statt der oft schwierig zu ermittelnden Konzentrationsunterschiede im Polymer ist es daher möglich, den wesentlich einfacher zu messenden Partialdruckunterschied zwischen Hochdruckseite

und Niederdruckseite der Folie zur experimentellen Bestimmung der Permeationsraten zu nutzen.

### 2.3.1.2 Diffusion

Mikroskopisch lässt sich die Diffusion im Polymerfestkörper durch Platzwechselfvorgänge beschreiben. Ein solcher Prozess kann jedoch nur dann stattfinden, wenn in der näheren Umgebung des diffundierenden Moleküls ein freier Platz vorhanden ist. Aus diesem Grund werden Modelle, die auf einer solchen Sichtweise aufbauen, als freie Volumen Modelle ("free volume"-Modelle) bezeichnet. Sie beschreiben den Transportprozess durch gummiartige Polymere. Wie schon im Unterkapitel Ad- und Absorption erläutert, entstehen solche Plätze durch Fluktuationen der Makromolekülketten in der amorphen Matrix des Polymers. Je höher die Temperatur, desto häufiger und größer sind diese Dichteschwankungen. So ergibt sich auch eine höhere Sprungwahrscheinlichkeit bzw. Diffusionsrate der permeierenden Moleküle. Die einzelnen Sprünge erfolgen dabei statistisch. Erst bei einer großen Anzahl an permeierenden Molekülen kommt es zu einer bevorzugten Bewegung in Richtung des abnehmenden Konzentrationsgradienten. Um von einem Platz zum anderen zu wechseln, muss sich das Molekül zwischen einzelnen Makromolekülketten hindurchtreten können. Ist genügend Energie im Polymer für eine Fluktuationen der Makromolekülketten vorhanden, so ergibt sich eine zeit- und ortsabhängige lokale Aufweitung der Polymerstruktur durch die die permeierenden Moleküle ihren Platz wechseln können. Die Diffusion stellt daher ebenfalls ein aktivierten Prozess dar. Sie lässt sich analog zur Löslichkeit durch eine Arrhenius-Beziehung darstellen:

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}} \quad (2-7)$$

wobei  $D$  den Diffusionskoeffizienten,  $D_0$  einen konstanten Faktor,  $R$  die allgemeine Gaskonstante,  $T$  die Temperatur und  $E_A$  die Aktivierungsenergie für den Diffusionsprozess wiedergibt. Die Aktivierungsenergie  $E_A$  setzt sich dabei aus der für die Bildung der Mikrolöchern benötigten Energie und der Energie des Molekülsprungs über die Potentialschwelle von einem Platz auf den anderen zusammen.

Entsprechend der Beschreibung der Sorption bei glasartigen Polymeren kann auch die Diffusion durch das "Dual Sorption"-Modell beschrieben werden. Für eine detaillierte Beschreibung des Stofftransports und die unterschiedlichen Modelle sei an dieser Stelle auf den ausführlichen Artikel von *Pandey et al.* [61] verwiesen. Bei vollkommen auskristallisierten Materialien ist die Möglichkeit zur Fluktuation bzw. zur Bildung von Mikrohohlräumen jedoch nur in sehr geringem Maß möglich, daher ist dort die Diffusion äußerst gering. Bei amorphen Materialien existiert aufgrund der regellosen Anordnung der Makromoleküle im Polymer dagegen eine deutlich höhere Anzahl freier Plätze. Die Diffusionsrate liegt hier um Größenordnungen höher. Somit ist lediglich ein geringer

Anteil der Permeationsrate auf den Stofftransport durch die hochgeordneten kristallinen Bereiche zurückzuführen. Unter Berücksichtigung der supermolekularen Struktur und der Morphologie von Kunststoffen können im Fall von teilkristallinen Polymeren die kristallinen Bereiche daher als undurchlässig betrachtet werden [62]. Eine Ausnahme bildet die Diffusion mit dem Polymer stark wechselwirkender Moleküle.

Bei kondensierbaren Gasen oder Dämpfen, deren kritische Temperatur über der Messtemperatur liegt, kann es jedoch zu konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten im gummiartigen Polymerzustand kommen. Unterhalb der Glas temperatur kann sogar die Vorgeschichte eine wesentliche Rolle spielen oder zeitabhängige Effekte auftreten. Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) und Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) sind Beispiele für solche im Verpackungsbereich auftretenden Gase bzw. Dämpfe. Im Fall von Polypropylen wurde jedoch ein nahezu ideales Verhalten für die Permeation von Wasser gemessen [63]. Das heißt, es folgt dem Henry-Gesetz und der Diffusionskoeffizient ist konzentrationsunabhängig. Da Kohlendioxid weniger stark als Wasser mit dem Polymer wechselwirkt, ist anzunehmen, dass sich auch  $\text{CO}_2$  ideal verhält. Für teilkristallines Polyethylenterephthalat unterhalb des Glaspunkts wurde für die  $\text{CO}_2$  Permeation im Druckbereich zwischen 1 und 20 bar ein nichtlineares Verhalten der Adsorptionsisothermen gefunden. Die Abweichung vom linearen Zusammenhang (Henry Gesetz) nahm dabei mit steigendem Druck zu. Es konnte gezeigt werden, dass hier das "Dual Sorption"-Modell gilt [64]. Zeit- und konzentrationsabhängige Effekte wurden nicht beschrieben.

Untersuchungen zur Wasserdampfpermeation zeigten keine Druckabhängigkeit, nahezu lineare Adsorptionsisothermen und konstante Diffusionskoeffizienten [63,65,66]. Da die kritischen Daten, Druck und Temperatur, von Kohlendioxid unterhalb denen von Wasser liegen und die typischen Druckgradienten 1 bar und weniger betragen, kann für Permeationsuntersuchungen von  $\text{CO}_2$  in Polyethylenterephthalat daher von einem nahezu idealen Diffusions- und Lösungsverhalten ausgegangen werden; siehe Anhang Anh. A.7, S. 174. Somit weist auch die Wasserdampf- und Kohlendioxidpermeation durch teilkristallines PET in guter Näherung ein ideales Verhalten im lebensmitteltechnisch relevanten Druck und Temperaturbereich auf.

Damit kann festgehalten werden, dass die Permeation von leichten Gasen wie He,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  aber auch von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  durch Polypropylen und Polyethylenterephthalat dem Henry-Gesetz folgt und sich durch normale Ficksche Diffusion beschreiben lässt.

### 2.3.1.3 Mathematische Beschreibung der Permeation bei Polymeren

Ausgangspunkt für die Berechnung der Permeationsraten durch Polymere sind die Fickschen Gesetze. Sie verknüpfen die Flussdichte  $j$  der permeierenden Substanz mit dem Diffusionskoeffizienten  $D$  und dem Konzentrationsgradienten  $\nabla c$  im Polymer. Bei Betrachtung des Stofftransports in allgemeiner Form gilt [67]:

$$1. \text{ Ficksches Gesetz: } \vec{j} = \frac{\partial N}{\partial t} \cdot \frac{1}{A} = -D \nabla c = -D \left( \frac{\partial c}{\partial x}, \frac{\partial c}{\partial y}, \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (2-8)$$

Der Teilchenstrom durch eine Querschnittsfläche  $A$  normal zum Konzentrationsgradienten ist proportional zu diesem. In obiger Darstellung ist  $N$  die Stoffmenge in mol,  $D$  der Diffusionskoeffizient,  $c$  die Konzentration des permeierenden Stoffs in mol pro Volumen,  $t$  die Zeit und  $x, y, z$  die Ortskoordinaten. Das zweite Ficksche Gesetz beschreibt indes den instationären, zeitabhängigen Fall. Bei organischen Dämpfen in Polymeren oder inhomogenen Materialien hängt der Diffusionskoeffizient oft von der Konzentration bzw. vom Ort ab. In kartesischen Koordinaten lässt sich das zweite Ficksche Gesetz dann wie folgt darstellen:

$$2. \text{ Ficksches Gesetz: } \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_x \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D_y \frac{\partial c}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D_z \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (2-9)$$

Ist der Diffusionskoeffizient nicht ortsabhängig und weist er keine Konzentrationsabhängigkeit auf, vereinfacht sich die Gleichung (2-9) zu:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (2-10)$$

Durch Transformation auf andere Koordinatensysteme und Volumenelemente können die Fickschen Gesetze an eine Vielzahl von verschiedenen Problemen angepasst werden. *Crank* [68] gibt hierzu eine detaillierte Übersicht über die unterschiedlichen Möglichkeiten.

In der Regel wird die Permeation durch eine Verpackungsfolie als eindimensionales Problem behandelt, da die Folie der Dicke  $d$  als homogen und somit eine laterale Auflösung der Diffusion nicht notwendig ist. Dies gilt jedoch genau genommen nur für Fälle, bei denen die planare Ausdehnung der Folie im Vergleich zur Dicke sehr groß ist. Die Konzentration auf der Oberseite der Folie bei  $x=0$  sei  $c=c_0$  bzw. auf der Unterseite bei  $x=d$  sei  $c=c_1$ . Der Stofftransport durch ein solches System kann daher im Gleichgewicht wie folgt berechnet werden:

Die zweimalige Integration der stationären Diffusionsgleichung unter Beachtung der Randbedingungen ergibt:

$$\frac{c - c_0}{c_1 - c_0} = \frac{x}{d} \quad (2-11)$$

Die Konzentration nimmt linear somit innerhalb der Folie von  $c_0$  nach  $c_1$  ab. Die Stromdichte kann nun über das erste Ficksche Gesetz ermittelt werden.

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial x} = D \cdot \frac{c_0 - c_1}{d} \quad (2-12)$$

Bei Kenntnis des Diffusionskoeffizienten des permeierenden Stoffs im Polymer und der Konzentration auf der Ober- und Unterseite der Folie kann die zu erwartende Durchlässigkeit berechnet werden. Oft ist man aber an der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten interessiert. Dieser ergibt sich durch die experimentelle Ermittlung der Durchlässigkeit, der Konzentrationen auf Ober- und Unterseite und dem anschließenden Auflösen der Gleichung (2-12).

Wie jedoch schon erwähnt, sind die Konzentrationen  $c_0$  und  $c_1$  meist nicht bekannt bzw. schwer zu messen. Daher werden statt dessen meist die extern anliegenden Dampfdrücke  $p_0$  und  $p_1$  zur Beschreibung herangezogen. Unter Verwendung der Definition des Permeationskoeffizienten  $P$  (siehe Gleichung (2-1)) ergibt sich:

$$j = -P \frac{\partial p}{\partial x} = P \cdot \frac{p_0 - p_1}{d} \quad (2-13)$$

Man erkennt hier aber, dass so nur die Überlagerung von Diffusion und Löslichkeit bestimmt werden kann. Um diese zu separieren, wird meist die sogenannte "Time-lag" Methode angewandt. Dabei wird die bei einem konstanten Partialdruck- bzw. Konzentrationsgefälle durch die Folie permeierende Stoffmenge detektiert. Es handelt sich daher um eine Nicht-Gleichgewichtsmessung. Das zweite Ficksche Gesetz muss daher integriert werden. Man erhält für den zeitlichen und örtlichen Verlauf der Konzentration im eindimensionalen Fall [68]:

$$c = c_0 + (c_1 - c_0) \cdot \frac{x}{d} + \frac{2}{\pi} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{c_1 \cos(i\pi) - c_0}{i} \sin\left(\frac{i\pi x}{d}\right) \exp\left(-\frac{Di^2 \pi^2 t}{d^2}\right) \\ + \frac{4c_a}{\pi} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{2i+1} \sin\left(\frac{(2i+1)\pi x}{d}\right) \exp\left(-\frac{D(2i+1)^2 \pi^2 t}{d^2}\right) \quad (2-14)$$

Für den aus der Unterseite der Folie bei  $x = d$  heraustretenden Teilchenstrom ergibt sich für  $c_a = 0$  aus  $\partial N / \partial t = -D(\partial c / \partial x)_{x=d}$  (siehe Gleichung (2-8)):

$$\frac{N}{dc_0} = \frac{Dt}{d^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(1)^i}{i^2} \exp\left(-\frac{Di^2 \pi^2 t}{d^2}\right) \quad (2-15)$$

Für hinreichend große Zeiten  $t$  folgt für die durchgetretene Stoffmenge:

$$N = \frac{Dc_0}{d} \left( t - \frac{d^2}{6D} \right) \quad (2-16)$$

Diese lineare Gleichung  $N(t)$  schneidet die Zeitachse im Punkt  $\Theta$ , der sogenannten Durchbruchzeit oder "Time-lag". Es gilt:

$$\Theta = \frac{d^2}{6D} \quad (2-17)$$

Dadurch ist eine eindeutige Bestimmung des Diffusionskoeffizienten  $D$  möglich. Über die stationäre Teilchenstromdichte  $j$  kann dann mit Hilfe von Gleichung (2-13) der Permeationskoeffizient und schließlich über  $P=S \cdot D$  (siehe Gleichung (2-1)) auch die Löslichkeit ermittelt werden.

Experimentell erfolgt die Bestimmung der Koeffizienten meist graphisch. Wie in Abb. 2-9 dargestellt, wird dazu die permeierte Stoffmenge aufgenommen und ausgehend vom linearen Bereich zur Zeitachse extrapoliert. Der so ermittelte Schnittpunkt stellt die gesuchte Durchbruchzeit dar.

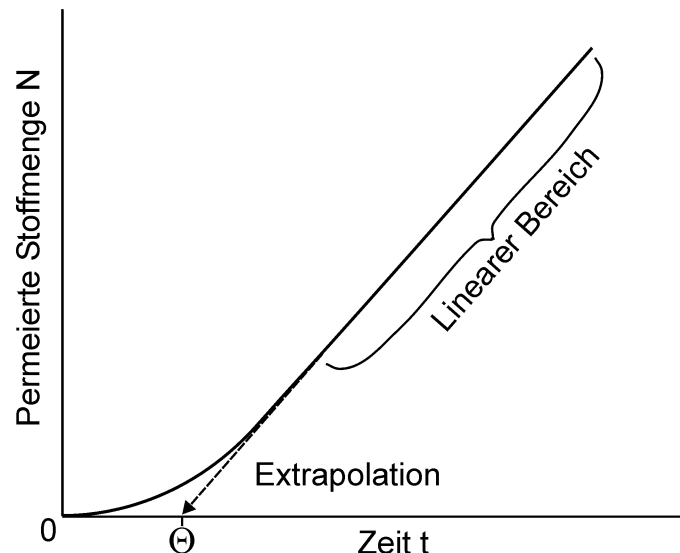


Abb. 2-9: Beispiel zur graphischen Ermittlung der Durchbruchzeit anhand der Durchbruchkurve  $N(t)$ ;  $\Theta$  entspricht der Durchbruchzeit oder "Time-lag"

Im Verpackungsbereich kommen häufig auch sogenannte Folienverbunde aus verschiedenen Polymerfolien zum Einsatz. Für solche Foliensysteme aus  $n$  verschiedenen Polymerfolien der Dicken  $d_1, d_2, \dots, d_n$  und Diffusionskoeffizienten  $D_1, D_2, \dots, D_n$  entspricht der Konzentrationsabfall durch den gesamten Verbund der Summe der Konzentrationsgradienten der einzelnen Folienlagen. Da die Stoffstromdichte  $j$  durch jede Teillage gleich sein muss, folgt für den Konzentrationsabfall durch den gesamten Verbund [68]:

$$\Delta c = \frac{j d_1}{D_1} + \frac{j d_2}{D_2} + \dots + \frac{j d_n}{D_n} = (R_1 + R_2 + \dots + R_n) \cdot j \quad (2-18)$$



dabei lässt sich  $R_i = d_i/D_i$  als "Diffusionswiderstand" der einzelnen Schicht auffassen. Berücksichtigt man noch die Löslichkeiten  $S_i$  der einzelnen Lagen und die Gültigkeit des Henry Gesetz, so folgt unter Ausnutzung der einzelnen Permeationskoeffizienten  $P_i = D_i \cdot S_i$ :

$$\Delta p = \frac{j d_1}{D_1 \cdot S_1} + \frac{j d_2}{D_2 \cdot S_2} + \dots + \frac{j d_n}{D_n \cdot S_n} = \left( \frac{1}{Q_1} + \frac{1}{Q_2} + \dots + \frac{1}{Q_n} \right) \cdot j \quad (2-19)$$

wobei

$$Q_i = P_i/d_i \quad (2-20)$$

die Permeationrate durch die einzelnen Lagen ist. Insgesamt verhält sich die Permeationsrate des Folienverbunds  $Q_{ges}$  damit wie eine Reihenschaltung der Einzelpermeationsraten  $Q_i$ :

$$\frac{1}{Q_{ges}} = \frac{1}{Q_1} + \frac{1}{Q_2} + \dots + \frac{1}{Q_n} \quad (2-21)$$

Zusammenfassend kann für die Permeation von leichten Gasen und ebenso von Wasserdampf in Polypropylen und Polyethyleneterephthalat bei niedrigen Partialdrücken, wie sie im Verpackungsbereich üblich sind, eine Diffusion nach den Fickschen Gesetzen vorausgesetzt werden. Des weiteren ist eine Lösung nach dem Henry-Gesetz für beide Polymere in guter Näherung anwendbar. Auch die Annahme von konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten ist in gutem Maß erfüllt. Damit sollten die in dieser Arbeit untersuchten Permeationseffekte hinreichend genau durch die Beschreibung als ideales System abgebildet und modelliert werden können.

### 2.3.2 Permeation durch kristallines Metall

Für Metalle gilt der Mechanismus der Lösungs-Diffusion. Ebenso erfolgt bei Metallen die Berechnung des Stofftransports mit Hilfe der Fickschen Gesetze. Für die Temperaturabhängigkeit der Permeation gelten die bereits für Polymere beschriebenen Gesetzmäßigkeiten. Grundlegender Unterschied zum Stofftransport im Polymer ist hier jedoch der Durchtrittsmechanismus.

Im Gegensatz zu den relativ ungeordneten langkettigen Polymeren liegen Metalle meist in hochgeordneten Gitterstrukturen vor. So kristallisieren die meisten Metalle in kubischen Gittern [69,70]. Im Vergleich zur Metallbindung besitzen mehratomige Gase wie beispielsweise Stickstoff oder Sauerstoff deutlich schwächere Bindungsenergien. Dadurch ist die Positionierung der auf der Metalloberfläche dissoziierten Gasatome auf Metallgitterplätzen nicht möglich. Sie können daher nur an Fehlstellen und an Zwischengitterplätzen im Metall gelöst werden. Eine Lösung auf Zwischengitterplätzen ist dabei auch nur deshalb möglich, weil die Gasatome im Vergleich zu den

Metallatomen sehr viel kleiner sind. Wenn die Gasatome mit dem Metall Verbindungen bilden können, wie etwa Hydride, Oxide, Nitride oder Karbide, führt dies zu einer größeren Löslichkeit im Metall [71,72].

Da die Gase auf der Metalloberfläche dissoziieren müssen, um atomar durch das Metall diffundieren zu können, gilt für die Löslichkeit ein etwas abgewandeltes Henry- Gesetz (Sievertsche-Gesetz) für die Konzentrations-Partialdruckzusammenhang [72,73]:

$$c = Sp^{\frac{1}{i}} \quad (2-22)$$

$i$  gibt hierbei den Dissoziationsgrad des Gases an. Er beträgt  $i = 2$  für zweiatomige Gase in Metallen und  $i = 1$  für Gase in Nichtmetallen wie beispielsweise Polymeren.

Die gelösten Zwischengitteratome weisen im Vergleich zu den an Fehlstellen gelösten Atomen eine deutlich höhere Mobilität auf. Den dominierenden Diffusionsmechanismus stellt somit der Zwischengitterplatzwechsel dar. So treten für  $\alpha$ -Eisen bei Temperaturen zwischen  $1000^\circ\text{C}$  und  $300^\circ\text{C}$  typische Diffusionskoeffizienten für Stickstoff und Sauerstoff im Bereich von  $10^{-12}$  bis  $10^{-20}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  auf [72]. Edelgase permeieren dagegen nur in nicht nachweisbaren Mengen durch Metalle [74].

Insgesamt ist festzuhalten, dass die Permeationsraten in Metallen im Vergleich zu Polymeren sehr klein sind. Massives Metall kann daher, ähnlich den kristallinen Bereichen im Polymer, als undurchlässig betrachtet werden. Gasdurchlässigkeiten wie bei Polymeren ( $1\text{-}1000$   $\text{cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{Tag}\cdot\text{bar})$ ) werden, wenn überhaupt, nur bei sehr hohen Temperaturen von mehreren hundert Grad erreicht [75].

### 2.3.3 Permeation durch dünne Schichten

Bei dünnen aufgedampften oder gesputterten Schichten können jedoch noch andere Stofftransportmechanismen als die bisher beschriebenen auftreten. Dies ist einerseits auf das Schichtwachstum und den damit verbundenen Perfektionsgrad der abgeschiedenen Schicht zurückzuführen (siehe Abschn. 2.4.2, S. 48). Andererseits spielen auch Verunreinigungen während des Abscheidungsprozesses sowie auftretende mechanische Spannungen zwischen dem Substrat und der aufgetragenen Schicht eine Rolle. Diese führen zu Rissen und Löchern/Poren in der Schicht. Die dadurch bedingten Permeationswege sollen daher im Folgenden genauer beleuchtet werden.

Die Unterteilung der möglichen Stofftransportmechanismen erfolgt in diesem Zusammenhang anhand der Knudsenzahl. Sie setzt diese mit der charakteristischen Defektdimension in Verbindung [76]:

$$Kn = \frac{\lambda_f}{d_p} \quad (2-23)$$

$\lambda_f$  stellt hier die mittlere freie Weglänge des permeierenden Gases (siehe Kap. 2.4.1) und  $d_p$  den charakteristischen Defekt- bzw. Porendurchmesser dar. Für Raumtemperatur und Atmosphärendruck ergibt sich eine mittlere freie Weglänge von ca. 66 nm.

Für  $Kn < 1$  dominiert die **freie Diffusion** den Stofftransport. Die permeierenden Moleküle diffundieren in diesem Fall durch den freien Raum und stoßen nur untereinander. Der Diffusionskoeffizient  $D_{fr}$  lässt sich unter Ausnützung der Arbeiten von Einstein und Smoluchowski wie folgt darstellen [77]:

$$D_{fr} \propto \frac{1}{p\sigma\sqrt{M}} \cdot \frac{T^{2,5}}{T + C_{Su}} \quad (2-24)$$

dabei kennzeichnen der Stoßquerschnitt  $\sigma$  und das Molekulargewicht  $M$  die permeierende Gasart. Die Sutherlandkonstante  $C_{Su}$  berücksichtigt den Einfluss der Temperatur auf den Stoßquerschnitt. Im für diese Arbeit relevanten Temperaturbereich von 5°C bis 50°C ist der Diffusionskoeffizient umgekehrt proportional zum Partialdruck  $p$  und etwa proportional zu  $T^{1,5}$ . Die Diffusionskoeffizienten niedermolekularer Gase wie Sauerstoff oder Stickstoff bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck liegen dabei im Bereich von 0,1 und 1 cm<sup>2</sup>/s. Typische Defekte in dünnen Schichten, für die die freie Diffusion relevant ist, sind daher Defekte mit einer Ausdehnung von mehr als hundert Nanometern.

Liegt die Porengröße jedoch im Bereich der mittleren freien Weglänge oder nur geringfügig unterhalb, so treten häufiger Stöße mit der Porenwand als mit anderen permeierenden Molekülen auf. Es kommt zur **Knudsendiffusion**. Für die Knudsenzahl gilt entsprechend  $Kn \geq 1$ . Dadurch beginnt die Porenweite und -tiefe den Diffusionsprozess entscheidend zu beeinflussen. Der nominelle Diffusionskoeffizient hängt somit vom Porendurchmesser ab:

$$D_{Kn} \propto d_p \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (2-25)$$

Der Porendurchmesser  $d_p$  tritt nun an die Stelle der freien Weglänge. Der Diffusionskoeffizient ist vom Druck unabhängig und nimmt im Vergleich zur freien Diffusion nur mit der Wurzel der Temperatur zu. Die Werte der Diffusionskoeffizienten nach Knudsen in Poren mit einer Größe von einigen zehn Nanometern aufwärts liegen typischerweise um 0,01 cm<sup>2</sup>/s.

Bei noch feineren Defektanmessungen im Bereich unterhalb 10 nm bzw. Knudsenzahlen  $Kn \gg 1$  erreicht man den Bereich, indem die Oberfläche der Pore den Diffusionsprozess stark beeinflusst. Die Knudsendiffusion wird von der **Oberflächen-** bzw. **Grenzflächendiffusion** abgelöst.

In diesem Fall geht man davon aus, dass der Stofftransport der Moleküle nur auf der Festkörperoberfläche entlang des Gradienten der Belegungsdichte erfolgen kann. Dabei sind die diffundierenden Moleküle in einer monomolekularen Adsorbatschicht so fest an die Oberfläche gebunden, dass lediglich ein geringer Anteil adsorbierter Moleküle eine genügend hohe Energie zum Platzwechsel aufweist. Die Darstellung des Diffusionskoeffizienten ist hier wie folgt möglich [78,79]:

$$D_O \propto f(T) \cdot \exp\left(\frac{Q_{Ad} - E_V}{RT}\right) \quad (2-26)$$

dabei stellt  $f(T)$  die temperaturabhängige Oberflächenbelegung,  $Q_{Ad}$  die Adsorptionswärme,  $E_V$  die zum Stofftransport nötige Aktivierungsenergie,  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die Temperatur dar. Die Aktivierungsenergie muss unterhalb der Adsorptionsenergie liegen, da sonst die Moleküle nicht entlang der Oberfläche diffundieren, sondern von ihr desorbieren würden. Die Differenz dieser Energien ist somit positiv und daher nimmt der resultierende Diffusionskoeffizient mit steigender Temperatur ab. Die Permeationsrate verhält sich in diesem Fall invers zur Schichtdicke. Die Selektivität ist durch die Adsorptions- und Desorptionseigenschaften der Moleküle bestimmt. Für die Druckabhängigkeit gilt in weiten Bereichen ein linearer Zusammenhang. Nach *Kessler* [79] liegen typische Werte für Oberflächendiffusionskoeffizienten hierbei im Bereich von  $10^{-5}$  bis  $10^{-11}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ .

Aufgrund der geringen Größe der Korngrenzen und dem möglichen Auftreten anderer wachstumsbedingter mikroskopischer Schichtdefekte kann es zusätzlich zur **Kapillarkondensation** kommen. Dieser Prozess tritt jedoch nur dann auf, wenn die Gase und Dämpfe unterhalb ihrer kritischen Temperatur vorliegen. Die druckabhängige Sorption zeigt dann bei einem Vorhandensein von Poren einen charakteristischen Verlauf. Nach einem langsamen Anstieg kommt es bei einem Schwellenwert zu einem starken Anstieg, der dann in eine Sättigung ausläuft. Reduziert man den Druck danach wieder bis zum Anfangswert, so zeigt sich eine Hysterese. Die Kondensation tritt also bei einem anderen Druckwert auf als die Desorption auf. Der Druckschwellenwert ist dabei charakteristisch für die Porendimension. Mit Hilfe der Kelvin-Gleichung kann die Beziehung zwischen Porenradius und Kondensationsdruck beschrieben werden [80]:

$$\frac{2\gamma \cos(\delta) V_m}{r} = RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (2-27)$$

hierbei gibt  $\gamma$  die Oberflächenspannung des kondensierenden Stoffs,  $\delta$  den Kontaktwinkel,  $V_m$  das molare Volumen des kondensierenden Stoffs,  $r$  den Radius der Pore und  $p$  bzw.  $p_0$  den Kondensationsdruck in der Pore bzw. den Sättigungsdampfdruck des Gases im freien Raum,  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die Temperatur wieder. Da Aluminiumoxid eine starke Adsorptionswirkung auf Wasser bzw. Wasserdampf ausübt und jede frische Aluminiumoberfläche durch eine dünne Oxidschicht passiviert

wird, kann die Kapillarkondensation ein bei der Wasserdampfpermeation nicht zu unterschätzender Mechanismus sein.

In den defektfreien Bereichen der dünnen Schicht kommt es zur **Festkörperdiffusion**. Am Beispiel für zwei im Verpackungsbereich typische Aufdampfschichten, kristallines Aluminium (Al) und amorphes Siliziumoxid ( $\text{SiO}_x$ ), soll gezeigt werden, dass völlig unterschiedliche Festkörperdiffusionsmechanismen auftreten. Im kristallinen Aluminium existieren wegen der starken Metallbindung und einer deutlich geringeren Zahl an Fehlstellen weniger freie Plätze als im amorphen Siliziumoxid. Eine geringere Platzwechselwahrscheinlichkeit und somit Diffusionsrate ist die Folge. Die vergleichsweise hohen Permeationsraten durch Siliziumoxidschichten sind dagegen darauf zurückzuführen, dass solche Schichten eine mikroporöse Glasstruktur aufweisen [81,82]. Der Stofftransport erfolgt daher durch das relativ offene Si-O Netzwerk. Auch die Abhängigkeit der Permeationsrate vom Sauerstoffgehalt der Siliziumoxid-Schicht (siehe beispielsweise [83]) kann so erklärt werden. Entsprechend ist für den Stofftransport durch den Festkörper ein aktivierter Prozess, eine inverse Schichtdickenabhängigkeit und eine direkte Partialdruckabhängigkeit zu erwarten. Der Diffusionskoeffizient lässt sich entsprechend Gleichung (2-7) darstellen:

$$D_F = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (2-28)$$

Werte für  $D_F$  schwanken für Raumtemperatur und amorphes  $\text{SiO}_x$  zwischen  $10^{-18}$  und  $10^{-23} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Die Aktivierungsenergien schwanken entsprechend zwischen  $1,27 \cdot 10^{-19} \text{ J}$  und  $1,86 \cdot 10^{-19} \text{ J}$  [79]. Für Aluminium konnten in der Literatur keine Daten für Diffusionskoeffizienten bei niedrigen Temperaturen gefunden werden. Aufgrund der höheren Ordnung kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die Diffusionsraten noch unter den Werten für Siliziumoxid liegen.

Die Selektivität ist im Wesentlichen nur durch die Gas-Festkörper Wechselwirkung festgelegt. Der Moleküldurchmesser spielt hier für typische kleine Moleküle, wie Stickstoff oder Sauerstoff, nur eine untergeordnete Rolle. Für die in dieser Arbeit untersuchten Aluminiumschichten auf Kunststoffsubstraten kann daher angenommen werden, dass keine nennenswerte Permeation durch die Aluminiumkristallite auftritt.

Anders verhält es sich bei feinsten Defekten unterhalb 1 nm wie beispielsweise Korngrenzen. Hier kommt es aufgrund der geringen Dimensionen zu einer starken Überlagerung der Felder der Adsorptionskräfte. Die Diffusionsraten variieren im Fall von feinsten Poren je nach Wechselwirkung zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Die Aktivierungsenergien betragen maximal  $8,0 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ .

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass bei dünnen Aluminiumschichten auf Kunststoffsubstraten für die Beschreibung des Stofftransports die Permeationseigenschaften des Kunststoffs die freie Diffusion durch makroskopische

Defekte in der aufgetragenen Schicht, Molekularströmung durch mikroskopische Defekte, Korngrenzendiffusion sowie eventuell auch Kapillarkondensation untersucht und in Betracht gezogen werden müssen. Die Festkörperdiffusion durch das kristalline Aluminium dagegen spielt aufgrund der äußerst geringen Permeationsraten eine untergeordnete Rolle und kann daher vernachlässigt werden. Im Fall von aufgedampften Siliziumdioxid dagegen spielt sie hingegen eine wichtige Rolle. Zusätzlich sind auch noch echte Löcher oder Risse durch den gesamten Verbund denkbar. Diese lassen sich mit Hilfe der Gasgesetze beschreiben; siehe hier beispielsweise [76,84].

### 2.3.4 Literaturmodelle zur Beschreibung der Permeation durch defektbehaftete Aufdampfschichten

Seit die Frage nach der Barrierewirkung von Schichtsystemen einen wichtigen Stellenwert eingenommen hat, wurde neben den experimentellen Untersuchungen auch die theoretische Beschreibung vorangetrieben. Im Folgenden soll daher ein Überblick über die verschiedenen, in der Literatur zu findenden Modelle gegeben werden. Zur besseren Übersicht wurde eine Einteilung nach dem verwendeten Modelltyp gewählt.

#### Semi-analytische Modelle

Die erste Modellierung zur Beschreibung der Permeation durch Defekte in aufgedampften Schichten auf Polymer substraten der Dicke  $d_{\text{polymer}}$  wurde von **Prins** und **Hermans** [85] durchgeführt. Sie gingen dabei von einer unzureichenden Haftung der Metallschicht auf dem Polymer und damit von einer stellenweisen Delamination des Metalls aus. Dabei wurden zwei unterschiedliche Bereiche betrachtet. Einmal gingen die Autoren von einer nahezu vollständigen Delamination bzw. von einer geringen Flächenbelegung des Kunststoffes mit Metall aus. Dies entspricht auch dem Beginn der Schichtabscheidung, bei der lokale Inselbildung auftritt und noch keine geschlossene Schicht entsteht. Im anderen Fall lag eine geschlossene Metallschicht vor, die nur in kleinen Bereichen abgeplatzt war. Ausgehend von einer Anzahl  $n$  an Defekten bzw. Inseln pro  $\text{cm}^2$ , nahmen sie diese als kreisrund und wechselwirkungsfrei an. Der Gesamtfluss ergibt sich dann aus der Summe der Einzelflüsse. Die Metallschicht an sich wurde als undurchlässig betrachtet. Insgesamt war so eine zylindersymmetrische Betrachtung möglich. Weiter setzten die Autoren - wie bereits bei der Permeation von Gasen durch Polymere behandelt - voraus, dass für das untersuchte System Gas/Metall-Polymer die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes erfüllt ist und der Diffusionskoeffizient nicht von der Konzentration abhängt. Sie ließen einen möglichen Schichtdickeneinfluss des Metalls jedoch unberücksichtigt, was für Defektradien  $r_0$ , die deutlich über der Schichtdicke  $s$  des Metalls liegen, auch gerechtfertigt ist.

Prins und Hermans stellten so eine zylindersymmetrische Diffusionsgleichung für den stationären Fall (LaPlace-Gleichung in Zylinderkoordinaten) auf. Auf der Unterseite (Vakuumseite des betrachteten Modellsystems) wurde eine konstante Konzentration  $c(r, d_{\text{polymer}}) = c_1$  angenommen. Problematisch erwiesen sich jedoch die

unterschiedlichen Randbedingungen auf Seite der Metallschicht. So muss einerseits der Oberflächenteil mit der geschlossenen Metallschicht als undurchlässig beschrieben werden, das heißt über eine Randbedingung der Art  $(\partial c / \partial z)_{r > r_0} = 0$ , der Anteil des delaminierten Metalls (der Defekt) dagegen als konstante Konzentration  $c(r \leq r_0, 0) = c_0$ . Dadurch ist eine vollständige analytische Lösung nicht möglich. Prins und Hermans konnten jedoch exakte analytische Lösungen für die Grenzwerte  $d_{\text{polymer}} \ll r_0$  und  $d_{\text{polymer}} \gg r_0$  bestimmen. Für die anderen Bereiche wurden dagegen lediglich durch graphische Integration bestimmte Näherungslösungen ermittelt. Im Fall kleiner Defekte in einer sonst geschlossenen Metallschicht lautet die Näherungsformel für den Stoffstromdichte in  $\text{cm}^3/\text{s}$  [85]:

$$j = D \frac{\Delta c}{d_{\text{polymer}}} \Theta \cdot \left( 1 + 1,18 \frac{d_{\text{polymer}}}{r_0} \right) \quad (2-29)$$

wobei  $\Theta = \pi r_0^2 \cdot n$  den unbeschichteten Flächenanteil in  $\text{cm}^2$ ,  $D$  den Diffusionskoeffizienten im Polymer in  $\text{cm}^2/\text{s}$ ,  $\Delta c$  den am Schichtsystem anliegenden Konzentrationsunterschied in  $\text{cm}^3/\text{cm}^3$  und  $d_{\text{polymer}}$  die Dicke des Polymers in  $\text{cm}$  angibt. Entsprechend der Argumentation in Kapitel 2.3.1.3 kann Gleichung (2-29) auch über die Partialdrücke  $p_i$  und den Permeationskoeffizienten im Polymer wie folgt dargestellt werden:

$$j = P \frac{\Delta p}{d_{\text{polymer}}} \Theta \cdot \left( 1 + 1,18 \frac{d_{\text{polymer}}}{r_0} \right) \quad (2-30)$$

Überprüft wurde das entwickelte Permeationsmodell am äquivalenten elektrischen Modell: der elektrischen Stromdichte zwischen zwei Elektroden in einer Elektrolytlösung. Eine Elektrode wurde dazu mit isolierendem Lack beschichtet, wobei an einigen Stelle definiert leitende Bereich mit Durchmessern von  $r_0$  freigelassen wurden. Dadurch ist eine Interpretation der Stoffstromdichte  $j$  durch die elektrische Stromdichte möglich. Die Polymerschichtdicke entspricht in diesem Fall dem Abstand der Elektroden. Die Rolle des Diffusionskoeffizienten übernimmt hier die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyts.

Prins und Hermans fanden dabei eine sehr gute Übereinstimmung zwischen ihrem Modell und den experimentellen Daten. Daraus folgerten sie, dass das Modell die Permeation durch metallisierte Polymerfolien hinreichend genau beschreibt. Ein direkter Vergleich zwischen experimentell ermittelten und theoretisch berechneten Permeationsraten metallisierter Polymerfolien wurde dagegen nicht durchgeführt.

**Mercea, Muresan, Mecea, Silipas** und **Ursu** [86] untersuchten in einer späteren Arbeit den Einfluss von Defekten auf die Permeation von He, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar und N<sub>2</sub> durch mit Palladium metallisierte PET-Folien. Dabei nahmen die Autoren das von Prins und

Hermans entwickelte Modell auf und erweiterten es so, dass eine Defektgrößenverteilung berücksichtigt werden konnte:

$$P_{MPM} = P_{PET} \cdot \sum_{i=1}^m \Theta_i \cdot (1 + 1,18\lambda_i) \quad (2-31)$$

Wie in der früheren Veröffentlichung stellt  $P_{PET}$  den Permeationskoeffizienten der PET-Folie dar.  $P_{MPM}$  beschreibt den resultierenden Gesamtpermeationskoeffizienten der metallisierten PET-Folie.  $\lambda_i = d_{PET}/r_{0i}$  gibt das Verhältnis der Polymerfolienschichtdicke zur jeweilig betrachteten Defektgröße wieder.  $\Theta_i = \pi r_{0i}^2 \cdot n_i$  berücksichtigt die betrachteten Defektflächen sowie deren Häufigkeit. Damit ergibt sich für die Stoffstromdichte  $j$  eine Form, die der Darstellung von Prins und Hermans folgt:

$$j = P_{PET} \cdot \frac{\Delta p}{d_{PET}} \sum_{i=1}^m \Theta_i \cdot \left( 1 + 1,18 \frac{d_{PET}}{r_{0i}} \right) \quad (2-32)$$

Die notwendigen Daten zur Berechnung der Permeationsrate durch das metallisierte PET ermittelten die Autoren aus rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen. Es stellte sich jedoch heraus, dass die berechnete Durchlässigkeit unter der experimentell beobachteten lag. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass zusätzliche nicht erkannte Defekte vorhanden sind oder dass andere Transportwege, wie Korngrenzen eine Rolle spielen könnten. Durch die Konkurrenz mit der Oberflächendiffusion und der so auftretenden Selektivität wird der sich ergebende Gesamtprozess dann äußerst komplex. Die für unterschiedliche Schichtdicken ermittelten verschiedenen Durchlässigkeiten wurden damit begründet, dass eine jeweils unterschiedliche Defektdichte auftrat. Für die Messung von Wasserstoff durch die metallisierte Folie, fanden die Autoren wie in der vorangegangenen Veröffentlichung eine Diffusion des  $H_2$  durch den Metallfestkörper. Diese ließ sich jedoch durch eine Behandlung der Palladiumschicht mit Schwefelwasserstoff deutlich reduzieren. In diesem Fall wird die katalytischen Wirkung der Palladiumschicht, das heißt die Fähigkeit zur Dissoziation, aufgehoben und damit der Stofftransport behindert bzw. aufgehoben.

Zusammenfassend argumentierten die Autoren, dass bis auf den Fall der Wasserstoffpermeation die Permeation maßgeblich durch die Qualität der aufgedampften Schicht und damit die Anzahl und Größe der Defekte in der Schicht bestimmt wird. Die durchgeführte Erweiterung auf eine Porengrößenverteilung ermöglicht eine genauere Vorhersage des Permeationswerts als sich nach dem Modell von Prins und Hermans ergibt, da in der Realität immer eine Porengrößenverteilung beobachtet wird.

### **Empirische Modelle**

*Mercea*, *Muresan* und *Mecea* [87] untersuchten die Permeation einer Vielzahl von Gasen durch Polyethylenterephthalat-Folien, die mit Nickel, Kupfer oder Palladium



bedampft wurden. Sie fanden, dass lediglich im System Wasserstoff/Palladium-PET und in geringerem Maß auch für Wasserstoff/Nickel-PET eine Lösung des Wasserstoffs im Metall stattfindet. Die anderen Gase He, Ar, Kr, CO<sub>2</sub> dagegen zeigten keine Löslichkeit in den Metallen. Zur Beschreibung der Permeation durch die bedampften Folien stellten die Autoren ein Modell auf, welches die Permeationskoeffizienten des Metall/Polymer-Systems  $P_{SM}$  mit den Permeationskoeffizienten der unbedampften Polymerfolie  $P_{PET}$  in Verbindung setzt. Nach Ansicht der Autoren wirkt die aufgedampfte Schicht dabei wie eine mikroporöse Barriere. Der dominierende Stofftransportmechanismus sollte daher die Molekularströmung darstellen. Mercea et al. beschrieben diesen zusätzlichen Widerstand in ihrem Modell mit Hilfe eines konstanten Faktors  $A_{SM}$ :

$$P_{SM} = P_{PET} \cdot \frac{1}{\sqrt{M}} \cdot A_{SM} \quad (2-33)$$

Der Einfluss der Gasart wird hierbei über das Molekulargewicht  $M$  berücksichtigt. Im Fall von Systemen, in denen die Metalle für das permeierende Gas eine messbare Durchlässigkeit aufweist (z.B. Wasserstoff/Palladium), argumentierten die Autoren, dass sich das metallisierte Polymer wie ein Laminat verhält [88]. Für den mittleren Permeationskoeffizienten des Gesamtsystems Metall/Polymer  $\overline{P}_{SM}$  gilt dann:

$$\frac{d_{SM}}{P_{SM}} = \frac{d_M}{P_M} + \frac{d_{PET}}{P_{PET}} \quad (2-34)$$

wobei  $d_{SM}$ ,  $d_M$  bzw.  $d_{PET}$  die Schichtdicke des gesamten Systems, die Metallschichtdicke bzw. die Polymerdicke darstellt. Entsprechendes gilt für die Permeationskoeffizienten  $\overline{P}_{SM}$ ,  $P_M$  und  $P_{PET}$ . Aus Gleichung (2-34) kann somit gefolgert werden, dass die Schicht mit der geringsten Durchlässigkeit die Gesamtdurchlässigkeit des Systems dominiert.

Die Autoren fanden, dass ein Bedampfen mit Metall zu einer Erhöhung der Barriere gegenüber dem reinen Polymer führt. Weiter konnten sie zeigen, dass in erster Näherung die Argumentation eines Laminataufbaus für Schichtsysteme zutrifft. Allgemein wurden jedoch höhere Werte gemessen als theoretisch vorausgesagt. Als Erklärung wurde ein zusätzlicher Stofftransport durch Defekte genannt. Insgesamt muss jedoch festgehalten werden, daß dieses Modell wie die eigenen Untersuchungen zeigen keine quantitative Permeationsvorhersage ermöglicht.

Ein weiteres Modell wurde 1999 von *Czeremuszkina* et al. [89] aufgestellt. Dabei wurde auch hier von einem kreisrunden Defekt mit Radius  $r_0$  in der Metallisierung ausgegangen. Die Permeationsrate im stationären Fall berechneten sie dabei unter Annahme konstanter und konzentrationsunabhängiger Diffusionskoeffizienten  $D$  und Löslichkeiten  $S$ . Der resultierende Fluss durch den Defekt betrage  $J_{Ein}$ . Die Autoren

teilen diesen Fluss in zwei unterschiedliche Komponenten auf. Der eine Anteil  $J_{\perp}$  berücksichtigt lediglich den Fluss direkt aus dem, durch den Defekt definierten Zylinder im Polymer. Er stellt somit den Anteil der reinen Flächenabschattung durch die Metallisierung dar. Der andere Anteil gibt den Fluss  $J_C$  wieder, der durch den Konzentrationsausgleich in den restlichen Polymerbereich fließt und schließlich auf der Unterseite wieder austritt. In Abb. 2-10 ist das aufgestellte Modell zum besseren Verständnis graphisch dargestellt.

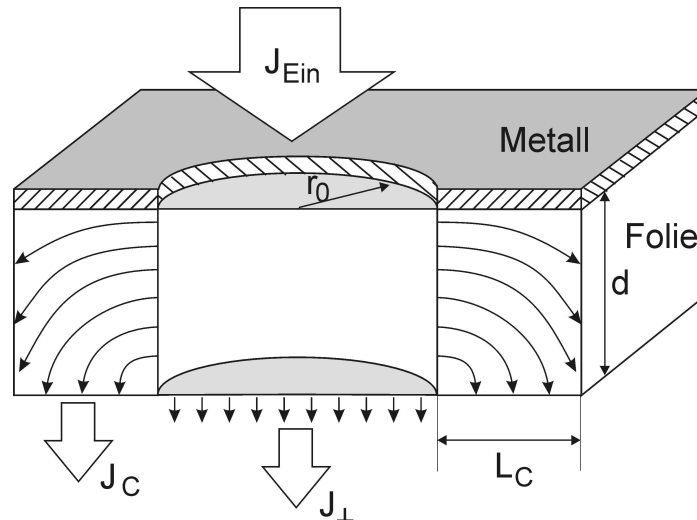


Abb. 2-10: Modell von Czeremuszkina et al. zur Permeation durch metallisierte Polymerfolien; entsprechend [89]

Diese Aufteilung des Gesamtflusses stellt zwar eine künstliche Vereinfachung dar, da gerade in der Nähe des Defekts beide Anteile nicht unabhängig voneinander sind. Dennoch postulierten die Autoren eine recht gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Zusätzlich kann so das Permeationsverhalten durch ein solches System leicht visualisiert und verstanden werden, argumentierten die Autoren. Für ein einzelnes rundes Loch im Metall ergibt sich dann für den Gesamtfluss:

$$J_{Ein} = J_{\perp} + J_C = \frac{A_C D \bar{\phi}}{L_C} + \frac{A_H D \phi_0}{d} \quad (2-35)$$

dabei stellen  $A_C = 2\pi r_0 d$  und  $A_H = \pi r_0^2$  die Oberfläche des betrachteten Polymerzylinders und die Lochfläche,  $\bar{\phi}$  die mittlere Konzentration auf der Zylinderoberfläche,  $\phi_0$  die Konzentration im Lochbereich des Polymers,  $D$  den Diffusionskoeffizienten im Polymer,  $L_C$  die Differenz zwischen betrachteter Polymerblocklänge und Lochradius und schließlich  $d$  die Dicke der Polymerfolie dar. Um die unbekannte Größe  $\bar{\phi}$  zu berechnen, trafen die Autoren eine weitere Annahme. Die treibende Kraft für den Stofftransport im homogenen, isotropen Polymer sei in paralleler und senkrechter Richtung zur Folienoberfläche gleich groß:

$$\frac{\bar{\phi}}{L_C} = \frac{\phi_0}{d} \quad (2-36)$$

Dies führt zu Kurven, die denen aus komplexen Computersimulationen, wie etwa von Rossi und Nulman, ähnlich sind. Die absoluten Werte unterscheiden sich jedoch zum Teil recht deutlich. Anhand der Kurvenverläufe folgerten Czeremuskin et al., dass im Vergleich zur Schichtdicke kleine Defekte eine höhere Durchlässigkeit erzeugen als dies durch den reinen Flächenabschattungseffekt durch das Metallisieren der Fall ist. Eine Berechnung der Permeationsrate auf Basis der gesamten unbeschichteten Fläche unterschätzt damit den real zu erwartenden Wert und führt so bei kleinen Defekten zu großen Fehlern. Vergleiche mit experimentellen Werten wurden auch von Czeremuskin et al. nicht durchgeführt.

Die Autoren versuchten das komplexe dreidimensionale Problem durch die Einführung eines äquivalenten Defektradius  $R_E$  als eindimensionales Permeationsproblem darzustellen. Für diesen Äquivalentradius ergibt sich aus Gleichung (2-35):

$$R_E = \sqrt{2r_0d + r_0^2} \quad (2-37)$$

Der Äquivalentradius  $R_E$  steigt mit zunehmender Schichtdicke  $d$  an. Er hängt jedoch nicht von den Polymereigenschaften wie Diffusionskoeffizient oder Löslichkeit ab. Somit ist der zusätzliche Stofftransport aus dem Polymerzylinder heraus auf einen reinen Geometrie-Effekt zurückzuführen. Die Stoffstromdichte  $j$  einer beschichteten Polymerfolie, die eine Vielzahl von teilweise wechselwirkenden Defekten in der Beschichtung aufweist, wurde durch eine Wurzelabhängigkeit von der Defektdichte  $N$  dargestellt [89,90]:

$$j \propto \sqrt{N} \quad (2-38)$$

Daraus schlossen die Autoren, dass ein Teil der Defekte nicht gleichmäßig verteilt, sondern in Clustern in der Beschichtung auftreten. Ist die Defektdichte nun so groß, dass sich ein mittlerer Defektabstand in der Größe der Äquivalentradius  $R_E$  einstellt, verliert die Beschichtung ihre Barrierefunktion. Als Beispiele hierfür nannten Czeremuskin et al. relativ poröse Beschichtungen, wie etwa stark kolumnar wachsende Schichten.

Ist der Abstand der Defekte untereinander so groß, dass keine Wechselwirkung auftritt und somit unabhängige Defekte betrachtet werden können, muss zur Berechnung der Gesamtdurchlässigkeit nur noch die Defektdichte  $N/A$  zu Gleichung (2-35) multipliziert werden. Die von den Autoren berechnete Gleichung für den Barriereverbesserungsfaktor  $j_{\text{Polymer}}/j$  weist hingegen einen anderen Kurvenverlauf als die numerischen Simulationen von Rossi und Nulman auf. Czeremuskin et al. maßen diesen Unterschieden, die teilweise Faktor 2 betragen, jedoch keine große Bedeutung zu.

Insgesamt zeigt das Modell den wichtigen Aspekt der lateralen Diffusion des permeierenden Stoffes im Polymer in der Nähe des Defektrandes und trägt so zum besseren Verständnis der beobachteten Barrierewirkung bei. Da der von den Autoren vorgestellte Ansatz jedoch physikalisch nicht richtig ist, ist eine quantitative Permeationsvorhersage mit diesem Modell nicht durchführbar. Dies zeigt sich auch in den teils deutlichen Abweichungen von genaueren numerischen Modellen.

Risse und andere nichtkreisförmige Defekte in der Beschichtung einer Folie stellen ein oft beobachtetes Problem dar. *Czeremuskin, Latreche* und *Wertheimer* [91] erweiterten ihr Modell durch heuristische Betrachtung dahingehend, dass eine Berechnung der Permeationsrate solcher Defekte bei bedampften Polymeren möglich wurde:

$$j = \frac{ND\phi_0}{A} r_b \left[ \chi \left( 2 + \frac{r_b}{d} \right) + 2 \right] \quad (2-39)$$

wobei  $N/A$  wiederum die Defektdichte (Anzahl pro Gesamtfläche),  $D$  den Diffusionskoeffizienten,  $d$  die Polymerdicke und  $\phi_0$  die Konzentration im Polymer im Bereich des Defekts darstellt.  $\chi = r_l/r_b$  gibt das Aspektverhältnis von Risslänge  $r_l$  zu -breite  $r_b$  wieder.

Die für elliptische, dreieckige und rechteckige Rissdefekte und variierenden Aspektverhältnissen bestimmten Permeationsraten-Kurven zeigten dabei für den beinahe gesamten Kurvenbereich den gleichen proportionalen Zusammenhang zwischen Aspektverhältnis und Durchlässigkeit. Lediglich bei Längen zu Breiten-Verhältnissen von unter 10 wichen die Kurven voneinander ab. Die Permeationswerte der rechteckigen Rissdefekte lagen in diesem Bereich etwas über denen der elliptischen bzw. dreieckigen Risse.

Die Barriereverbesserung, das heißt die Reduzierung der Permeationsrate durch das Bedampfen, gaben die Autoren mit:

$$\frac{j_{Polymer}}{j} = \frac{1}{f \left[ \frac{2d}{r_b} + \frac{2d}{r_l} + 1 \right]} \quad (2-40)$$

an. Wobei  $f = Nr_l r_b / A$  den Anteil unbeschichteter Fläche beschreibt.

Obwohl Messdaten zur Defektgröße und Häufigkeit vorlagen, wurde auch hier nicht näher auf einen quantitativen Vergleich zwischen berechneten und experimentell gemessenen Daten eingegangen. Die Autoren folgerten lediglich, dass mit Hilfe ihrer Defektanalysemethode und des vorgestellten Modells eine Vorhersage möglich sei und die alleinige Betrachtung der unbeschichteten Fläche nicht ausreicht, um die zu erwartende Durchlässigkeit zu berechnen. Da auch dieses Modell auf physikalisch nicht

haltbaren Annahmen basiert, sollte es somit ebenfalls nicht für quantitative Permeationsberechnung herangezogen werden.

### **Numerische Modelle**

*Jamieson* und *Windle* [92] bedampften Polyethylenterephthalat-Folie mit Aluminium und analysierten die Muster mit Elektronen- und konventioneller Lichtmikroskopie bezüglich ihrer Mikrostruktur und der auftretenden Defekte. Zur Modellierung der Permeation durch das metallisierte PET stellten sie den zu untersuchenden Defekt als ein kreisrundes Loch auf einem Polymerzylinder dar. Sie folgten mit diesem Ansatz offenbar Prins und Hermans. Anders als diese nutzen Jamieson und Windle zur Lösung der aufgestellten stationären Diffusionsgleichung ein Finite-Elemente Modell und lösten das Problem auf numerischem Weg. Dabei wurde das dreidimensionale zylindersymmetrische Problem des runden Defekts in einer undurchlässigen Metallschicht auf dem Polymerzylinder in ein zweidimensionales Netz von Gitterpunkten transformiert und dieses iterativ gelöst bis die Konvergenz erreicht ist. Die Berechnung der Konzentrationen  $c_0$  am betrachteten Gitterpunkt innerhalb des Polymerzylinders erfolgte nach:

$$w_1 c_1 + w_2 c_2 + w_3 c_3 + w_4 c_4 = (w_1 + w_2 + w_3 + w_4) \cdot c_0 \quad (2-41)$$

$c_1, \dots, c_4$  stellen die Konzentrationen der nächsten Nachbarn um den berechneten Punkt dar und  $w_1, \dots, w_4$  sind die Faktoren, die die Transformation von der drei- auf die zweidimensionale Darstellung des Problems berücksichtigen. Um eine möglichst schnelle Konvergenz zu erreichen, gingen die Autoren nicht von einem "leeren" Polymer aus, sondern setzten ein ihrer Meinung nach geschicktes Konzentrationsprofil auf dem Gitter an. Als Startwert wurde so zunächst ein konstanter Konzentrationsabfall von  $c = 1$  nach  $c = 0$  für  $c(0,z)$ , das heißt entlang der zentralen Schichtdickenachse des Polymers, gewählt. Das wahre Konzentrationsprofil an der Metall/Polymergrenzschicht wurde durch einen logarithmischen Abfall der Konzentration mit zunehmendem Radius  $r$  vom Rand des Defekts bei  $r_0$  auf einen bestimmten Wert am Rand des betrachteten Zylinders abgebildet. Dieser Wert am Zylinderrand sollte eine mögliche Wechselwirkung der Defekte untereinander beschreiben. Alle anderen Konzentrationen wurden ausgehend von der Konzentration an der Metall/Polymergrenze über einen linearen Konzentrationsabfall durch das Polymer hindurch zur Unterseite ( $c = 0$ ) berechnet und entsprechend als Startwerte eingesetzt.

Mit Hilfe der beschriebenen Finite-Elemente Methode wurden von den Autoren auch Durchlässigkeiten metallisierter Polymerverbunde aus mehreren Lagen Polymerfilm berechnet. In der Originalarbeit von *Jamieson* sind hierzu eine Reihe von verschiedenen Beispielen gerechnet und dargestellt [93].

Jamieson und Windle verglichen ihre Ergebnisse mit Werten, die nach dem Modell von Dinnes und Barrer [46], welches die Permeation in einen Halbkugelraum beschreibt, berechnet wurden:

$$P = 4\pi D(c_0 - c_1) \frac{r_i \cdot r_a}{r_a - r_i} \quad (2-42)$$

wobei P der Permeations- und D der Diffusionskoeffizient,  $c_0 - c_1$  der Konzentrationsunterschied durch die Barriere und  $r_i$  bzw.  $r_a$  der innere bzw. äußere Radius der Kugelschale ist. Die Größe des Defekts und die Schichtdicke lassen sich im Modell nach Dinnes/Barrer über die Parameter  $r_i$  und  $r_a - r_i$  annähern. Die von Jamieson und Windle berechneten Werte lagen dabei immer unterhalb derer von Dinnes/Barrer, wobei der Unterschied mit zunehmendem Defektdurchmesser immer größer wurde. Das Modell von Dinnes/Barrer stellt jedoch nur eine grobe Näherung dar und gibt keine realistische Auskunft über die real gemessenen Permeationsraten für Defektgrößen, deren Dimension nicht wesentlich unterhalb der Schichtdicke liegt.

Um die Korrelation zwischen Modellierung und Experiment herzustellen, trugen Jamieson und Windle die berechneten Permeationsraten gegen die experimentell gemessenen auf. Dabei ließ sich zwar ein linearer Zusammenhang zwischen den Messwerten herstellen, jedoch streuten diese recht stark und zusätzlich war die resultierende Näherungsgerade noch zu positiven Werten verschoben. In der gewählten Auftragung der Autoren stellte dies eine gemessene Restdurchlässigkeit dar. Daher folgerten Jamieson und Windle, dass nicht nur die modellmäßig erfassten Defekte für die Permeation verantwortlich sind. Eine perfekte Barriere wäre dann selbst ohne solche Defekte nicht möglich.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass mit dem Modell von Jamieson und Windle ebenfalls keine quantitative Vorhersage des Permeationsverhaltens durchgeführt werden kann.

**Beu** und **Mercea** [94] versuchten den Gastransport durch bedampfte Polymerfolien ebenfalls mit Hilfe von Finite-Differenzen Methoden zu beschreiben. Um eine Darstellung des Problems in zylindersymmetrischer Form zu ermöglichen, nahmen die Autoren wiederum kreisrunde Defekte an. Zusätzlich seien die Defekte so weit voneinander entfernt, dass die Gesamtdurchlässigkeit als Summe der Durchlässigkeiten der Einzeldefekte beschrieben werden können. Die Metallisierungsdicke solle wie bei Prins und Hermans keinen Einfluss auf die Permeationsrate haben. Das untersuchte System befinde sich im Gleichgewicht und das Henrysche Gesetz sei erfüllt. Weiterhin trete kein konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizient auf [85]. Zur Berechnung gingen Beu und Mercea von der LaPlace-Gleichung in Zylinderkoordinaten aus. Die Defektdichte wurde über das Verhältnis von entsprechender Defektfläche  $\pi r_0^2$  und

betrachteter Gesamtoberfläche  $\pi(\phi/2)^2$  berücksichtigt. Die notwendigen Randbedingungen wurden wie bereits bei Prins und Hermans wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} c(0, r) &= c_0 \text{ für } r \leq r_0 \\ (\partial c / \partial z)_{z=0} &= 0 \text{ für } r > r_0 \\ c(d_{\text{polymer}}, r) &= c_1 \text{ für alle } r \end{aligned}$$

Zusätzlich sollte die Diffusion durch die Zylinderseitenwände nicht möglich sein:

$$(\partial c / \partial r)_{r=\phi/2} = 0 \text{ für alle } z$$

Schließlich muss auf der zentralen Schichtdickenachse noch die Symmetrie erfüllt sein:

$$(\partial c / \partial r)_{r=0} = 0 \text{ für alle } z$$

Die Autoren lösten jedoch nicht die so aufgestellte Laplace-Gleichung mit den entsprechenden Randbedingungen, sondern vielmehr ein etwas allgemeineres Problem, die Poisson-Gleichung in Zylinderkoordinaten:

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) c(r, z) = s(r, z) \quad (2-43)$$

wobei  $r$  den Radius,  $z$  die Position senkrecht zur Oberfläche im Polymer,  $c(r, z)$  und  $s(r, z)$  die Konzentration am Ort  $(r, z)$  bzw. eine allgemeine Funktion vom Ort darstellt. Der vollständige Lösungsweg und der numerische Berechnungsalgorithmus ist für eine knappe Darstellung jedoch zu komplex, daher wird hierfür auf die Originalliteratur verwiesen [94,95].

Beu und Mercea verglichen ihre durch Finite-Differenzen Methoden ermittelten Werte mit experimentellen Daten aus der Veröffentlichung von Mercea, Silipas und Ursu [86] sowie mit Berechnungen über Gleichung (2-32). Die Finite-Differenzen Methode führte dabei auf noch geringere Durchlässigkeiten als durch das erweiterte Modell nach Prins und Hermans (Gleichung (2-32)) beschrieben wurde. Die experimentell beobachteten Permeationsraten lagen im Vergleich zur theoretischen Vorhersage sogar um circa eine Größenordnung höher. Als Begründung für die deutliche Abweichung verwiesen die Autoren wiederum auf zusätzliche Permeationswege wie Oberflächendiffusion oder Molekularströmung entlang Korngrenzen.

Des Weiteren wurden Konzentrationsprofile mit dem aufgestellten Modells berechnet. So stellten Beu und Mercea fest, dass bei gegebener Defektgröße und -häufigkeit mit zunehmender Polymerdicke die Barrierewirkung durch das Metallisieren abnahm. Ausserdem fällt die Barriereverbesserung für eine steigende Gesamtdefektfläche  $\Theta$  für dünne metallisierte Polymerfolien schneller ab, als dies der Fall für eine dickere ist. Wie Jamieson und Windle vor ihnen stellten auch sie fest, dass die direkt unterhalb der Metallisierung befindliche Schicht die Permeationseigenschaften stark beeinflusst.

Schließlich modellierten die Autoren noch eine beidseitig bedampfte Polymerfolie. Hierzu führten sie in der Unterseite einen von der Symmetrieachse verschobenen Defekt ein. Da der so erzeugte Defekt jedoch nicht rund, sondern ringförmig um die Symmetrieachse ist, argumentierten Beu und Mercea, dass die so ermittelten Werte nur einen groben Richtwert der Permeationsrate darstellen und über den real zu erwartenden Messergebnissen liegen müssen. Zur genauen Lösung solcher Geometrien müssen daher echte dreidimensionale Berechnungen der Laplace-Gleichung herangezogen werden. Somit sind auch mit diesem Modell nur qualitative Vorhersagen möglich.

Ähnliche Berechnungen wurden von **Rossi** und **Nulman** [96] sowohl in drei als auch zwei Dimensionen durchgeführt. Sie nahmen das Konzept von Prins und Hermans auf und berechneten die nicht analytisch lösbaren Gleichungen auf numerischem Weg. Dabei stellten sie die Lösung als Summe von Chebyshev-Polynomen dar. Für Durchlässigkeit des metallisierten Polymers fanden die Autoren folgende Näherungsformeln für die Grenzwerte  $r_0 \ll d_{\text{Polymer}}$  bzw.  $r_0 \gg d_{\text{Polymer}}$ :

$$j = 4Dr_0 \cdot \phi_0 \quad \text{für } r_0 \ll d_{\text{Polymer}} \quad (2-44)$$

wobei  $\phi_0 = (j_{\text{Polymer}} \cdot d_{\text{Polymer}}) / (\pi R^2 D)$  die Oberflächenkonzentration auf der gesamten betrachteten Messfläche darstellt.

$$j = D \frac{\pi r_0^2}{d_{\text{Polymer}}} \cdot \phi_0 \quad \text{für } r_0 \gg d_{\text{Polymer}} \quad (2-45)$$

Gleichung (2-45) stellt hierbei das triviale Ergebnis der Reduzierung der Durchlässigkeit aufgrund reiner Flächenabschattung dar. Näherungsformeln für den Zwischenbereich wurden nicht ermittelt. Die simulierten Daten ließen jedoch eine relativ gute Übereinstimmung mit den simulierten Werten für Foliendicken zu Defektradien Verhältnisse kleiner  $10^{-1}$  bzw. größer 10 erkennen.

Für ebenfalls modellierte Riss-Defekte mit Rissbreiten  $r_r$  gaben Rossi und Nulman lediglich Proportionalitäten gemäß:

$$j \propto \frac{r_r}{d_{\text{Polymer}}} \quad \text{für } r_r \gg d_{\text{Polymer}}$$

bzw.

$$j \propto \left[ \ln \left( \frac{d_{\text{Polymer}}}{r_r} \right) \right]^{-1} \quad \text{für } r_r \ll d_{\text{Polymer}} \quad (2-46)$$

an. So ergab sich für den Fall sehr großer Defekte bzw. sehr dünner Polymerfolien auch hier der triviale Zusammenhang der reinen Flächenabschattung. Für kleine Risse bzw. dicke Folien hingegen argumentierten Rossi und Nulman, dass ein schwacher logarithmischer Zusammenhang zwischen Rissbreite und Durchlässigkeit des Gesamtsystems bis hin zu einer vollständigen Unabhängigkeit von der Schichtdicke



bzw. Rissbreite auftreten müsse. Die durchgeführten Simulationen unterstützen ihre Argumentation. Zusätzlich wurde auf das Buch von *Friedman* [97] verwiesen, in welchem ähnliche Grenzwertabhängigkeiten ermittelt wurden.

Die Autoren berücksichtigten auch mögliche Wechselwirkungen der Defekte untereinander. Dazu setzten sie periodische Randbedingungen auf den Rändern des betrachteten Feldes an. Dabei fanden sie einen nichtlinearen Zusammenhang zwischen der Defektdichte und der Durchlässigkeit. Dieser war um so ausgeprägter, je kleiner das Verhältnis von Defektgröße zu Schichtdicke war. Daraus schlossen sie, dass bereits kleine Anteile an unbeschichteten Stellen zu einer signifikanten Reduzierung der Barrierewirkung führen. Eine experimentelle Überprüfung der gewonnenen Ergebnisse fand bei Rossi und Nulman nicht statt. Wie die späteren Vergleiche (Abschn. 6.3, S. 130) zeigen, ist mit dieser Modellierung eine quantitative Vorhersage der Permeationsraten kleiner bzw. sehr großer Defekte in der Beschichtung dennoch durchführbar.

Im Jahr 2001 schlugen *Yanaka* et al. [98] ein Modell zur Beschreibung der Permeation von dünnen  $\text{SiO}_x$ -bedampften PET-Folien auf Basis einer Fourierentwicklung vor. Die Autoren untersuchten den Einfluss von rechteckigen und rissförmigen Defekten in der  $\text{SiO}_x$ -Schicht, wie auch den Effekt, den eine gewisse Restdurchlässigkeit der geschlossenen Siliziumoxid Schicht auf die Gesamtdurchlässigkeit hat. Sie modellierten dazu sowohl zweidimensionale unendlich lange Risse als auch dreidimensionale rechteckige Defekte mit unterschiedlichen Aspektverhältnissen. Im Folgenden soll der allgemeinere dreidimensionale Fall zusammengefasst werden.

Zur Vereinfachung setzten die Autoren nicht die physikalisch korrekte Beschreibung einer konstanten Konzentration  $c = c_0$  im Oberflächenbereich des Defekts der Länge  $2h$  und der Breite  $2w$  an, sondern gingen vielmehr von einem konstanten Fluss  $J = (\partial c / \partial z)$  innerhalb des Defekts aus. Sie waren jedoch der Meinung, dass der daraus resultierende Fehler nicht gravierend sei. Auf den Seiten des betrachteten Polymerblocks wurden symmetrische Randbedingungen  $(\partial c / \partial x)_{x = \pm L/2} = 0$  und  $(\partial c / \partial y)_{y = \pm L/2} = 0$  zur Berücksichtigung möglicher Wechselwirkungen der Defekte untereinander gesetzt. Die Metallisierung wurde als undurchlässig, das heißt gemäß  $(\partial c / \partial z)_{z = 0} = 0$  modelliert. Die Konzentration auf der Polymerunterseite betrug Null.

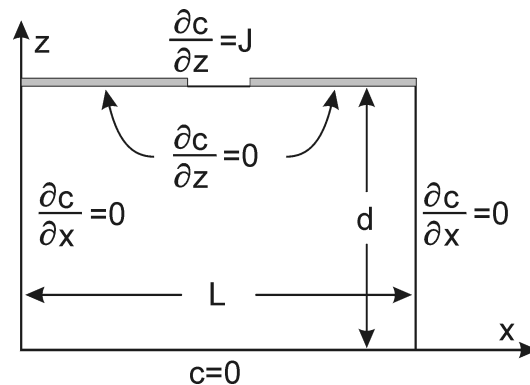


Abb. 2-11: Darstellung der Randbedingungen für die Abschätzung der Permeation durch Defekte/Risse mittels Fourierentwicklung; nach [98]

Die Lösung des Randwertproblems wurde von Yanaka et al. durch Fourierentwicklung bestimmt. Für die Konzentration  $c$  innerhalb des Polymerblocks ergibt sich:

$$c(x, y, z) = \frac{r_b r_l J}{L^2} S(x, y, z) \quad (2-47)$$

hierbei beschreiben  $r_b$  und  $r_l$  die Rissbreite und -länge,  $J$  den durch den Defekt tretende Fluss und  $S(x, y, z)$  die Fourierentwicklung entsprechend der Geometrie.

Die Konzentration  $c$  an der Stelle  $(L/2, L/2, d)$  im Defekt verursacht eine Stoffstromdichte  $j$  durch das Gesamtsystem. Für diese gilt dann:

$$j = \frac{r_b r_l J}{L^2} D \quad (2-48)$$

Damit lautet der Diffusionskoeffizienten des Gesamtsystems  $D_d$ :

$$D_d = \frac{-dj}{c(L/2, L/2, d)} \quad (2-49)$$

bzw. in anderer Darstellung mit Hilfe des Diffusionskoeffizienten des unbedampften Polymers:

$$D_d = \frac{D}{S(L/2, L/2, d)} \quad (2-50)$$

Die Reihenberechnung der Funktion  $S(x, y, z)$  ergibt unter Verwendung von Gleichung (2-50) dann den Barriereverbesserungsfaktor für die Beschichtung mit einer Defekthäufigkeit von  $1/L^2$ , deren Defektgröße  $r_b \cdot r_l$  beträgt.

Wie Prins und Hermans nutzen auch Yanaka et al. das elektrische Analogon zur Permeation durch defektbehaftete bedampfte Polymere. Sie verglichen die fourierentwickelten Ergebnisse mit Daten, die sie durch die Methode der Bildladungen

erhielten. Hierfür gaben sie Näherungsformeln für den Grenzwert ( $A = r_b r_l / L^2$ )  $\rightarrow 0$ , das heißt für geringe Defektflächenporosität an:

$$\frac{D_d}{D} \approx \pi \sqrt{A} \frac{d}{L} \frac{1}{H\left(\frac{r_l}{r_b}\right)} \quad (2-51)$$

wobei  $H(\chi) = \frac{1}{\sqrt{\chi}} \ln(\sqrt{1 + \chi^2} + \chi) - \sqrt{\chi} \ln\left(\sqrt{1 + \chi^{-2}} - \frac{1}{\chi}\right)$  den Einfluss der Defektform widerspiegelt.

Dabei stellten sie fest, dass die Methode der Bildladungen im zweidimensionalen Fall unendlich langer Risse nur für einen Bereich mittlerer Defektgrößen und geringer Häufigkeit ähnliche Werte lieferte. Bei sehr kleinen bzw. großen Defekten als auch bei einer hohen Defekthäufigkeit wichen die Ergebnisse deutlich von den mittels Fourierentwicklung berechneten Werten ab. Offenbar spielen hier Randeffekte eine Rolle. Im dreidimensionalen Fall ergab sich für geringe Defekthäufigkeiten für fast alle Defektgrößen eine gute Übereinstimmung.

Um zu überprüfen, wie groß der Fehler durch die Annahme eines konstanten Flusses innerhalb des Loches ist, berechneten die Autoren auch einige Werte mittels numerischer Simulationen. Hierzu verwendeten sie äquidistante Gitter, was zu einer relativ schlechten Auflösung des Problems und großen Fehlern führt. Sie argumentierten jedoch, dass bei Halbierung der Gitterabstände der Fehler zwischen den numerisch simulierten und den mittels Fourierentwicklung berechneten Punkten ebenfalls um etwa Faktor 2 abnahm und daher die Abweichung der numerischen Simulation bei kleinen Defektgrößen auf numerische Artefakte zurückzuführen sei.

Yanaka et al. stellten ebenfalls fest, dass eine Abschätzung der Durchlässigkeit der beschichteten Folie für kleine Defektgrößen nicht allein durch die reine Flächenabschätzung möglich ist. Weiterhin fanden sie, dass das Verlängern eines Defekts bei gleichbleibender Gesamtdefektfläche, gleichbleibendem Abstand der Defekte untereinander und identischer Foliendicke eine Erhöhung der Durchlässigkeit um den Faktor  $H(1)/H(r_l/r_b)$  zur Folge hat. Bei vorgegebener Foliendicke  $d$  und Defektflächenporosität  $A$  zeigte sich ein zum Defektabstand inverser Zusammenhang.

Um den Einfluss der Durchlässigkeit der  $\text{SiO}_x$  Schicht auf das Defekt/Polymersystem zu beschreiben, gingen die Autoren für defektfreie Schichten vom Laminatmodell (siehe auch [88]) aus:

$$P_{ges} = P_{ILT} = \left( \frac{\chi_P}{P_{PET}} + \frac{\chi_M}{P_M} \right)^{-1} \quad (2-52)$$

hierbei stellt  $\chi_P = d_P/d$  das Verhältnis von Polymerschichtdicke zu Gesamtschichtdicke,  $\chi_M = d_M/d$  das Verhältnis von  $\text{SiO}_x$  Schichtdicke zu

Gesamtschichtdicke,  $P_{PET}$ ,  $P_M$  und  $P_{ILT}$  die Permeationskoeffizienten des Polymers, der  $SiO_x$  Schicht und des idealen Laminats aus beiden dar.

Durch die Modellierung der defektbehafteten Schicht konnten sie schließlich folgenden Zusammenhang für den scheinbaren resultierenden Gesamtpermeationskoeffizienten  $P_f$  aufstellen:

$$P_{ges} \approx P_d + \left(1 - 1,75 \frac{P_d}{P_{PET}}\right) P_{ILT} \quad (2-53)$$

Simulationen zeigten, dass diese Näherung für  $P_d/P_{PET} < 0,15$  erfüllt ist. In anderen Fällen muss dagegen die direkte numerische Berechnung durchgeführt werden.

Das entwickelte Modell wurde schließlich auch mit experimentell bestimmten Messdaten überprüft. Dabei griffen die Autoren auf eigene rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von gedehnten und bezüglich ihrer Durchlässigkeit und Defektgröße und -häufigkeit vermessenen  $SiO_x$ -Schichten zurück. Die Autoren konnten so zeigen, dass ihr Modell eine gute Vorhersage der experimentell gemessenen Permeationsraten der untersuchten Siliziumoxid bedampften PET-Folien erlaubt.

Es muss an dieser Stelle jedoch erwähnt werden, dass eine Darstellung eines Gesamtpermeationskoeffizienten für ein System von mehreren verschiedenen Lagen physikalisch nur im stationären Zustand sinnvoll ist. Im instationären Zustand wird der Stofftransport durch Defekte aufgrund der größeren Diffusionskoeffizienten dominiert.

**Müller** und **Weisser** [99] untersuchten im gleichen Zeitraum, in dem auch die vorliegende Arbeit durchgeführt wurde, die Sauerstoff-Permeation durch aluminiumbedampfte Folienlamine. Dabei betrachteten sie einen Verbund aus metallisierter PET-Folie ( $PET_{met}$ ) und Polyethylenfolie niedriger Dichte (LDPE) sowie zwei Verbunde aus orientierter und metallisierter Polypropylenfolie ( $oPP_{met}/oPP$ ;  $30 \mu m / 30 \mu m$ ) bzw. ( $oPP_{met}/oPP$ ;  $20 \mu m / 40 \mu m$ ). An diesen wurde die Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeit sowie die Defektgrößen und -häufigkeiten experimentell bestimmt. Ausgehend von den Defektdaten führten sie numerische Simulationen zur Permeation durch. Diese verglichen sie dann mit den experimentell bestimmten Permeationsdaten. Das ihren numerischen Simulationen zugrundeliegende Modell entspricht dabei in großen Teilen dem in dieser Arbeit aufgestellten, daher sei für eine genaue Darstellung auf das Kap. 6 "Modellierung und Simulation" der vorliegenden Arbeit verwiesen.

Von den Autoren wurde im Folgenden ein ganzes Feld von verschiedenen Lochgrößen und -häufigkeiten simuliert. Die so gewonnenen Daten wurden anschließend in dimensionsloser Form dargestellt und eine mehrdimensionale nichtlineare Regression durchgeführt. Müller und Weisser konnten auf diese Weise Näherungsformeln für die

Durchlässigkeit metallisierter Polymerverbunde entwickeln. Für Lamine, die einen zur Metallisierung symmetrischen Aufbau besitzen, fanden die Autoren den Zusammenhang:

$$\frac{j}{j_{1d}} = \left[ 1 - \exp\left(\left(-0,672 \cdot \frac{x}{d}\right) + \frac{x^2}{L^2}\right) \right]^{-1} \quad (2-54)$$

wobei  $j$  bzw.  $j_{1d}$  die Stoffstromdichte durch den unbedampften Verbund bzw. durch den durch die quadratische Defektgröße definierten Block des Verbunds darstellen (vgl. Modell von Czeremuskin).  $x$  gibt die Defektseitenlänge des quadratischen Defekts,  $d$  die Polymerfoliendicke und  $L$  den Abstand der Defekte untereinander an.

Im Fall von bedampften Monofolien oder für Lamine, deren Permeationsraten  $P_i/d_i$  der einzelnen unbedampften Schichten sich um mehr als Faktor zehn unterschieden, das heißt, wenn

$$\frac{P_1 d_2}{P_2 d_1} < 0,1 \text{ bzw. } \frac{P_1 d_2}{P_2 d_1} > 10$$

gilt, fanden Müller und Weisser einen leicht abgewandelten Zusammenhang:

$$\frac{j}{j_{1d}} = \left[ 1 - \exp\left(\left(-0,432 \cdot \frac{x}{d}\right) + \frac{x^2}{L^2}\right) \right]^{-1} \quad (2-55)$$

wobei  $j$ ,  $j_{1d}$ ,  $x$ ,  $d$ ,  $L$  Größen entsprechend Gleichung (2-54) darstellen.

Die Defekthäufigkeiten und -größen bestimmten die Autoren mit Hilfe konventioneller Lichtmikroskopie. Dabei konnten sie aufgrund der opaken Aluminiumschicht die Defekte als helle Punkte bei Durchlichtbetrieb des Mikroskops erkennen und vermessen. Für den metallisierten PET<sub>met</sub>/LDPE Verbund fanden sie eine deutliche Abweichung von circa 86% zwischen den experimentell gemessenen und theoretisch berechneten Permeationsraten. Sie führten dies darauf zurück, dass im Fall des metallisierten Polyethylenterephthalat mehr als 85% der Defekte kleiner als 1 µm waren und die lichtmikroskopische Auswertung aufgrund von Lichtbeugung an den Defekträndern schwierig ist. Für die orientierten metallisierten Polypropylen Verbunde (oPP<sub>met</sub>/oPP; 20 µm / 40 µm) und (oPP<sub>met</sub>/oPP; 30 µm / 30 µm) ergab sich dagegen eine deutlich bessere Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie. Die Fehler betragen hier 14% bzw. 24%. Die Autoren folgerten daher, dass bei genauer Lichtmikroskopanalyse eine quantitative Vorhersage der Permeation von nicht kondensierbaren Gasen durch Lamine möglich sei. Des Weiteren werde durch die vorgestellte numerische Simulationmethode die Entwicklung und Optimierung von Mehrschicht-Laminen vereinfacht.

Zusammenfassend finden sich in der Literatur einige Modelle, die für die Vorhersage von Permeationseigenschaften durch beschichtete Polymerfolien entwickelt wurden. In

vielen Fällen gehen diese Modelle jedoch entweder von physikalischen inkorrekten Bedingungen aus: wie etwa bei Mercea et al. [87], Czeremuszkina et al. [89,91] und Yanaka et al. [98] aus. Oder sie verwendeten Näherungen, um das gestellte Permeationsproblem zu lösen: z. B. Prins und Hermans [85] und das darauf aufbauende Modell von Mercea et al. [86].

Da in den meisten Fällen keine direkte Überprüfung der modellierten Permeationsergebnisse mit experimentell ermittelten Werten stattfand, muss die Frage geklärt werden, ob und in welchem Maß die verschiedenen Modelle die Realität abbilden. Zu diesem Zweck wurden eigene numerische Modelle mit hoher Rechengenauigkeit erstellt. Bei vorgegebener Defektgröße und -häufigkeit zeigen sich so Unterschiede in den berechneten Permeationsraten zwischen den einzelnen Modellen von bis zu 50%; siehe hier Abschn. 6.3, S. 130.

Lediglich die numerischen Methoden scheinen hier eine akzeptable Vorhersage der experimentellen Ergebnisse zu ermöglichen. Des Weiteren sind lediglich die dreidimensionalen numerischen Simulationen in der Lage unterschiedliche Defektformen und auch eine Wechselwirkung der Defekte untereinander physikalisch korrekt zu berücksichtigen. Zylindersymmetrische Betrachtungsweisen scheitern hier. Daher sollte zur quantitativen Berechnung auf dreidimensionale numerische Methoden zurückgegriffen werden.

## 2.4 Beschichtung von Substraten im Vakuum

Wie bereits zu Beginn des Grundlagenkapitels angedeutet führt die Wechselwirkung des verpackten Produkts mit Gasen, Dämpfen oder Aromen mit der Umgebung zu einer Verschlechterung der Produktqualität. Da die Permeationsrate indirekt proportional zur Foliendicke ist, kann die Barrierewirkung durch eine Foliendickenerhöhung verbessert werden. Dieser Barrierengewinn ist jedoch im Vergleich zu anderen Maßnahmen relativ gering. Durch Verdopplung der Foliendicke reduziert sich so die Durchlässigkeit nur um die Hälfte. In vielen Fällen wird jedoch eine sehr hohe Barriere benötigt. Die Folie müsste daher äußerst dick sein, was deutlich höhere Kosten verursacht und die Flexibilität der Verpackung reduziert. Ein anderer Lösungsweg wäre der Einsatz anderer Polymere, die aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung eine höhere Barrierewirkung gegenüber den permeierenden Stoffen besitzen. In den meisten Fällen ist dies ebenfalls keine praktikable Lösung, da solche Spezialpolymere ebenfalls hohe Kosten mit sich bringen.

Ruft man sich nun das Laminat-Modell in Erinnerung, so besagt dies gerade, dass bereits eine dünne Schicht mit hoher Sperrwirkung die Barriereigenschaften des Gesamtverbunds bestimmt. Wie im Abschnitt zur Permeation durch Metalle gezeigt wurde, weisen Metalle für lebensmitteltechnisch relevante Gase oder Dämpfe eine verschwindend geringe Permeationsrate auf. Daher bietet es sich an, dünne

Metallschichten oder andere dichte anorganische Schichten als Barrierschichten auf Polymerfolien einzusetzen. Im Folgenden soll daher auf die Problematik und die Herstellung dünner Metallfilme auf Polymerfolien eingegangen werden.

### 2.4.1 Grundlegendes zur Vakuumbeschichtung

Um ein Metall oder andere anorganische Substanzen als qualitativ hochwertigen, wenige zehn bis hundert Nanometer dicken Film auf ein Substrat abzuschneiden, existiert eine Vielzahl von Methoden. Bei der Auswahl des geeigneten Abscheidungsprozesses muss jedoch die geringe thermische Belastbarkeit des verwendeten Polymersubstrats beachtet werden. Somit scheiden alle Prozesse aus, die Substrattemperaturen über der Schmelztemperatur des Polymers zur Schichtbildung benötigen.

Allgemein unterscheidet man zwischen chemischen und physikalischen Abscheidemethoden, den sogenannten CVD- ("chemical vapour deposition") und PVD- ("physical vapour deposition") Prozessen. Bei der erstgenannten Technik kommt es durch chemische Gasphasenreaktionen von gasförmigen Precursoren, die die Ausgangsstoffe des abzuschneidenden Materials enthalten, zu einer Schichtbildung auf der Substratoberfläche. Dabei wird zwischen Heiß- und Kaltwandreaktoren unterschieden [100]. Typisches Anwendungsgebiet von CVD-Prozessen ist die Halbleiterindustrie. Bei der Folienveredelung finden diese Techniken dagegen nur in geringem Maß Einsatz. Daher soll hier nicht näher auf chemische Abscheidvorgänge eingegangen werden.

Im Gegensatz dazu stellen PVD-Verfahren, wie das Elektronenstrahlverdampfen und vor allem das thermische Verdampfen aus Schiffchen Standardverfahren zur Herstellung von dünnen anorganischen Schichten auf Polymerfolien dar. Zunächst wird durch Aufheizen des zu verdampfenden Materials über den Schmelzpunkt ein ausreichend hoher Dampfdruck erzeugt. Die resultierende Dampf Wolke breitet sich dann im Raum aus und kondensiert dann an den Prozesskammerwänden und auf dem Substrat. Die Dampf Wolke ist jedoch nur schwach gerichtet [101], daher wird nur ein Bruchteil des verdampften Materials auf dem Substrat abgeschieden. Durch geeignete Anordnung und Form der Verdampferquellen kann dieser Anteil aber deutlich erhöht werden. So lassen sich heute bereits mehr als 50% des verdampften Aluminiums auf die Folie übertragen [102].

Das Elektronenstrahlverdampfen und das thermische Verdampfen aus Schiffchen unterscheiden sich im Wesentlichen nur durch die Art des Energieeintrags in das zu verdampfende Material. Beim thermischen Verdampfen aus Tiegeln wird ein mit dem abzuschneidenden Material gefülltes Schiffchen durch resistive Heizung über die Verdampfungstemperatur erwärmt, so dass ein ausreichend hoher Dampfdruck entsteht. Es stellt ein vergleichsweise kostengünstiges Verfahren zur Massenherstellung von Aufdampfschichten aus Materialien mit relativ niedrigem Schmelzpunkt wie etwa

Aluminium dar. Die Elektronenstrahlverdampfung erwärmt hingegen das zu verdampfende Material durch den Energieübertrag hochbeschleunigter Elektronen. Der Vorteil dieses Verfahrens ist die Möglichkeit, auch noch Materialien mit sehr hohen Schmelztemperaturen wie etwa Wolfram oder Aluminiumoxid verdampfen zu können. Nachteilig sind hier jedoch die höheren Investitionskosten und der größere Wartungsaufwand. Aus diesem Grund hat sich bei der Metallisierung von Polymerfolien die Verdampfung durch thermische Energie durchgesetzt. Da diese Verfahren in dieser Arbeit zur Abscheidung der Metallschicht eingesetzt wurden, soll darauf näher eingegangen werden.

In der Folienbeschichtung werden diese meist vakuumtechnischen Abscheidemethoden aufgrund ihrer großen Abscheideraten und der hohen Schichtqualität eingesetzt [103,104]. So kann durch die Schichtabscheidung im Vakuum der Einbau von Restgas in die abgeschiedene Schicht und damit eine Verschlechterung der Schichteigenschaften verhindert bzw. deutlich reduziert werden. Zusätzlich wird eine mögliche Oxidation des abzuscheidenden Materials vermieden. Um dies zu erreichen, muss der Druck in der Abscheidanlage so niedrig sein, dass Stöße von Restgasatomen oder -molekülen mit den Atomen des abzuscheidenden Materials auf dem Weg vom Verdampfer zum Substrat nahezu ausgeschlossen sind. Eine Aussage über den Zusammenhang zwischen Stoßwahrscheinlichkeit und vorhandenem Druck ermöglicht die sogenannte freie Weglänge  $\lambda_f$ , die aus der kinetischen Gastheorie abgeschätzt werden kann [78]:

$$\lambda_f = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi (r_A + r_B)^2 p} \quad (2-56)$$

wobei  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur,  $p$  der Druck,  $r_A$  und  $r_B$  die Stoßradien des abzuscheidenden Atoms bzw. des Restgasatoms oder -moleküls sind.

So erhält man beispielsweise für Luft bzw. Stickstoff ( $r_B = 1,85 \cdot 10^{-10}$  m) bei einem Kammerdruck von  $p = 10^{-4}$  mbar und einer Temperatur von  $23^\circ\text{C}$  eine freie Weglänge der Aluminiumatome ( $r_A = 1,82 \cdot 10^{-10}$  m) von cirka 68 cm. Die Auslegung der Vakuumbedampfungsanlagen erfolgt nun so, dass der Abstand zwischen Verdampfer und Substratfolie kleiner als die freie Weglänge ist. Daher treten hauptsächlich Stöße der Aluminiumatome mit der Kammerwand auf. Das abzuscheidende Material gelangt dann ohne Streuung mit dem Restgas auf das Substrat, kann dort kondensieren und die gewünschte Schicht bilden. Für Substrate wie Polypropylen, die nur eine geringe Bindungsaffinität zu den kondensierenden Atomen aufweisen, stellt sich aufgrund der geringen thermischen Energie der kondensierenden Atome lediglich eine schwache physikalische Haftung auf dem Substrat ein. Um die Haftung zu verbessern, werden die Folien daher häufig vorbehandelt. Dies führt zur Bildung zusätzlicher polarer Gruppen auf der Folienoberfläche, an die die kondensierenden Atome binden können. Im Fall von Polypropylen ist dabei nicht geklärt, ob die Haftung über Wasserstoffbrückenbindungen oder Metall-Sauerstoff-Kohlenstoff (M-O-C) Bindungen



erfolgt [105]. Für Polyethylenterephthalate ist hingegen bekannt, dass die Metalle über den Sauerstoff im Polymer an diese gebunden werden [106]. Als Beispiele für industriell genutzte Vorbehandlungsmethoden seien hierzu die Corona- und besonders die Plasmavorbehandlung genannt [107-109]. Bei Folien wird zur Zeit nur noch bei BoPP im großen Maßstab eine Beflammung der Folienoberfläche eingesetzt. Nachteil dieser Methode ist jedoch die hohe thermische Belastung der Folie.

Im Fall von Folien in Bandform, also ganzen Folienrollen, kommen sogenannte Rolle-zu-Rolle ("reel to reel") Systeme zum Einsatz. Bei solchen Anlagen wird das unbeschichtete Substrat kontinuierlich mit Geschwindigkeiten von bis zu 14 m/s über eine Kühlwalze abgewickelt, die eine thermische Überbeanspruchung der Folie verhindern soll, am Verdampfer vorbeigeführt, bedampft und schließlich auf einer zweiten Rolle wieder aufgewickelt [110]. Schematisch ist eine solche Anlage in Abb. 2-12 dargestellt.

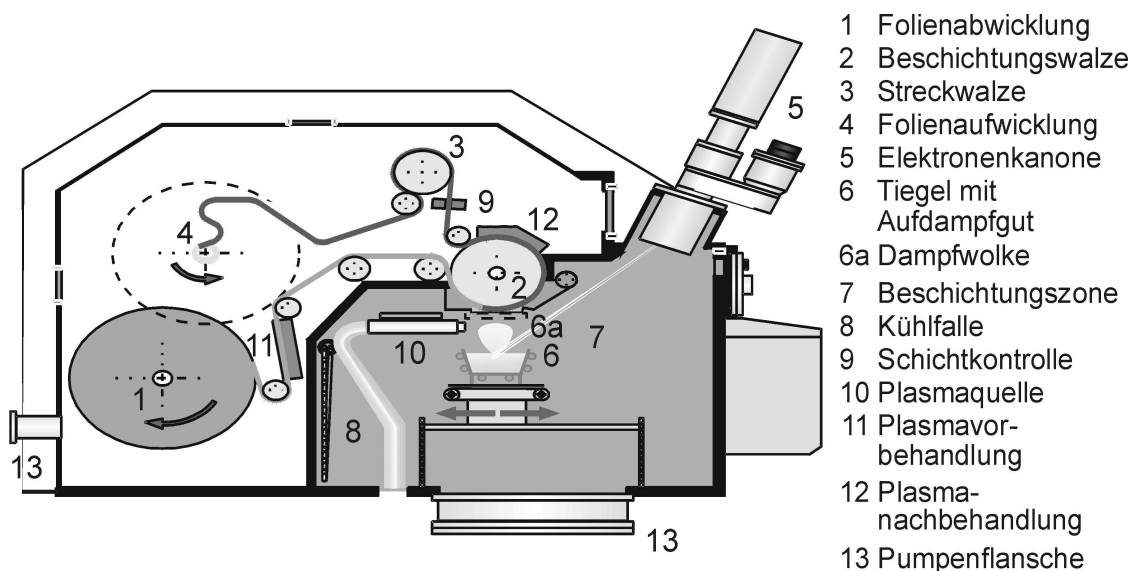


Abb. 2-12: Schema einer halbkontinuierlichen Vakuumbedampfungsanlage mit Elektronenstrahlverdampfer, Plasmavor- und -nachbehandlung Kühlfalle sowie zusätzlicher Plasmaquelle zur reaktiven Bedampfung nach [111]

Anlagen im Industriemaßstab erreichen dabei je nach Größe und Anzahl der Verdampfer Aufdampfraten von 500 bis 2000 nm/s [112]. Die Kontrolle der Schichtdicke erfolgt dabei im Fall von opaken Beschichtungen über Lichttransmissionsmessungen. Bei Technikum- und Laboranlagen kann die Schichtdicke auch per Schwingquarz oder bei transparenten Schichten mittels Ellipsometrie gemessen werden. Die Einstellung der Schichtdicke kann durch die Änderung der Bahngeschwindigkeit einerseits und der Höhe der Verdampfertemperatur bzw. der Verdampfungsrate andererseits erfolgen. Insgesamt ist so eine schnelle und gleichmäßige Bedampfung der gesamten Folienrolle im Batch-Prozess möglich. Befindet sich nun das ganze System einschließlich der Abwickleinheit im Vakuum, so kommt es durch den relativ hohen Feuchte- und

Gasgehalt in der Substratfolien zum Ausgasen der Folie. Da die Folienrolle eine sehr große Oberfläche hat, würde der Druckanstieg sehr schnell so groß werden, dass der Beschichtungsprozess zusammenbrechen würde. Um die Anforderungen an das Pumpsystem etwas zu reduzieren, werden auch zweigeteilte Bedampfungsanlagen eingesetzt, bei denen sich die Folienauf- und -abwicklung im Vorvakuum befindet und nur der eigentliche Verdampfungsprozess im Hochvakuumbereich erfolgt. Trotzdem sind auch hier äußerst leistungsstarke Pumpensysteme aus Vor- und Turbomolekular- bzw. Diffusionspumpen sowie Kühlfallen zum Ausfrieren von Wasserdampf für qualitativ hochwertige Schichten notwendig. Anlagen, bei denen sich sowohl die Auf- wie auch die Abwicklung außerhalb der Vakuumkammer befinden und damit ein kontinuierlicher Bedampfungsprozess möglich ist, sind hingegen aufgrund des großen Konstruktionsaufwands für die notwendigen Druckschleusen sehr teuer und spielen so keine bedeutende Rolle.

#### 2.4.2 Wachstum und Mikrostruktur der Aufdampfschichten

Das Wachstum der kondensierten Atome zu einer Schicht und die sich ausbildende Mikrostruktur wird durch verschiedene Parameter beeinflusst. So spielen die Art des Substrats und dessen Orientierung, dessen Temperatur, die Abscheiderate, die Schichtdicke, der Winkel unter dem die kondensierenden Atome auf das Substrat treffen, die Energie der kondensierenden Teilchen und schließlich auch die Art und der Druck des vorhandenen Restgas eine wesentliche Rolle. Da die Barriereigenschaften wesentlich von der chemischen Zusammensetzung, der Mikrostruktur und der Homogenität der abgeschiedenen Schicht abhängt, soll im Folgenden näher auf diese Zusammenhänge eingegangen werden.

Bereits die Bildung der ersten Keime von kondensierten Atomen prägt den weiteren Schichtaufbau. Die auftreffenden Atome können vom Substrat abprallen oder sie verlieren beim Aufprall auf dem Substrat genügend kinetische Energie und können so zunächst als Adatome lose an der Oberfläche gebunden werden. Die Adatome lagern sich dann direkt an bereits vorhandenen Materialclustern (kleine, aus wenigen Atomen bestehende Strukturen) oder andere energetisch günstige Plätze wie Stufen, Kanten oder Vertiefungen an oder diffundieren - falls ihre Restenergie ausreichend groß ist - noch auf der Substratoberfläche. Durch diese Beweglichkeit können einzelne Adatome agglomerieren und weitere stabile bzw. metastabile Cluster bilden oder nach einer gewissen Verweilzeit wieder von der Oberfläche desorbieren [113,114]. Des Weiteren kann es auch zur Volumendiffusion in das Substrat kommen.

Die Keimbildung aus der Gasphase kann in der Regel analog zur "klassischen" heterogenen Keimbildung betrachtet werden. Ausgangspunkt ist der thermodynamische Ansatz von *Volmer* und *Weber* [115]. Dieser beschreibt das zwei- oder dreidimensionale Wachstum von Clustern auf idealen glatten Oberflächen. Es wird dabei davon ausgegangen, dass die freie Energie  $\Delta G$  eines Aggregats aus  $n$  Adatomen eine Funktion

der Aggregatgröße ist. Diese setzt aus einem Volumenanteil, der bei der Kondensation freiwerdenden Enthalpie  $-(\pi/6)x^3/V_m \cdot \Delta\mu$  und einem Oberflächenanteil  $\pi x^2 \cdot \gamma$ , der zur Ausbildung von Ober- und Grenzflächen aufgebracht werden muss, zusammen. Je nachdem, ob ein zwei- oder dreidimensionales Wachstum auftritt, erhält man so eine für die Bildung stabiler Keime notwendige kritische Clustergröße  $n_c = (\pi/6)x_c^3/V_m$ . Diese ist durch das Maximum der freien Energie gegeben:

$$\Delta G(x) = \frac{-\pi x^3}{6V_m} \cdot \Delta\mu + \pi x^2 \cdot \gamma$$

$$\left. \frac{\partial \Delta G(x)}{\partial x} \right|_{x=x_c} = 0 \quad (2-57)$$

wobei  $\Delta\mu$  die Änderung der freien Enthalpie beim Übergang von der gasförmig zur festen Phase darstellt.  $x$  ist der Clusterdurchmesser,  $V_M$  das molare Volumen und  $\gamma$  die Oberflächenspannung. Wird nun die kritische Zahl an Clusteratomen  $n_c$  überschritten, so wird durch das Anlagern weiterer Atome Energie frei, der Keim kann daher weiter wachsen. Kleinere Keime zerfallen hingegen mit der Zeit.

Generell werden je nach Wechselwirkung zwischen den Substrat- und Adatomen drei Wachstumsmodelle unterschieden [116-119]:

#### **Inselwachstum** (Volmer-Weber)

Hierbei sind die Wechselwirkungen zwischen den Adatomen größer als die Wechselwirkung mit dem Substrat. Nach der Nukleation kleiner Cluster wachsen diese dann zu dreidimensionalen Inseln heran. Eine geschlossene Schicht bildet sich erst bei relativ großen Schichtdicken.

#### **Schichtwachstum** (Frank-van der Merwe)

Dies stellt das Gegenteil zum Inselwachstum dar. Die Kohäsion zwischen den Adatomen ist schwächer als die Bindung zum Substrat. Es bildet sich daher eine Schicht aus einer Monolage aus, die sich vollständig schließt, bevor die nächste Lage darauf aufwächst. Es tritt somit ein zweidimensionales Wachstum auf.

#### **Kombiniertes Schicht- und Inselwachstum** (Stranski-Krastanov)

Dies stellt eine Kombination aus den beiden zuvor genannten Wachstumsmechanismen dar. Nach der Bildung einer oder mehrerer Monolagen wachsen schließlich dreidimensionale Inseln darauf auf. Der Umschlag zwischen den unterschiedlichen Wachstumsarten erfolgt dabei aufgrund von Gitterverzerrungen und deren Abbau innerhalb des sich bildenden Kristallgitters der aufwachsenden Schicht.

In Abb. 2-13 sind diese Wachstumsarten nochmals graphisch zusammengefasst dargestellt.

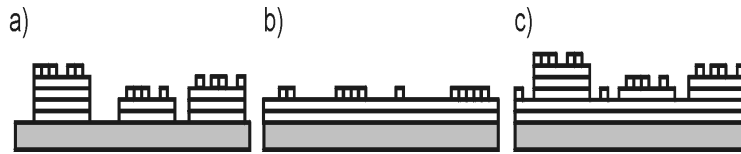


Abb. 2-13: Skizze der drei unterschiedlichen Wachstumsmodi: a) Volmer-Weber, b) Frank-van der Merwe und c) Stranski-Krastanov

Eine Entscheidungshilfe welche Wachstumsart auftritt, ermöglicht das Tröpfchenmodell. Dieses beschreibt das Aggregat aus einzelnen Adatomen als Tropfen auf der Substratoberfläche. Die Kohäsion der Adatome untereinander bzw. der Adhäsion der Adatome auf der Oberfläche wird hier durch die Oberflächenspannungen abgebildet. Man betrachtet daher das Kräftegleichgewicht der Oberflächen- und Grenzflächenspannungen, wie in Abb. 2-14 dargestellt. Es muss jedoch erwähnt werden, dass dies nur einen groben Hinweis auf das zu erwartende Wachstum geben kann, da es sich beim realen Aufdampfprozess um einen thermodynamischen Nichtgleichgewichtsprozess handelt. Das Tröpfchenmodell hingegen geht vom thermodynamischen Gleichgewicht aus.

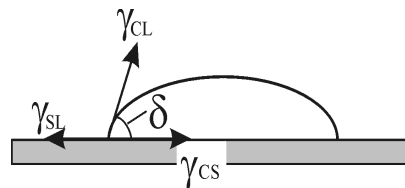


Abb. 2-14: Kontaktwinkel eines Adsorbattröpfchens

Die Kondensationsenthalpie  $\Delta\mu$  ist jedoch keine Konstante, sondern hängt von der Substrattemperatur  $T_{Sub}$  und der Übersättigung  $S_{\ddot{U}}$  ab. Daher muss sie bei der Betrachtung mit berücksichtigt werden. Es gilt dann:

$$\gamma_{SL} = -\frac{\Delta\mu}{const} + \gamma_{CS} + \gamma_{CL} \cdot \cos(\delta) \quad \text{mit } \Delta\mu = k_B T_{Sub} \cdot \ln(S_{\ddot{U}}) \quad (2-58)$$

hier stellt  $\gamma_{SL}$  die Oberflächenspannung des Substrats,  $\gamma_{CL}$  die des Kondensats,  $\gamma_{CS}$  die Grenzflächenspannung zwischen Kondensat und Substrat sowie  $\delta$  den Kontaktwinkel dar. Als Entscheidungskriterium ergibt sich somit:

$$\gamma_{SL} \geq -\frac{\Delta\mu}{const} + \gamma_{CS} + \gamma_{CL} \quad \Rightarrow \text{Schichtwachstum } (\delta = 0)$$

$$\gamma_{SL} < -\frac{\Delta\mu}{const} + \gamma_{CS} + \gamma_{CL} \cdot \cos(\delta) \quad \Rightarrow \text{Inselwachstum } (\delta > 0) \quad (2-59)$$

Durch wachsende Übersättigung und steigende Substrattemperatur wird daher das Schichtwachstum favorisiert. Da die Substrattemperatur bei Polymeren jedoch stark

begrenzt ist, kann nur durch eine Erhöhung der Übersättigung - was gleichbedeutend mit der Vergrößerung des Dampfdrucks der abzuscheidenden Materialien ist - eine Verschiebung des Wachstums in Richtung Schichtlagenwachstum erzielt werden. Typische Übersättigungen beim Aufdampfen von Schichten im Vakuum liegen bei  $10^{20}$  [120]. Diese reichen in den meisten Fällen trotzdem nicht aus, um ein Inselwachstum der aufgedampften Metalle auf dem Polymer bei der Metallisierung zu verhindern. Experimentell gibt es hierzu für verschiedene Metalle entsprechende Beobachtungen [121].

Wie bereits angedeutet, treten die ersten kristallinen Keime an energetisch bevorzugten Stellen auf. Da es sich hier um einen statistischen Prozess handelt, weisen diese kristallinen Keime unterschiedliche Orientierungen auf. Während des Inselwachstums wachsen sie ausgehend von diesen Stellen sowohl lateral als auch in die Höhe, bis sie sich berühren und schließlich eine geschlossene Schicht entsteht. Es bildet sich somit eine polykristalline Schicht aus.

#### 2.4.2.1 Modelle zur Schichtstruktur

Der Einfluss der Substrattemperatur und des Restgasdrucks auf die sich ausbildende Mikrostruktur während der Schichtabscheidung wurde zuerst von *Movchan* und *Demchishin* [122] untersucht und in einem einfachen phänomenologischen Modell zusammengefasst. Die Autoren fanden bei Variation der Substrattemperatur drei unterschiedliche Mikrogefügestrukturen. So traten bei kleinen Verhältnissen von Schichtschmelz- zu Substrattemperatur (Zone I) große kegelförmige Säulenkristallite auf dem Substrat auf, wobei mit steigender Temperatur die Kristallitgröße zunahm. Die Topographie war von vielen ausgeprägten kuppenartigen Strukturen geprägt. Dies wurde auf die geringe Oberflächenmobilität der Adatome und auf nicht ausgleichbare geometrische Abschattungseffekte durch die bereits vorhandene Schicht zurückgeführt. Insgesamt war die Schicht porös mit vielen in Schichtwachstumsrichtung ausgebildeten Hohlräumen. Überschritt die Substrattemperatur circa 26-30% der Schmelztemperatur des aufzudampfenden Materials (Zone II), so änderte sich die Form in ein deutlich feineres kolumnares Wachstum mit geringer Oberflächenrauigkeit. Durch die erhöhte Adatombeweglichkeit wurde das Schichtwachstum erleichtert. Solche Schichten zeichneten sich durch längliche Kristallite und eine hohe Packungsdichte aus. Auch hier nahm mit steigender Temperatur der Kristallitdurchmesser zu. Bei Substrattemperaturen oberhalb ca. 45% der Schmelztemperatur des verdampften Materials (Zone III) wurde das Schichtwachstum dann durch Volumendiffusion dominiert. Die so gewachsenen Schichten waren rekristallisiert, kompakt und hatten eine glatte Oberfläche.

Verschiedene Autoren, hier allen voran *Thornton* [123,124], griffen das Modell von *Movchan* und *Demchishin* auf und verfeinerten es durch die Einbeziehung des Restgas- und Prozessgasdrucks. Dabei fand er eine weitere Übergangszone (Zone T) zwischen den Zonen I und II. Die Struktur in diesem Bereich war durch ein faserartiges, dichteres

Gefüge als in Zone I gekennzeichnet. Die Oberfläche war vergleichsweise glatt. Es wurde jedoch festgestellt, dass diese Zone bei Metallen und einphasigen Legierungen nur schwach ausgeprägt ist [113]. Die Druckabhängigkeit zeigte sich darin, dass mit steigendem Restgasdruck die Übergangstemperaturen ebenfalls anstiegen. Erklärt wurde dies damit, dass durch Stöße zwischen den verdampften Atomen und Restgasatomen oder -molekülen Energie aufgebraucht wird und somit die Oberflächenmobilität dadurch abnimmt.

*Messier* et al. [125] stellten bei ihren Untersuchungen fest, dass bei dünnen Schichten für Substrattemperaturen von ca. 50% der Schmelztemperatur des Aufdampfsguts viele wenige Nanometer dicke Säulen entstanden, die sich zu Überstrukturen mit knapp Mikrometer großen Abmessungen gruppierten. Makroskopisch fanden sie, dass sich selbst die Überstrukturen zu noch größeren Strukturen anordneten. Aus diesem Grund fanden sie in den Schichten sowohl Nano-, Mikro- als auch Makrohohlräume. *Messier* et al. führten auch die Vorspannung des Substrats als Größe für die durch Ionenbeschuss erhöhte Oberflächenmobilität ein. Dadurch konnte begründet werden, weshalb Schichten unter Ionenbeschuss allgemein eine höhere Kompaktheit und weniger Defekte aufweisen.

Insgesamt ließ sich zeigen, dass die Gültigkeit des Drei-Zonen Modells nach Thornton, für verschiedene Metalle einschließlich Aluminium zutrifft [113,126,127]. Es ist daher zu erwarten, dass bei industriellen Aufdampfprozessen das Schichtgefüge der aufgedampften Schicht durch Variation der Aufdampfbedingungen gesteuert werden kann.

### 3 ZIELSETZUNG UND KONZEPT

Wie bereits im Grundlagenkapitel erläutert finden sich in der Literatur einige Modelle zur Berechnung der Permeationsraten durch defektbehaftete Aufdampfschichten auf Polymeren. Nahezu alle Modelle führen jedoch Näherungen oder physikalisch inkorrekte Randbedingungen ein, um eine Berechnung durchführen zu können. In den meisten Fällen wurden auch keine direkten Vergleiche mit experimentell bestimmten Permeationsraten durchgeführt. Ein Ziel dieser Arbeit war es daher, die unterschiedlichen Modelle auf ihre Gültigkeit zu überprüfen.

Für den Folienveredler ist die Kenntnis der Permeationsrate durch bedampfte Folien ein wichtiges Kriterium. Schließlich stellt das Hauptverkaufsargument die Sperrwirkung der metallisierten Folie dar. Industrieanlagen stellen keine Reinraumanlagen dar, aus diesem Grund ist eine Kontamination mit Staub und anderen Partikeln während des Bedampfungsprozesses nicht auszuschließen. Die dadurch entstehenden Defekte in der Metallisierung verringern neben den bereits beschriebenen Antiblockpartikeln (siehe Kap. 2.2.2) die Barrierewirkung und verschlechtern so die Verkaufschancen für die fertige Folie. Daher ist für eine Berechnung der Permeation durch solche Systeme die Kenntnis der industriell typischen Defektgrößen und -häufigkeiten notwendig. Deshalb wurden in der vorliegenden Arbeit lichtmikroskopische (LM) Aufnahmen erstellt. Diese wurden mit Raster-Kraft- und Raster-Elektronenmikroskopmessungen (AFM bzw. REM) verglichen.

Um die gewonnenen Daten nun für eine quantitative Berechnung der Permeationsrate nutzen zu können, muss ein physikalisch korrektes Modell zur Simulation von Defekten in einer auf einer Polymerfolie aufgedampften Metallschicht erstellt werden. Dazu wurde das Problem der Permeation durch Defekte in der aufgedampften Schicht mit Hilfe erstellter Gittermodelle abgebildet, die Diffusions- und Flussgleichung linearisiert und schließlich auf dem Gitter numerisch gelöst. Der Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit eine Wechselwirkung der Defekte untereinander mit einzubeziehen. Außerdem lassen sich alle Randbedingungen physikalisch korrekt einbinden. Untersuchungen von Multilagenstrukturen mit Defekten, wie sie beispielsweise bei kaschierten Folien auftreten, wurden bisher nur in geringem Umfang von Müller et al. durchgeführt. Da nahezu sämtliche im Verpackungsbereich eingesetzten, bedampften Folien einen Verbund aus mehreren Schichten darstellen, erschien es wichtig, auch diesen Bereich näher zu betrachten.

Mit Hilfe der Simulationen lassen sich so charakteristische Kenngrößen ermitteln, die ihrerseits zum besseren Verständnis der Wirkungsweise von Defekten in auf Polymerfolien aufgedampften anorganischen Schichten sowie zu Materialeinsparungen

und Designempfehlungen führen. Für den Hersteller bedampfter Folien ergeben sich damit deutliche Kostenvorteile.

Zusätzlich zu den Simulationen, die einen wesentlichen Teil der Arbeit ausmachen, wurden neben den Defektuntersuchungen auch Permeationsmessungen durchgeführt. Um die Ergebnisse aus den Industrierversuchen besser deuten zu können, wurden zusätzlich Bedampfungen in Labor- und Technikumanlagen durchgeführt und ausgewertet.

Schließlich wurden zusätzliche Experimente durchgeführt, die zur Aufklärung der bisher nicht näher untersuchten Wasserdampfpermeation durch metallisierte Folien beitragen. Messungen der Aktivierungsenergie wurden durchgeführt, um Hinweise auf die Art des Transportprozesses zu erhalten. Die Struktur der aufgedampften Schichten wurde - um mögliche Transportwege zu charakterisieren - mit Raster-Kraft- (AFM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Wasserdampf- und Stickstoffadsorptionsmessungen untersucht. Insgesamt soll so ein Modell der Permeation durch bedampfte Polymerfolien aufgebaut werden, das in Zukunft eine weitere Verbesserung bedampfter Polymerfolien und Polymerverbunde ermöglicht.



## 4 MATERIALIEN UND METHODEN

Im Folgenden werden die verwendeten Substratfolien, das Aufdampfgut sowie die zur Analyse eingesetzten Meßmethoden knapp dargestellt.

### 4.1 Substratfolien

In der vorliegenden Arbeit standen industriell hergestellte, teils kommerziell erhältliche Substratfolien zur Bedampfung zur Verfügung. Im Speziellen handelte es sich um 12 µm dicke, biaxial orientierte PET-Folien der Firma Mitsubishi Polyester Films, Typ Hostaphan RNK 12, und um speziell für die Extrusionskaschierung entwickelte biaxial orientierte 17 µm dicke PP-Folie der Firma Trespaphan, Typ XYZ17. Bei dieser Folie handelte es sich um einen Prototyp, daher existiert keine offizielle Bezeichnung. Im weiteren Verlauf werden die Folien in der Regel nur noch als PET bzw. BoPP bezeichnet. Tab. 4-1 gibt einen Überblick über einige charakteristische Größen dieser Folien.

Tab. 4-1: Einige charakteristische Daten der verwendeten Substratfolien

|   | <b>PET<br/>RNK12</b> | <b>BoPP<br/>XYZ 17</b> |
|---|----------------------|------------------------|
| Dichte / g/cm <sup>3</sup>  | 1,395                | 0,91                   |
| Rissdehnung / %   | 90-110               | 60-180                 |
| Wasseradsorption (im Vergleich zur trockenen Folie) / %                 | 0,5                  | 0,05                   |
| Sauerstoffdurchlässigkeit* / cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> ·Tag·bar) | 110                  | 1800                   |
| Wasserdampfdurchlässigkeit** / g/(m <sup>2</sup> ·Tag)                  | 16                   | 1,3                    |

\* Messung entsprechend DIN 53380 bei 23°C und 50% rel. Feuchte

\*\* Messung entsprechend DIN 53122 bei 23°C und 85%->0% rel. Feuchtegradienten

Sowohl in den PET- als auch in den PP-Folien sind in der coextrudierten Oberflächenschicht kleine unter 1 µm große Antiblockpartikel mit einer Häufigkeit von etwa 5000 - 15000 pro cm<sup>2</sup> enthalten; siehe: Anhang A.4.

Diese Folien wurden zum Großteil auf Technikum- bzw. Industrieanlagen der Firma Amcor Flexibles CAMVAC, England, mit Aluminium bedampft. Eine Reihe von Referenzbedampfungen wurden auch an einer Pilotanlage der Firma Leybold am

Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung (Fraunhofer-IVV) in Freising durchgeführt. Die bedampften Folien wurden anschließend charakterisiert.

## 4.2 Aufdampfmaterial

Als Aufdampfgut wird industriell üblicherweise Aluminium in Drahtform mit einem Reinheitsgrad vom mehr als 99,5% eingesetzt. Bei den Technikumversuchen an der Pilotanlage wurde hochreiner Al-Draht mit einer Reinheit von 99,98% eingesetzt. Reines Aluminium kristallisiert in kubisch flächenzentrierter (kfz)-Anordnung, weist eine silbrige Farbe auf und schmilzt bei 660°C. An Luft bildet sich bei Raumtemperatur eine wenige Nanometer dicke Oxidschicht auf der Oberfläche, die zu einer hohen chemischen Beständigkeit führt.

## 4.3 Analysemethoden

Zur Charakterisierung der bedampften Polymerfolien stand eine Reihe von unterschiedlichen Messmethoden zur Verfügung. Die bekannten Standardverfahren werden nur knapp erwähnt. Für weiterführende Informationen wird auf die Vielzahl von Fachliteratur verwiesen [128-132].

### 4.3.1 LM, REM, AFM, TEM und EDX

So wurden Untersuchungen im Lichtmikroskop (LM), im Rasterelektronenmikroskop (REM) und im Raster-Kraft-Mikroskop (RKM, bzw. engl.: AFM) durchgeführt. Die Stoff- und Materialzusammensetzung konnte mit energiedisperser Röntgenanalyse (EDX) ebenfalls am Rasterelektronenmikroskop ermittelt werden [133]. Dabei wird durch den Beschuss mit Elektronen in der Probe materialspezifische Röntgenstrahlung erzeugt und emittiert. Die energieaufgelöste Detektion dieser Strahlung ermöglicht dann Aussagen über die in der Probe vorhandenen Elemente. Rauigkeitsmessungen waren am Raster-Kraft-Mikroskop möglich und zur Mikrostrukturanalyse stand ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) zur Verfügung.

Für detaillierte Angaben zu den verwendeten Geräten und deren Messauflösung wird auf den Anhang A.1 verwiesen.

### 4.3.2 Messung von Adsorptions- und Desorptionsisothermen

Zum Vergleich der Korngrößen und Korngrenzen wurden H<sub>2</sub>O- und N<sub>2</sub>-Isothermen mit Geräten der Firma Quantachrome, USA (Typ: Hydrosorb 1000 bzw. NOVA 2000) gemessen. Bei diesen Methoden wird die druckabhängige Adsorption der entsprechenden Gase in Form des adsorbierten Gasvolumens gemessen. Meist erfolgt die Darstellung dimensionslos in Form der Auftragung des adsorbierten Volumens in Abhängigkeit der Aktivität bzw. des auf den Sättigungsdruck des Gases bezogenen

Drucks  $p/p_0$ . Aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheit der Materialien (Porosität, Rauigkeit, usw.) ist in vielen Fällen eine Abweichung vom klassischen Langmuirschen oder Henryschen Adsorptionsverhalten zu beobachten [134]. Die Auswertung von Adsorptionsisothermen zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgt in der Regel nach der BET-Methode, die nicht nur Monolagen-, sondern auch Multilagenadsorption beschreiben kann [135]. Entsprechend wurde auch in dieser Arbeit die Adsorptionsoberfläche der abgelösten Aluminiumschichten nach dieser Methode ermittelt. Nach *Brunauer, Emmett und Teller* [135] gilt für die adsorbierte Gasmenge  $V$  bzw. der adsorbierten Teilchenzahl  $n$  in Abhängigkeit des eingestellten relativen Gasdrucks  $x$ :

$$\frac{n}{n_m} = \frac{V}{V_m} = \frac{C \cdot x}{(1-x) \cdot [1 + (C-1) \cdot x]} \quad \text{mit } x = \frac{p}{p_0} \quad (4-1)$$

Stellt man die Gleichung etwas um

$$\frac{x}{n(1-x)} = \frac{1}{Cn_m} + \frac{(C-1)x}{Cn_m} \quad (4-2)$$

kann die Anzahl der Moleküle in einer Monolage  $n_m$  sowie die Korrelationskonstante  $C$  mit Hilfe linearer Regression von  $x/n(1-x)$  gegen  $x$  aus der Steigung bzw. des Achsenabschnitts ermittelt werden. Um nun die spezifische Oberfläche  $S_V$  berechnen zu können, setzt man sie entsprechend der Anzahl an Molekülen  $N_0$  multipliziert mit deren charakteristischer Molekülfläche  $\sigma_0$  gemäß

$$n_m = \frac{S_V}{N_0 \sigma_0} \quad (4-3)$$

an. Mit den charakteristischen Molekülflächen ( $\sigma_{0,N_2} = 16,2 \text{ \AA}^2$ ,  $\sigma_{0,H_2O} = 12,5 \text{ \AA}^2$ ) kann damit aus den experimentellen Daten die spezifische BET-Oberfläche ermittelt werden. Diese stellt dementsprechend ein Maß für die frei zugängliche Oberfläche der Probe dar.

### 4.3.3 Permeationsmessungen

Die Sauerstoffdurchlässigkeit der Muster wurde in Permeationsmessgeräten OxTran der Firma Mocon, Modern Controls Inc. USA als auch in Geräten Typ GDP/E der Firma Brugger Feinmechanik, München, untersucht. Zur Analyse der unterschiedlichen Gasarten konnten ebenfalls die Geräte der Firma Brugger Feinmechanik eingesetzt werden. Die Wasserdampfpermeation wurde ebenfalls mit Geräten (WDDG) aus dem Hause Brugger Feinmechanik, München, analysiert. Diese Messmethoden stellen jedoch kein allgemein bekanntes Verfahren dar und sollen deshalb etwas ausführlicher dargestellt werden.

Bei der Messung wird die zu analysierende Probe in eine kleine Messzelle (Messfläche  $10 \text{ cm}^2$ ) so eingebaut und abgedichtet, dass sie diese in zwei Teilvolumina trennt. Im

GDP/E kann durch das Evakuieren beider Teilvolumina bis zu Enddrücken von unter  $10^{-2}$  mbar zum einen ein Druckgradient gegen Null eingestellt werden, zum anderen permeiert auch in der Probe gelöstes Gas aus dieser heraus und wird abgepumpt. Bei den hier untersuchten Proben war in der Regel eine Evakuierzeit von 30-45 min für ein Ausdiffundieren des Gases aus der Probe ausreichend. Zur Messung wird nun ein Teilvolumen (Hochdruckseite) mit dem Messgas unter konstantem Druck gespült. Das andere Teilvolumen wird je nach Messgerätetyp entweder mit reinem Trägergas ( $N_2$ ) gespült (OxTran und WDDG) und so ein konstanter verschwindender Partialdruck des Messgases aufrecht erhalten oder der Partialdruck des Messgases steigt zeitabhängig an (GDP/E). Beim GDP/E erhält man aus dem zeitabhängigen Verlauf eine Durchbruchkurve, wie sie bereits in den Grundlagen Abschn. 2.3.1 S. 22 beschrieben wurde. Aus dieser kann nun sowohl die Löslichkeit  $S$  im Polymer als auch der Diffusionskoeffizient  $D$  und damit auch der Permeationskoeffizient  $P$  bestimmt werden; siehe Abschn. 2.3.1, S. 12f. Bei dem Gerät der Firma Mocon hingegen ist durch das Spülen mit Trägergas eine Bestimmung der Durchbruchkurve und damit die Bestimmung der Löslichkeit und des Diffusionskoeffizienten nicht möglich. In beiden Fällen gibt jedoch die Steigung der gemessenen Kurve im stationären Zustand die Durchlässigkeit  $Q$  der untersuchten Probe an.

Die Detektion des permeierten Gases im Trägergasstrom erfolgt coulometrisch in einer Elektrolysezelle. So misst man im Fall der Wasserdampf und Sauerstoffpermeation einen zeitabhängigen Strom, aus dem über das ideale Gasgesetz und das Faradaygesetz die exakte permeierende Gasmenge bestimmt werden kann. Vorteil dieser Methode ist die hohe Genauigkeit, nachteilig ist jedoch, dass nur  $H_2O$  und  $O_2$  gemessen werden können. Im GDP/E wird hingegen der Partialdruck- bzw. der Totaldruckanstieg direkt mit einem piezoelektrischen Drucksensor detektiert. Dadurch lassen sich nahezu alle Gase messen. Aus dem zeitabhängigen Druckverlauf kann auch in diesem Fall auf die permeierende Stoffmenge geschlossen werden. Aufgrund des Drucksensors ist die Messgenauigkeit jedoch niedriger als bei den anderen Methoden. Tab. 4-2 fasst einige charakteristische Eigenschaften der verschiedenen Messgeräte zusammen.

Tab. 4-2: Übersicht der verwendeten Permeationsmessgeräte [136,137,138]; \* Messung nach DIN 53380, Teil 3, \*\* Messung nach DIN 53380, Teil 2, \*\*\* Messung nach DIN 53122, Teil 2

|   | <b>OxTran<br/>Firma Mocon,<br/>Modern Controls<br/>Inc.</b> | <b>GDP/E<br/>Firma Brugger</b>   | <b>WDDG<br/>Firma Brugger</b> |
|---|---|--|-------------------------------|
| Detektortyp   | coulometrisch   | manometrisch   | coulometrisch                 |
| detektierbare Gase  | O <sub>2</sub>  | nahezu alle nicht kondensierbaren Gase; speziell: O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , He und CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O              |
| Temperaturbereich/<br>°C  | 10 - 40   | >0 - 50  | >0 - 50                       |
| Messbereich /<br>cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> Tag) bei<br>Gasen bzw.<br>g/(m <sup>2</sup> Tag) bei H <sub>2</sub> O | 0,05 - 2000 *   | 0,5 - 30.000 **  | 0,01 - 5 ***                  |
| Messunsicherheit /<br>%   | 1   | 3  | 1                             |

Die hier angegebene Messunsicherheit stellt nur die Schwankung des Messgeräts bei mehrmaliger Messung der gleichen Probe dar. Die Messschwankung bei verschiedenen bedampften Mustern gleicher Herstellung liegt deutlich höher, in etwa bei 10%- 20%.



## 5 EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Für die Industrie sind Laborexperimente aufgrund der meist deutlich unterschiedlichen Prozessbedingungen nur bedingt relevant. Um verlässliche Aussagen über Industrieprozesse treffen zu können, müssen daher Versuche auch in diesem Massstab durchgeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgten daher die Auswertung von Labor- und Technikumsexperimenten als auch von Experimenten an industriellen Anlagen.

Im Folgenden werden die durchgeführten experimentellen Untersuchungen dargestellt und deren Ursachen erläutert. Bei den meisten Abbildungen wurde in der Regel auf eine detaillierte Angabe der jeweiligen Prozessbedingungen zur besseren Übersicht verzichtet. Die beiden folgenden Tabellen listen hierzu die entsprechenden Daten, die bei Amcor Flexibles CAMVAC industriell bedampften Folien auf.

Tab. 5-1: Übersicht über die Musterbezeichnung und Prozessparameter bei der industriellen Bedampfung der PET-Folien

| <b>Musterbezeichnung</b> | <b>optische Dichte OD</b> | <b>Rate der Al-Drahtzuführung</b> | <b>Wickelgeschwindigkeit</b> | <b>Vorbehandlung der PET-Substratfolie</b> |
|--------------------------|---------------------------|-----------------------------------|------------------------------|--|
| P1                       | 1,0                       | 505 mm/min                        | 9,4 m/s                      | nein                                       |
| P2                       | 1,8                       | 505 mm/min                        | 5,2 m/s                      | nein                                       |
| P3                       | 2,7                       | 505 mm/min                        | 3,5 m/s                      | nein                                       |
| R1                       | 1,5                       | 625 mm/min                        | 9,4 m/s                      | ja Ar/O <sub>2</sub> Plasma                |
| R2                       | 1,5                       | 625 mm/min                        | 9,4 m/s                      | nein                                       |
| R3                       | 2,5                       | 625 mm/min                        | 5,6 m/s                      | ja Ar/O <sub>2</sub> Plasma                |
| R4                       | 2,5                       | 625 mm/min                        | 5,6 m/s                      | nein                                       |
| R5                       | 3,5                       | 625 mm/min                        | 4,1 m/s                      | ja Ar/O <sub>2</sub> Plasma                |
| R6                       | 3,5                       | 625 mm/min                        | 4,1 m/s                      | nein                                       |

Um die Oberflächeneigenschaften (speziell: Haftung und Rauigkeit) der PET-Folien zu modifizieren, wurde bei einigen Folien eine Vorbehandlung der Oberfläche mit einem Ar/O<sub>2</sub>-Plasma vor der Bedampfung durchgeführt.

Tab. 5-2: Übersicht über die Musterbezeichnung und Prozessparameter bei der industriellen Bedampfung der BoPP-Folien

| Muster-bezeichnung | optische Dichte OD | Rate der Al-Drahtzuführung | Wickelgeschwindigkeit | Vorbehandlung der BoPP-Substratfolie |
|--------------------|--------------------|----------------------------|-----------------------|--------------------------------------|
| S1                 | 2,1                | 725 mm/min                 | 5,5 m/s               | nein                                 |
| S2                 | 2,1                | 725 mm/min                 | 5,5 m/s               | ja, Ar/O <sub>2</sub> Plasma         |
| S3                 | 2,6                | 885 mm/min                 | 5,5 m/s               | ja, Ar/O <sub>2</sub> Plasma         |
| S4                 | 2,6                | 885 mm/min                 | 5,5 m/s               | nein                                 |
| S5                 | 3                  | 1045 mm/min                | 5,5 m/s               | nein                                 |
| S6                 | 3                  | 1045 mm/min                | 5,5 m/s               | ja, Ar/O <sub>2</sub> Plasma         |
| S7                 | 2,6                | 1045 mm/min                | 6,7 m/s               | ja, Ar/O <sub>2</sub> Plasma         |
| S8                 | 2,6                | 1045 mm/min                | 6,7 m/s               | nein                                 |
| S9                 | 2,1                | 1045 mm/min                | 9,1 m/s               | nein                                 |
| S10                | 2,1                | 1045 mm/min                | 9,1 m/s               | ja, Ar/O <sub>2</sub> Plasma         |

Die Argon/Sauerstoff-Gasmischung für die Plasmavorbehandlung wurde gewählt, da es sich um eine typische industriell genutzte Gasmischung für die Plasmavorbehandlung von BoPP-Folien handelt [139].

## 5.1 Einfluss der Dicke der Aufdampfschicht auf die Permeationseigenschaften metallisierter Polymerfolien

Für den Praktiker ist die schnelle und einfache Bestimmung der Schichtdicke der aufgedampften Schicht ein wichtiges Kriterium bei der Prozesskontrolle. Im Fall opaker, industriell aufgedampfter Schichten wie Aluminium oder anderer Metalle eignet sich gerade die Methode der Messung des transmittierten Lichts hierfür besonders und wird daher häufig zur Beschreibung der Schichtdicke und zur "inline"-Kontrolle bei der industriellen Bedampfung benutzt. Man spricht daher von der optischen Dichte (OD) der Schicht. Die Definition lautet [140]:

$$OD = -\log \frac{I}{I_0} \quad (5-1)$$

wobei I die Intensität des eingestrahnten Lichts und I<sub>0</sub> des transmittierten Lichts wiedergibt.



Die Korrelation zur realen Schichtdicke erfolgt dabei über das Adsorptionsgesetz (Lambert-Beer-Bouguer-Gesetz). Dies besagt, dass das eingestrahlte Licht exponentiell mit der Dicke des durchstrahlten Materials abgeschwächt wird. So ergibt sich zwischen optischer und realer Schichtdicke ein linearer Zusammenhang. Diese Beziehung ist auch in Abb. 5-1 anhand der zusätzlichen Achse mit dargestellt. Die Eichung erfolgte dabei durch Messung der Schichtdicke der aufgedampften Schicht im REM; siehe hierzu Anh. A.2, S. 165. Abb. 5-1 gibt die Versuchsergebnisse einer Bedampfung mit Aluminium in einer Technikumanlage (Leybold Bandbedampfungsanlage am Fraunhofer Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung) wieder. Aufgetragen ist der Verlauf der dimensionslosen Sauerstoffdurchlässigkeit in Abhängigkeit der optischen Dichte für eine aluminiumbedampfte 12 µm dicke PET-Folie. Die Variation der Aluminiumschichtdicke erfolgte durch Änderung der Aufdampfrate zwischen 2 nm/s und 15 nm/s und der Wickelgeschwindigkeit zwischen 5 m/min und 0,5 m/min. Die dimensionslosen Permeationswerte sind, in Anlehnung an die Simulationen, auf die Durchlässigkeit der unbedampften PET-Folie bezogen. Diese weist eine O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit von 107 cm<sup>3</sup>(STP)/(m<sup>2</sup>·Tag·bar) auf.

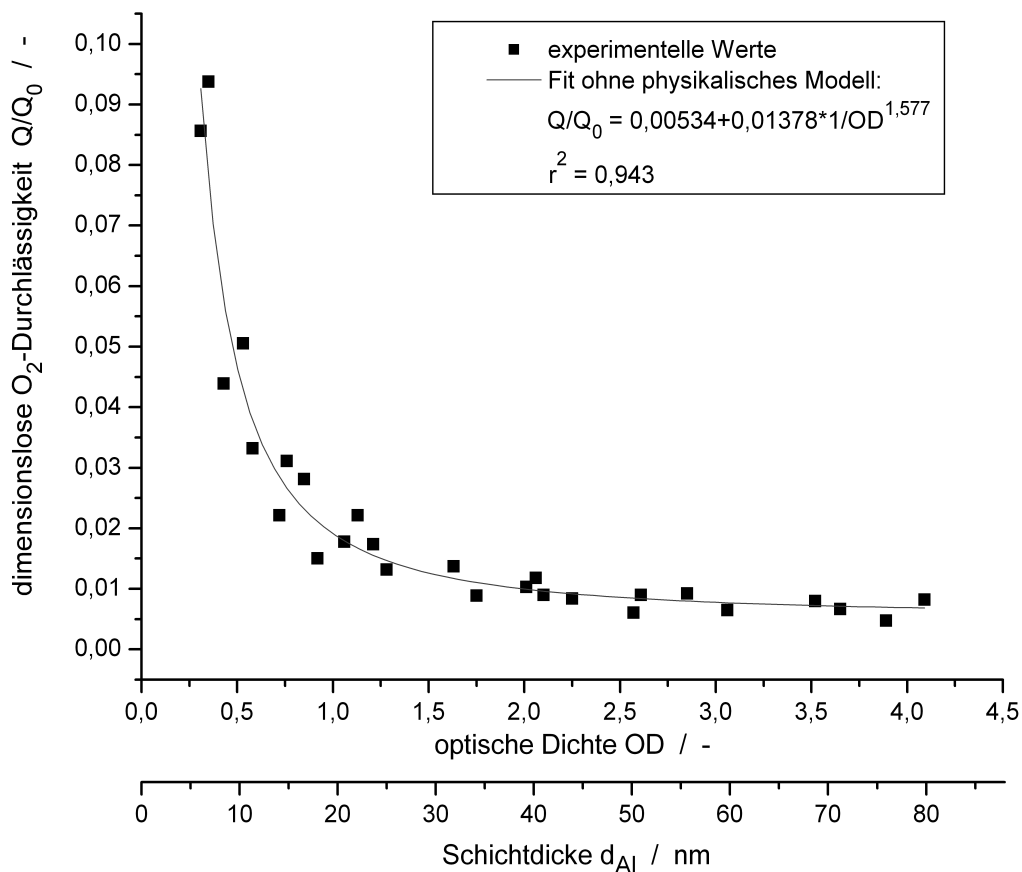


Abb. 5-1: Bezogene O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit in Abhängigkeit der optischen Dichte der aufgedampften Aluminiumschicht für metallisierte 12 µm dicke PET-Folie; Bedampfung im Technikummaßstab (Leybold-Bandbedampfungsanlage am IVV, Freising)  
 $Q_0 = 107 \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{bar})$ , gemessen bei 23°C und 50% rel. Feuchte

Ausgehend von der dimensionslosen Durchlässigkeit der unbedampften Substratfolie von eins fällt die Durchlässigkeit mit zunehmender optischen Dicke rasch ab. Bereits ab einer Schichtdicke von 8 nm erreicht man eine Permeationsratenreduzierung um den Faktor zehn und mehr. Für optische Dichten von etwa 1,5 bzw. Aluminiumschichtdicken von etwa 30 nm flacht der Verlauf deutlich ab und läuft in einen konstanten Wert von etwa  $7,5 \cdot 10^{-3}$  aus. Dieser entspricht einer Sauerstoffdurchlässigkeit von circa  $0,8 \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{bar})$ . Durch das Bedampfen lassen sich somit Barriereverbesserungen von etwa 100 erzielen. Ein solches Verhalten scheint charakteristisch und nicht auf einzelne Folien- und Aufdampfmaterialien begrenzt, da in der Literatur ähnliche Kurvenverläufe für unterschiedliche Materialien beschrieben werden [83,141,142].

Wie anhand der nichtlinearen Regression der Messdaten abgelesen werden kann, setzt sich der Verlauf aus zwei Anteilen zusammen. Für kleine optische Dichten dominiert eine inverse Schichtdickenabhängigkeit die Durchlässigkeit. Für große Schichtdicken tritt eine konstante Minimaldurchlässigkeit auf. Bei einer defektfreien perfekten Aluminiumschicht müsste, aufgrund der extrem kleinen Permeationskoeffizienten von Sauerstoff in Aluminium, schon für geringste Aufdampfschichtdicken eine nicht messbare Permeationsrate ergeben. Dies ist offensichtlich nicht der Fall. Die aufgedampfte Schicht kann daher nicht defektfrei sein.

So wurde bereits in den Grundlagen darauf hingewiesen, dass für die viele Metalle Inselwachstum auftritt; siehe auch [143]. Ein solches Verhalten kann aufgrund der polykristallinen Struktur der Aluminiumschichten, wie sie durch transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen nachgewiesen werden konnte (siehe Abschn. 5.4.2, S. 80f.), auch für Aluminium angenommen werden. Für geringe Aufdampfschichtdicken bildet sich daher zunächst keine geschlossene Aluminiumschicht. Die Aluminiuminseln auf der Substratfolie wirken damit nur als abgeschattete Fläche, durch die kein Stofftransport erfolgt. Da jedoch noch eine große freie Substratfolienfläche vorhanden ist, ist die Gesamtdurchlässigkeit zunächst von der Durchlässigkeit der Substratfolie und dem Anteil an bedampfter Fläche bestimmt. Mit zunehmender optischer Dicke wird der Anteil an beschichteter Fläche immer größer und die Permeationsrate sinkt. Ab einer kritischen Schichtdicke wachsen die einzelnen Inseln zusammen und es entsteht eine geschlossene Schicht. In der Literatur werden hierzu Werte zwischen 8 nm und etwa 10 nm angegeben [144,145]. So dürfte ab dieser Schichtdicke keine messbare Durchlässigkeit zu beobachten sein. Im Vergleich hierzu zeigt sich in der oben dargestellten Abbildung aber immer noch eine deutlich messbare Sauerstoffdurchlässigkeit. Dieser Unterschied kann, wie die nachfolgenden mikroskopischen Analysen zeigen, auf das Vorhandensein von Defekten in der aufgedampften Schicht zurückgeführt werden; Abschn. 5.5, S. 85. Diese bestimmen dann die Permeationseigenschaften maßgeblich.

Um eine Korrelation mit industriell bedampften Folien zu ermöglichen, wurden die ebenfalls bei Amcor Flexibles CAMVAC bedampften Industriemuster untersucht. Dabei handelte es sich um aluminiumbedampfte 17  $\mu\text{m}$  dicke BoPP-Folien und 12  $\mu\text{m}$  dicke PET-Folien, deren Aufdampfschichtdicken immer oberhalb der kritischen Aufdampfschichtdicke lagen. Zunächst wird näher auf den Zusammenhang zwischen Durchlässigkeit und optischer Dichte bei den plasmavorbehandelten und mit Aluminium bedampften 17  $\mu\text{m}$  dicken BoPP-Folien eingegangen. Abb. 5-2 zeigt die entsprechenden Zusammenhänge. Dabei wurden zur Einstellung der gleichen optischen Dichte unterschiedliche Aufdampfparameter benutzt. Die experimentellen Permeationswerte stellen hier und in allen folgenden Abbildungen den Mittelwert aus einer Doppel- bzw. Dreifachmessung dar. Eine Dreifachbestimmung erfolgte, wenn sich die gemessenen Permeationsraten der beiden einzelnen Muster um mehr als 10% unterschieden. In der oberen Abbildung wurde die optische Dichte durch die Variation der Al-Aufdampfrate eingestellt. Dazu wurde bei konstanter Wickelgeschwindigkeit von 5,5 m/s die Al-Drahtzuführungsgeschwindigkeit von 725 mm/min über 885 mm/min auf 1045 mm/min erhöht. Dadurch ergaben sich optische Dichten von 2,1, 2,6 und 3,0. Im unteren Graphen wurde dagegen die Drahtzuführungsgeschwindigkeit bei 1045 mm/min konstant gehalten und die Wickelgeschwindigkeit von 5,5 m/s über 6,7 m/s auf 9,1 m/s erhöht. Daraus resultieren gemessene optische Dichten von 3,0, 2,6 und 2,1.

Wie in Abb. 5-2 zu erkennen ist, zeigt sich auch für diese Muster mit zunehmender optischer Dicke ein Absinken der Sauerstoffpermeationsrate. Dieses ist jedoch deutlicher als bei den PET-Labormustern ausgeprägt. Der Verlauf ist sowohl für die Änderung der optischen Dichte über die Variation der Al-Drahtzuführungsrate (gleichbedeutend mit einer Variation der Aufdampfrate) als auch bei Variation der Wickelgeschwindigkeit (gleichbedeutend mit einer Änderung der Abscheiderate) nahezu linear.

Bei den Wasserdampfmessungen ist hingegen eine Korrelation aufgrund der großen Messfehler von circa 25% nur bedingt möglich. Tendenziell nimmt jedoch auch hier die Wasserdampfdurchlässigkeit mit zunehmender optischer Dichte ab.

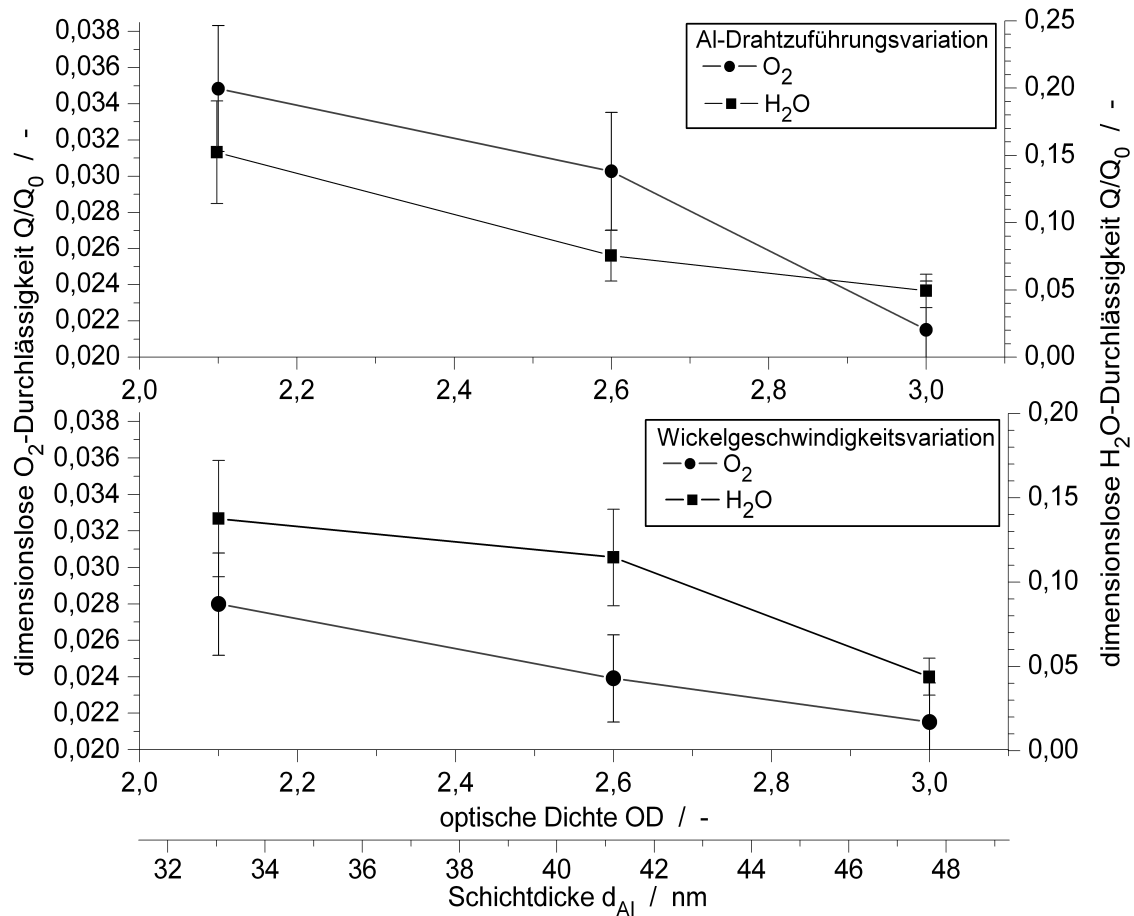


Abb. 5-2: Bezogene  $O_2$ -Durchlässigkeit von industriell mit Aluminium bedampften  $17 \mu\text{m}$  dicken BoPP-Folien;  
 $Q_{0,O_2} = 1794 \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{bar})$ , gemessen bei  $23^\circ\text{C}$  und 50% rel. Feuchte,  
 $Q_{0,H_2O} = 1,3 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{Tag})$ , gemessen bei  $23^\circ\text{C}$  und 85%->0% rel. Feuchtegradienten;  
 oben: Al-Drahtzuführungsvariation,  $O_2$ - und  $H_2O$ -Permeationswerte,  
 unten: Wickelgeschwindigkeitsvariation,  $O_2$ - und  $H_2O$ -Permeationswerte

Vergleicht man beide Kurven miteinander, so weisen die Bedampfungen bei Änderung der Wickelgeschwindigkeit geringere Sauerstoffdurchlässigkeitswerte als die durch Variation der Aufdampfrate hergestellten Schichten gleicher Dicke auf. Offenbar führt die Wahl hoher Verdampfungsraten und großer Wickelgeschwindigkeiten zu besseren Barrierschichten. Als ursächlich hierfür könnte der durch die hohen Al-Verdampfungsraten relativ niedrige Wasserdampfpartialdruck in der Prozesskammer sein. Dementsprechend ist damit auch die Bildung und der Einbau von amorphem Aluminiumhydroxid in die Schicht unwahrscheinlicher. Da amorphes  $Al_x(\text{OH})_y$  im Vergleich zu Aluminium und Aluminiumoxid deutlich permeabler ist, können durch hohe Verdampfungsraten bessere Barrierewerte erzielt werden. Ein weiterer Grund kann ein Einfluss des Restgasdrucks auf die Korngröße sein, wie er von *Brown* [146] beschrieben wird. Der Autor fand, dass bei höherem Restgasdruck in der Prozesskammer kleinere Aluminiumkristallite gebildet werden. Da in diesem Fall eine

größere Zahl an Korngrenzen in der Schicht vorhanden ist und diese als potentielle Transportwege in Frage kommen, sind daher höhere Permeationsraten denkbar.

Im Fall der H<sub>2</sub>O-Permeationsmessungen ist aufgrund der deutlich größeren Messfehler kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden unterschiedlichen Prozesseinstellungen zu erkennen. Ob sich der Wasserdampf-Permeationsmechanismus von dem des Sauerstoffs unterscheidet, lässt sich hieraus nicht eindeutig ableiten.

Entsprechende Messungen wurden auch an bedampften 12 µm dicken PET-Folien durchgeführt. Dabei zeigte sich ein ähnlicher Verlauf, wie er bei den industriell bedampften BoPP-Folien zu beobachten war; siehe Abb. 5-3.

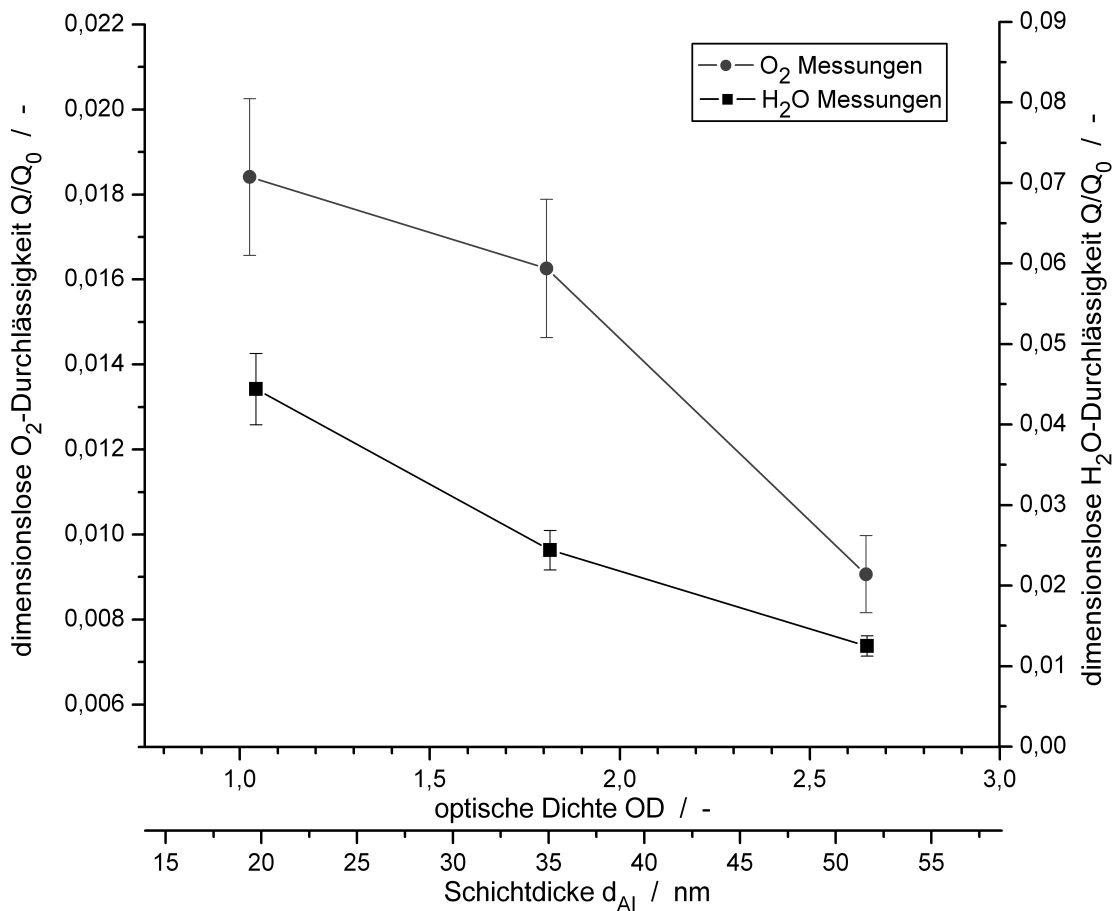


Abb. 5-3: Bezogene H<sub>2</sub>O- und O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit von metallisierten 12 µm dicken PET-Folien; Muster P1 bis P3  
 $Q_{0,O_2} = 107 \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{bar})$ , gemessen bei 23°C und 50% rel. Feuchte,  
 $Q_{0,H_2O} = 16 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{Tag})$ , gemessen bei 23°C und 85% → 0% Feuchtegradient

Auch im Fall von aluminiumbedampften PET-Folien zeigt sich eine Verringerung der Durchlässigkeit, die in etwa linear verläuft. Dies trifft sowohl für die Sauerstoff- als auch für die Wasserdampfdurchlässigkeit zu. Im Vergleich zu den bedampften BoPP-Folien weisen die bedampften PET-Folien in allen Fällen eine niedrigere bezogene Durchlässigkeiten auf. Als mögliche Ursache kommt die bessere Haftung der Aluminiumschichten auf der sauerstoffhaltigen PET-Folie in Betracht. Auch für diese

Muster liegen die absoluten Permeationswerte um Größenordnungen über den Werten, die sich für eine perfekte geschlossene Aluminiumschicht ergeben würden. Es sind daher auch hier Defekte als Ursache für die hohe Durchlässigkeit zu vermuten. Die entsprechenden Untersuchungen und der Nachweis, dass es sich wirklich um solche Einflussfaktoren handelt, werden in den nachfolgenden Abschnitten dargestellt.

Das leicht unterschiedliche Verhalten der Labor- bzw. Technikmuster auf PET-Folie (Abb. 5-1) deutet an, dass sich Labor- und Industriemuster nur bedingt vergleichen lassen. Das beobachtete unterschiedliche Verhalten ist vermutlich auf die unterschiedlichen Prozessbedingungen zurückzuführen. Während in der Labor- bzw. Technikumanlage lediglich mit Bahngeschwindigkeiten von maximal 7 m/min und Aufdampfraten von bis zu zehn Nanometern pro Sekunde bedampft werden konnte, werden im industriellen Maßstab Raten von einigen tausend Nanometern pro Sekunde und Bahngeschwindigkeiten von bis zu 14 m/s erreicht. Da industriell aufgrund der größeren Folienlängen zusätzlich eine wesentlich längere Prozessdauer auftritt, können zeitabhängige Effekte einen deutlicheren Einfluss auf die Bedampfung haben. Beispielsweise kann es im Verlauf des Prozesses aufgrund der Strahlungsheizung der Kammerwände durch die Verdampfer zu einer stetigen Reduzierung des Wasserdampfdrucks in der Bedampfungsanlage kommen. Dadurch ist, wie zuvor beschrieben, die Möglichkeit zur Bildung von permeablen Hydroxidschichtanteilen verringert. Zusätzlich sinkt der Gasdruck in der Kammer während der Bedampfung langsam ab. Nach dem Modell von Thornton verändert sich damit auch die Struktur der aufgedampften Schicht hin zu kompakteren Schichten.

Da die hier vorgestellte Arbeit Aussagen über industrielle Prozesse und Einflussgrößen ermöglichen soll, müssen somit die Untersuchungen auch an solchen Mustern durchgeführt werden. Labormuster können zu Vergleichszwecken herangezogen werden, jedoch nicht zur Ableitung von Eigenschaften industrieller Proben.

## **5.2 Einfluss mechanischer Verformung auf das Permeationsverhalten metallisierter Folien**

Die Flexibilität der aufgedampften Schicht hängt sowohl vom aufgedampften Material als auch von der Dicke ab. So sind dicke, oxidische Aufdampfschichten, wie  $\text{SiO}_x$  oder  $\text{AlO}_x$ , deutlich spröder und brechen bei Beanspruchung früher als das metallische und duktile Aluminium. Ist die Oxidschicht jedoch ausreichend dünn, so weist sie eine ausreichend hohe Flexibilität auf. In Hinblick auf Kosteneinsparung beim Folienveredler ist daher die Kenntnis der minimal notwendigen Aufdampfschichtdicke für eine hohe Flexibilität und gleichzeitig niedriger Permeationsrate wichtig. Anhand Abb. 5-1 kann die minimale Aufdampfdicke für gute Barrierewerte zu etwa 30 nm (OD circa 1,5) bei aluminiumbedampften PET-Folien bestimmt werden. Für die BoPP-Muster konnte diese Bestimmung nicht durchgeführt werden, da nur Muster vorhanden waren, deren Aufdampfschichtdicke über dem Minimalwert lagen.

Gerade bei der Weiterverarbeitung bedampfter Folien wie etwa beim Kaschieren, Bedrucken oder der Beutelherstellung kommt es häufig zu mechanischer Belastung in Form von Zugspannungen und Krümmung der Folien. Inwieweit sich solche Beanspruchungen in Abhängigkeit von der Schichtdicke auf die Durchlässigkeit von bedampften Folien auswirken, soll im Folgenden analysiert werden.

### 5.2.1 Veränderung der Permeationseigenschaften aufgrund lateraler Dehnung bedampfter Polymerfolien

Speziell beim Auf- und Umwickeln oder beim Kaschieren treten häufig Zugspannungen auf, die zur lateralen Dehnung der Folien führen. Um deren Auswirkung gezielt zu untersuchen, wurden an industriellen Mustern Messungen zum dehnungsabhängigen Permeationsverhalten durchgeführt. Dazu wurden die Muster in Spannrahmen eingebaut, definiert gedehnt und ihre Durchlässigkeit im gedehnten Zustand als auch relaxiert gemessen. Die entsprechenden Ergebnisse hierzu sind in Abb. 5-4 wiedergegeben. Die dimensionslose Darstellung bezieht sich wiederum auf die Sauerstoffdurchlässigkeit der unbedampften 17  $\mu\text{m}$  dicken BoPP-Substratfolie, die eine gemessene Sauerstoffdurchlässigkeit von  $1794 \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{bar})$  im ungedehnten Zustand aufwies.

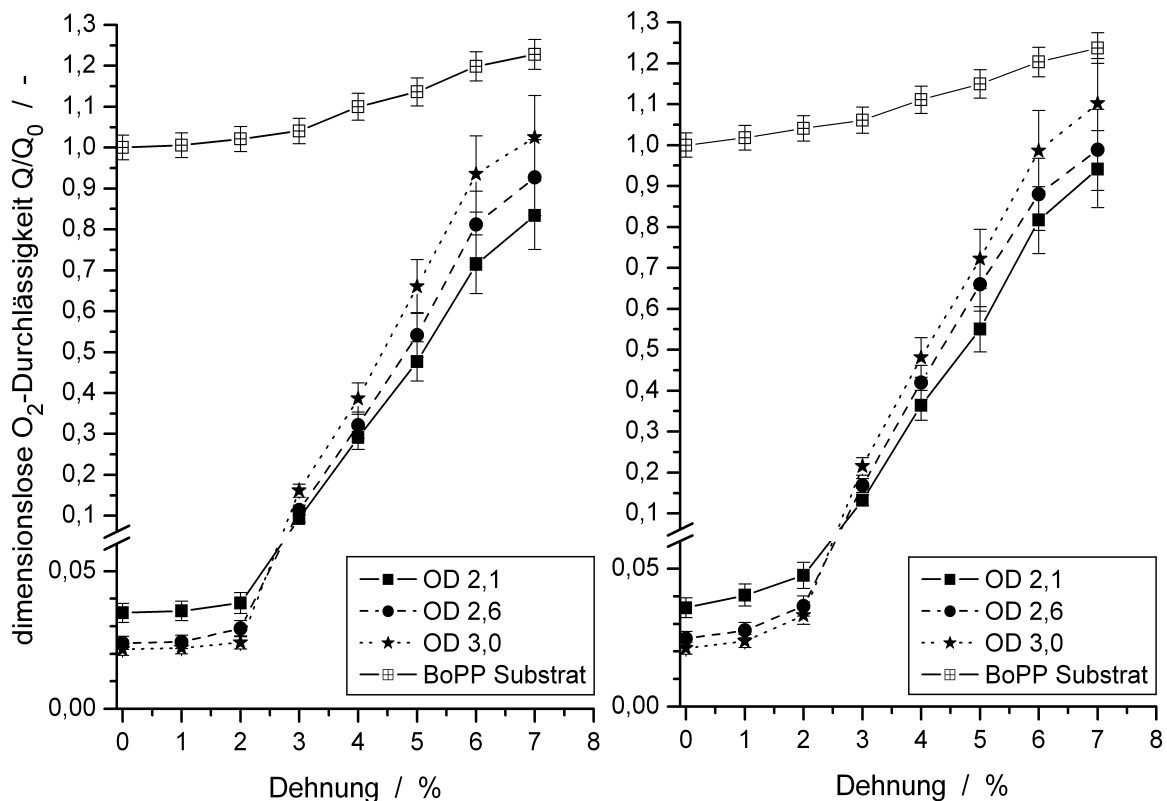


Abb. 5-4: Bezogene  $\text{O}_2$ -Durchlässigkeit in Abhängigkeit der Aufdampfschichtdicke und der lateralen Dehnung bei 17  $\mu\text{m}$  dicken BoPP-Folien;  
 $Q_0 = 1794 \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{bar})$ , gemessen bei 23°C und 50% rel. Feuchte gemessen  
 links: im relaxierten Zustand gemessene Folien  
 rechts: im gedehnten Zustand gemessene Folien

Es zeigt sich, dass bei Zunahme der Dehnung die Durchlässigkeit ebenfalls ansteigt. Im Vergleich zu den bedampften Folien weist die Substratfolie nur eine schwache Zunahme der Durchlässigkeit in Abhängigkeit von der Dehnung auf. Befindet man sich jedoch im Bereich geringer Dehnung von unter 2%, das heißt im elastischen Bereich der bedampften Folie, so ist dieser Anstieg auch bei den bedampften Folien nur schwach ausgeprägt. Für die gedehnten Folienmuster ist der Anstieg stärker ausgeprägt als bei den relaxierten. Dies kann als Indiz dafür angesehen werden, dass sich die aufgedampfte Schicht zum Teil ebenfalls noch elastisch verhält. Für die unterschiedlich dick bedampften Substratfolien erkennt man bei etwa 2-2,5% Dehnung einen Schwellenwert, ab dem die Durchlässigkeit sehr stark ansteigt. Im Folgenden steigt die Durchlässigkeit innerhalb von 3-4% zusätzlicher Dehnung auf Werte um 90% der unbedampften ungedehnten Substratfoliendurchlässigkeit an. Darüber hinaus schwächt sich der Anstieg wieder geringfügig ab und es werden Durchlässigkeitswerte erreicht, die nahezu denen der gedehnten Substratfolie entsprechen.

Die Referenzmessungen der Dehnung von unbedampften 17 µm dicken BoPP-Folien zeigen, dass die Substratfolie bis über acht Prozent Dehnung eine nahezu lineare Zunahme der Durchlässigkeit zeigt. Würden sich die bedampften Muster in diesem Fall wie ein ideales Laminat verhalten, so müsste ebenfalls eine lineare Abhängigkeit von der lateralen Dehnung, wie sie auch für kleine Dehnungen beobachtet wird, zu messen sein. Offensichtlich ist dies nicht der Fall.

Da bereits auf das Vorhandensein von Defekten in der aufgedampften Schicht hingewiesen wurde, müssen diese für die Interpretation des beobachteten Anstiegs der Durchlässigkeit in Betracht gezogen werden. Zwei mögliche Ursachen erscheinen in diesem Zusammen relevant:

- Die Vergrößerung und die Verformung der vorhandenen Defekte,
- die Erzeugung neuer Defekte durch die Dehnung.

Die hierzu durchgeführten REM-Untersuchungen (siehe S. 92f.) lassen den Schluss zu, dass die Verformung und die Vergrößerung der vorhandenen Defekte nur eine untergeordnete Rolle spielen. Die Entstehung neuer Defekte und hier im Speziellen die Erzeugung von Rissen ist indes maßgeblich für den starken Anstieg der Permeationsrate. Durch ihr Auftreten bricht die Barriereeigenschaft der aufgedampften Schicht im Grenzfall fast vollständig zusammen.

Neuere Untersuchungen zum Spannungs-Dehnungsverhalten dünner Aluminiumschichten belegen die Annahme, dass die Defekterzeugung durch mechanische Dehnung auf die Duktilität des dünnen Aluminiumfilms zurückzuführen ist [147,148]. Die Werte für die Bruchdehnung bzw. die Erzeugung von Defekten in dünnen Aluminiumschichten betragen dabei nur circa 10-20% derer von "Bulk"-Aluminium. Daher müssten die bedampften Folien schon bei wesentlich



geringeren Dehnungen in der Permeationsrate ansteigen. Offenbar wird jedoch die anliegende Spannung während der Dehnung hauptsächlich über die elastische Substratfolie ausgeglichen. Erst wenn die Dehnung 2-3% überschreitet, treten im Aluminium so große Spannungen auf, dass sie beschädigt wird und die Durchlässigkeit stark ansteigt.

Zusammenfassend kann gefolgert werden, dass eine laterale Dehnung von Aluminium bedampften Folien von mehr als 2%-3% eine drastische Erhöhung der Permeationsrate zur Folge hat. Eine Dehnung von mehr als 8% führt zu einem nahezu vollständigen Zusammenbruch der Barriere und es ergibt sich nahezu die Durchlässigkeit der Substratfolie. Diese kritischen Dehnungswerte werden nur in geringem Maß durch die Dicke der Aluminiumschicht beeinflusst. So verschieben sich die Schwellenwerte für den Beginn des starken Permeationsanstiegs für dünnere Schichten um ca. 0,2% zu höheren Dehnungen hin. Zurückzuführen ist dies auf den Spannungsabbau über die elastische Substratfolie, der umso besser erfolgen kann, je dünner die aufgedampfte Schicht ist.

Für gute Barrierschichten müssen daher zu hohe Zugspannungen und damit Dehnungen der bedampften Folien von mehr als 2% beim Wickeln und Kaschieren der Folie vermieden werden.

### **5.2.2 Einfluss der Krümmung auf die Permeationseigenschaften bedampfter Polymerfolien**

Bei der Herstellung von Beuteln kommt es neben Zugbeanspruchungen durch den Umformprozess über die Formschulter zusätzlich zu einer hohen lokalen Krümmung der bedampften Folien. Um diesen Effekt einzeln zu betrachten, wurden daher bedampfte Folien über dünne, unterschiedlich dicke Kupferrohre abgezogen. Dabei wurden die Muster nur so schwach mit Gewicht beaufschlagt, dass sie sich an die Oberfläche anschmiegen, ohne dabei durch hohe Zugkräfte gedehnt zu werden. Durch die Auswahl unterschiedlich dünner Rohre bis hinunter zu wenigen Millimetern Durchmesser können verschiedene Krümmungsradien einfach eingestellt werden. Um eine Beschädigung der Aluminiumschicht durch Kratzer zu vermeiden, wurde dabei die Folienseite der bedampften Folie über die Oberfläche des Rohrs gezogen. Es zeigte sich dabei für die untersuchten Muster eine im Vergleich zur lateralen Dehnung geringe Zunahme der Permeationsraten. Abb. 5-5 stellt die Messergebnisse in Abhängigkeit des Krümmungsradius dar.

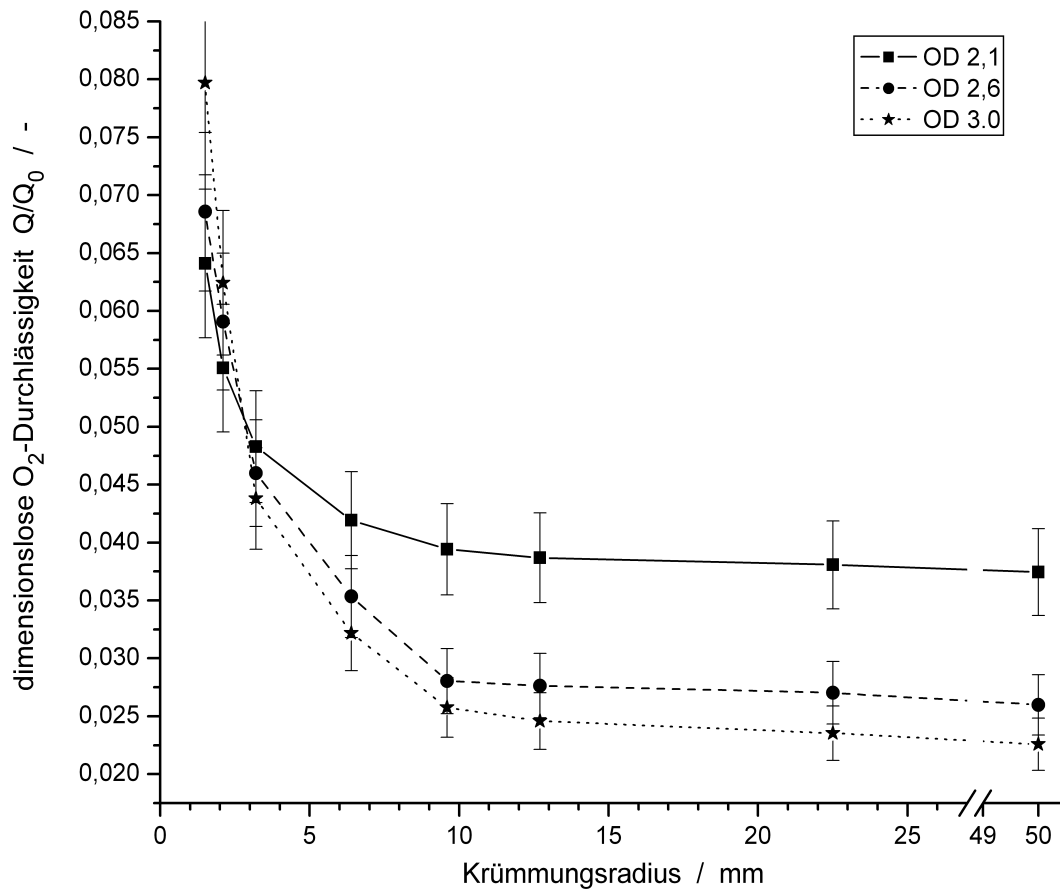


Abb. 5-5: Bezogene O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit gekrümmter aluminiumbedampfter 17 µm dicker BoPP-Folien; Messung ohne zusätzliche laterale Dehnung

Für große Krümmungsradien bis hinunter zu einem Zentimeter zeigt sich kein signifikanter Anstieg der Permeationsrate durch die Krümmung der Folie. Erst darunter steigt die Durchlässigkeit stetig an. Trotzdem nimmt die Permeationsrate selbst für extrem kleine Krümmungsradien von 1,5 mm nur um den Faktor 1,7 bis 3,5 im Vergleich zur unbelasteten Ausgangsfolie zu. Dies ist im Vergleich zu den Ergebnissen der lateralen Dehnung deutlich weniger. Dort steigt die Durchlässigkeit bereits bei Dehnungen von ca. 3% um Faktor 3,7 und mehr an.

Literaturdaten für Krümmungsradien, die bei der Schlauchbeutelherstellung auftreten, liegen ebenfalls im Bereich von 1,5 mm [149]. Da sich in diesen Fällen die laterale Dehnung jedoch unterhalb von 2-3% bewegt, spielt somit der Einfluss der Krümmung auf die Durchlässigkeit eine maßgebliche Rolle für die Abnahme der Barriereigenschaften.

Die hier gewählten Krümmungsradien erreichen dabei Werte, die um Größenordnungen kleiner sind als die Krümmungsradien, die bei Walzen auftreten, die in industriellen Anlagen eingebaut sind. Es kann daher mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen

werden, dass beim Auf- und Umwickeln und beim Kaschieren die Erzeugung von Defekten aufgrund der Krümmung der Folien keine Rolle spielen. Voraussetzung hierfür ist jedoch, dass die metallisierte Seite nicht mit der Walze in Kontakt kommt. In diesem Fall kann es sonst zu Kratzern in der aufgedampften Schicht kommen, die wiederum zu einer Verschlechterung der Permeationseigenschaften führen.

### 5.3 Einfluss der permeierenden Gasart

Üben nur die Defekte in der aufgedampften Schicht einen Effekt auf das Permeationsverhalten aus, so müsste sich für unterschiedliche Gase die gleiche Barriereverbesserung zwischen unbedampfter Folie und aluminiumbedampfter Folie ergeben. Dabei wird vorausgesetzt, dass das verwendete Gas nicht zu starken konzentrationsabhängigen Effekten im Polymer wie etwa Quellen oder Plastifizieren führt. Für typische Gase, wie He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> und Folien aus Polypropylen oder Polyethylenterephthalat ist dies nicht der Fall. Am Beispiel aluminiumbedampfter BoPP-Folien wurde daher untersucht, ob die Barriereverbesserung durch das Bedampfen für unterschiedliche Gase wirklich identisch ist. Tab. 5-3 gibt die experimentell ermittelten Werte wieder.

Tab. 5-3: Permeationswerte verschiedener Muster und Gase; gemessen bei 23°C und 50% rel. Feuchte; Probenbezeichnung siehe Tab. 5-2, S. 62

| Muster   | permeierende Gasart<br>Permeationsrate /<br>cm <sup>3</sup> (STP)/(m <sup>2</sup> *Tag*bar) |                 |                  |                  |
|--|---|-----------------|------------------|------------------|
|  | N <sub>2</sub>  | O <sub>2</sub>  | CO <sub>2</sub>  | He               |
| unbedampfte 17 µm BoPP-Folie   | 347   | 1794            | 5350             | 13886            |
| <i>Verhältnis der Durchlässigkeit<br/>bezogen auf die N<sub>2</sub>-Permeationsrate<br/>bei BoPP</i>                 | <i>1 : 1</i>  | <i>5,17 : 1</i> | <i>15,42 : 1</i> | <i>40,01 : 1</i> |
| S6   | 7,81  | 42,5            | 126              | 326              |
| <i>Verhältnis der Durchlässigkeit<br/>bezogen auf die N<sub>2</sub>-Permeationsrate<br/>bei bedampftem Muster S6</i> | <i>1 : 1</i>  | <i>5,44 : 1</i> | <i>16,13 : 1</i> | <i>41,74 : 1</i> |
| S1   | 11,67   | 62,8            | 183              | 489              |
| <i>Verhältnis der Durchlässigkeit<br/>bezogen auf die N<sub>2</sub>-Permeationsrate<br/>bei bedampftem Muster S1</i> | <i>1 : 1</i>  | <i>5,38 : 1</i> | <i>15,68 : 1</i> | <i>41,90 : 1</i> |

Im Rahmen der experimentellen Messgenauigkeit ergibt sich für alle Muster ein identisches Verhalten. Offenbar liegt damit keine messbare Gasselektivität der aufgedampften Schicht vor. Die Permeationseigenschaften einfacher Gase werden somit nur durch die verwendete Substratfolie bestimmt. Aus diesem Grund eignet sich die dimensionslose Darstellung der Durchlässigkeit  $Q/Q_0$  sehr gut, um die gas- und materialspezifischen Eigenschaften zu berücksichtigen.

## **5.4 Untersuchungen zur Schichtstruktur der aufgedampften Aluminiumschicht**

Einen weiteren Punkt, der einen Einfluss auf die Permeationsrate durch bedampfte Folien ausüben kann, stellt die Struktur der Aufdampfschicht dar. In den Grundlagen wurde erläutert, dass die Morphologie der Aluminiumschichten für die unterschiedliche Aufdampfbedingungen deutlich variieren kann. Um diesen Einfluss gezielt zu betrachten, wurden von den Industriemustern Proben für Rasterkraft-Mikroskop (AFM) und Transmissionselektronen-Mikroskop (TEM) Analysen hergestellt und untersucht. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse werden in den folgenden Abschnitten wiedergegeben.

### **5.4.1 Topographische Untersuchungen im Rasterkraft-Mikroskop (AFM)**

Topographiemessungen dünner Schichten benötigen in der Regel eine sehr hohe Auflösung, um charakteristische Eigenschaften wie beispielsweise Rauigkeit und Korngröße bei polykristallinen Schichten mit hoher Genauigkeit bestimmen zu können. Bei den in dieser Arbeit genutzten Rasterkraftmikroskopen korreliert die erreichbare Auflösung direkt mit dem gewählten Scanbereich. Eine detaillierte Strukturanalyse ist daher nur an kleinen Probenbereichen von wenigen zehn bis hundert Quadratmikrometern möglich. Für eine vollständige Oberflächenanalyse müsste daher eine immense Zahl an Messungen durchgeführt werden. Dies ist jedoch nicht praktikabel.

Für die Korngrößenanalysen wurde zur besseren Auflösung einzelner Körner ein Scanbereich von  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  gewählt. Für die Rauigkeitsuntersuchungen konnten je nach Probenpräparation hingegen größere Scanbereichgrößen von  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  bis  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  gewählt werden. Die Abweichung zwischen den einzelnen Messungen blieb in diesen Fällen dann unter 15%. Zur Auswertung wurden jeweils zehn Probenmuster der Größe  $1 \times 1 \text{cm}^2$  aus verschiedenen Stellen der untersuchten Folie gezogen und an jeder je drei Messungen durchgeführt. So konnte ein akzeptables Verhältnis zwischen der Anzahl der Scans und damit der Messdauer sowie der Reproduzierbarkeit bzw. der Genauigkeit erzielt werden.

### 5.4.1.1 Untersuchungen zur Topographie und Korngröße der aufgedampften Schichten

Die AFM-Bilder der bedampften Polymerfolien wiesen einige charakteristische Eigenschaften auf. So zeigte sich für alle untersuchten Muster eine strukturierte Oberfläche. Der Durchmesser der beobachteten Erhebungen variierte dabei je nach Herstellungsbedingungen der Muster im Mittel zwischen circa 30 nm und etwa 50 nm. Die um die Probenkrümmung korrigierten Höhenunterschiede betragen dabei wenige Nanometer. Da der Scanbereich im Mikrometerbereich, die Höhenskala aber im Nanometerbereich liegt, ist die Schicht daher nur scheinbar deutlich strukturiert und rau. Dass die beobachteten Strukturen nicht durch die Substratfolie verursacht werden, zeigt der Vergleich mit einer unbedampften BoPP-Folie.

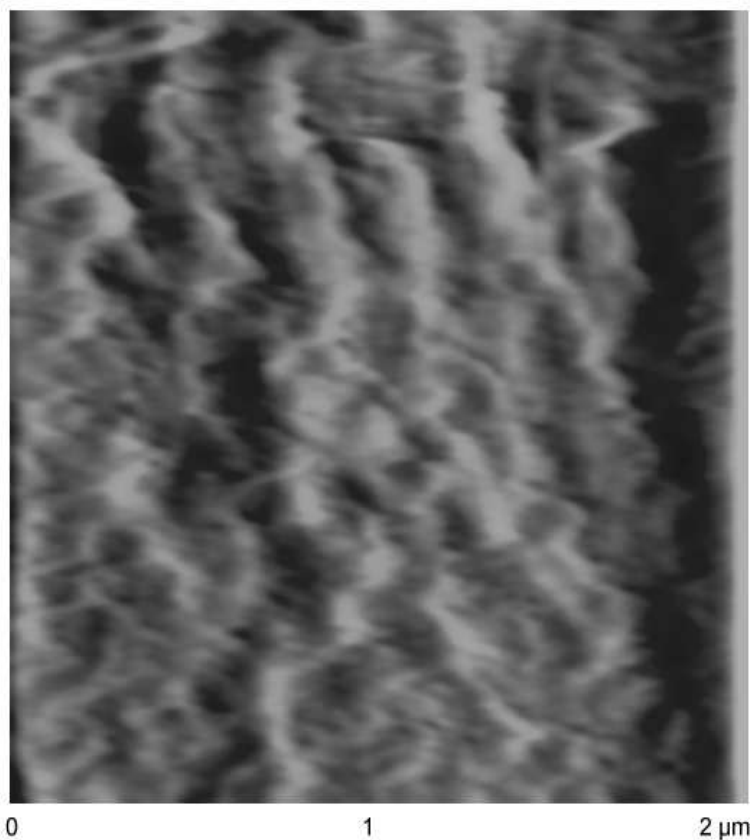
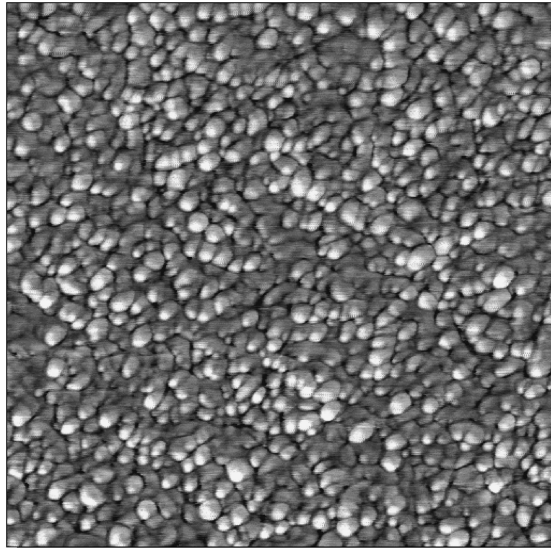


Abb. 5-6: Contact mode Scan der unbedampften BoPP-Substratfolie;  
 $R_a = 4,85 \text{ nm}$

Es lässt sich die für orientierte Polymere typische Topographie erkennen. Sie ist geprägt durch längliche gerichtete Strukturen, die auf den Orientierungsprozess bei der Folienherstellung zurückzuführen sind. Die Strukturen, wie sie in den folgenden beiden Abbildungen 5-7 und 5-8 zu sehen sind, stellen Aluminiumkristallite dar, wie die Referenzuntersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop belegen (siehe Abschn. 5.4.2, S. 80f.). Anhand dieser Abbildungen lässt sich auch der Einfluss der Vorbehandlung und der Aufdampfparameter auf die Schichtstruktur erläutern.

a) OD 2,1 nicht vorbehandelt



b) OD 2,1 plasmavorbehandelt

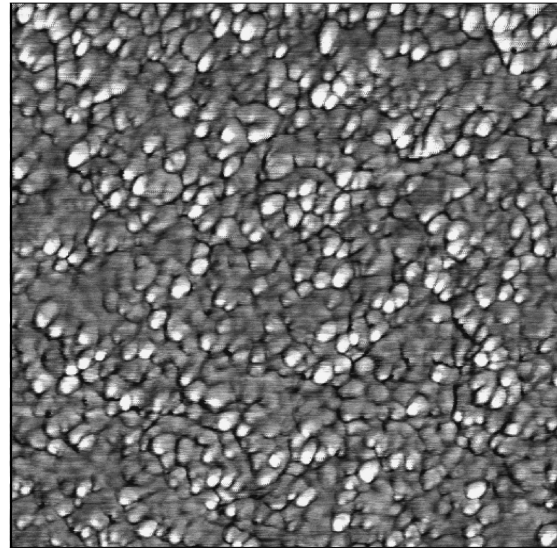
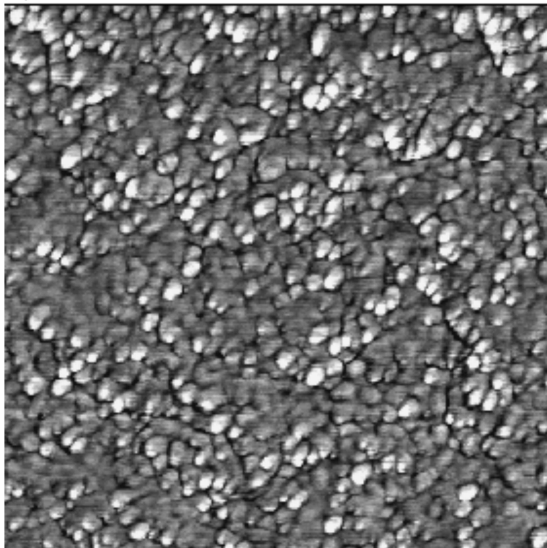


Abb. 5-7: Phasenkontrast Tapping-Mode Scans der aluminiumbedampften BoPP-Industriemuster: Einfluss der Plasmavorbehandlung  
Messfläche  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ;

a) nicht vorbehandeltes Muster OD 2,1  $R_a = 2,70 \text{ nm}$   
b) plasmavorbehandeltes Muster OD 2,1  $R_a = 2,84 \text{ nm}$

c) OD 2,1 plasmavorbehandelt



d) OD 3,0 plasmavorbehandelt

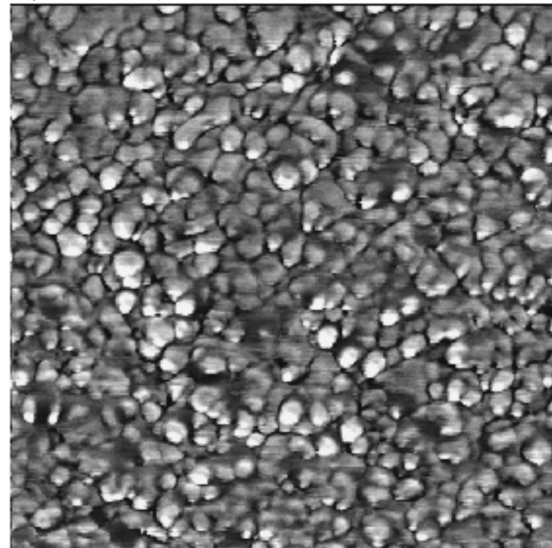


Abb. 5-8: Phasenkontrast Tapping-Mode Scans der aluminiumbedampften BoPP-Industriemuster: Einfluss der Schichtdicke  
Messfläche  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ;

c) plasmavorbehandeltes Muster OD 2,1  $R_a = 2,84 \text{ nm}$   
d) plasmavorbehandeltes Muster OD 3,0  $R_a = 4,68 \text{ nm}$

Die AFM-Bilder dieser Muster wurden im Phasenkontrast-Modus des Tapping-Mode aufgenommen. Dadurch ergibt sich eine deutlichere Abbildung der Grenz- und Randbereichen der Körner. Eine Größenauswertung wird somit vereinfacht. Betrachtet man die Bilder a) und b), so fällt kein signifikanter Unterschied auf. Lediglich die Ränder der Körner sind bei der aufgedampften Schicht auf plasmavorbehandelter BoPP-Folie verwaschener und weniger ausgeprägt. Dies kann auf eine durch die Vorbehandlung erhöhte Haftung und die damit verbundene Bildung dichter Schichten zurückzuführen sein. Sowohl die Form als auch die Größe der Körner ist in beiden Darstellungen nahezu gleich. Die mittlere Korngröße wurde für beide Muster zu  $32,5 \pm 5,3$  nm bestimmt. Bilder c) und d) lassen eine deutliche Zunahme der Korngröße bei der Schichtdickenerhöhung erkennen. So steigt die mittlere Korngröße von  $32,5 \pm 5,3$  nm bei der dünnen plasmavorbehandelten Schicht mit optischer Dichte OD 2,1 auf Werte von  $51,8 \pm 8,3$  nm bei Schichten mit einer optischen Dichte OD von 3,0 an. Damit verbunden ist eine Zunahme der Höhenunterschiede, sprich der Rauigkeit der Schichten.

Es lässt sich somit festhalten, dass die aufgedampften Aluminiumschichten in polykristalliner Form vorliegen. Eine Zunahme der Schichtdicke führt zu einer Vergrößerung der Körner in der Schicht. Ein signifikanter Einfluss der Plasmavorbehandlung der Substratfolie ist nicht zu erkennen. Die Aluminiumverdampfungsrate bestimmt damit die abgeschiedene Korngröße, während die Aufdampftrate sowie die Vorbehandlung nur eine untergeordnete Rolle spielt.

#### 5.4.1.2 Untersuchungen zur Rauigkeit der aufgedampften Schichten

In wie weit die Rauigkeit der aufgedampften Schichten von der optischen Dichte und damit der Korngröße abhängt, lässt sich anhand Abb. 5-9 ablesen. Zur Erläuterung der Probenbezeichnungen sei an dieser Stelle nochmals auf Tab. 5-2, S. 62 verwiesen.

Die arithmetische Rauigkeit  $R_a$  ist nach DIN 4760 definiert als das arithmetische Mittel der absoluten Werte der Profilabweichung innerhalb des Bezugsbereichs. Es gilt somit:

$$R_a = \frac{\sum_{i,j=1}^n h(x_i, y_j) - h_{\text{mittel}}}{n^2} \quad (5-2)$$

$$\text{mit } h_{\text{mittel}} = \frac{\sum_{i,j=1}^n h(x_i, y_j)}{n^2} \quad (5-3)$$

$h(x_i, y_j)$  stellt hierbei die an verschiedenen Positionen gemessene absolute Höhe,  $h_{\text{mittel}}$  die über den gesamten Bereich gemittelte Höhe und  $n$  die Zahl der einzelnen Messpunkte dar.

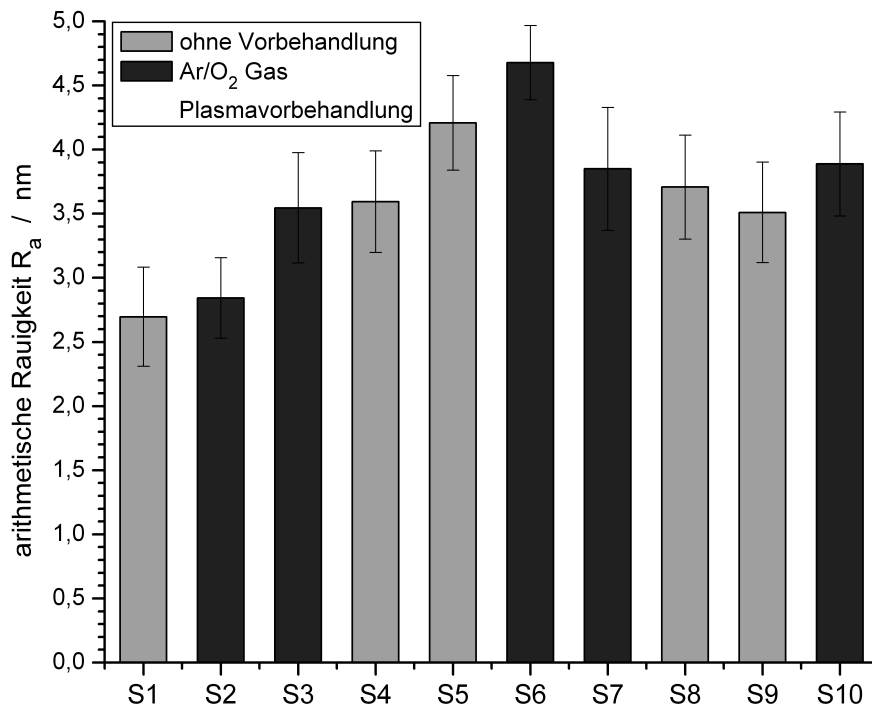


Abb. 5-9: AFM-Messungen der Rauigkeit  $R_a$  unterschiedlich bedampfter BoPP-Folien; Probenbezeichnung nach Tab. 5-2

Der Vergleich mit den jeweiligen Prozessparametern dieser Muster zeigt, dass bei Vergrößerung der Verdampfungsrate (Rate der Aluminiumdrahtzuführung) eine Zunahme der Rauigkeit in Abhängigkeit der optischen Dichte festzustellen ist. Wird die optischen Dichte hingegen bei hohen Aufdampfzeiten über die Wickelgeschwindigkeit der Bedampfungsanlage eingestellt, so ist dieser Anstieg deutlich schwächer ausgeprägt und es treten generell höhere Rauigkeitswerte auf. Folien, die ohne Vorbehandlung bedampft wurden, weisen eine geringere Rauigkeit auf, als solche, die bei sonst gleichen Aufdampfbedingungen mit einem Ar/O<sub>2</sub>-Plasma vorbehandelt wurden. In der Literatur werden sowohl eine Aufrauung der Probenoberfläche [150,151] als auch eine Glättung [152,153] derselben durch die Vorbehandlung beschrieben. Im vorliegenden Fall führte die Plasmavorbehandlung zu einer Erhöhung der Rauigkeit.



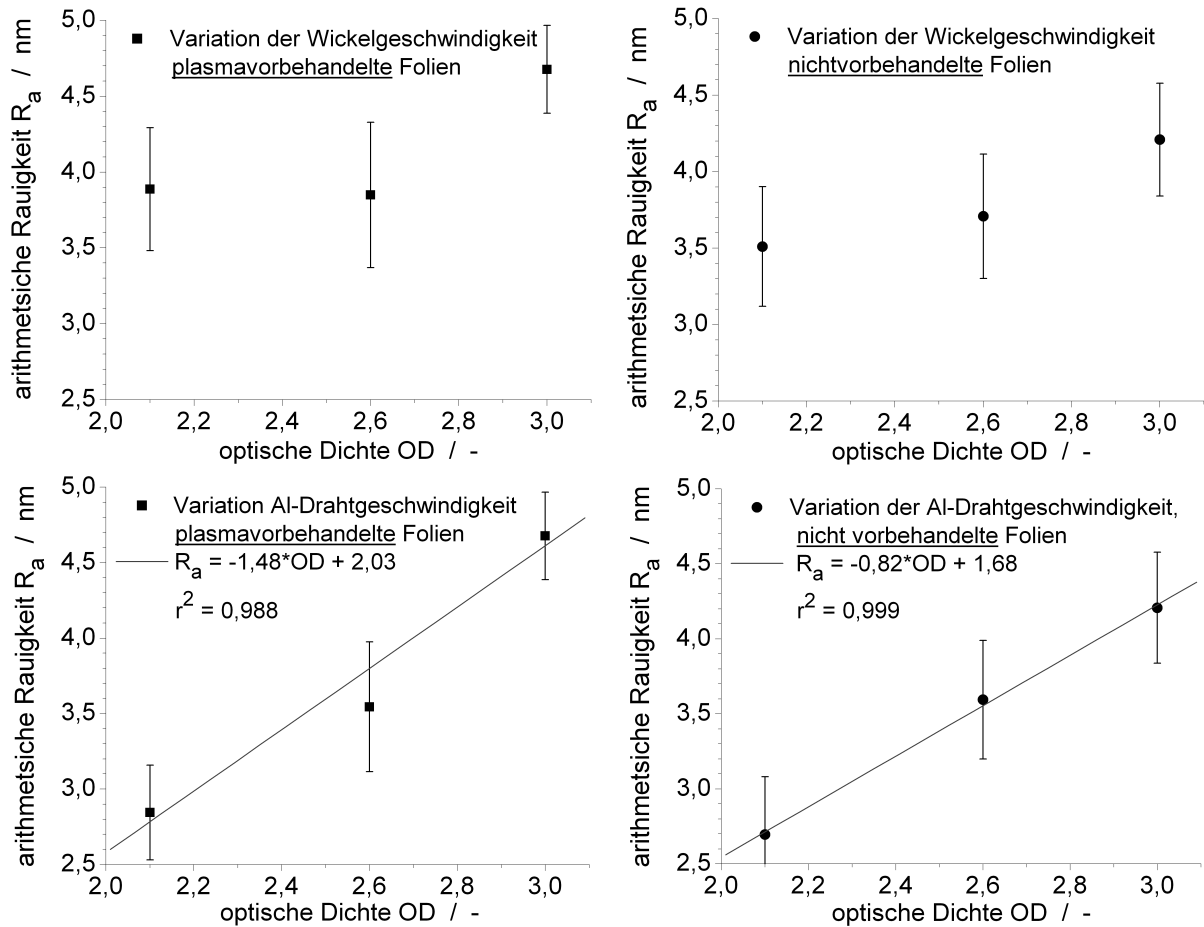


Abb. 5-10: Verlauf der arithmetischen Rauigkeit  $R_a$  in Abhängigkeit der optischen Dichte für verschiedene bedampfte BoPP-Folien

Korreliert man die Rauigkeit  $R_a$  der bei ähnlichen Prozessparametern aufgedampften Schichten mit der optischen Dichte, zeigt sich ein überraschender Zusammenhang; siehe Abb. 5-10. Für den Fall der Erhöhung der optischen Dichte durch Vergrößerung der Al-Drahtzuführungsrate steigt die Rauigkeit in guter Näherung mit steigender optischer Dichte, das heißt Schichtdicke, linear an. Dies korreliert gut mit den Korngrößenmessungen. Dabei spielt es nur eine geringe Rolle, ob die Substratfolie vorbehandelt wurde oder nicht. So erweist sich die Korrelation im Fall der plasmavorbehandelten Muster als etwas schlechter. Die Variation der optischen Dichte unter Verwendung unterschiedlicher Wickelgeschwindigkeiten zeigt dagegen sowohl für die plasmavorbehandelten als auch die nichtvorbehandelten Muster keinen klaren Zusammenhang. Es scheint jedoch, dass die Rauigkeit für dünnere Schichten etwas niedriger ist. Denkbar ist hier, dass die Rauigkeit stärker durch die Aufdampfrate als durch die Wickelgeschwindigkeit beeinflusst wird. Für diese Argumentation spricht auch, dass die Proben während des Bedampfens nur kurze Zeit den hohen Temperaturen im Prozessraum ausgesetzt sind und so nur eine kurzzeitige Oberflächenmobilität aufweisen. Das Wachstum der abgeschiedenen Aluminiumcluster auf der Folienoberfläche ist dementsprechend gering.

Die Rauigkeit der aufgedampften Schichten hängt somit hauptsächlich von der Verdampfungsrate des Aluminiums ab und steigt in etwa linear mit dieser an. Der Einfluss der Vorbehandlung sowie die Abscheiderate üben hingegen einen geringeren Einfluss auf die Rauigkeit der Schicht aus.

#### **5.4.2 Strukturuntersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop (TEM)**

Um zu überprüfen, ob die mittels AFM bestimmten Korngrößen realistisch sind, wurden Vergleichuntersuchungen von Proben entsprechender Muster im Transmissionselektronenmikroskop durchgeführt. Dazu wurde die BoPP-Folie in heißem Toluol aufgelöst. Die in der Lösung schwimmenden Al-Flitter wurden abpipettiert und auf TEM-Netzchen mit hydrophilisierten Kohlefilmen übertragen. Eine weitere Präparation war nicht notwendig, da die Al-Schichten dünn genug sind, um direkt durchstrahlt werden zu können. An ausgewählten Mustern wurde die Schichtstruktur, die Korngröße und eine mögliche durch die Substratfolie verursachte Vorzugsorientierung der Al-Kristallite untersucht. Des Weiteren wurde nach Defekten in der aufgedampften Schicht gesucht. Trotz intensiver Suche konnten jedoch keine Defekte in Form von Löchern in der Al-Schicht im TEM nachgewiesen werden. Da die auf den Netzchen aufgebrachten Aluminiumflitter jedoch nur wenige 100 µm groß sind, könnten die Defekte, als schwächste Punkte in der aufgedampften Schicht, als Startpunkte für das Auseinanderfallen der Schicht gedient haben. In diesem Fall würde man somit auch keine Defekte finden können, da diese dann einen Teil des Randes des Flitters darstellen. Eine solche Argumentation wird von den Beobachtungen von *Kessler* [79] unterstützt. Dieser fand bei  $\text{SiO}_x$  bedampften Folien ebenfalls keine eindeutig nachzuweisenden Defekte im Mikrometerbereich mittels Transmissionselektronenmikroskop. Lediglich große abgeplatzte Bereiche von mehreren hundert Mikrometern Größe konnten so nachgewiesen werden. Generell scheint sich Das TEM nicht zur Analyse von Defekten zu eignen. Vielmehr wurde sie hier eingesetzt, um die AFM Messungen validieren zu können. In Abb. 5-11 sind an einem Muster der Probe S6 (optische Dichte 3,0, plasmavorbehandelt) exemplarisch die durchgeführten Untersuchungen dargestellt.

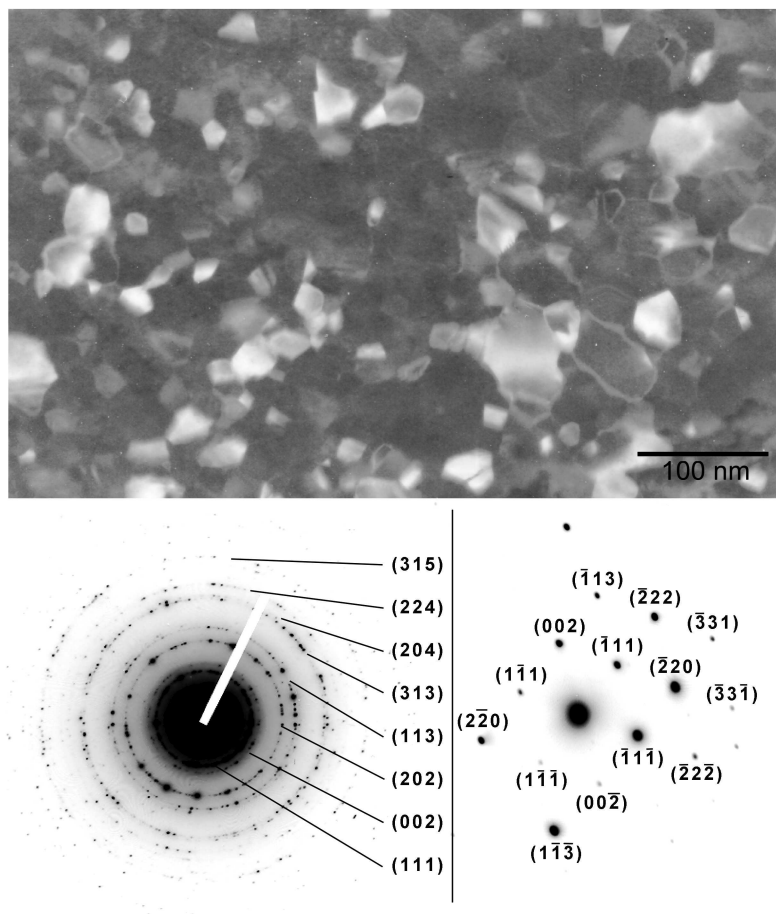


Abb. 5-11: TEM-Aufnahmen einer von BoPP-Folie abgelösten Aluminiumschicht;  
 $U_{\text{beschl.}}$ : 120kV, Kameralänge bei den Beugungsbildern: 60 cm  
 oben: Hellfeld  
 links unten: Beugungsbild des gesamten Hellfeldbildes  
 rechts unten: Beugungsbild eines einzelnen Kristalls (Zonenachse [1,1,0]) aus dem Verbund

In der Hellfeldaufnahme sind deutlich eine Vielzahl von hellen und dunklen kantigen Strukturen zu erkennen. Verkippt man die Probe, dunkeln zunächst helle Bereiche ab, während andere dafür neu erscheinen. Fährt man so einen großen Winkelbereich ab, zeigt sich, dass die Schichten vollkommen geschlossen sind und die Helligkeitsunterschiede nur auf die unterschiedliche Orientierung der einzelnen Strukturen und die dadurch verursachte unterschiedlich starke Beugung des Elektronenstrahls zurückzuführen sind. Die Größe der Strukturen streut mit Werten zwischen 12 nm und 100 nm recht stark. Im Mittel liegt sie jedoch bei etwa  $47,7 \pm 8,6$  nm und stimmt damit recht gut mit dem im AFM gefundenen Wert für solche Schicht (S6) überein.

Mit Hilfe der Feldselektorblende des TEM wurde eine einzelne Struktur herausgegriffen und durchstrahlt. Das sich ergebende Beugungsbild ist in Abb. 5-11 unten rechts

dargestellt. Aus der Anordnung der einzelnen Beugungspunkte kann eindeutig auf einen Einkristall als Ursache der Beugung geschlossen werden. Vergleicht man die Abstände vom Primärstrahl (dicker Punkt in der Mitte) zu den einzelnen Punkten mit Werten, die sich rechnerisch aus der Beugung an einem idealen Aluminiumeinkristall ergeben, so findet sich eine sehr gute Übereinstimmung. Bei den im Hellfeld zu beobachtenden Strukturen handelt es sich daher um eine Ansammlung von Einkristallen.

Bild unten links stellt ein Beugungsbild des gesamten Schichtbereichs dar. Die beobachtete fast perfekt ausgebildete Ringstruktur deutet auf eine statistische Orientierung der einzelnen Kristallite in der Aluminiumschicht hin. Eine Vorzugsorientierung ist damit nicht zu erkennen. Die Ringradien stimmen dabei wieder mit den für Aluminium vorhergesagten Werte überein.

Um die Größe der Kornzwischenräume gezielt zu bestimmen, wurden hochaufgelöste CCD-Bilder (TEM: 120kV, 500.000x Vergrößerung) von einzelnen aneinandergrenzenden Kristalliten aufgenommen; siehe Abb. 5-12.

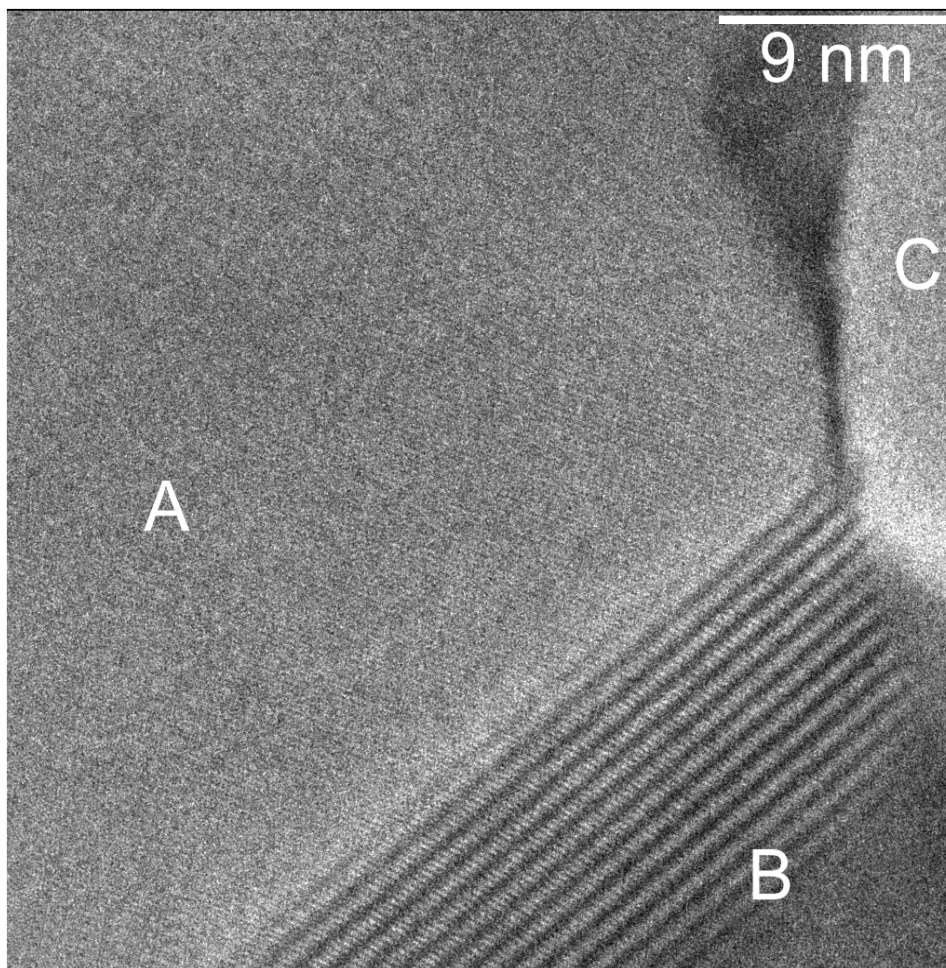


Abb. 5-12: hochaufgelöste TEM-Aufnahme einzelner Aluminiumkörner (A,B,C);  
U<sub>beschl.</sub>: 120kV, 500.000x Vergrößerung

Dadurch konnte zwar die Einkristallinität der verschiedenen Kristallite nachgewiesen werden (Bereich A: Linienmuster), aufgrund der starken Beugungskontraste an den Kornrändern (dunkler Bereich zwischen A und C) und der auftretenden Moiré-Muster, die durch gegeneinander verdrehte und sich überlagernde Gitterstrukturen entstehen (siehe Bereich B, mit starkem Hell-Dunkel-Muster) war die Bestimmung der Größe der Kornzwischenräume jedoch nicht durchführbar. Aus den hochaufgelösten TEM-Bildern konnte nur abgeschätzt werden, dass sie unterhalb von  $8,6 \text{ \AA}$  liegen müssen. Diese Breite entspricht dabei der minimalen Ausdehnung des Beugungskontrasts (im Bereich zwischen A und B).

Des Weiteren wurden Querschnitte durch die Aluminiumschicht untersucht. Dazu wurden einzelne aluminiumbedampfte BoPP-Folien in Durcopan (Einbettmaterial für TEM-Untersuchungen) eingebettet, nach Herstellerangaben ausgehärtet und anschließend im Ultramikrotom dünne Querschnitte präpariert. Die Herstellung der Querschnitte erwies sich dabei als recht kompliziert, da es häufig beim Schneiden zum Abschälen der Aluminiumschicht aufgrund schlechter Adhäsion mit dem Einbettmaterial kam. Um diese zu verbessern, wurden die aluminiumbedampften Muster daher in Argonplasma aktiviert, was schließlich die Herstellung solcher Schnitte ermöglichte. Die Untersuchungen an den verschiedenen Querschnittsmustern zeigen, dass in der Regel die Höhe der Kristallite der Dicke der aufgedampften Schicht entspricht. Vereinzelt treten jedoch auch Bereiche auf, an denen zwei Kristallite übereinander liegen, wobei die Summe der Höhen beider Kristallite der Aluminiumschichtdicke entspricht. Auch hier sind die Körner deutlich zu erkennen. Eine Bestimmung der Breite der Korngrenzen gelang aufgrund des starken Beugungskontrasts an den Kornrändern auch in diesem Fall nicht. Es lässt sich lediglich nachweisen, dass sie unterhalb von einem Nanometer liegen muss, da dieser Wert der Ausdehnung des Beugungskontrastes entspricht. Abb. 5-13 stellt ein entsprechendes TEM-Bild eines Querschnitts dar.

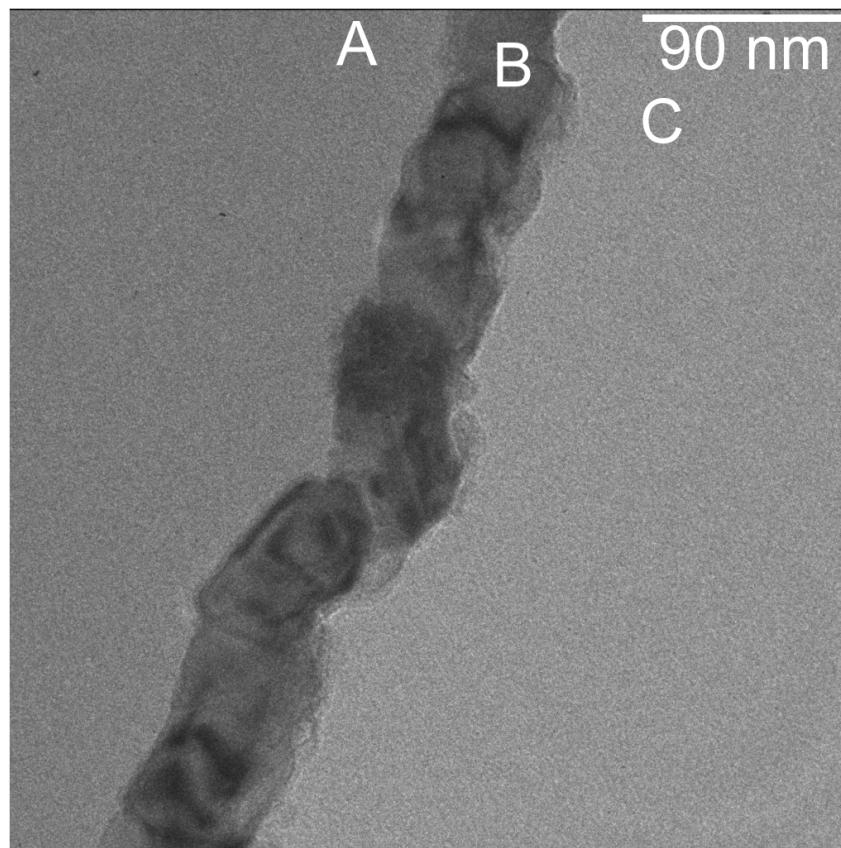


Abb. 5-13: TEM-Aufnahme eines Querschnitts einer in Durcopan (C) eingebetteten aluminiumbedampfter BoPP-Folie (A: BoPP-Folie, B: Aluminiumschicht);  
 $U_{\text{beschl.}}$ : 120kV, 50.000x Vergrößerung

Die polykristalline Aluminiumschicht (Bereich B) ist aufgrund des großen Materialkontrastes im Vergleich zum wesentlich weniger dichten BoPP (A) und Durcopan (C) deutlich zu erkennen. Sichtbar ist auch die Kornstruktur der Aluminiumschicht. Die wellige Form der Schicht kann nicht auf die Rauigkeit der BoPP-Substratfolie zurückgeführt werden, da diese nur eine Rauigkeit im Nanometerbereich aufweist, hier jedoch fast 30 nm große Unterschiede zu beobachten sind. Es ist vielmehr wahrscheinlich, dass sie durch Scherung während des Ultramikrotomschnitts entstanden ist. Die Dicke der Schicht schwankt mit Werten zwischen 52 nm und 43 nm relativ stark, liegt aber im Bereich der Schichtdicken, die sich aus der optischen Dichte ergeben.

Zusammenfassend kann daher gefolgert werden, dass die auf BoPP-Folie abgeschiedenen Aluminiumschichten polykristallin sind und keine Vorzugsorientierung aufweisen. Die Korngrößen stimmen gut mit denen aus AFM-Messungen überein. Weiterhin entspricht die Höhe der Aluminiumkristallite in der Regel der Dicke der Aluminiumschicht. Die Abmessungen der Korngrenzen konnte trotz zahlreicher Versuche nur abgeschätzt werden. Eine eindeutige Größe konnte nicht bestimmt werden.

## 5.5 Mikroskopische Defektanalyse

Defekte in den aufgedampften Schichten wurden im Verlauf der Arbeit schon mehrfach als mögliche Ursache für die beobachteten Permeationsraten und Phänomene beschrieben. Für die Klärung des experimentell beobachteten Permeationsverhalten und zur Vorhersage desselben ist es daher unabdingbar zu überprüfen, ob Defekte nachgewiesen werden können, wie diese aussehen und welche Methoden eine Korrelation der Modellierung mit den experimentell gemessenen Daten ermöglichen. Dazu wurden bedampfte Folien im Lichtmikroskop untersucht. Die gewonnenen Ergebnisse wurden mit Messungen im Rasterelektronenmikroskop und im Raster-Kraft-Mikroskop verglichen, um gerätespezifische Fehler erfassen zu können. Aus diesen Daten wurden schließlich Defektgrößen- und -häufigkeitsverteilungen ermittelt. Dies ermöglicht, unter Verwendung der durch Simulationen bestimmten Näherungsformel und Zusammenhänge, eine theoretische Vorhersage des zu erwartenden Permeationsverhaltens. Im Folgenden werden die mikroskopischen Untersuchungen näher dargestellt und diskutiert.

### 5.5.1 Defektanalyse im Lichtmikroskop (LM)

Untersuchungen im Auflicht- und Durchlichtmodus des Lichtmikroskops zeigen, dass an Stellen, an denen Antiblockpartikel oder Staub auf der Polymeroberfläche vorhanden sind, in der aufgedampften Schicht Defekte auftreten. Für die folgende Übersichtsabbildung wurde ein Muster mit großer Defekthäufigkeit gewählt, um mehrere Defekte und Partikel in einem Bild detektieren zu können. Dadurch treten auch einige lokale Anhäufungen von Defekten auf. Bei Bedampfungen mit geringen Defekthäufigkeiten hingegen ließen sich solche Defektansammlungen nicht beobachten.

In der kombinierten Auflicht-/Durchlichtaufnahme (siehe Abb. 5-14) erkennt man eine Vielzahl von Partikeln (dunkle Punkte). Nur ein Bruchteil dieser Objekte führt aber, wie der Vergleich mit der Durchlichtaufnahme zeigt, zu Defekten (helle Punkte) in der aufgedampften Schicht. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Form und Beschaffenheit der Partikel und der Entstehung von Defekten ließ sich nicht herstellen. Dies ist im Wesentlichen darauf zurückzuführen, dass beim Aufwickeln die nächste Folienlage und die dort vorhandenen Partikeln ebenfalls die aufgedampfte Schicht beschädigen können und so nicht nur die auf der bedampften Kunststoffoberfläche vorhandenen Partikel zu Defekten führen.

Für die Defektgenerierung mechanisch unbelasteter Proben sind somit hauptsächlich Verunreinigungen auf beiden Folienoberflächen wie Antiblockpartikel oder Staub verantwortlich.

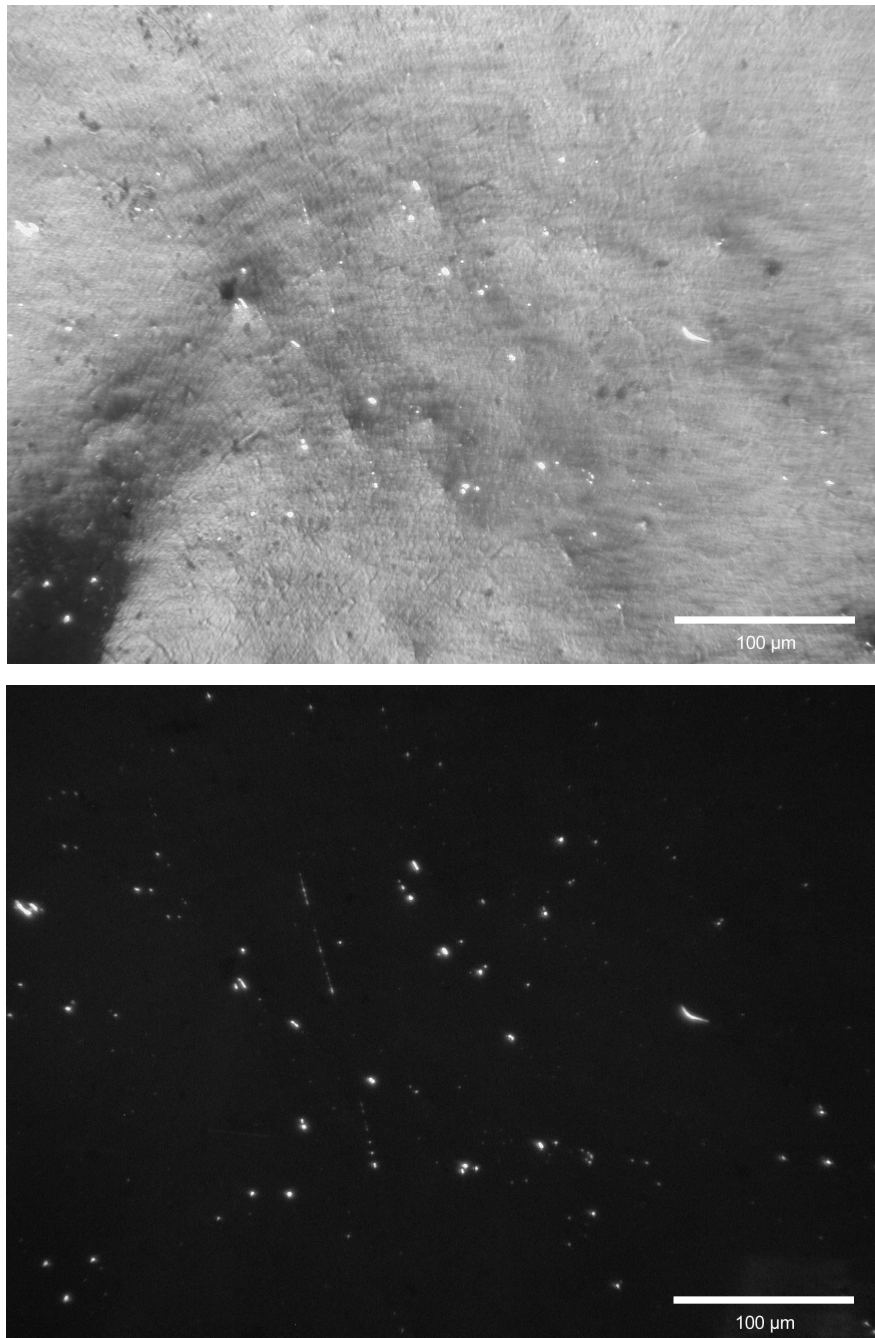


Abb. 5-14: Übersichtsaufnahme einer stark verunreinigten Industriemusters (OD 3,0; S7) im Lichtmikroskop;  
oben: kombinierte Auflicht-/Durchlichtaufnahme  
unten: gleiche Stelle bei reinen Durchlicht aufgenommen

Für die Defektanalyse erwies sich eine Vergrößerung von 200x als am besten geeignet, da in diesem Fall das Optimum zwischen hoher Auflösung und großer Messfläche erreicht wurde. So konnte bei jeder Messung eine Fläche von  $98800 \mu\text{m}^2$  analysiert werden, wobei gleichzeitig Defekte bis herunter zu  $0,37 \mu\text{m}^2$  (entspricht einem Auflösungslimit von 686 nm Durchmesser bei Weißlicht 550 nm und einem



verwendeten Objektiv mit numerischer Apertur 0,4) nachgewiesen werden können. Für eine repräsentative Wiedergabe der Defektverteilung auf der Folienoberfläche wurden an zehn unterschiedlichen, um mehrere Zentimeter voneinander entfernten Stellen Aufnahmen gemacht. Diese wurden anschließend mit Bildanalysesoftware (DigiTrace V2.20, der Firma Imatec Elektronische Bildanalyseysteme GmbH) ausgewertet und so Defektgrößenhäufigkeitsverteilungen ermittelt.

Da die Vorhersage der Permeationswerte maßgeblich auf diesen Daten aufbaut, werden sie in Abhängigkeit der einzelnen Einflussfaktoren detailliert dargestellt.

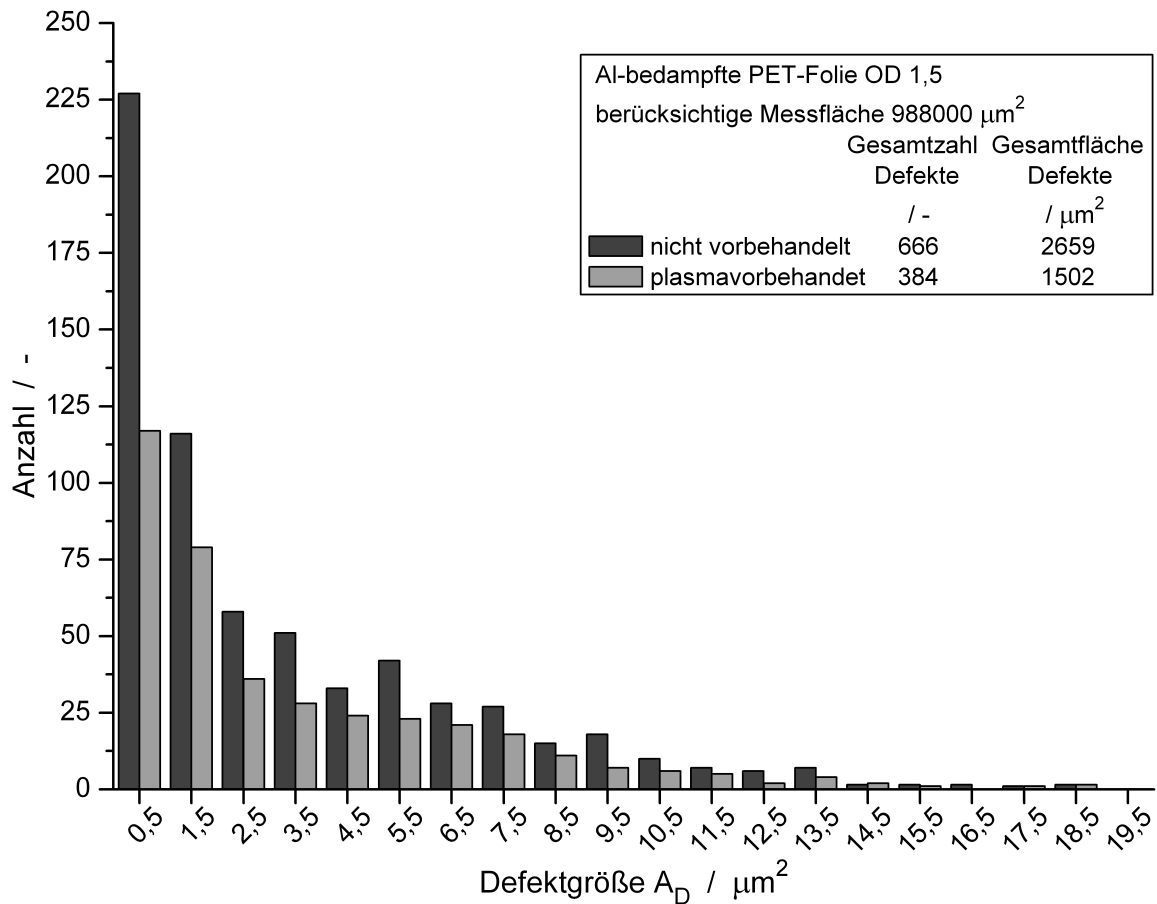


Abb. 5-15: Lichtmikroskopisch (Durchlicht) ermittelte Defektgrößenhäufigkeitsverteilung an aluminiumbedampften 12  $\mu\text{m}$  dicken PET-Folien optischer Dichte OD1,5; gesamte vermessene Fläche 988000  $\mu\text{m}^2$   
Einfluss der Plasmavorbehandlung, Muster R1, R2

Es ist klar zu erkennen, dass die Plasmavorbehandlung über den gesamten Größenbereich zu einer Reduzierung der Defektzahl führt. Besonders stark verringert sich die Zahl kleiner Defekte. Die Gesamtzahl der Defekte nimmt durch die Plasmavorbehandlung um Faktor 1,7 ab, während die Abnahme der gesamte Defektfläche mit Faktor 1,8 etwas stärker ausgeprägt ist. Der Wert liegt jedoch noch innerhalb der Schwankungsbreite der Reduktionsfaktoren. Eine eindeutige Aussage, ob damit größere defektfördernde Strukturen durch die Plasmavorbehandlung etwas besser abgebaut werden können, ist daher nicht zu treffen. Generell kann aber festgehalten

werden, dass durch Plasmavorbehandlung eine Reinigung, chemische Modifizierung und in vielen Fällen auch eine Glättung der Substratfolie erzielt wird und somit die Anzahl der Defekte gesenkt werden kann.

Der Einfluss der Schichtdicke der aufgedampften Aluminiumschicht wurde ebenfalls untersucht. Hier trat mit zunehmender Schichtdicke eine Abnahme der Defekthäufigkeit auf; siehe Abb. 5-16.

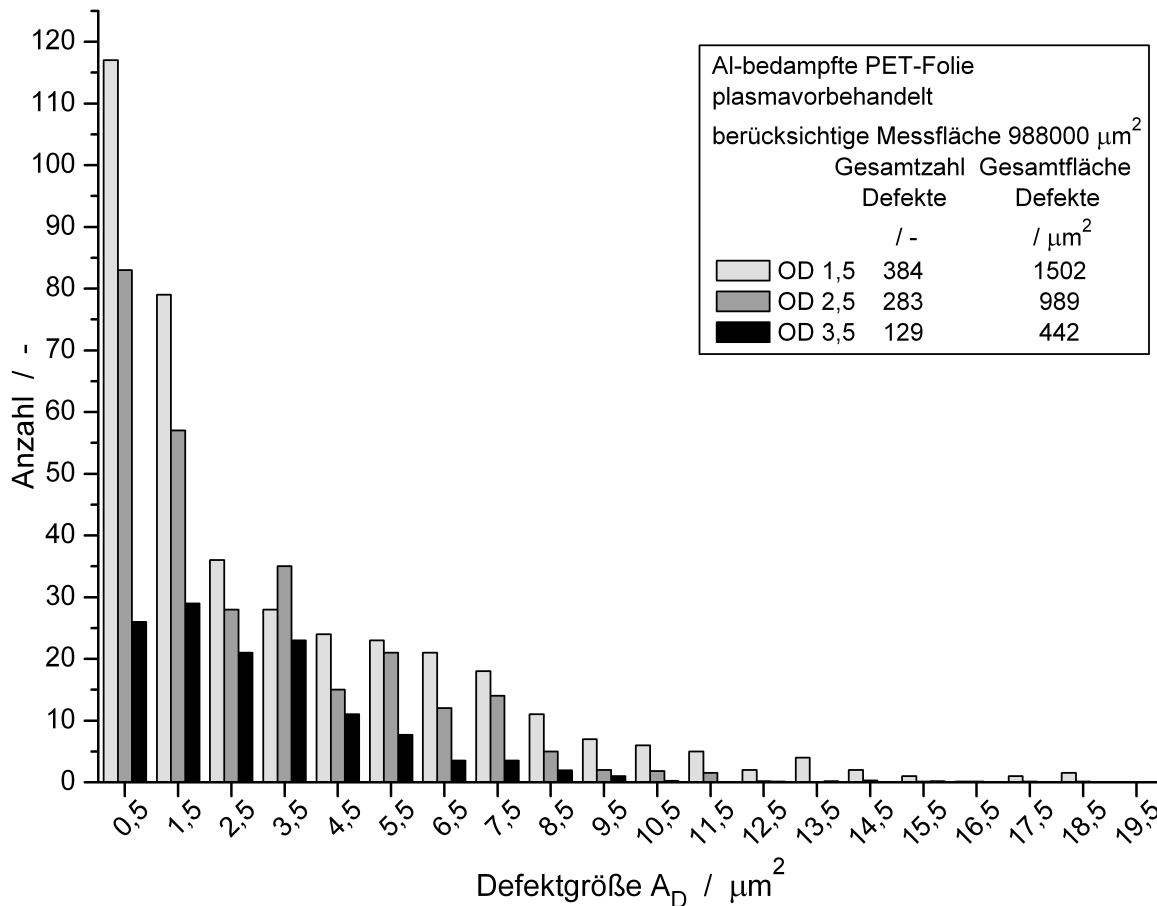


Abb. 5-16: Lichtmikroskopisch (Durchlicht) ermittelte Defektgrößenhäufigkeitsverteilung an aluminiumbedampften und plasmavorbehandelten 12  $\mu\text{m}$  dicken PET-Folien verschiedener optischer Dichte OD; gesamte vermessene Fläche 988000  $\mu\text{m}^2$   
Einfluss der Aluminiumschichtdicke, Muster R1, R3, R5

Für diesen Fall ist ein ähnlicher Kurvenverlauf zu beobachten. Es lassen sich viele kleine, aber nur wenig große Defekte in den Durchlichtaufnahmen detektieren. Dabei spielt es nahezu keine Rolle, wie dick die aufgedampfte Schicht ist. Die Erhöhung der Schichtdicke um den Faktor 2,3 führt auf eine höhere Abnahme der Zahl der Defekte um Faktor 3,0. Die gesamte Defektfläche reduziert sich sogar um Faktor 3,4. Größere Defekte können durch eine höhere Schichtdicke offenbar etwas besser verhindert werden. Generell weisen dickere Aluminiumschichten auf PET-Folie eine geringere Anzahl an Defekten auf.

Entsprechende Untersuchungen erfolgten auch an den metallisierten BoPP-Folien. Hierbei zeigte sich, dass bei BoPP-Substratfolien der Einfluss der Plasmavorbehandlung auf die Defektgrößenhäufigkeitsverteilung nahezu identisch mit dem ist, der bei den bedampften PET-Folien zu beobachten war; siehe Abb. 5-17.

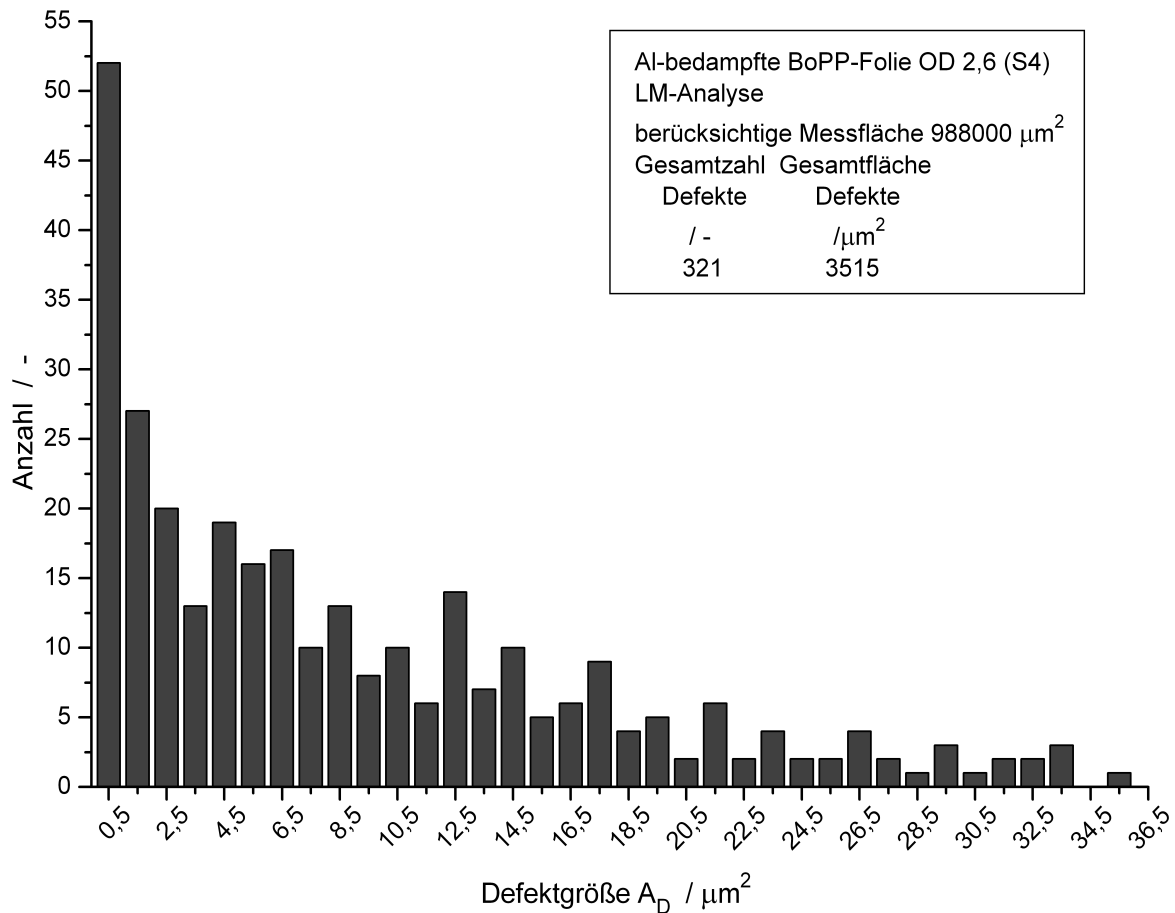


Abb. 5-17: LM-Defektanalyse an einer aluminiumbedampften BoPP-Folie;  
OD 2,6 (S4)

Auch hier kam es durch die Plasmavorbehandlung zu einer Reduzierung der Gesamtzahl der Defekte um circa Faktor 2. Die Defektfläche nahm jedoch weniger stark ab. Berücksichtigt man die unterschiedlichen Einstellungsmöglichkeiten der optischen Dichte und damit der Dicke der Aluminiumschicht, so traten bei identischer optischer Dichte OD von 2,6 durch die Bedampfung bei höheren Verdampfungsraten / Al-Drahtzuführungsgeschwindigkeiten sowie höherer Wickelraten um circa Faktor 1,3 mehr Defekte in der Schicht auf. Die Gesamtfläche der Defekte stieg jedoch nur um Faktor 1,1 an. Es kommt durch eine solche Bedampfung offenbar zur vermehrten Erzeugung kleinerer Defekte. Wurde dagegen die optische Dichte allein durch die Vergrößerung der Verdampfungsrate erhöht, so wurde eine deutliche Reduzierung der Defektzahl als auch der Gesamtdefektfläche erzielt. Diese Schichten wiesen dann nur noch eine sehr geringe Anzahl an Defekten auf. Die Zahl kleiner Defekte im Bereich bis  $2 \mu\text{m}^2$  nahm dabei deutlich stärker ab als die der größeren. Dadurch flacht die

Defektgrößenhäufigkeitsverteilung deutlich ab. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass aufgrund der geringen absoluten Zahl an Defekten die statistische Aussagekraft leidet und das beobachtete Verhalten in solchen Fällen daher nicht generalisiert werden sollte.

Der Verlauf der Defektgrößenhäufigkeitsverteilung scheint dabei charakteristisch zu sein und tritt in dieser Form bei nahezu allen untersuchten Mustern (mit Ausnahme der zuvor erwähnten dicken Schichten geringer Defektzahl) auf, und zwar unabhängig vom Substratfolienmaterial und der Vorbehandlung. Man kann daher annehmen, dass hauptsächlich die kleinen, in der obersten Lage der Polymerfolie eingearbeiteten Antiblockpartikel sowie kleine, gut haftende Staubpartikel auf der Polymeroberfläche für die beobachteten Defekte verantwortlich zu machen sind.

Lichtmikroskopische Untersuchungen an gedehnten, bedampften Folien wiesen dagegen keinen signifikanten Unterschied zu unbelasteten Mustern in der Defektgrößenhäufigkeitsverteilung auf. Trotzdem war experimentell (siehe Abschn. 5.2, S. 68f.) ein deutlicher Anstieg der Durchlässigkeit zu beobachten. Offenbar können die hierfür verantwortlichen Defekte nicht im Lichtmikroskop detektiert werden. Es ist daher wahrscheinlich, dass ihre charakteristische Abmessung unterhalb der Auflösungsfähigkeit des LM liegt. Um dies zu belegen, wurden solche Muster auch im REM analysiert.

### **5.5.2 Defektanalyse im Rasterelektronenmikroskop (REM)**

Um die Defektstruktur möglichst nicht zu verändern, wurden zunächst Messungen an unbesputterten Probenmustern durchgeführt. Dabei kam es jedoch zu starken Aufladungseffekte sowohl an den Defektträgern in der Aluminiumschicht als auch an den im Defekt freiliegenden, schlecht leitenden Polymeroberflächen. Diese machten eine genaue Größenbestimmung der Defekte unmöglich. Aus diesem Grund mussten die leitfähigen Aluminiumschichten zusätzlich besputtert werden. Ausreichend hierfür erwies sich eine wenige Nanometer dicke Goldschicht. Dadurch konnte auch der Fehler bei der Größenbestimmung innerhalb von etwa 5% gehalten werden.

Entsprechend den lichtmikroskopischen Messungen wurden auch für die REM-Untersuchungen zehn willkürliche Stellen auf der Probe gewählt und vermessen. Als Beispiel zum direkten Vergleich, der aus den verschiedenen Analysemethoden ermittelten Defektgrößenhäufigkeitsverteilung, ist die aus REM-Messungen bestimmte Verteilung des Musters (S4) OD 2,6 wiedergegeben. Dieses wurde bereits lichtmikroskopisch untersucht und das entsprechende Ergebnis ist in Abb. 5-17 dargestellt.

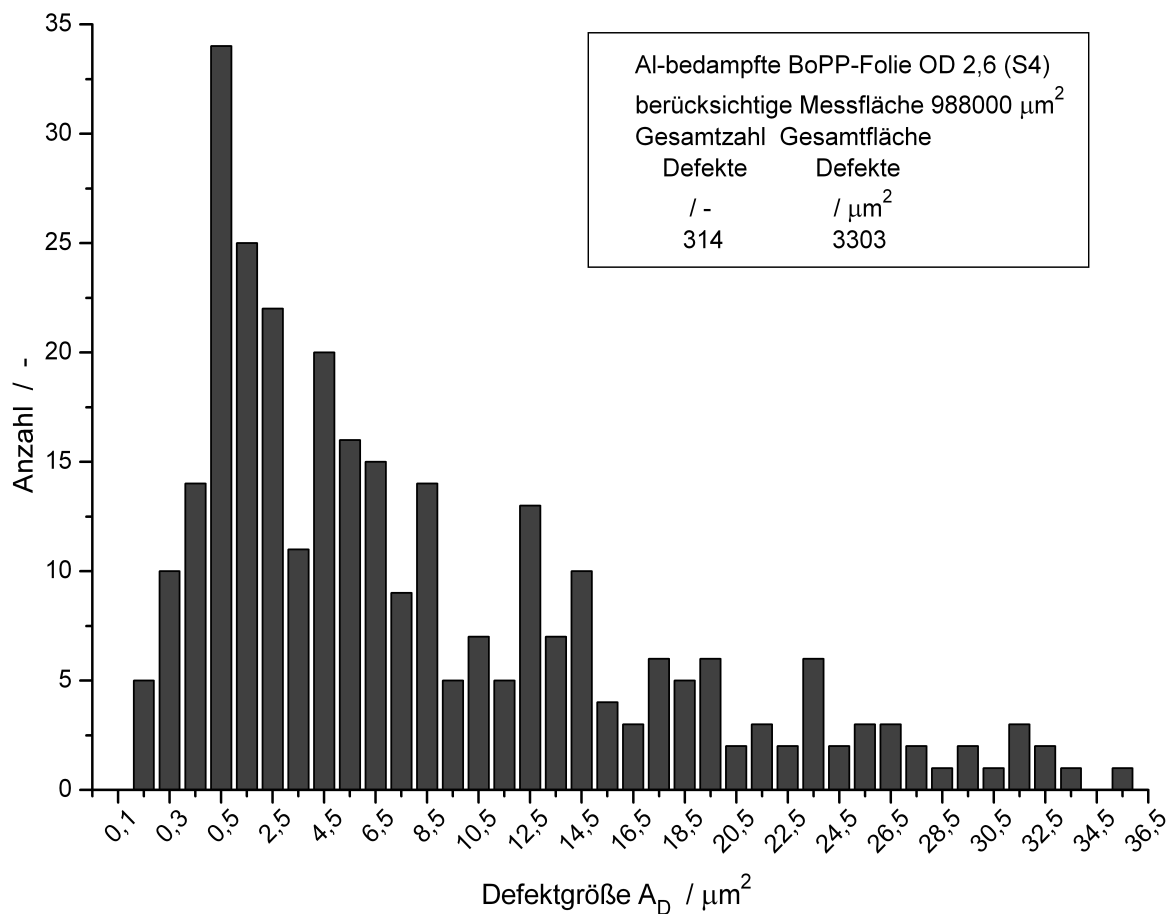


Abb. 5-18: Defektgrößenhäufigkeitsverteilung aus REM-Messungen;  
gesamte vermessene Fläche: 988000  $\mu\text{m}^2$

Auch hier tritt ein ähnlicher Verlauf wie beim Lichtmikroskop auf. Das Maximum der Defekthäufigkeit tritt hier ebenfalls bei  $0,5 \mu\text{m}^2$  auf. Da im REM prinzipiell auch kleinere Strukturen bis unter  $0,01 \mu\text{m}^2$  messbar sind, kann die Defektgrößenhäufigkeitsverteilung entsprechend in diesen Bereich hinein erweitert werden. In den Experimenten konnten jedoch keine Defektgrößen von  $0,1 \mu\text{m}^2$  und darunter detektiert werden. Insgesamt unterscheiden sich die im Lichtmikroskop gemessene Kurve und die hier dargestellte daher im Bereich um  $0,5 \mu\text{m}^2$ . Um einen Vergleich zwischen LM und REM (bzw. auch AFM) in diesem Bereich durchzuführen, müssen die im REM (oder AFM) detektierten Defektanzahlen der Defektgrößen  $0,4 \mu\text{m}^2$  und  $0,5 \mu\text{m}^2$  zusammengezählt werden, da im Lichtmikroskop in diesem Bereich keine Größenunterscheidung getroffen wird. Kleinere Defekte unterhalb  $0,3 \mu\text{m}^2$  brauchen nicht hinzu addiert werden, da aufgrund der begrenzten optischen Auflösung im LM diese nicht mehr detektiert werden. Insgesamt tritt dann auch im REM (ebenso im AFM, siehe folgenden Abschnitt) ein Defektgrößenhäufigkeitsmaximum bei  $0,5 \mu\text{m}^2$  auf.

Interessant ist, dass die Anzahl der Defekte im Bereich unter  $0,5 \mu\text{m}^2$  wieder deutlich abnimmt. Der Fehler, der bei der reinen Lichtmikroskopmessung entsteht, beträgt daher nur wenige Prozent und eine schnelle Abschätzung im Lichtmikroskop ist somit gut möglich.

Um die These zu überprüfen, dass die dominierenden Defekte bei gedehnten Folien Risse mit einer Breite von wenigen hundert Nanometern sind, wurden bedampfte BoPP-Folienmuster auf einem eigens für die REM-Analyse konstruierten Probenhalter befestigt, definiert gedehnt und im REM untersucht. Abb. 5-19 gibt eine solche Aufnahme wieder.

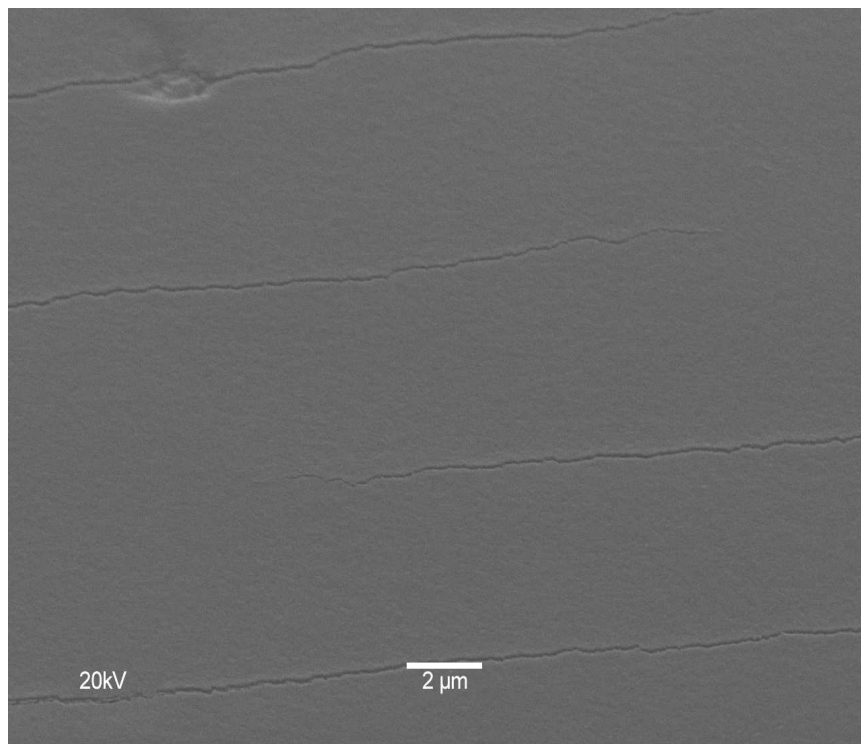


Abb. 5-19: REM-Aufnahme einer 7% gedehnten aluminiumbedampften BoPP-Folie

Deutlich zu erkennen sind lange schmale Risse, die in regelmäßigen Abständen auftreten. Diese Risse verlaufen senkrecht zur Dehnungsrichtung. Die Länge der Risse beträgt zwischen  $20 \mu\text{m}$  und  $50 \mu\text{m}$  und ihre Breite variiert zwischen unter hundert Nanometern und etwa  $250 \text{ nm}$ .

Kleine runde oder ovale Defekte, wie sie typisch für Antiblock- oder Staubteilchen sind, konnten bei den Dehnungsuntersuchungen im REM mit konstanter dehnungsunabhängiger Häufigkeit festgestellt werden. Offenbar führt die Dehnung hauptsächlich zur Bildung neuer, typischerweise rissförmiger Defekte.

Aufgrund der geringen Breite sind die Risse im Lichtmikroskop kaum zu detektieren. Bei gedehnten Mustern, oder solchen, bei denen eine Dehnung vorgelegen haben

könnte, reicht die lichtmikroskopische Analyse zur Vorhersage der Permeation daher nicht aus. Vielmehr müssen solche Muster für eine korrekte Defektanalyse mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht werden.

### 5.5.3 Defektanalyse im Raster-Kraft-Mikroskop (AFM)

Aufgrund der geringen nutzbaren Scanfläche war im AFM eine detaillierte Analyse mit einem Messbereich von insgesamt  $988000 \mu\text{m}^2$  sehr aufwendig, da selbst die Verwendung von  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  Scans und der damit verbundenen Reduzierung der Auflösung auf  $195 \text{ nm}$  noch jeweils knapp 100 Messungen pro unterschiedlichem Muster durchzuführen waren. Bei dieser Scangröße mussten kleine Defekte unter  $1 \mu\text{m}^2$  zur genauen Analyse nochmals bei einer reduzierten Scangröße von  $25 \times 25 \mu\text{m}^2$  vermessen werden. Insgesamt wurden zur Defektanalyse wiederum zehn, mehrere Zentimeter voneinander entfernte Stellen auf der Probe herausgegriffen und gescannt. Dabei wurde jeweils eine Messfläche von etwa  $100000 \mu\text{m}^2$  untersucht. Die Defektgrößenhäufigkeitsverteilung wies eine gute Übereinstimmung mit den zuvor beschriebenen Verläufen aus LM- und REM-Messungen für Defekte größer  $0,5 \mu\text{m}^2$  auf. Unterhalb von  $0,5 \mu\text{m}^2$  entsprach er dem Verlauf, wie er mittels REM nachgewiesen werden konnte. Abb. 5-20 stellt den ermittelten Verlauf des Musters (S4) OD 2,6, wie es bereits zuvor im LM und im REM untersucht wurden, graphisch dar.

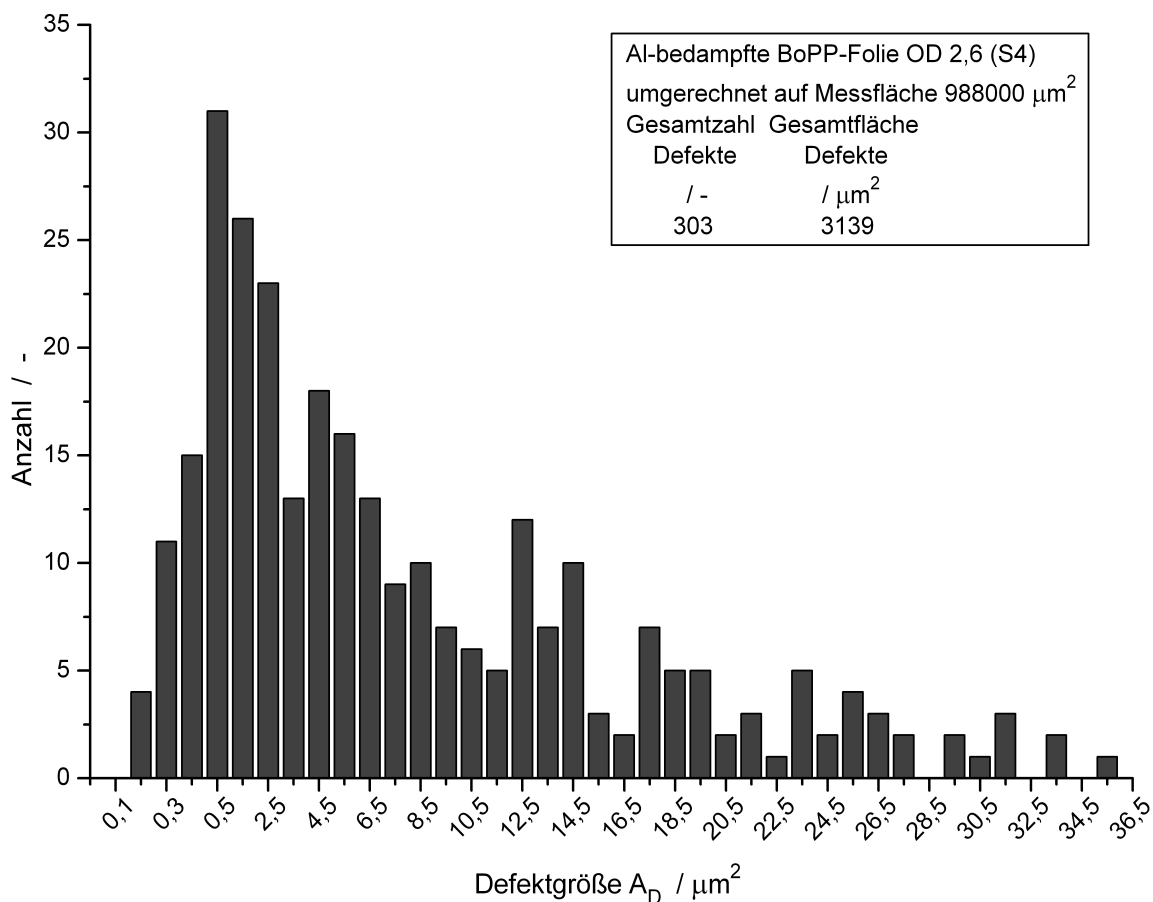


Abb. 5-20: Defektgrößenhäufigkeitsverteilung aus AFM-Messungen;  
gesamte vermessene Fläche:  $100000 \mu\text{m}^2$

Deutlich zu erkennen ist die gute Übereinstimmung über den gesamten Messbereich. Die AFM-Messungen bestätigen damit die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen. Die AFM-Analyse erscheint jedoch aufgrund des komplizierten, teuren Messprinzips und der zeitintensiven Messung nicht als geeignete Methode für eine günstige und schnelle Defektanalyse. Einige Abbildungen von Defekten und Rissen sind zur Verdeutlichung im Anhang A.4 dieser Arbeit abgebildet. Sie zeigen ebenfalls die gute Übereinstimmung zwischen REM und AFM Ergebnissen.

Defekte unterhalb von etwa  $0,2 \mu\text{m}^2$  konnten auch bei noch kleineren Scanbereichen von  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  bis  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  nicht nachgewiesen werden. Bei allen mikroskopischen Untersuchungen zeigte sich ein ausgeprägtes Maximum der Defektgrößenhäufigkeit bei etwa  $0,5 \mu\text{m}^2$ . Dies entspricht Werten, wie sie *da Silva Sobrinho et al.* [154] an  $\text{SiO}_x$ -beschichteten PET-Folien ermitteln konnten. Auch der in der vorliegenden Untersuchungen ermittelte Abfall bei kleineren Defektgrößen als  $0,5 \mu\text{m}^2$  wurde von *da Silva Sobrinho et al.* gefunden. Die von diesen Autoren vorgestellten Messungen wiesen jedoch noch Defektgrößen bis hinunter zu  $0,1 \mu\text{m}$  Radius auf.

#### 5.5.4 Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Analysemethoden

Um einen direkten Vergleich zwischen den einzelnen Analysemethoden zu ermöglichen, sind in Abb. 5-21 die Messergebnisse der drei unterschiedlichen Messmethoden zusammengefasst dargestellt.

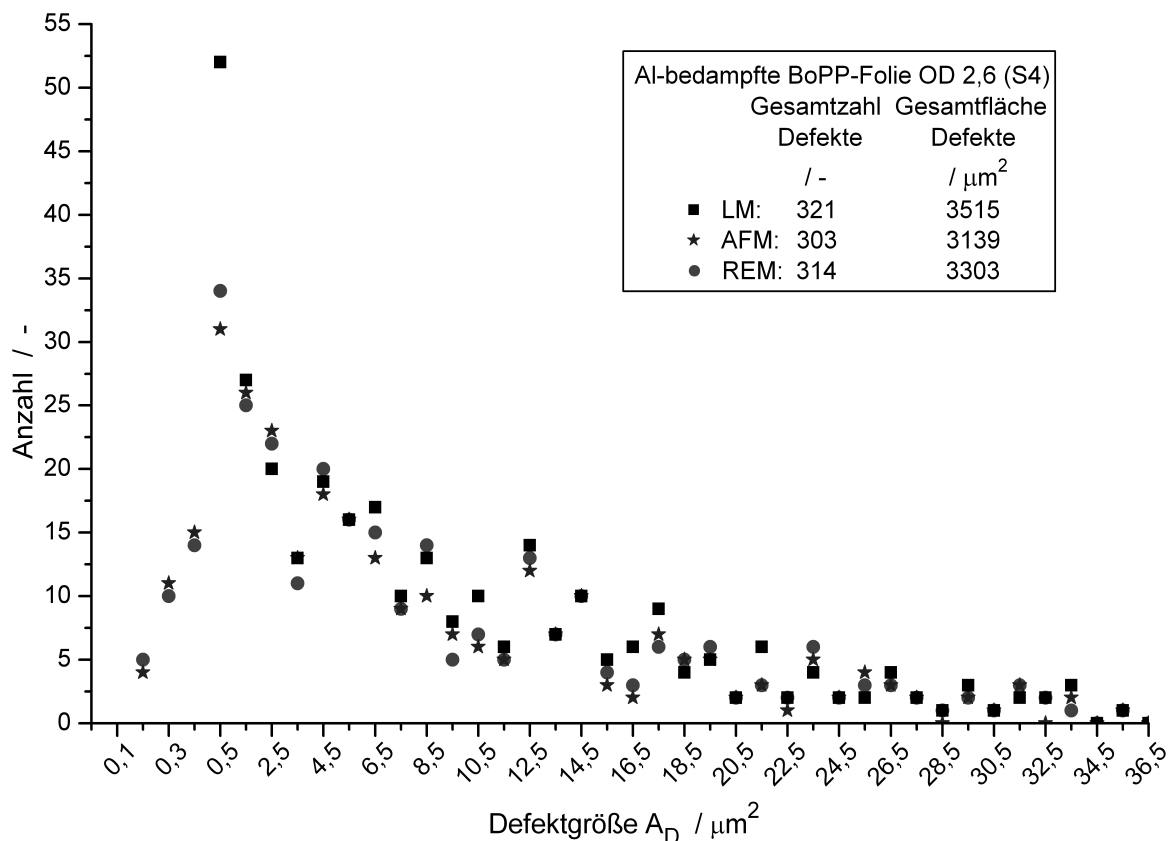


Abb. 5-21: Zusammenfassung der Ergebnisse der LM-, AFM- und REM-Defektanalyse des Musters S4 OD 2,6



Die verschiedenen Analysemethoden, die zur Defektuntersuchung eingesetzt wurden, lieferten alle sehr ähnliche Defektgrößenhäufigkeitsverteilungen. So differiert sowohl die Gesamtzahl der Defekte als auch die Gesamtdefektfläche lediglich um ca. 6%. Es kann daher von einer guten Übereinstimmung gesprochen werden.

Um einschätzen zu können, inwieweit die Ergebnisse auf einen zufälligen Ausgleich unterschiedlicher Abbildungsfehler zurückzuführen sind bzw. die gefundenen Größen wirklich der Realität entsprechen, wurde ein charakteristisch geformter Defekt auf einer bedampften Folie ausgewählt und mit einem L-förmigen Kratzer in der aufgedampften Aluminiumschicht so markiert, dass er auch mittels AFM und REM wiedergefunden werden konnte. Dieser Defekt wurde zunächst im Lichtmikroskop fotografiert und vermessen. Anschließend erfolgte eine AFM-Messung und schließlich wurde er kurz besputtert und im REM untersucht. Diese Reihenfolge war nötig, da die Lichttransmission durch den Defekt beim Besputtern stark reduziert wird und sonst ein Wiederfinden des Defekts nahezu unmöglich werden würde. Abb. 5-22 auf der folgenden Seite stellt die ermittelten Bilder dar.

Deutlich zu erkennen ist die sehr gute Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Methoden. Bei genauer Betrachtung der Bilder fällt auf, dass im Lichtmikroskop sogar Strukturen, wie die mit A und B markierten Risse, welche eine gemessene reale Breite von  $263 \pm 48$  nm bzw.  $277 \pm 41$  nm aufweisen, noch detektiert werden können. Diese liegen schon deutlich unterhalb der Auflösungsgrenze des Lichtmikroskops von 686 nm, wie sie sich für ein Objektiv mit numerischer Apertur von 0,4 und Weißlicht mit einer Wellenlänge von 550 nm ergibt. So dürften diese Defekte aufgrund des starken exponentiellen Abfalls durch den Tunneleffekt innerhalb des Defekts nur noch sehr schwach zu sehen sein. Offensichtlich führen Beugungseffekte an den Rändern des Defekts zu einer scheinbaren Vergrößerung des Defekts. Schemenhaft ist dies auch an einigen Stellen im Lichtmikroskopbild durch die mehrfach auftretenden und schwächer werdenden Strukturen zu erkennen. Es zeigte sich, dass diese scheinbare Größe der Defekte stark von der eingestellten Helligkeit im Lichtmikroskop abhängt. Durch den Vergleich der Messergebnisse im REM kann die optimale Helligkeitseinstellung ermittelt werden. Weiterhin sind die deformierten Bereich C und D zu erkennen. Sogar auf das Vorhandensein von Höhenunterschieden kann anhand der Lichtmikroskopbilder geschlossen werden.

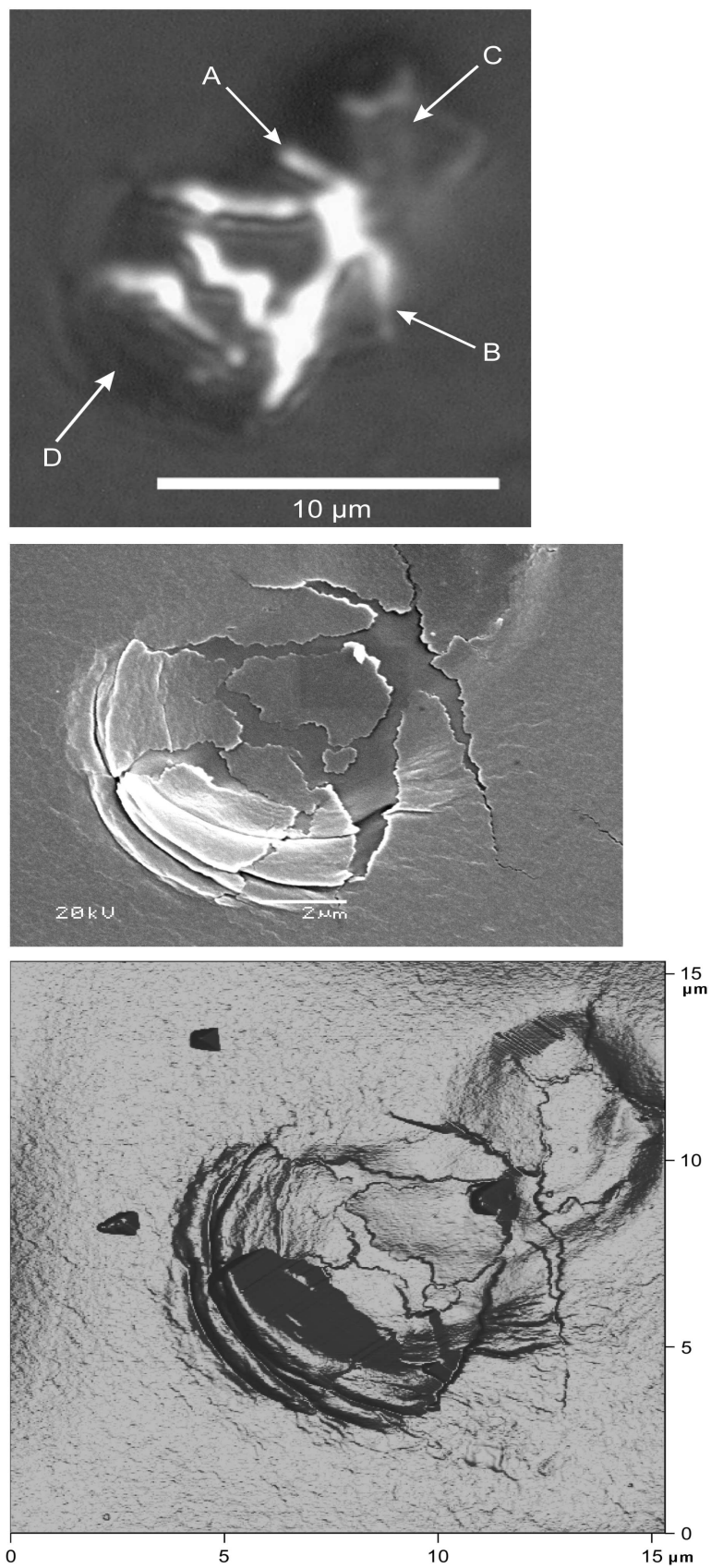


Abb. 5-22: Vergleich eines charakteristisch geformten Defekts im LM, REM und AFM; oben: Lichtmikroskop, Mitte: REM, unten: AFM; Markierungen siehe Text

Aufgrund des in der Aufdampfkammer vorhandenen Restsauerstoffs ist es auch denkbar, dass die im Lichtmikroskop beobachteten Defekte nur optisch transparent, jedoch keine echten Defekte in der aufgedampften Schicht darstellen. In diesem Fall könnte es sich bei den gefundenen Defekten um impermeable Aluminiumoxidbereiche handeln. Eine Vorhersage der Permeationsraten auf Basis der lichtmikroskopischen Messungen würde dann höhere Permeationswerte liefern, als sie experimentell zu messen wären. Vergleicht man nun die Lichtmikroskopaufnahme mit den AFM- und REM-Bildern, ist deutlich zu erkennen, dass bei beiden Methoden eine kleine Stufe im Bereich des Defekts auftritt. Gäbe es dort eine transparente Oxidschicht, könnte eine solche Beobachtung nicht gemacht werden. Damit scheint im Bereich des Defekts tatsächlich keine Schicht mehr vorhanden und das Polymer frei zugänglich zu sein. Um diese Aussage weiter zu erhärten, wurde innerhalb des optisch transparenten Defektbereichs eine Stoffanalyse mittels EDX durchgeführt; siehe Anh. A.5, S. 172f.. Es fand sich jedoch kein Sauerstoffpeak, der auf ein Vorhandensein von Aluminiumoxid hinweist, sondern lediglich ein ausgeprägter Kohlenstoffpeak, der der BoPP-Folie zuzuordnen ist. Offenbar liegt im Bereich des Defekts damit die Polymeroberfläche frei zugänglich vor. Eine Oxidschicht ist dementsprechend nicht vorhanden. Die zur Modellierung getroffenen Annahmen stehen damit in Übereinstimmung mit der Realität.

Vergleicht man die Permeationsraten, die sich rechnerisch mit Hilfe der Näherungsformel (siehe Kap. 6.2) und den Defektgrößenverteilungen der unterschiedlichen Analysemethoden ergeben, so zeigt sich eine, im Rahmen der Messgenauigkeit, gute Übereinstimmung; siehe Tabelle 5-4.

Tab. 5-4: Vergleich der rechnerisch aus den dargestellten AFM-, REM, und LM-Defektgrößenverteilungen ermittelten Permeationsraten

|   | <b>AFM</b> | <b>REM</b> | <b>LM</b> |
|---|------------|------------|-----------|
| <b>mit Hilfe der Näherungsformel berechnete dimensionslose Permeationsrate <math>Q/Q_0</math></b> | 0,029      | 0,031      | 0,033     |

Die maximale Abweichung der einzelnen Ergebnisse beträgt knapp 14%. Dies ist im Wesentlichen auf eine geringfügige Überschätzung der Defektgröße im Lichtmikroskop zurückzuführen.

Insgesamt lässt sich zusammenfassen, dass durch lichtmikroskopische Aufnahmen bei geeigneten Einstellungen eine einfache quantitative Auswertung von Defektgrößen bis herunter zu wenigen hundert Nanometern Größe möglich ist. Voraussetzung hierfür ist einerseits eine Eichung mit anderen höher auflösenden Methoden wie REM oder auch AFM. Andererseits dürfen die untersuchten Muster keine deutlich unter der

Auflösungsgrenze liegenden Strukturen (z.B. Dehnungsrisse) aufweisen. Dann ist mit der so ermittelten Defektgrößenhäufigkeitsverteilung eine Vorhersage der Permeationswerte möglich. Für eine schnelle qualitative Abschätzung mechanisch unbelasteter Proben reicht indes bereits eine Lichtmikroskopanalyse aus.

## 6 MODELLIERUNG UND SIMULATION

Die experimentellen Permeationsmessungen von bedampften Polymerfolien liefern Ergebnisse, die auf eine Überlagerung von verschiedenen Einflussfaktoren, wie etwa gleichzeitig auftretende unterschiedliche Defektgrößen und -häufigkeiten, zurückzuführen sind; vgl. Kap. 5 "Experimentelle Ergebnisse". Da die Permeationsmessung jedoch eine integrale Methode ist und einen relativ großen Messbereich von mehreren Quadratzentimetern berücksichtigt, ist die Interpretation der experimentellen Daten schwierig. Numerische Simulationen können dazu beitragen, die einzelnen Einflussfaktoren getrennt zu untersuchen, was experimentell nahezu unmöglich ist. Sie stellen somit einen wichtigen Punkt bei der Untersuchung der Permeationseigenschaften von bedampften Polymerfolien dar. Die dazu durchgeführten Simulationen werden im Abschnitt 6.2 vorgestellt und diskutiert.

Um einerseits die unterschiedlichen Literaturmodelle zur Berechnung der Permeation durch defektbehaftete Aufdampfschichten auf Polymerfolien auf ihre Genauigkeit und Aussagekraft hin zu überprüfen und andererseits bisher noch nicht näher betrachtete Folienverbundaufbauten untersuchen zu können, wurde ein eigenes Modell entwickelt. Dieses ermöglicht die korrekte Einbindung der physikalischen Bedingungen, eine hohe Genauigkeit und eine schnelle Berechnung. Als geeignet hierzu erschien die Abbildung des Problems in einem Gittermodell und die anschließende Lösung der Fickschen Gesetze mittels Finite-Differenzen Methoden auf diesem Gittermodell. Die Vorgehensweise, eine genaue Darstellung der einzelnen Gittermodelle sowie die Ergebnisse sollen hier im Folgenden näher beschrieben werden.

### 6.1 Finite-Differenzen-Methode

Durch die gemischten Randbedingungen, die sich durch die defektbehaftete Metallisierung auf dem Polymer ergeben, ist eine analytische Lösung des Permeationsproblems nicht mehr möglich. Um trotzdem eine möglichst gute Annäherung an die Realität zu erhalten, bieten sich verschiedene numerische Methoden wie Finite-Elemente oder Finite Differenzen Methoden zur Lösung des Transportproblems an [155]. Vorteil dieser Methoden ist eine hohe Genauigkeit bei korrekter Modellierung des untersuchten Bereichs. Diese wird jedoch durch lange Rechenzeiten erkauft, was aber bei aktuellen Computersystemen nicht mehr die entscheidende Rolle spielt.

Im vorliegenden Fall wurde die Methode der Finiten-Differenzen [156,157] zur Berechnung des Flusses durch defektbehaftete metallisierte Polymerschichten angewandt. Da es sich hier um eine diskrete Methode handelt, muss zunächst der physikalisch kontinuierliche Bereich durch Gitterpunkte diskretisiert werden. Dabei ist

zu beachten, dass im Bereich von großen Krümmungen oder großen zu erwartenden Konzentrationsgradienten eine möglichst feine Gitterauflösung erreicht wird. Die folgende Linearisierung der zu lösenden partiellen Differentialgleichungen (Ficksche Gesetze) führt sonst zu großen Näherungsfehlern. In Abb. 6-1 ist eine solche Diskretisierung exemplarisch für ein zweidimensionales Gebiet dargestellt.

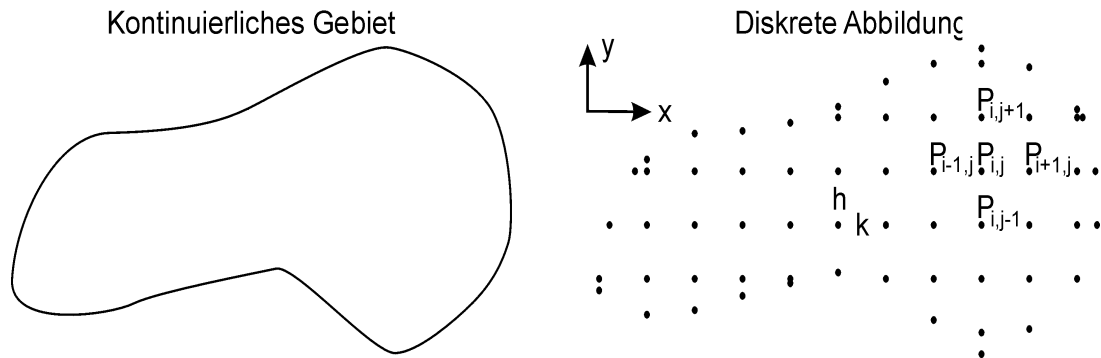


Abb. 6-1: Diskrete Approximation eines kontinuierlichen zweidimensionalen Gebiets; Gitterpunkte  $P_{i,j}$  und Gitterabstände  $h = s_{y,j} \Delta y$  bzw.  $k = s_{x,i} \Delta x$ ;  $s_{x,i}$  und  $s_{y,j}$  geben Verfeinerungsfaktoren an und liegen zwischen 0 und 1 (siehe Randbereiche)

Durch dieses Vorgehen muss daher nicht mehr eine Lösung auf dem gesamten kontinuierlichen Gebiet errechnet werden, sondern nur noch für die einzelnen Gitterpunkte  $P_{i,j}$ . Weitere Zwischenwerte können bei Bedarf aus der diskreten Lösung mittels Interpolationstechniken bestimmt werden.

Die Diskretisierung der Ableitungen der partiellen Differentialgleichungen sowie der vom System vorgegebenen Randbedingungen erfolgt durch Taylorentwicklung. Dabei wird je nach auftretender Ordnung  $n$  der Ableitung die Entwicklung nach dieser Zahl an Entwicklungsgliedern abgebrochen. Der resultierende Fehler zur exakten Lösung entspricht dann dem Rest der Taylorsumme  $o(\Delta x^{n+1})$ .

### 6.1.1 Allgemeine mathematische Darstellung

Im Fall der partiellen Differentialgleichungen, die den Stofftransport durch ein Polymer beschreiben, treten sowohl Ableitungen erster als auch zweiter Ordnung auf. Diese gilt es nun durch Taylorentwicklung zu linearisieren. Für einen isotropen und konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten lässt sich dies wie folgt durchführen.

Ausgangspunkt sind die Fickschen Gesetze, wie sie bereits bei der Permeation durch Polymere beschrieben wurden:

$$1. \text{ Ficksches Gesetz: } \dot{j} = \frac{\partial N}{\partial t} \cdot \frac{1}{A} = -D \nabla c = -D \left( \frac{\partial c}{\partial x}, \frac{\partial c}{\partial y}, \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (6-1)$$

$$2. \text{ Ficksches Gesetz } \frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (6-2)$$

wobei  $A$  die betrachtete Fläche, durch die der Fluss tritt,  $D$  den Diffusionskoeffizienten,  $x, y, z, t$  die Ortskoordinaten bzw. die Zeit und  $c$  die Konzentration wiedergibt.

Betrachtet man nun die Taylorentwicklung der Konzentration  $c(x + \Delta x, y, z)$  in  $x$ -Richtung um den Punkt  $(x, y, z)$ , so gilt:

$$c(x + \Delta x, y, z) = c(x, y, z) + \Delta x \frac{\partial}{\partial x} c(x, y, z) + \frac{(\Delta x)^2}{2!} \frac{\partial^2}{\partial x^2} c(x, y, z) + o(\Delta x^3) \quad (6-3)$$

Division durch  $\Delta x$  und Abbruch nach dem zweiten Glied führt dann auf eine Näherung der Ableitung in "Vorwärts"-Richtung:

$$\frac{\partial}{\partial x} c(x, y, z) = \frac{c(x + \Delta x, y, z) - c(x, y, z)}{\Delta x} - o(\Delta x) \quad (6-4)$$

Analog ergibt sich die Näherung in "Rückwärts"-Richtung:

$$c(x - \Delta x, y, z) = c(x, y, z) - \Delta x \frac{\partial}{\partial x} c(x, y, z) + \frac{(\Delta x)^2}{2!} \frac{\partial^2}{\partial x^2} c(x, y, z) - o(\Delta x^3) \quad (6-5)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} c(x, y, z) = \frac{c(x, y, z) - c(x - \Delta x, y, z)}{\Delta x} + o(\Delta x) \quad (6-6)$$

Die Näherungen Gl. 6-4 und Gl. 6-6 weisen einen Fehler auf, der proportional zur Schrittweite bzw. zum Gitterpunktabstand ist. Durch die lokale Verfeinerung des Gitters und damit eine Reduzierung von  $\Delta x$  kann somit die Genauigkeit der numerischen Simulation verbessert werden.

Die für die Diffusion wichtige Näherung der zweiten Ableitung kann durch die Addition von Gl. 6-3 und Gl. 6-5 bestimmt werden. Man erhält:

$$c(x + \Delta x, y, z) + c(x - \Delta x, y, z) = 2c(x, y, z) + \Delta x^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} c(x, y, z) + o(\Delta x^4) \quad (6-7)$$

Umstellen und Division durch  $\Delta x^2$  führt dann auf die zentrale Differenzennäherung der zweiten Ableitung:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} c(x, y, z) = \frac{c(x + \Delta x, y, z) + 2c(x, y, z) + c(x - \Delta x, y, z)}{\Delta x^2} + o(\Delta x^2) \quad (6-8)$$

Der Fehler in der Näherung der zweiten Ableitung hängt in diesem Fall quadratisch vom verwendeten Gitterabstand  $\Delta x$  ab. Auch hier führt eine Verfeinerung des Gitters zu deutlich genaueren Ergebnissen.

Zur Berechnung des Stofftransports durch eine Folie (Annahme Foliendicke in z-Richtung) werden zunächst die übrigen Koordinaten (y,z) in gleicher Weise linearisiert. Anschließend lassen sich die Ableitungen in den Fickschen Gesetzen durch ihre Linearisierungen ersetzen. Gleichung 6-1 und 6-2 lauten damit wie folgt:

Linearisiertes 1. Ficksches Gesetz (Flussdichte durch die Folie):

$$j = -D\nabla c = -D \frac{\partial c}{\partial z} = -D \frac{c(x, y, z + \Delta z) - c(x, y, z)}{\Delta z} \quad (6-9)$$

Linearisiertes 2. Ficksches Gesetz (Diffusionsgleichung):

$$\begin{aligned} \frac{c(x, y, z, t + \Delta t) - c(x, y, z, t)}{\Delta t} = D \cdot & \left( \frac{c(x + \Delta x, y, z, t) + 2c(x, y, z, t) + c(x - \Delta x, y, z, t)}{\Delta x^2} \right. \\ & + \frac{c(x, y + \Delta y, z, t) + 2c(x, y, z, t) + c(x, y - \Delta y, z, t)}{\Delta y^2} \\ & \left. + \frac{c(x, y, z + \Delta z, t) + 2c(x, y, z, t) + c(x, y, z - \Delta z, t)}{\Delta z^2} \right) \end{aligned} \quad (6-10)$$

Mögliche Vorfaktoren zur Gitteranpassung, wie sie in der Skizze Abb. 6-1 beschrieben sind, wurden hier zur besseren Übersicht nicht mit angegeben. In den erstellten, unterschiedlichen Computerprogrammen sind sie in der Form implementiert, wie sie beispielsweise von *Croft* und *Lilley* [158] vorgeschlagen wird.

Insgesamt können dadurch sowohl zeitabhängige als auch zeitunabhängige Diffusionsprozesse auf dem Gitter berechnet werden. Im Fall zeitabhängiger Berechnungen müssen für jeden Zeitschritt  $\Delta t$  alle Gitterpunkte berechnet werden. Es zeigt sich dabei jedoch, dass nicht jede Kombination aus Zeitschrittweite und Gitterabstand zu stabilen konvergierenden Lösungen führt. In ungünstigen Fällen beginnen die berechneten Werte mit fortschreitender Rechenzeit immer stärker zu oszillieren. Dieses Phänomen ist jedoch nicht unmittelbar auf Rundungsfehler zurückzuführen, sondern stellt eine Eigenart der partiellen Differentialgleichungen und ihrer Randbedingungen dar [158]. Zur Abschätzung, ob eine Instabilität auftritt, kann die Fourierzahl  $F_0$  herangezogen werden.

$$F_0 = \frac{D \cdot \Delta t}{\Delta x^2} \quad (6-11)$$

Gitterverfeinerungen müssen dabei so berücksichtigt werden, dass die Stabilitätsbedingung für den größten Zeitschritt und den kleinsten Gitterabstand



gewährleistet ist. Des Weiteren ist die Fourierzahl  $F_0$  dimensionsabhängig und darf folgende Werte nicht übersteigen [158]:

$$F_0 \leq \frac{1}{2} \text{ bei 1-dimensionalen Berechnungen}$$

$$F_0 \leq \frac{1}{4} \text{ bei 2-dimensionalen Berechnungen}$$

$$F_0 \leq \frac{1}{6} \text{ bei 3-dimensionalen Berechnungen, wie sie hier vorliegen.}$$

Es ist jedoch anzumerken, dass die Berechnung transienter Diffusionsprozesse mittels Finite-Differenzen Methoden im Allgemeinen eine große Anzahl an Rechenschritten benötigt, um eine konvergente Lösung zu erzielen. Dies ist auch ein Grund, warum in dieser Arbeit nur stationäre Diffusionsprobleme untersucht wurden. Weiterhin stellt sich aufgrund der geringen Diffusionszeiten von kleinen Molekülen durch dünne polymere Stoffe wie etwa Folien der stationäre Stoffstrom im Vergleich zu den relevanten Lagerzeiten so schnell ein, dass eine stationäre Betrachtung völlig ausreichend ist.

Schließlich bleibt zusammenfassend festzuhalten, dass bei stabilen Rechnungen Rundungsfehler nur einen geringen bis verschwindenden Effekt auf die Genauigkeit haben. Fehler durch die Linearisierung hingegen sind der dominierende Grund für Ungenauigkeiten der berechneten Lösung. Diese lassen sich jedoch durch geeignete Gitterverfeinerung deutlich reduzieren.

## 6.2 Erstellte Gittermodelle und Simulationsergebnisse

Testsimulationen mit äquidistantem Gitteraufbau ließen den Schluss zu, dass die erforderliche Genauigkeit der Simulation nur für Gitterabstände deutlich unter hundert Nanometer erzielt werden. Für simulierte Feldgrößen von bis zu  $150 \times 150 \mu\text{m}^2$  und Foliendicken von bis zu einigen zehn Mikrometern sowie Schrittweiten von 100 nm ergeben sich dann jedoch Gitterpunktzahlen von mehr als  $4,5 \cdot 10^8$ . Berücksichtigt man weiter, dass zur Konvergenz zwischen einigen zehntausend- und hunderttausend Iterationsschritten durchgeführt werden müssen, so führt dies selbst auf Hochleistungsrechnern zu inakzeptabel langen Rechenzeiten von mehreren Wochen. Daher wurden in dieser Arbeit Gittermodelle mit nichtäquidistanten, an das jeweilige Problem angepassten Gittern aufgestellt. Diese wurden, ebenso wie die Lösung der finiten-Differenzgleichungen auf Basis eines Gauß-Seidl Algorithmus [158] in C++ Programmen implementiert. Mit den erstellten Programmen wurden dann Simulationen zum Stofftransport durch unterschiedliche Schichtsysteme durchgeführt. Die Berechnung einer einzelnen simulierten Geometrie dauerte auf handelsüblichen Personal Computern (CPU: 1,3 GHz AMD Athlon, Hauptspeicherausstattung zwischen 256 MB und 768 MB) typischerweise einige Stunden bis Tage. Im Folgenden werden diese unterschiedlichen Gittermodelle und die durchgeführten Simulationen dargestellt.

### 6.2.1 Modell der einseitig anorganisch bedampften Polymerfolie

Dies stellt das Ausgangsmodell dar, von dem alle weiteren Modelle abgeleitet wurden. Hiermit können Folien, die einseitig mit anorganischen, das heißt in diesem Fall undurchlässigem Material bedampft wurden, beschrieben werden. Neben der zuvor beschriebenen Gitterverfeinerung werden, um die Rechenzeit weiter reduzieren zu können, noch zusätzlich Symmetrien ausgenutzt. Dazu muss die Annahme getroffen werden, dass die Defekte gleich groß und äquidistant über die gesamte Fläche verteilt sind. Dadurch reicht es schließlich aus, lediglich ein Viertel eines einzelnen Defektbereichs zu simulieren, siehe Abb. 6-2.

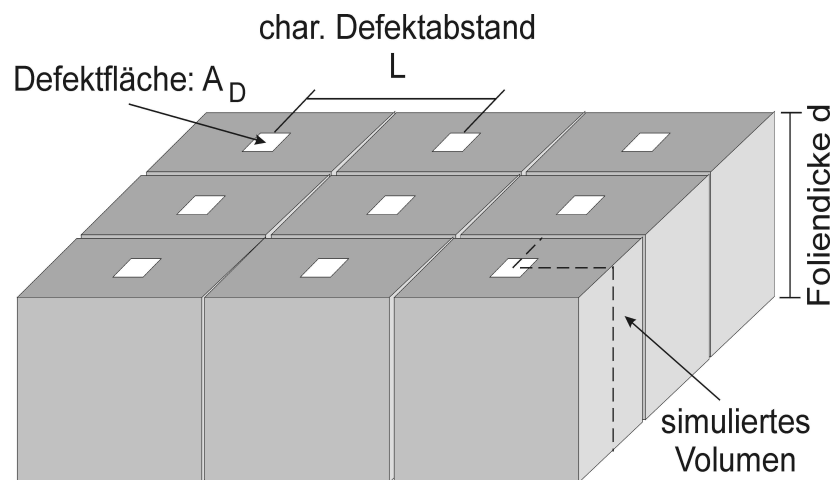


Abb. 6-2: Darstellung der Annahmen zur grundlegende Darstellung der simulierten Geometrie;  
 d: Foliendicke,  $A_D$ : Defektfläche, L: charakteristischer Abstand der Defekte untereinander

Der charakteristische Abstand der Defekte L ergibt sich aus der Zahl n der experimentell detektierten Defekte im Messbereich  $A_M$ :

$$L = \sqrt{\frac{A_M}{n}} \quad (6-12)$$

Die Defektfläche  $A_D$  und die Foliendicke d lassen sich ebenso experimentell bestimmen.

Der eigentliche Gitteraufbau ist in Abb. 6-3 dargestellt. Man erkennt die konstanten Gitterabstände im Bereich unterhalb des Defekts. Weiterhin ist der, wegen der großen Flussgradienten in diesem Gebiet hoch aufgelöste, Defektrand zu sehen. Von diesem ausgehend wachsen die Gitterabstände dann quadratisch zu den Rändern des simulierten Bereichs an. Eine solche Anpassung ist gerechtfertigt, da der Fluss in diesen Randbereichen nur noch einen geringen Gradienten aufweist und somit der Fehler gering bleibt. Um frei wählbare Feldgrößen und Foliendicken simulieren zu können, wurden die jeweils letzten Gitterabstände in x-, y- und z-Richtung so gewählt, dass die

Summe aller Gitterabstände exakt der Feldlänge bzw. -breite und der Foliendicke entspricht.

Aufgrund der ausgenutzten Symmetrie müssen auf den Randflächen des simulierten Bereichs bei  $(x=0,y,z)$ ,  $(x=x_{\max},y,z)$ ,  $(x,y=0,z)$  und  $(x,y=y_{\max},z)$  die Flüsse verschwinden. Da die anorganische Aufdampfschicht bei  $(x,y,z=0)$  ebenfalls als undurchlässig modelliert wird, darf dorthin ebenfalls kein Fluss auftreten. Im Bereich des quadratischen Defekts ( $x \leq \sqrt{A_D}/2$ ,  $y \leq \sqrt{A_D}/2$ ,  $z = 0$ ) und auf der Folienunterseite bei  $(x,y,z=z_{\max})$  liegen konstante Konzentrationen von  $c=c_0$  bzw.  $c=0$  vor.

Für Simulationen von Rissen wurde das Modell dahingehend abgeändert, dass dann nicht mehr die Defektfläche  $A_D$ , sondern die Defektlänge  $r_l$  und -breite  $r_b$  direkt angegeben werden muss. Dadurch ergibt sich für den Bereich des Risses, in dem die Konzentration  $c=c_0$  auftritt,  $x \leq r_l$ ,  $y \leq r_b$ ,  $z = 0$ .

Im Modell ist ebenfalls die Möglichkeit implementiert, die Substratfolie als Verbund aus zwei Schichten mit wählbarer Dicke zu beschreiben. Somit kann der Einfluss von dünnen Lack-, Kleber-, oder anderen Polymerfilmen auf der Substratfolie auf die Durchlässigkeit des gesamten bedampften Verbunds untersucht werden.

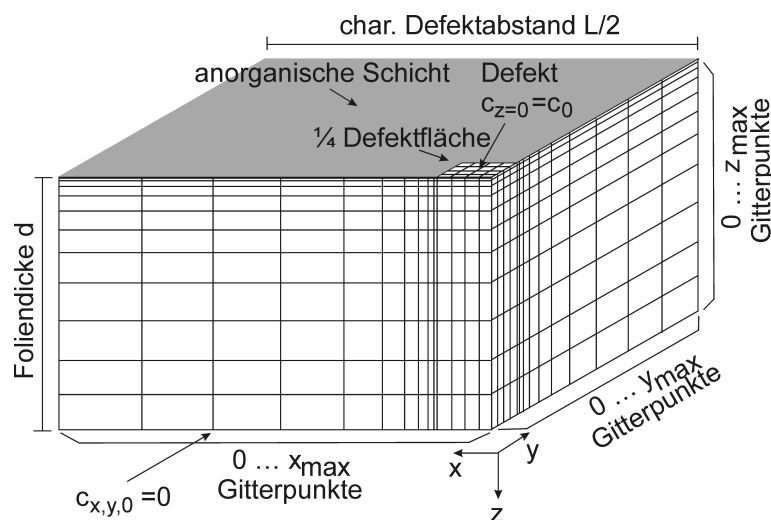


Abb. 6-3: Darstellung des nichtäquidistanten Gittermodells für einseitig bedampfte Folien;  $x_{\max}$ ,  $y_{\max}$ ,  $z_{\max}$ : Gitterpunkte in der entsprechenden Richtung,  $d$ : Foliendicke,  $c$ : Konzentration,  $L/2$ : charakteristischer halber Defektabstand

Anhand der Simulation grenzwertig kleiner Löcher mit großen charakteristischen Abständen sowie mittlerer Foliendicke wurde die Konvergenz des Modells in Abhängigkeit der Anzahl der Iterationen und der minimalen Gitterabstände untersucht. Daraus ließen sich Abbruchbedingungen für einen guten Kompromiss zwischen Rechendauer und -genauigkeit ermitteln. Feinere Gitter oder eine höhere Anzahl an Iterationen ändern das Simulationsergebnis dann nur noch um wenige Promille. Der zu

betrachtende Grenzwert ergibt sich dabei aus den typischen industriellen Daten von bedampften Kunststofffolien. Um sicherzustellen, dass diese korrekt simuliert werden können, wurde für die Konvergenzuntersuchungen von Defekten mit einer Größe von  $A_D=0,01 \mu\text{m}^2$  bei einem Defektabstand von  $L=100 \mu\text{m}$  sowie einer Foliendicke von  $20 \mu\text{m}$  ausgegangen. Variiert wurde dabei der minimale Gitterabstand, der am Defektrand auftritt und über die quadratische Abstandserhöhung einen Einfluss auf das gesamte Gittermodell hat. Weiterhin erfolgte der Abbruch der Simulation bei gleichbleibendem Gitterabstand nach verschiedenen Iterationszahlen. Die Ergebnisse hierzu sind in Abb. 6-4 graphisch dargestellt.

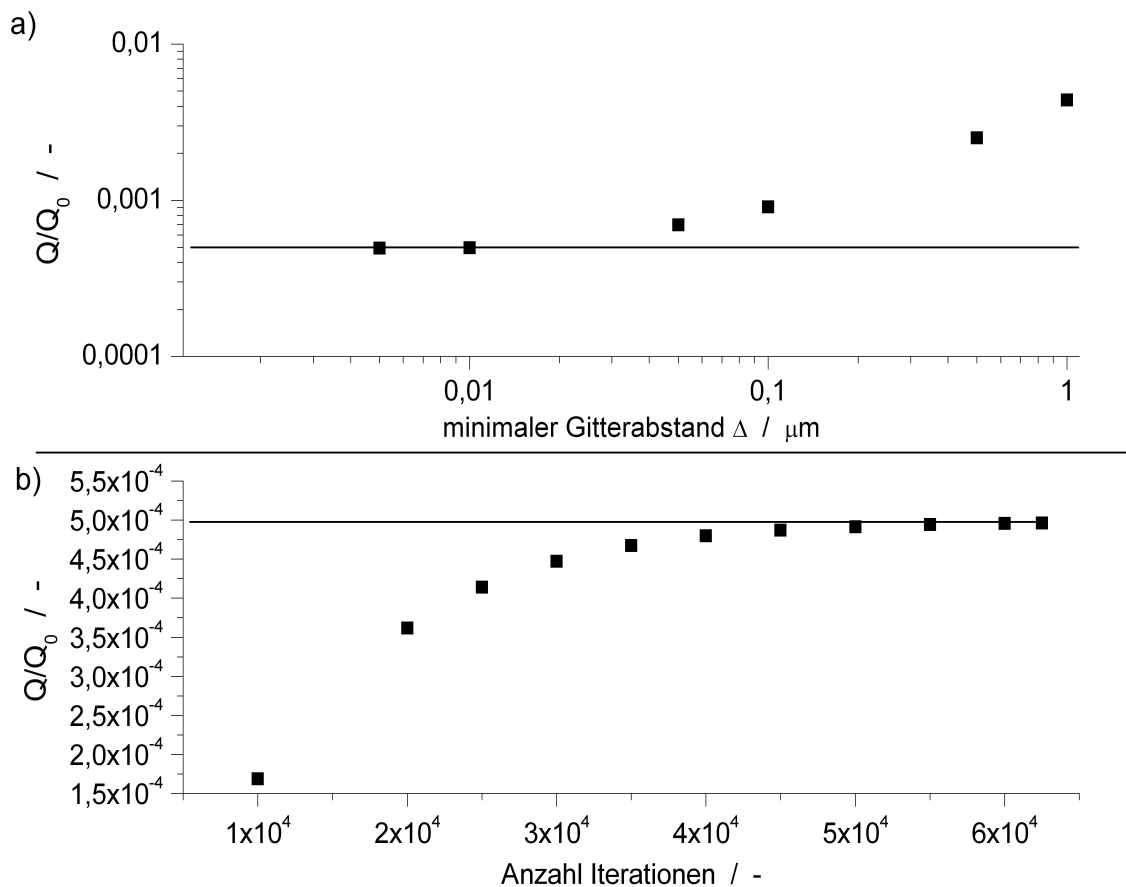


Abb. 6-4: Konvergenz des Modells am Beispiel des Grenzwerts kleinster Defekte, großer Defektabstände und mittlerer Schichtdicken;  $A_D=0,01 \mu\text{m}^2$ ,  $d=20 \mu\text{m}$ ,  $L=100 \mu\text{m}$ ;

a) Einfluss des minimalen Gitterabstands  $\Delta x$

b) Einfluss der Anzahl der Iterationen  
auf die dimensionslose Durchlässigkeit  $Q/Q_0$

Man erkennt, dass ein minimaler Gitterabstand von  $10 \text{ nm}$  nötig ist, um eine ausreichende Konvergenz des Modells zu gewährleisten. Daneben müssen einige zehntausend Iterationen durchgeführt werden. Im vorliegenden Fall war die Simulation nach  $62500$  Iterationen auskonvergiert. Ebenso kann gefolgert werden, dass für größere Defekte sowie kleinere charakteristische Defektabstände, die minimalen Gitterabstände nicht signifikant vergrößert werden können, ohne eine deutliche Abweichung vom

auskonvergierten Simulationswert zu erhalten. Die Anzahl der zu simulierenden Gitterpunkte variiert daher nur geringfügig. Lediglich die Anzahl an Iterationsschritten kann verringert werden, was zu einer Verkürzung der Rechenzeit bei entsprechenden Simulationen führt. Das Computerprogramm berücksichtigt dies in der Weise, dass die Iteration abgebrochen wird, wenn sich die Summe aller simulierten Gitterpunktkonzentrationen des aktuellen Iterationsschrittes in Bezug auf den Startwert um weniger als  $10^{-6}$  unterscheidet.

Zusammenfassend kann daher gefolgert werden, dass das entwickelte Computermodell für die einseitig bedampfte Monofolie soweit optimiert wurde, dass sowohl eine qualitative als auch quantitative Berechnung der Permeationsrate durch entsprechende Defekte in der aufgedampften Schicht in zeitlich akzeptablem Rahmen möglich ist.

### 6.2.1.1 Simulationen zur Auswirkung von quadratischen Defekten in einseitig bedampften Monofolien

Mit Hilfe dieses Modells sind so Rechnungen zur Durchlässigkeit  $Q$  in Abhängigkeit der Defektgröße, -häufigkeit und Polymerfoliendicke möglich. Abb. 6-5 zeigt exemplarisch ein Konzentrationsprofil eines  $4 \mu\text{m}^2$  großen Defekts in der als perfekt undurchlässig angenommenen Metallschicht auf einer  $12 \mu\text{m}$  dicken PET-Folie. Daran lassen sich einige charakteristische Eigenheiten, die sich durch die Bedampfung der Substratfolie ergeben, erläutern. Am auffälligsten ist, dass im Vergleich zur Diffusion durch eine unbedampfte homogene Polymerfolie hier kein linearer Konzentrationsabfall durch die Folie zu beobachten ist. Vielmehr tritt ein dreidimensionales Profil auf. Dieses breitet sich weit innerhalb der Folie in Bereiche unterhalb der undurchlässigen Metallisierung aus. Ein reiner Abschattungseffekt durch die Metallisierung reicht offensichtlich nicht aus, um die Durchlässigkeit solcher Systeme korrekt zu beschreiben.

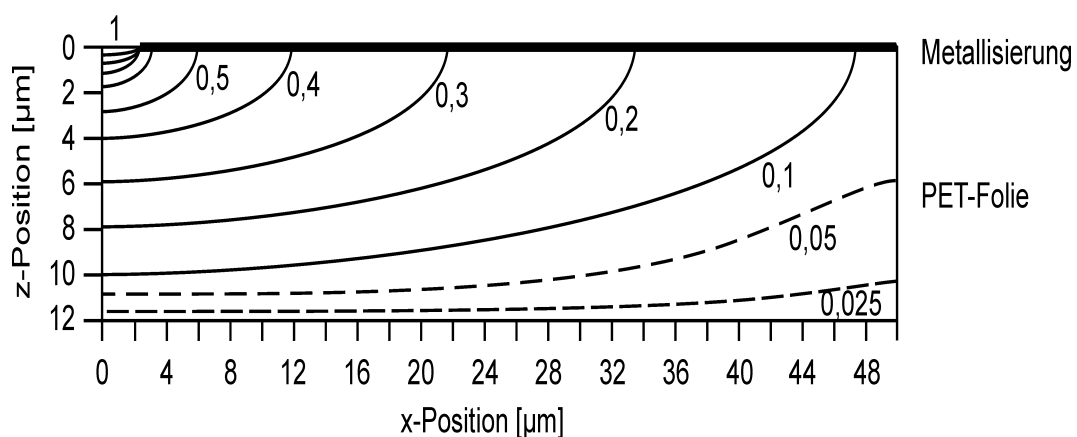


Abb. 6-5:  $\text{O}_2$ -Konzentrationsprofil eines  $4 \mu\text{m}^2$  großen Defekts in einer  $12 \mu\text{m}$  dicken, metallisierten PET-Folie. Der Defekt tritt mit einer Häufigkeit von 10000 pro  $\text{cm}^2$  auf.

$$P_{\text{Polymer}} = 1,49 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar})$$

Insgesamt kann gefolgert werden, dass die zu erwartende Durchlässigkeit stark von den geometrischen Gegebenheiten, wie Defektgröße, -häufigkeit und Foliendicke abhängen wird. Deshalb wurde eine große Anzahl verschiedener Geometrien simuliert, aus denen eine Näherungsformel für die Vorhersage der Durchlässigkeit bedampfter Polymerfolien in Abhängigkeit der Defektdaten abgeleitet werden konnte. Abb. 6-6 gibt die simulierten Daten in dimensionsloser Darstellung sowie die daraus ermittelte Näherungsfunktion wieder.

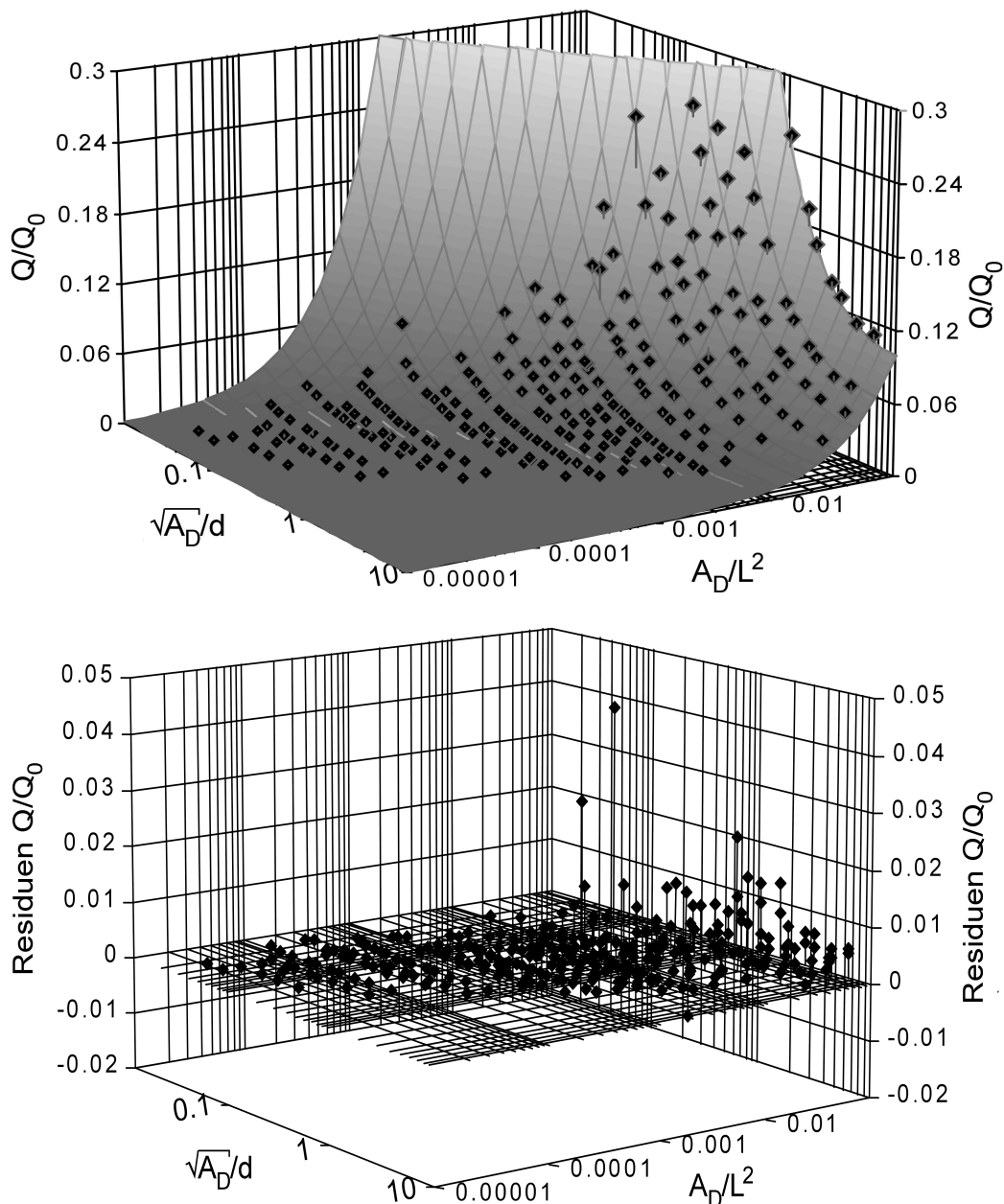


Abb. 6-6: Dimensionslose Darstellung des Felds simulierter Defekte in metallisierten Polymerfolien; oben: Näherungsfunktion und simulierte Daten, unten: Abweichung der simulierten Daten vom entsprechenden Funktionswert der Näherung  $\sqrt{A_D} = x$ : Kantenlänge des quadratischen Defekts;  $L$ : charakteristischer Defekt-  
abstand,  $d$  Foliendicke,  $Q$ : Durchlässigkeit des Gesamtsystems,  $Q_0$ : Durchlässigkeit der unbedampften Polymerfolie

Man erkennt die nichtlinearen Zusammenhänge zwischen den dimensionslosen Größen  $\sqrt{A_D}/d$  und  $A_D/L^2$  sowie der auf die Durchlässigkeit der unbedampften Polymerfolie bezogenen Durchlässigkeit  $Q/Q_0$  des gesamten Aufbaus. Für große  $A_D/L^2$  nähern sich die simulierten Werte der Durchlässigkeit der unbedampften Folie. In diesem Fall treten entweder sehr viele Defekte auf - entsprechend gering ist ihr Abstand  $L$  untereinander - oder aber die Defekte sind sehr groß. In beiden Fällen entspricht die freie unbedampfte Defektfläche dann nahezu der gesamten Folienoberfläche. Insgesamt ergibt sich so nur eine geringe Reduzierung der Durchlässigkeit des Gesamtsystems.  $Q/Q_0$  läuft daher gegen eins. Wird hingegen  $A_D/L^2$  immer kleiner, so verbessert sich die Barrierewirkung der aufgedampften Schicht immer weiter. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die unbedampfte Oberfläche der Substratfolie immer geringer wird.

Der Zusammenhang zwischen der dimensionslosen Kennzahl  $\sqrt{A_D}/d$  und der dimensionslosen Durchlässigkeit  $Q/Q_0$  ist dagegen schwieriger zu interpretieren. So folgt im Fall  $L \gg \sqrt{A_D}$  sowie  $d$  und geringer Schichtdicken  $d$  oder großer Defekte die Annäherung der dimensionslosen Durchlässigkeit  $Q/Q_0$  an den Wert  $A_D/L^2$ , also an den Wert, der sich durch Betrachtung der abgeschatteten Fläche (reine Flächenporosität) ergibt. Die Polymerfolie ist dann so dünn, dass eine Diffusion in die Bereiche unterhalb der aufgedampften Schicht nur noch zu einem geringen Anteil erfolgen kann. Der Stofftransport verhält sich damit nahezu eindimensional, ähnlich dem Transport durch die Folie ohne aufgedampfter Schicht. Durch die vorhandene Bedampfung ist lediglich die freie Oberfläche reduziert. Für den Fall großer Foliendicken  $d$  oder Defektgrößen deutlich unterhalb der Foliendicke kommt es dagegen zum Stofftransport in die Bereiche unterhalb der aufgedampften Schicht. Die resultierende Gesamtdurchlässigkeit stellt somit eine nichtlineare Funktion von Defektgröße, Foliendicke und Defektabstand dar. Die Durchlässigkeit liegt dabei immer über dem Wert, der sich aus der reinen Flächenporosität  $\varepsilon$  ergibt. Diese kann in folgender Weise dargestellt werden:

$$\varepsilon = A_D/L^2 = (x/L)^2 \quad (6-13)$$

Sie gibt den Anteil der Defektfläche an der Gesamtfläche wieder und variiert daher zwischen 0 und 1.

Mit dem Programm TableCurve 3D der Firma AISN Software wurde schließlich eine mehrdimensionale, nichtlineare Regression nach der Methode der kleinsten quadratischen Abweichung der Simulationsdaten durchgeführt; siehe Abb. 6-6. Die resultierende Funktion stellt eine Formel zur Beschreibung, der real zu erwartenden Permeationsrate in Abhängigkeit von Defektgröße, -häufigkeit und Foliendicke und Substratfolienmaterial dar. Sie lautet in dimensionsloser Form:

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{\frac{A_D}{L^2}}{1 - \exp\left(-0,507 \cdot \frac{\sqrt{A_D}}{d}\right) + 0,01 \cdot \frac{A_D}{L^2}} \quad (6-14)$$

Hierbei stellt  $Q$  die zu erwartende Durchlässigkeit der defektbehafteten bedampften Polymerfolie,  $Q_0$  die Durchlässigkeit der unbedampften Polymerfolie,  $A_D$  die Defektfläche des quadratischen Defekts,  $L$  den charakteristischen Defektabstand und  $d$  die Dicke der Polymerfolie dar. Der Gültigkeitsbereich der Näherungsformel erstreckt sich dabei über einen großen Bereich von mehreren Größenordnungen der dimensionslosen Kennzahlen. Im speziellen gilt die Formel für  $\sqrt{A_D}/d$  von  $10^{-2}$  bis 10 und für  $A_D/L^2$  von  $10^{-5}$  bis 0,1. Das Bestimmtheitsmaß liegt bei 0,9972. Wie die experimentellen Untersuchungen im Verlauf der Arbeit zeigten, geht dieser Wertebereich deutlich über die üblichen industriell auftretenden Werte hinaus. Eine Vorhersage der Durchlässigkeit defektbehafteter bedampfter Folien sowohl aus Industrie- als auch aus Laborproduktion ist somit schnell möglich.

Um die komplizierte Abhängigkeit der Permeationsrate von Defektgröße, -häufigkeit sowie Foliendicke besser verstehen zu können, wurde in den Simulationen jeweils eine der Einflussgrößen variiert, während die anderen konstant gehalten wurden. Die Ergebnisse hierzu werden im Weiteren dargestellt.

### **Einfluss der Wechselwirkung der Defekte untereinander auf die Durchlässigkeit**

Zunächst soll auf die Wechselwirkung der Konzentrationsprofile der Defekte untereinander eingegangen werden.

Teilt man die flächenbezogene Durchlässigkeit  $Q$  durch die jeweilige flächenbezogene Defekthäufigkeit, so erhält man den Fluss pro Defekt. Wie in Abb. 6-7 deutlich zu erkennen ist, nähert sich dieser mit zunehmendem Defektabstand einem konstanten Wert an. Dieser entspricht der jeweiligen Durchflussrate pro Defekt ohne Wechselwirkung. Ebenso zeigt sich, dass der minimale charakteristische Defektabstand, bei dem die Wechselwirkung einsetzt, von der Defektgröße abhängt. So variiert dieser Wert für Defektgrößen von  $1 \mu\text{m}^2$  bis  $100 \mu\text{m}^2$  zwischen  $15 \mu\text{m}$  und  $80 \mu\text{m}$ . Für Defekte größer als ca.  $36 \mu\text{m}^2$  steigt der minimale Defektabstand, an dem die Wechselwirkung einsetzt, jedoch langsamer mit der Defektfläche an. Er nimmt in diesem Bereich Werte zwischen  $60 \mu\text{m}$  und  $80 \mu\text{m}$  an. Solche großen Defekte kommen bei industriell bedampften Folien aber nur im Fall von Prozessproblemen wie großflächigen Beschädigungen der aufgedampften Schicht vor. Eine eingehendere Betrachtung dieser Defekte ist somit nicht notwendig.



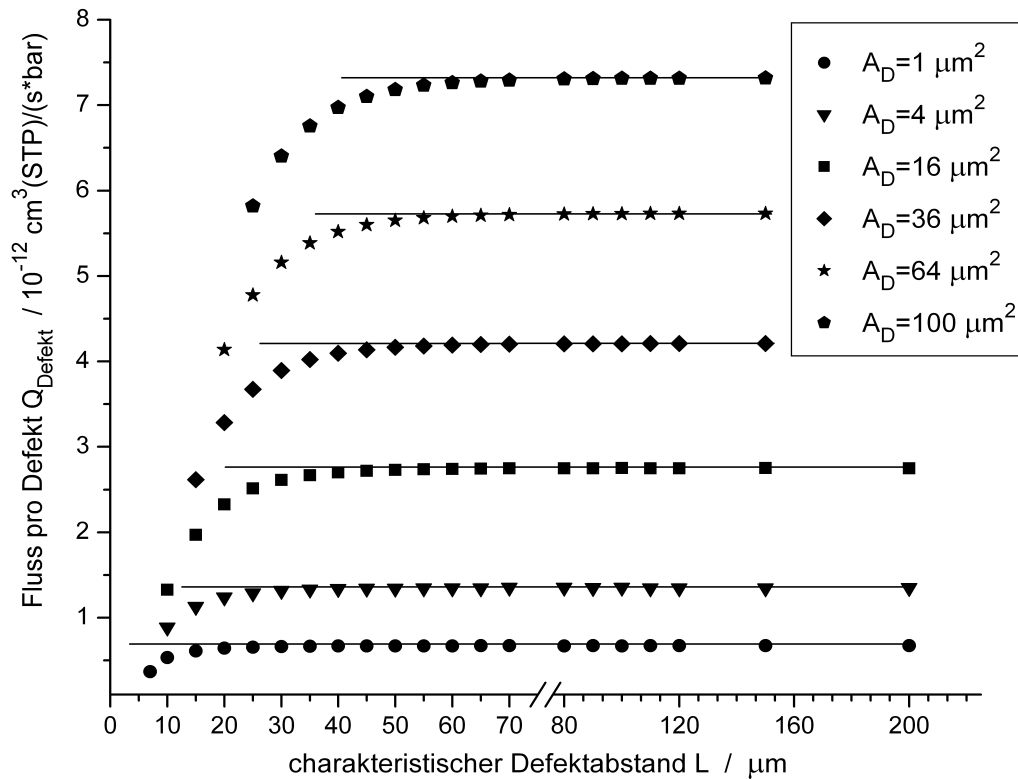


Abb. 6-7: Einfluss der Defektabstände  $L$  und -größen  $A_D$  auf die Permeationsrate pro Defekt am Beispiel einer 20  $\mu\text{m}$  dicken metallisierten BoPP-Folie;  
 $P_{\text{Polymer}} = 3,7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar})$   
 durchgezogene Linien markieren die Wechselwirkungsfreiheit und dienen als optische Hilfe

Eine Formel zur Abschätzung des Einsatzpunktes der Wechselwirkung der Defekte untereinander wurde daher aus den Simulationen kleiner Defektgrößen, wie sie typischerweise in Industriemustern zu finden sind, ermittelt. Es gilt:

$$\text{Wechselwirkung der Defekte untereinander für: } \frac{L}{\sqrt{A_D}} < 15 \quad (6-15)$$

wobei  $L$  den charakteristischen Defektabstand und  $A_D$  die Defektgröße darstellt.

Entsprechend gilt für den inversen Fall, dass dann keine Wechselwirkung mehr auftritt.

Für typische, industriell auftretende Defektgrößen von  $0,2 \mu\text{m}^2$  bis einige zehn  $\mu\text{m}^2$  sowie Defekthäufigkeiten von 5000 bis 40000 pro  $\text{cm}^2$  (entspricht:  $L=50 \mu\text{m}$  bis  $L=141 \mu\text{m}$ ) kann hiermit festgehalten werden, dass die Defekte als wechselwirkungsfrei betrachtet werden können. Anschaulich lässt sich dies dadurch erklären, dass in diesem Fall der Gradient des Konzentrationsprofils bis zum nächsten Defekt abgeklungen ist. Somit tritt auch keine Überlagerung der Konzentrationsprofile der einzelnen Defekte

auf. Die Gesamtdurchlässigkeit kann daher als Summe der Durchlässigkeiten der einzelnen Defekte beschrieben werden.

Da die Ausbreitung des Konzentrationsprofils jedoch auch von der Foliendicke abhängt, muss zusätzlich deren Einfluss untersucht werden. Die Ergebnisse der entsprechenden Simulationen sind in Abb. 6-8 wiedergegeben.

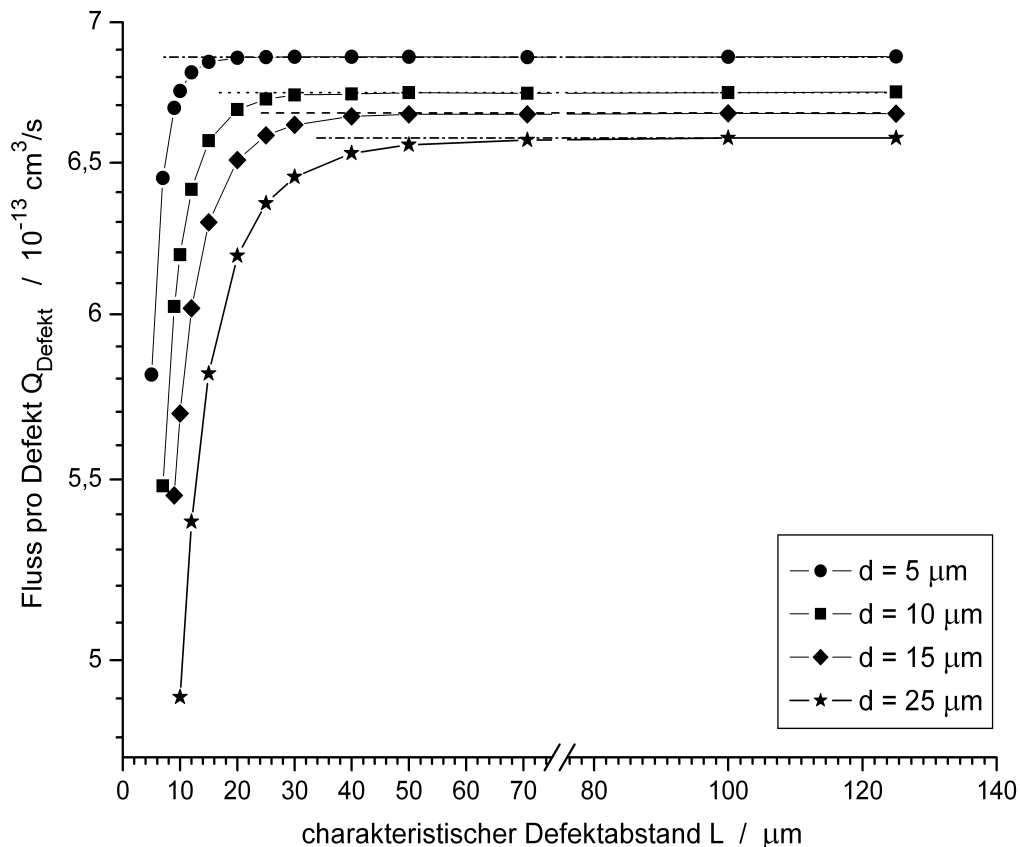


Abb. 6-8: Einfluss der Foliendicke  $d$  und der charakteristischen Defektabstände  $L$  auf die Permeationsrate pro Defekt am Beispiel  $1 \mu\text{m}^2$  großer Defekte in der Metallisierung einer BoPP-Folie;

$$P_{\text{Polymer}} = 3,7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar})$$

gestrichelte Linien markieren ebenfalls die Wechselwirkungsfreiheit und dienen als optische Hilfe

Auch hier ist der starke Abfall des Flusses pro Defekt für kleine Defektabstände  $L$  zu erkennen. Zurückzuführen ist dies wiederum auf das Auftreten der Wechselwirkung der Konzentrationsprofile der Defekte untereinander. Für größere Abstände ergeben sich erneut konstante Werte. Man kann jedoch erkennen, dass der minimale Defektabstand, bei dem die Wechselwirkung einsetzt, deutlich von der Foliendicke abhängt. So tritt bei Foliendicken von  $25 \mu\text{m}$  bereits für charakteristische Defektabstände unter  $70 \mu\text{m}$  eine Überlagerung der Konzentrationsprofile der einzelnen Defekte auf. Bei diesen dickeren Folientypen wie etwa einer  $25 \mu\text{m}$  Folie kann es durch die Vernachlässigung der

Defektwechselwirkung daher zu einer Fehleinschätzung der real zu erwartenden Durchlässigkeit kommen. Dünnere Folien von 5 µm führen dagegen erst bei Defektabständen von unter 15 µm zur Wechselwirkung der Defekte untereinander. Anhand der Simulationen konnte auch hier eine Formel zur Abschätzung des Auftretens der Defektwechselwirkung ermittelt werden:

$$\text{Wechselwirkung der Defekte untereinander für: } \frac{L}{d} < 3 \quad (6-16)$$

Hier stellt d die Foliendicke und L wiederum den charakteristischen Defektabstand dar.

### **Erweiterung der Näherungsformel auf Defektgrößenverteilungen**

Nachdem gezeigt werden konnte, dass die Wechselwirkung der Konzentrationsprofile der Defekte untereinander in der Regel nicht berücksichtigt werden muss, kann die Näherungsformel (Gl. 6-14, S. 110) so erweitert werden, dass sie auch Defektgrößenverteilungen erfasst. In diesem Fall muss zusätzlich noch über die auftretenden unterschiedlichen Defektgrößen  $A_{D,i} = x_i^2$ , die mit entsprechenden Abständen  $L_i$  auftreten, summiert werden.

Die allgemeine Form der Näherungsformel zur Beschreibung der Durchlässigkeit defektbehafteter, bedampfter Monofolien lautet dann:

$$\frac{Q}{Q_0} = \sum_i \left( \frac{\frac{A_{D,i}}{L_i^2}}{1 - \exp\left(-0,507 \cdot \frac{\sqrt{A_{D,i}}}{d}\right) + 0,01 \cdot \frac{A_{D,i}}{L_i^2}} \right) \quad (6-17)$$

Q gibt die Gesamtdurchlässigkeit der bedampften Monofolie an,  $Q_0$  die Durchlässigkeit der unbedampften Substratfolie,  $A_{D,i}$  und  $L_i$  die unterschiedlichen Defektgrößen und -häufigkeiten und d die Substratfoliendicke wieder.

So sind in dieser Formel sowohl die Materialparameter der Substratfolie, wie etwa Kristallinitätsgrad, Dichte und gasspezifisches Permeationsverhalten implizit über die Durchlässigkeit der Substratfolie berücksichtigt als auch der Geometrieinfluss aufgrund der auftretenden Defekte. Damit können auf Basis dieser allgemeinen Näherungsformel nun quantitative Vorhersagen zur Permeationsrate bei defektbehafteten beschichteten Monofolien getroffen werden.

### **Einfluss der Schichtdicke auf die Durchlässigkeit**

Nachdem der Einfluss der Wechselwirkung der Defekte untereinander auf die Durchlässigkeit erläutert wurde, lassen sich damit weitere interessante Effekte erklären: so etwa der Einfluss der Foliendicke auf die Durchlässigkeit, siehe Abb. 6-9.

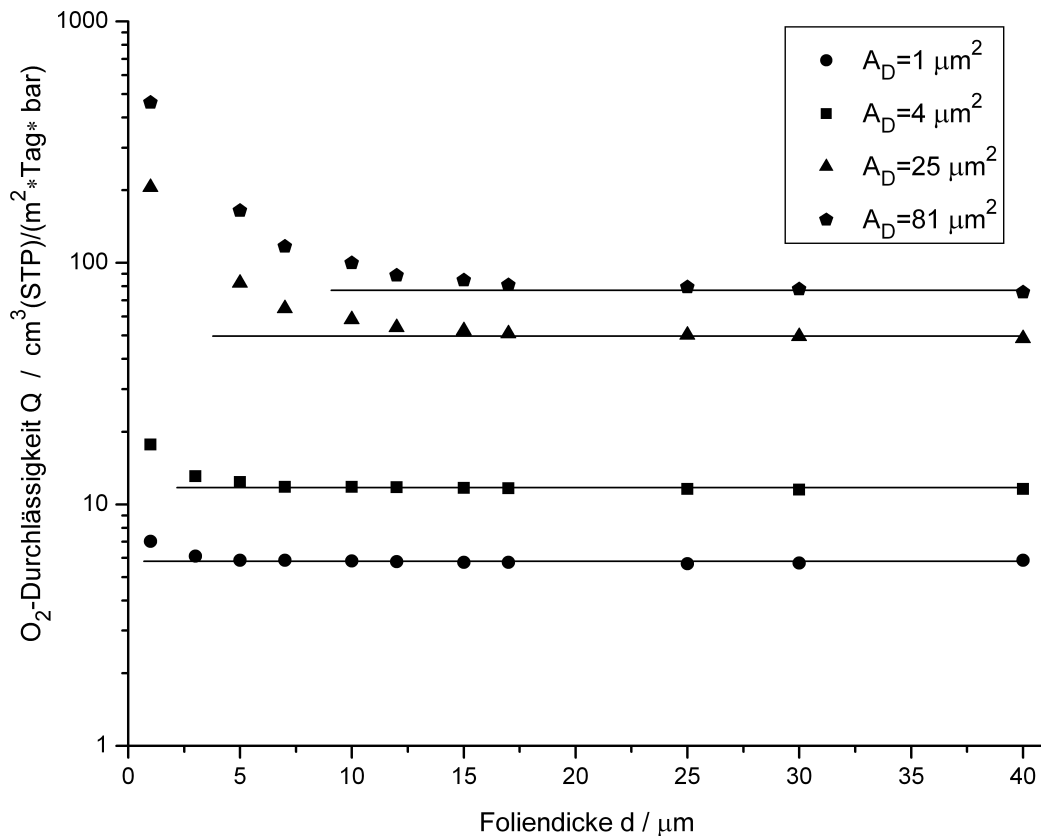


Abb. 6-9: Einfluss der Foliendicke auf die Durchlässigkeit für vier Defektgrößen von  $1 \mu\text{m}^2$  bis  $81 \mu\text{m}^2$  und konstanter Defekthäufigkeit von  $10000 \text{ pro cm}^2$ ;  
 $P_{\text{Polymer}} = 3,7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar})$

Bei geringen Foliendicken fällt die Permeationsrate zunächst mit zunehmender Foliendicke. Ab einer bestimmten Foliendicke kommt es jedoch zu keinem weiteren signifikanten Abfall. Die Foliendicke, ab der eine konstante Durchlässigkeit auftritt, hängt dabei von der Defektgröße ab. Mit steigender Defektgröße  $A_D$  steigt auch diese kritische Dicke  $d_{\text{krit}}$  an. Zu deren Abschätzung konnte anhand der Simulationen folgender Zusammenhang ermittelt werden:

$$d_{\text{krit}} = (2 \dots 2,5) \cdot \text{Defektdurchmesser} \quad (6-18)$$

wobei der Vorfaktor zwei für große Defekte und zweieinhalb für kleine Defekte gilt.

Diese Schichtdickenabhängigkeit der Durchlässigkeit stellt jedoch ein überraschendes Verhalten dar und steht im Widerspruch zum Verhalten, das für eine unbedampfte Folie auftritt. Diese weist eine  $1/d$ -Abhängigkeit der Durchlässigkeit von der Foliendicke auf. Um diesen Effekt leichter verstehen zu können, ist es hilfreich, den Stofftransport innerhalb der Polymerfolie in zwei Teilprozesse aufzuteilen. Ein Teilprozess stellt die Permeation durch das Polymer im Bereich des Defekts dar. In diesem Bereich nimmt die Durchlässigkeit mit zunehmender Dicke wie erwartet ab. Es tritt jedoch gleichzeitig ein

Teilstrom in Bereiche unterhalb der Metallisierung auf, der auf den Konzentrationsausgleich in der Folie zurückzuführen ist. Für geringe Dicken verschwindet er nahezu, da in diesem Fall der Konzentrationsgradient entlang der Foliendicke so groß ist, dass ein laterales Verlaufen nur zu einem sehr geringen Maß möglich ist. Je größer die Dicke der Folie, desto leichter und weiter kann der Stofftransport in Bereiche unterhalb der Metallisierung erfolgen. Damit ergibt sich ein zusätzlicher Fluss aus diesen Bereichen.

Es kommt somit zu einer Überlagerung dieser beiden Flüsse. In der Summe heben sie sich dann nahezu auf und die Gesamtdurchlässigkeit sinkt mit zunehmender Foliendicke nicht weiter. Eine Abweichung hiervon ist erst wieder zu erwarten, wenn das laterale Verlaufen nicht weiter ansteigen kann. Dies ist für große Schichtdicken der Fall, da dann die Wechselwirkung der Konzentrationsprofile der Defekte untereinander ein weiteres Ausbreiten des Flusses in der Folie behindert. Für größere Foliendicken nimmt dann die Durchlässigkeit wieder ab. Da die Wechselwirkung der Defekte untereinander nicht schlagartig die Flussausbreitung verhindert, sondern diese mit wachsender Foliendicke stetig einschränkt, ist eine exakte  $1/d$ -Abhängigkeit daher nicht zu erwarten. Die Schichtdickenabhängigkeit wird vielmehr schwächer abfallen. Da solche großen Foliendicken im Lebensmittelverpackungsbereich jedoch unüblich sind, wurde der genaue Zusammenhang für diesen Größenbereich nicht eingehender untersucht.

### **Einfluss der Defektgröße und -häufigkeit auf die Durchlässigkeit**

Wie aus den experimentellen Untersuchungen hervorgeht, treten gerade kleinere Defekte mit hohen Häufigkeiten auf. Große Defekte hingegen sind in der Regel nur selten zu beobachten. Es stellt sich daher die Frage welche Kombination aus Defektgröße und -häufigkeit den wesentlichen Einfluss auf die Gesamtpermeation ausübt. Um dies beantworten zu können, wurden Simulationen durchgeführt, bei denen die Defektflächenanteil (die Flächenporosität) konstant gehalten wurde, die Defekthäufigkeit aber entsprechend der Defektgröße variiert wurde. Die Ergebnisse sind in folgender Abbildung 6-10 am Beispiel einer 20  $\mu\text{m}$  dicken Polypropylenfolie wiedergegeben.

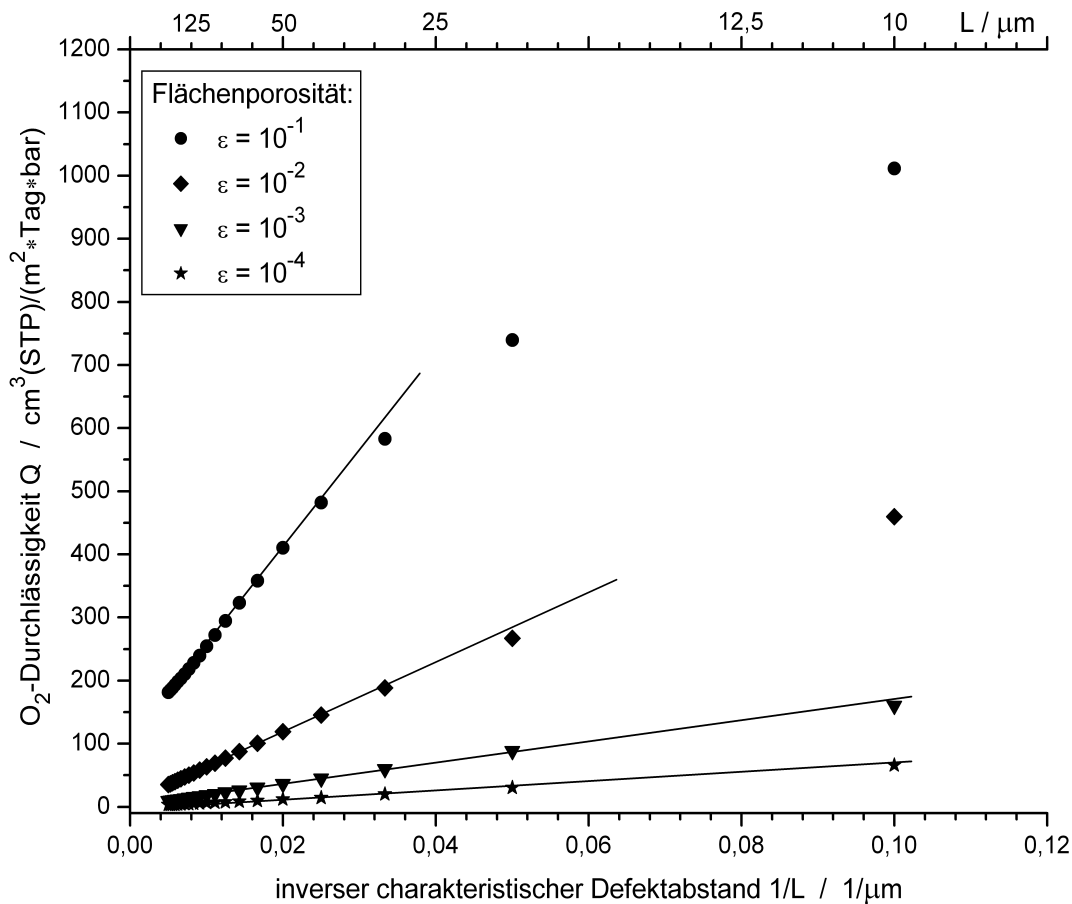


Abb. 6-10: Einfluss der Flächenporosität  $\varepsilon$  auf die Permeationsrate;  
 $P_{\text{Polymer}} = 3,7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar})$ , Foliendicke  $d=20 \text{ } \mu\text{m}$

Deutlich zu erkennen ist die lineare Zunahme der Durchlässigkeit bei ansteigendem inversem charakteristischem Defektabstand  $1/L$ . Erst für kleine Defektabstände  $L$  zeigt sich ein Abweichung von diesem Zusammenhang, die zusätzlich von der Flächenporosität  $\varepsilon$  abhängt. Für kleine Defektflächenanteile  $\varepsilon$  gilt fast über den gesamten simulierten Bereich die Linearität, während bei sehr großem  $\varepsilon$  dagegen bereits circa 2-3 mal früher Nichtlinearitäten auftreten. Zurückzuführen ist dies wiederum auf die Wechselwirkungen bei entsprechenden Defektabständen, wie sie bereits zuvor erläutert wurden.

Dieser lineare Zusammenhang zwischen Durchlässigkeit und inversem Defektabstand bei konstanter Gesamtdefektfläche lässt folgenden Schluss zu:

Viele kleine Defekte führen zu einer deutlich höheren Durchlässigkeit als wenige große. Kleine Defekte, wie sie experimentell häufig zu beobachten sind, dürfen daher bei der Bedampfung für eine gute Barrierefolie nur in geringer Zahl auftreten. Einige wenige große Defekte stören dagegen kaum.

### **Einfluss von Zwischenschichten auf die Durchlässigkeit**

Da Mehrschichtfolien bewusst eingesetzt werden, um bessere Barrierewerte zu erzielen, wurde des Weiteren im Modell die Möglichkeit implementiert, die Polymerfolie als Verbund aus zwei Lagen wählbarer Dicke zu beschreiben. Somit kann der Auswirkung von dünnen Lack-, Kleber-, oder anderen Polymerfilmen auf der Substratfolie auf die Durchlässigkeit des gesamten bedampften Verbunds untersucht werden.

Im Folgenden werden die durchgeführten Simulationen zum Einfluss solcher dünner Lagen auf die Gesamtdurchlässigkeit dargestellt. Abb. 6-11 gibt dies in Abhängigkeit von der Flächenporosität, das heißt im Fall variierender Defektgröße bei gleichbleibender Defekthäufigkeit an. Die Häufigkeit, mit der die entsprechende Defektgröße auftritt, wurde hier zu 10000 Defekte pro  $\text{cm}^2$  gewählt, da dies im Rahmen typischer Häufigkeiten hochwertiger industriell bedampfter Folien liegt und somit einen repräsentativen Wert darstellt. Der Verbund besteht in diesem Beispiel aus einer  $14\ \mu\text{m}$  dicken Folie, auf deren Oberseite sich eine  $3\ \mu\text{m}$  dicke Schicht befindet, deren Permeationskoeffizient in verschiedenen Simulationen variiert wird. Dargestellt sind die Ergebnisse für Permeationskoeffizientenverhältnisse  $P_1/P_2$  von 1:1, 10:1 und 100:1. Der erste Wert beschreibt dabei immer die dünne Zwischenschicht, der zweite die dickere Substratfolie. Die Permeationswerte wurden dabei auf die Durchlässigkeit der unbedampften  $14\ \mu\text{m}$  dicken Substratfolie bezogen.

Anhand dieses Beispiels wird deutlich, dass bereits eine wenige Mikrometer dicke, hochpermeable Schicht die Durchlässigkeit des bedampften Gesamtsystems wesentlich erhöht. So steigt die Gesamtdurchlässigkeit für einen  $1\ \mu\text{m}^2$  großen Defekt bei Änderung des Permeationskoeffizientenverhältnis der dünnen Zwischenschicht zur Substratfolie von 1:10:100 um das Verhältnis 1:8:35 an. Anders dargestellt steigt die Gesamtdurchlässigkeit im Fall eines hundertfach höheren Permeationskoeffizienten der  $3\ \mu\text{m}$  Schicht bereits so stark an, dass eine Monofolie gleicher Gesamtdicke nur noch 10% bedampfter Fläche aufweisen würde. Im Fall des zehnfach höheren Permeationskoeffizienten ergibt sich dementsprechend schon eine scheinbare Flächenporosität von 1%.

Betrachtet man den Grenzwert hoher Flächenporositäten, lässt sich erkennen, dass die durch die Bedampfung erzielte Barriere durch die hundertmal höher durchlässige Zwischenschicht so verringert wird, dass ab Flächenporositäten von etwa 0,2 aufwärts die Metallisierung keine Wirkung mehr aufweist. Der Verbund verhält sich dann wie eine unbedampfte  $14\ \mu\text{m}$  Substratfolie.

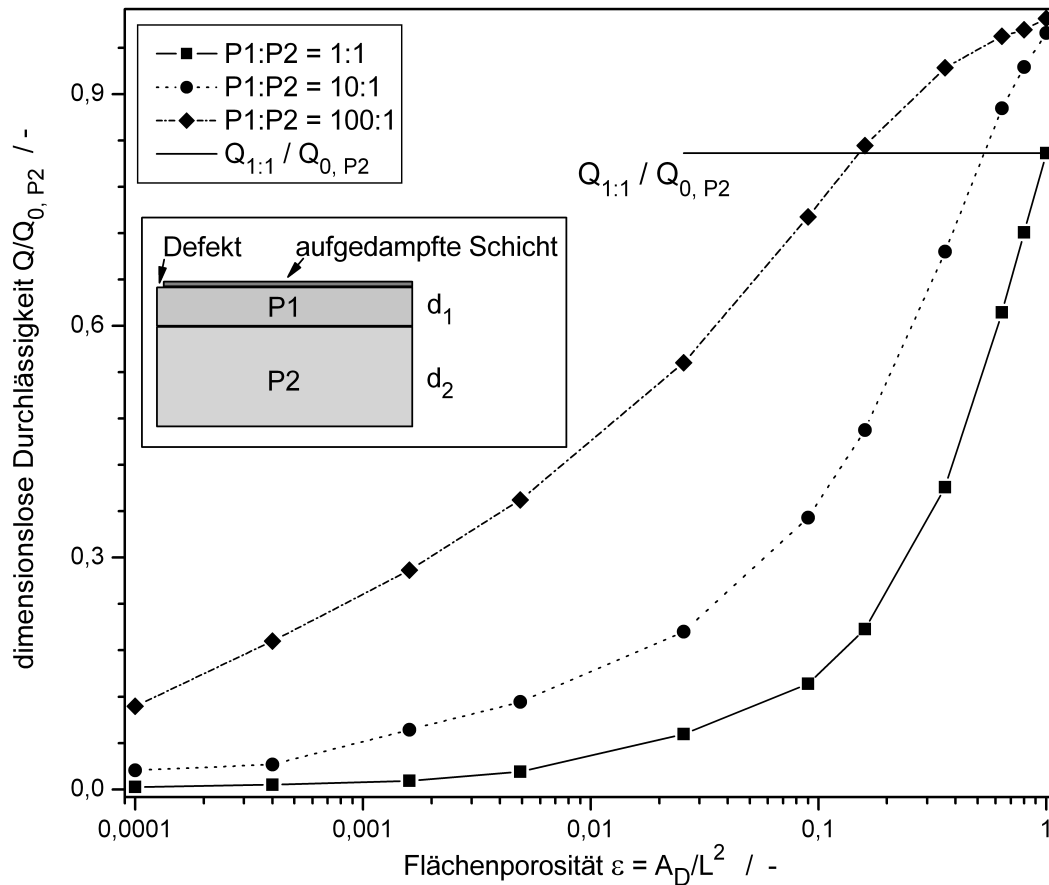


Abb. 6-11: Simulationen zum Einfluss dünner, unterschiedlich permeabler Lagen zwischen Metallisierung und Substratfolie; für das dargestellte Beispiel gilt:  $d_1=3 \mu\text{m}$ ,  $d_2=14 \mu\text{m}$ ,  $P_1:P_2$  variiert zwischen 1:1 und 100:1, Variation der Flächenporosität bei konstanter Defekthäufigkeit (10000 pro  $\text{cm}^2$ ) über die Defektgröße von  $1 \mu\text{m}^2$  bis  $10000 \mu\text{m}^2$

Betrachtet man nun den umgekehrten Fall einer dünnen Hochbarriereschicht zwischen Metallisierung und Substratfolie, so zeigt sich, dass in diesem Fall die dünne Zwischenschicht die Gesamtdurchlässigkeit dominiert. Im Fall großer Unterschiede in den Permeationskoeffizienten erfolgt nahezu der gesamte Konzentrationsabfall innerhalb der dünnen Zwischenschicht. Begründen lässt sich dies, wenn man auf die zuvor erläuterten Simulationen zur Schichtdickenabhängigkeit bei defektbehafteten, bedampften Monofolien zurückgreift. Dort wurde gezeigt, dass die Durchlässigkeit ab einer Foliendicke von ca.  $(2 \dots 2,5) \cdot \text{Defektdurchmesser}$  nahezu konstant bleibt. Typische real auftretende, häufige Defektgrößen liegen um  $0,5\text{-}2 \mu\text{m}^2$ . Daraus ergibt sich eine kritische Schichtdicke von wenigen Mikrometern. Eine entsprechend dicke Zwischenschicht reicht damit aus, um die Gesamtdurchlässigkeit zu bestimmen. Da die darunterliegende Folie nun zusätzlich noch eine höhere Durchlässigkeit ausweist, kann sie somit vernachlässigt werden.



Damit lassen sich folgende Erkenntnisse festhalten:

- 1.) Dünne hochdurchlässige Schichten zwischen der Metallisierung und der eigentlichen Polymerfolie, wie etwa überbehandelte, degradierte Polymeroberflächen oder hochpermeable Lackschichten müssen bei Hochbarrieraanwendungen unbedingt vermieden werden, da in diesem Fall die Zwischenschicht über die gesamte Fläche eine hohe Konzentration an permeierenden Molekülen aufweist und so die Metallisierung keine Barrierewirkung mehr erzeugen kann. Der Verbund verhält sich dann wie die unbedampfte Substratfolie.
- 2.) Eine dünne niedrigpermeable Schicht zwischen der Metallisierung und der Substratfolie, wie etwa eine Acrylatlackschicht im Fall von Sauerstoffpermeation, reicht aus, um die Gesamtpermeation des Verbunds drastisch zu reduzieren. Hier dominiert die dünne Zwischenschicht das Gesamtsystem. In dieser treten dann wiederum die gleichen Effekte wie bei metallisierten Monofolien auf. Die dicke, eigentliche Substratfolie spielt hingegen kaum mehr eine Rolle.

### **Einfluss von Rissen auf die Durchlässigkeit**

Da bei der Dehnung der Folien häufig Rissbildung in der Metallisierung zu beobachten war, wurde simuliert, wie die Durchlässigkeit von der Defektform abhängt. Wie bereits in der Grundlagen zur Modellierung erwähnt, wurde für diesen Fall im Computerprogramm die Möglichkeit implementiert, Defekte unterschiedlicher Aspektverhältnisse zu berechnen. In der folgenden Abbildung 6-12 sind die entsprechenden Simulationsdaten sowie zwei Abbildungsmöglichkeiten des simulierten Risses in Form von Einzeldefekten dargestellt.

Deutlich zu sehen ist der nichtlineare Zusammenhang zwischen dem Aspektverhältnis und der Durchlässigkeit der simulierten Werte (einzelne Quadrate). Ausgehend vom quadratischen  $1 \mu\text{m}^2$  großen Defekt (Aspektverhältnis 1:1) steigt die Durchlässigkeit stetig und immer stärker an. Interpretiert man den Riss als Aneinanderreihung entsprechender quadratischer Einzeldefekte (Anzahl  $n$ ), so ergibt sich die gestrichelte Kurve (Karo-Markierung). Offensichtlich ist die deutliche, mit zunehmendem Aspektverhältnis ansteigende Abweichung zur echten Riss-Simulation. Dass eine solche Näherung nicht besonders gut greifen kann, wird dann einsichtig, wenn man die Ergebnisse der Defektwechselwirkung berücksichtigt. So wurde gezeigt, dass für geringe Defektabstände die Defektwechselwirkung die Durchlässigkeit pro Defekt reduziert. Da durch die Darstellung des Risses als Reihe von Einzeldefekten aber jeweils eine Kante des Defektes direkt an den nächsten Defekt anschließt, kann in dieser Richtung keine Flussausbreitung erfolgen. Die reale Durchlässigkeit muss daher geringer sein als durch die getroffene Näherung vorhergesagt.

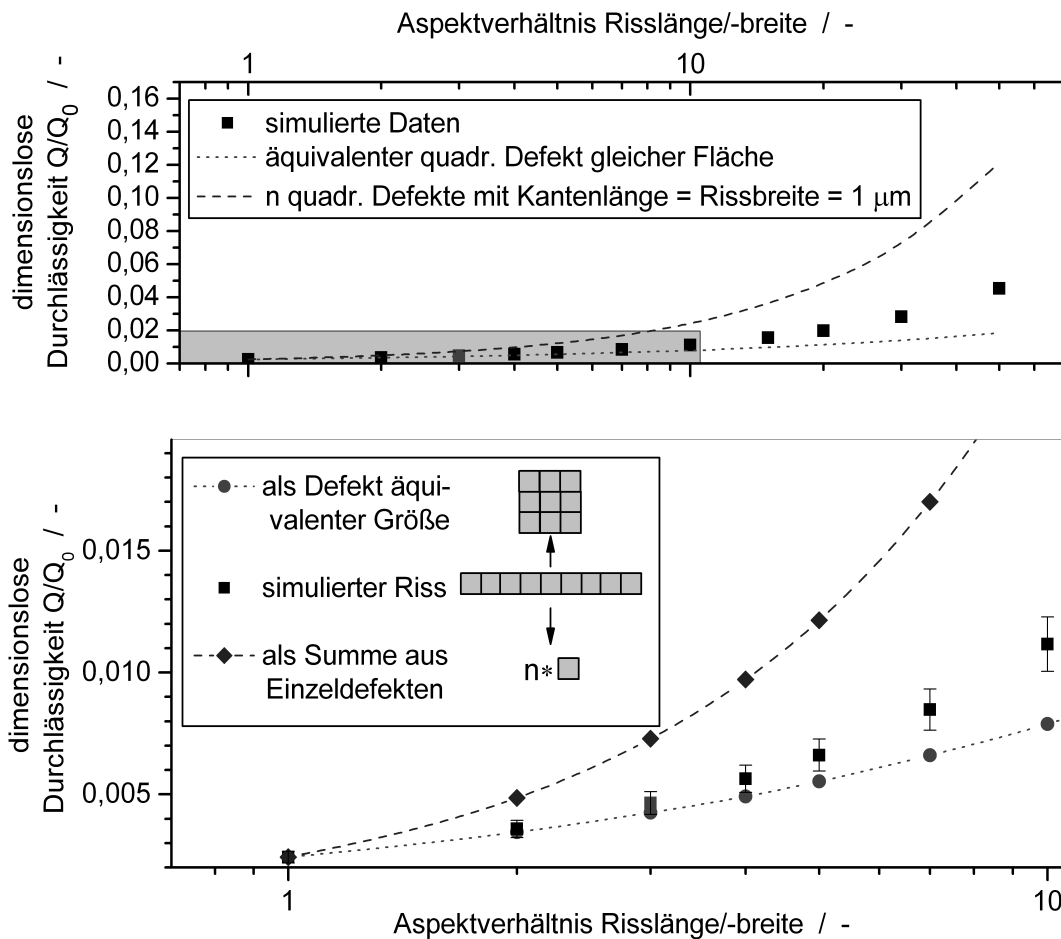


Abb. 6-12: Einfluss des Aspektverhältnisses des Defekts in der Metallisierung auf die Durchlässigkeit. Im oberen Graphen ist der gesamte simulierte Bereich dargestellt. Darunter ist der interessante Bereich kleiner Aspektverhältnisse vergrößert dargestellt. Die Defektbreite beträgt konstant  $1 \mu\text{m}$ ,  $L = 100 \mu\text{m}$  und  $d = 12 \mu\text{m}$

Betrachtet man dagegen die Näherung des Risses in Form eines quadratischen Defekts äquivalenter Größe (gepunktete und mit gefüllten Kreisen markierte Kurve), so erkennt man, dass für große Aspektverhältnisse die echte Durchlässigkeit des Risses unterschätzt wird. Auch diese Abweichung kann mit Hilfe des Umfangs des Defekts erklärt werden. Im Vergleich zum echten Riss tritt beim Äquivalentdefekt gleicher Fläche ein deutlich geringerer Umfang auf. Daher ist auch in diesem Fall eine Flussausbreitung innerhalb des Defekts behindert und im Vergleich zum Riss mit seinem größeren Umfang kommt es hier zu kleineren Durchlässigkeitswerten.

Zur Darstellung des 10%-Übereinstimmungsbereichs sind entsprechende Fehlerbalken eingefügt. Für Aspektverhältnisse bis etwas über 3:1 lässt sich daran eine gute Übereinstimmung der Permeationswerte von Äquivalentdefekt und echtem Riss ablesen.

Dies ermöglicht die Schlussfolgerung:

Die Äquivalentdefekt-Näherung kann daher für eine Vielzahl von elliptischen oder rechteckigen Defekten als gute Näherung herangezogen werden. Somit ist auch für solche, relativ kurzen Risse die Näherungsformel (Gl. 6-14, S. 110) zur Durchlässigkeitsvorhersage anwendbar.

Für Risse mit großen Aspekt-Verhältnissen von mehr als 50:1, wie sie bei hoher mechanischer Belastung entstehen, kann die oben dargestellte Näherung dagegen nicht mehr angewandt werden. Für diese Fälle ließ sich keine allgemein gültige Korrelation zwischen Geometrie und Durchlässigkeit aufstellen. Eine Vorhersage ist so nur mittels experimenteller Defektanalyse und der anschließenden Simulation mit den entsprechenden Daten möglich.

## **6.2.2 Laminat-Modelle und Simulationen zur Auswirkung von quadratischen Defekten in solchen Strukturen**

Nun stellen bedampfte Monofolien jedoch nur den Ausgangspunkt für die eigentliche Verpackungsfolie dar. In der Regel werden diese bedampften Monofolien gegen eine weitere Substratfolie kaschiert. Man spricht dann von sogenannten Laminaten. Ein solches Vorgehen erfolgt einerseits um eine höhere mechanische Belastbarkeit sowie spezielle Funktionen wie Siegelfähigkeit oder gute Bedruckbarkeit zu erzielen, andererseits, um die Bedampfung besser vor Beschädigung schützen zu können. Wird als weitere Schicht ein Folien- oder Klebstofftyp gewählt, der für eine andere Gas- oder Dampfsorte eine niedrige Permeationsrate aufweist, so lassen sich dadurch zusätzlich synergetische Barriereeffekte für unterschiedliche permeierende Stoffe erzielen. Um die Vorhersagbarkeit der Durchlässigkeit solcher Strukturen zu untersuchen, wurde auch hierzu ein entsprechendes Modell aufgestellt und Simulationen durchgeführt. Die Ergebnisse werden im Folgenden näher beleuchtet.

### **6.2.2.1 Modell und Simulationen zu Standardlaminatstrukturen**

Das im vorhergehenden Abschnitt vorgestellte Modell wurde daher so erweitert, dass Standardschichtsysteme simuliert werden können. Diese Schichtsysteme können dann aus bis zu vier unterschiedlichen Folienlagen unterschiedlicher Dicke und unterschiedlichem Material aufgebaut sein. Die Metallisierung ist in diesem Fall in der Mitte des Aufbaus, das heißt nach zwei Folienlagen. Mit diesem Modell können dann nahezu alle Standardtypen von Verbundfolien sowie bedampfter Verbundfolien simulationstechnisch erfasst werden. Den entsprechenden Aufbau gibt Abb. 6-13 wieder.

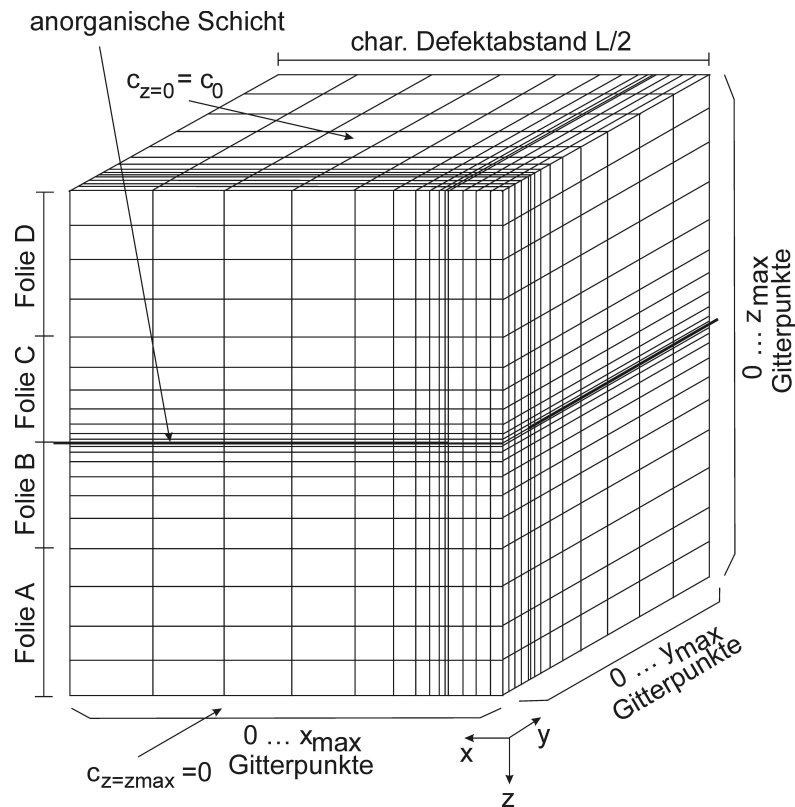


Abb. 6-13: Gittermodell des maximal vierlagigen Laminats mit integrierter anorganischer Schicht;

$x_{\max}$ ,  $y_{\max}$ ,  $z_{\max}$ : Gitterpunkte in der entsprechenden Richtung, Folien A bis D unterschiedlicher wählbarer Dicke,  $c$ : Konzentration,  $L/2$ : charakteristischer halber Defektabstand

Die Defektgröße, der charakteristische Defektabstand, die unterschiedlichen Foliendicken und die jeweiligen Permeationskoeffizienten sind im Computerprogramm frei wählbar. Auch hier wurden eine Reihe von Laminaten aus unterschiedlichen Foliendicken und -materialien in Bezug auf ihr Permeationsverhalten simuliert. Anhand von zwei charakteristischen Beispielen soll im Folgenden die auftretenden Konzentrationsprofile erläutert werden; vgl. Abb. 6-14 und Abb. 6-15.

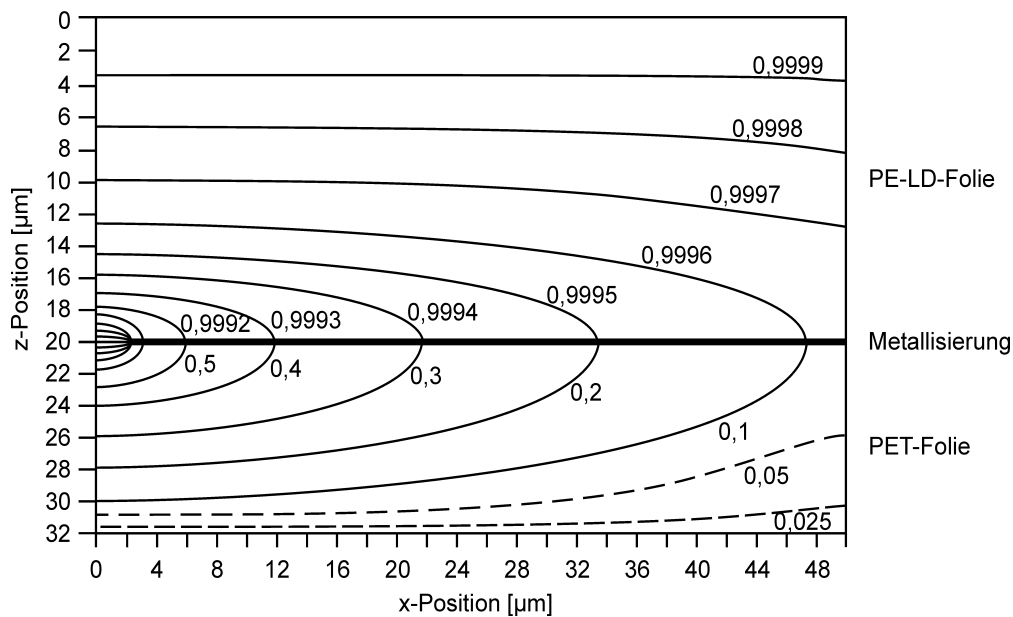


Abb. 6-14:  $O_2$ -Konzentrationsprofil eines Laminats, das aus einer 20  $\mu\text{m}$  dicken Polyethylenfolie niedriger Dichte besteht, die gegen eine metallisierte 12  $\mu\text{m}$  dicke PET-Folie kaschiert wurde;  $L=100 \mu\text{m}$ ,  $A_D=4 \mu\text{m}^2$   
 $P_{PE} = 1,86 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar})$ ;  
 $P_{PET} = 1,49 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar})$

Es ist deutlich zu sehen, dass ausgehend von der gleichmäßig belegten ( $c_0 = 1$ ) Oberfläche des Verbundes die Konzentration in Richtung des Defekts nur sehr schwach abfällt. Selbst direkt überhalb des Defekts beträgt die Konzentration noch ca. 99%. Im Polymer unterhalb der Metallisierung fällt die Konzentration dagegen sehr rasch ab, wobei auch hier ein Profil zu beobachten ist, das sich weit in Bereiche unterhalb der Metallisierung ausbreitet. Vergleicht man dieses Laminat mit dem Beispiel der einseitig bedampften Folie (Abb. 6-5, S. 107) gleicher Defektgröße und -häufigkeit, so fällt auf, dass sich dieses für die bedampften PET-Folie nahezu nicht unterscheidet. Dies kann wie folgt begründet werden:

Der Stofftransport im sehr durchlässigen Polyethylen erfolgt so schnell, dass die Stoffmenge durch das weniger durchlässige PET nicht abtransportiert werden kann. Im stationären Zustand kommt es daher zu einem nahezu homogenen Profil hoher Konzentration im Polyethylen. Ein solches System mit stark unterschiedlichen Permeationskoeffizienten, aber ähnlichen Foliendicken kann daher wie ein Monofoliensystem betrachtet werden.

Im zweiten Beispiel ist dagegen ein Laminat aus zwei gleichen Folien, von denen eine metallisiert wurde, dargestellt. Wie in Abb. 6-15 zu erkennen, tritt nun ein symmetrisches Konzentrationsprofil auf. Als Symmetrieebene lässt sich die Metallschicht identifizieren. Die Konzentrationen fallen stetig von der Oberseite ( $c_0 = 1$ )

zum Defekt und weiter zur Unterseite ( $c_0 = 0$ ) hin ab. Im Bereich des Defekts beträgt die Konzentration exakt 0,5.

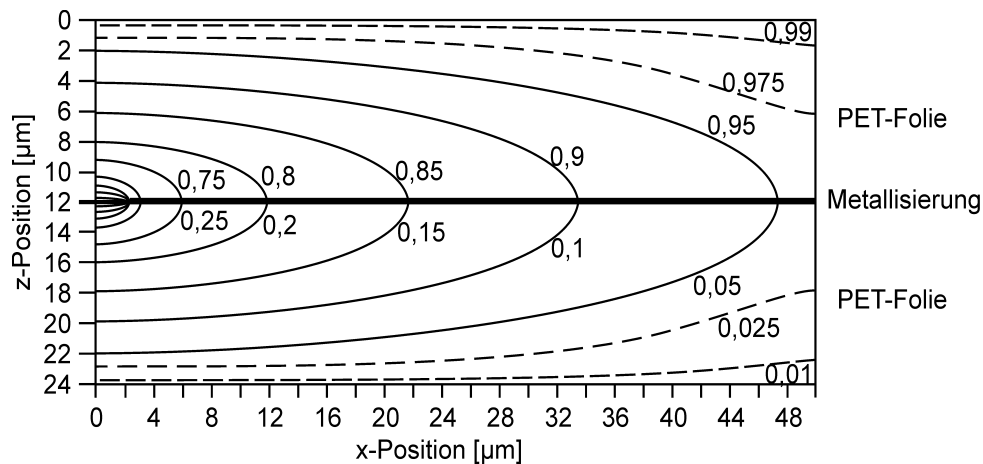


Abb. 6-15:  $O_2$ -Konzentrationsprofil eines Laminats aus zwei 12  $\mu\text{m}$  dicken PET-Folien, von denen eine metallisiert wurde;

$$A_D = 4 \mu\text{m}^2, \text{ Defekthäufigkeit: } 10000 \text{ pro cm}^2$$

$$P_{\text{Polymer}} = 1,49 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar})$$

Betrachtet man zum Vergleich unbedampfte Lamine aus entsprechenden Folien, so zeigt sich ein identisches Bild. Unterscheiden sich die Permeationskoeffizienten der einzelnen Folienlagen deutlich voneinander, so tritt nahezu der gesamte Konzentrationsabfall in der Folie mit der geringeren Permeabilität auf. Die höher durchlässige Folie spielt hier dann ebenso wenig eine Rolle wie bei den entsprechenden metallisierten Laminaten. Besteht das unbedampfte Laminat hingegen aus zwei Folien gleichen Typs, so kann es als eine Folie mit entsprechender Gesamtdicke aufgefasst werden. Die Konzentration fällt für einen solchen Aufbau durch die Folie linear ab. In der Mitte der Folie stellt sich so eine Konzentration von 0,5 ein. Dies ist identisch mit dem Ergebnis des symmetrischen metallisierten Folienverbunds.

Wesentlicher Unterschied ist jedoch der Einfluss des Defekts in der Metallisierung auf die Form des Konzentrationsprofils. Bei unbedampften Folien stellen sich vollständig lineare Konzentrationsprofile ein, während bei den metallisierten Folien durch die Defekte in der Metallisierung dreidimensionale gekrümmte Konzentrationsprofile auftreten. Für eine quantitative Vorhersage der Permeationseigenschaften von beliebigen bedampften Laminaten ist daher die Kenntnis des exakten Aufbaus sowie die Lage der Metallisierung innerhalb des Laminats wichtig.

Die Gesamtdurchlässigkeit unbedampfter Lamine lässt sich, wie in den Grundlagen erläutert, mit Hilfe der Laminatformel einfach berechnen. Inwieweit eine Berechnung der Gesamtdurchlässigkeit mit Hilfe der Laminatformel (Gl. 2-19 bzw. Gl. 2-21) für metallisierte Lamine möglich ist, wurde an Simulationen diverser Laminatstrukturen aus verschiedensten Folien, Defektgrößen und -häufigkeiten untersucht. In Tab. 6-1 auf

Seite S. 126 sind einige dieser simulierten Permeationswerte und der jeweilige Schichtaufbau dargestellt. Ebenso ist die mit Hilfe der Laminatformel berechnete Durchlässigkeit aufgeführt. Zur Berechnung wurde das bedampfte Laminat in bedampfte Monofolien zerlegt und deren Einzeldurchlässigkeiten über die Näherungsformel (Gl. 6-17, S. 113) ermittelt. Aufgrund des nichtlinearen Konzentrationsprofils innerhalb der Schichten, die an die Metallisierung grenzen, müssen für die Berechnung der Einzeldurchlässigkeiten alle Folien, die an die Metallisierung grenzen, jeweils wie bedampfte Monofolien behandelt werden. Die Metallisierung muss selbst nicht als zusätzliche Schicht berücksichtigt werden, da die durch sie verursachte Durchlässigkeitsänderung bereits über die Näherungsformel in der Durchlässigkeit der angrenzenden Polymerschichten abgebildet wird.

Für die Simulationen, die in Tab. 6-1 auf der folgenden Seite zusammengefasst sind, wurden folgende Permeationskoeffizienten verwendet:

$$P_{\text{PET}} = 1,49 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar}), P_{\text{PE-LD}} = 1,86 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar}), \\ P_{\text{BoPP}} = 3,70 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar}), P_{\text{PUR 2K}} = 5,79 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar})$$

Es lässt sich für alle simulierten Strukturen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Simulationwert und berechnetem Permeationswert ablesen. Dies trifft auch für die komplizierten, hochgradig unsymmetrischen aufgebauten, dreilagigen und vierlagigen Lamine zu. Dies lässt folgenden Schluss zu:

Für die Vorhersage der Permeationsrate von mehrlagigen bedampften Laminaten bei Kenntnis der Defektgröße, -häufigkeit sowie des Folienaufbaus muss nicht für jedes System eine eigene Näherungsformel aufgestellt werden; vielmehr kann sie in einfacher Weise durch die Berechnung der Einzellagendurchlässigkeit mit Hilfe der Näherungsformel (Gl. 6-17, S. 113) und die anschließende Berechnung der Gesamtdurchlässigkeit über die einfache Laminatformel (Gl. 2-21, S. 23) erfolgen.

Tab. 6-1: Vergleich der Permeationsraten simulierter Laminatstrukturen mit Raten, die sich aus Berechnungen mittels der Laminatformel ergeben

| <b>Laminataufbau</b>   | <b>aus numerischen Simulationen ermittelte Permeationsrate <math>Q</math> / <math>\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{bar})</math></b> | <b>anhand der Laminat- und Näherungsformel berechnete Permeationsrate <math>Q</math> / <math>\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{bar})</math></b> |
|--|---|--|
| PET 12 $\mu\text{m}$ // Metallisierung<br>( $A_D=4 \mu\text{m}^2$ , $L = 100 \mu\text{m}$ ) // PET 12 $\mu\text{m}$  | 0,262   | 0,265  |
| PET 12 $\mu\text{m}$ // Metallisierung<br>( $A_D=1 \mu\text{m}^2$ , $L = 100 \mu\text{m}$ ) // PET 12 $\mu\text{m}$  | 0,132   | 0,130  |
| PET 12 $\mu\text{m}$ // Metallisierung<br>( $A_D=1 \mu\text{m}^2$ , $L = 50 \mu\text{m}$ ) // PET 12 $\mu\text{m}$   | 0,517   | 0,519  |
| PET 12 $\mu\text{m}$ // Metallisierung<br>( $A_D=1 \mu\text{m}^2$ , $L = 100 \mu\text{m}$ ) //<br>PE-LD 10 $\mu\text{m}$   | 0,255   | 0,257  |
| PET 12 $\mu\text{m}$ // Metallisierung<br>( $A_D=1 \mu\text{m}^2$ , $L = 100 \mu\text{m}$ ) //<br>PE-LD 20 $\mu\text{m}$   | 0,254   | 0,257  |
| PET 12 $\mu\text{m}$ // Metallisierung<br>( $A_D=1 \mu\text{m}^2$ , $L = 100 \mu\text{m}$ ) //<br>PE-LD 30 $\mu\text{m}$   | 0,254   | 0,257  |
| PET 12 $\mu\text{m}$ // PE-LD 3 $\mu\text{m}$ // Metallisierung<br>( $A_D=1 \mu\text{m}^2$ , $L = 100 \mu\text{m}$ ) //<br>PET 12 $\mu\text{m}$                          | 0,250   | 0,251  |
| PET 12 $\mu\text{m}$ // PE-LD 3 $\mu\text{m}$ // Metallisierung<br>( $A_D=1 \mu\text{m}^2$ , $L = 100 \mu\text{m}$ ) //<br>PE-LD 3 $\mu\text{m}$ // PET 12 $\mu\text{m}$ | 4,15  | 4,18   |
| BoPP 20 $\mu\text{m}$ // Metallisierung<br>( $A_D=4 \mu\text{m}^2$ , $L = 100 \mu\text{m}$ ) // BoPP 20 $\mu\text{m}$  | 6,13  | 6,17   |
| BoPP 17 $\mu\text{m}$ // Metallisierung<br>( $A_D=0,5 \mu\text{m}^2$ , $L = 100 \mu\text{m}$ ) // BoPP<br>5 $\mu\text{m}$  | 2,16  | 2,18   |
| BoPP 17 $\mu\text{m}$ // Metallisierung<br>( $A_D=0,5 \mu\text{m}^2$ , $L = 100 \mu\text{m}$ ) //<br>PE-LD 20 $\mu\text{m}$  | 3,59  | 3,61   |
| BoPP 17 $\mu\text{m}$ // Metallisierung<br>( $A_D=1 \mu\text{m}^2$ , $L = 50 \mu\text{m}$ ) // PUR 2K 1 $\mu\text{m}$<br>// BoPP 17 $\mu\text{m}$                        | 3,94  | 3,90   |
| PET 12 $\mu\text{m}$ // Metallisierung<br>( $A_D=0,5 \mu\text{m}^2$ , $L = 50 \mu\text{m}$ )<br>// PUR 2K 1 $\mu\text{m}$ // PE-LD 20 $\mu\text{m}$                      | 0,593   | 0,590  |



### 6.2.2.2 Simulationen zum Permeationsverhalten von gegeneinander kaschierten metallisierten Folien

Wie zuvor erwähnt werden für Hochbarriereanwendungen Mehrlagenfolien eingesetzt. Um noch eine höhere Sperrwirkung gegenüber Gasen und Dämpfen zu erzielen, werden seit einiger Zeit sogenannte Ultrabarrierrefolien entwickelt. Dazu werden oft mehrere bedampfte Folien gegeneinander kaschiert. Für solche Folienverbunde gibt es bisher keine verlässlichen theoretischen Untersuchungen zum Permeationsverhalten. Daher wurden solche Systeme ebenfalls modelliert. Die dazu durchgeführten Simulationen werden im Folgenden vorgestellt.

Diese Art der Kaschierung und der daraus resultierende Schichtaufbau unterscheidet sich jedoch deutlich von den zuvor beschriebenen; siehe Abb. 6-16.

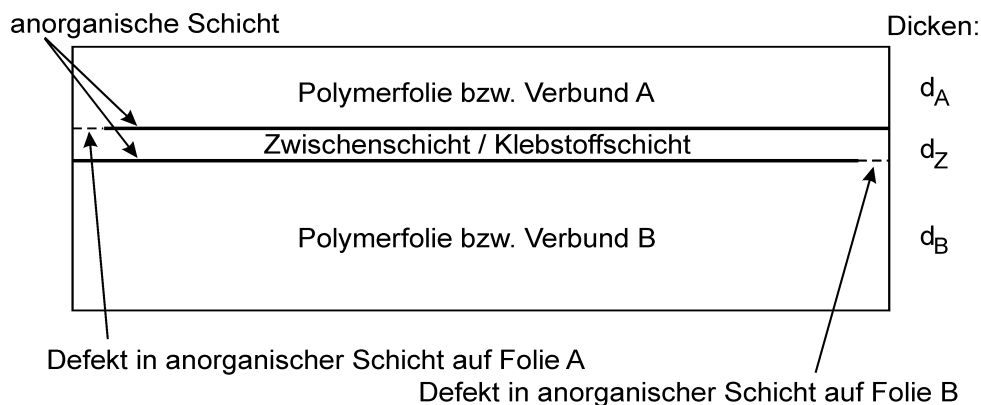


Abb. 6-16: charakteristischer Schichtaufbau der gegeneinander kaschierten metallisierten defektbehafteten Folien;  
 $d_i$ : Folien- bzw. Schichtdicken, dicke Linien markieren die anorganische aufgedampfte Schicht

Wie bereits im Abschn. 6.2.2 erläutert, kann die quantitative Berechnung der Gesamtdurchlässigkeit der Lamine mit Hilfe der Laminatformel (Gl. 2-21, S. 23) erfolgen. Dazu muss der oben gezeigte Aufbau in drei Teile zerlegt werden:

- 1: anorganisch bedampfte Folie bzw. Verbund A
- 2: Zwischenschichtsystem - wie im Folgenden beschrieben -
- 3: anorganisch bedampfte Folie bzw. Verbund B

Teil 1 und 3 stellen einen Aufbau dar, wie in Abschn. 6.2.1.1 bzw. Abschn. 6.2.2 diskutiert wurde. Die Durchlässigkeit dieser Systeme kann somit - wie erläutert - berechnet werden. Für Teil 2, das heißt das Zwischenschichtsystem, muss jedoch eine neues Gittermodell erstellt werden. Auch hierbei ist darauf zu achten, dass im Bereich der Defektränder ein sehr feines Gitter vorliegt. Das verwendete Modell gibt Abb. 6-17 schematisch wieder. So wird auch hier eine quantitative Vorhersage der Durchlässigkeit des Zwischenschichtsystems auf Basis von Simulationen möglich. Ein zusätzlicher

Vorteil dieses Vorgehens liegt in der Verringerung der Gitterpunkte. Dies ist gerade hier wichtig, da Simulationszeiten von einigen Tagen pro simulierter Geometrie auftreten.

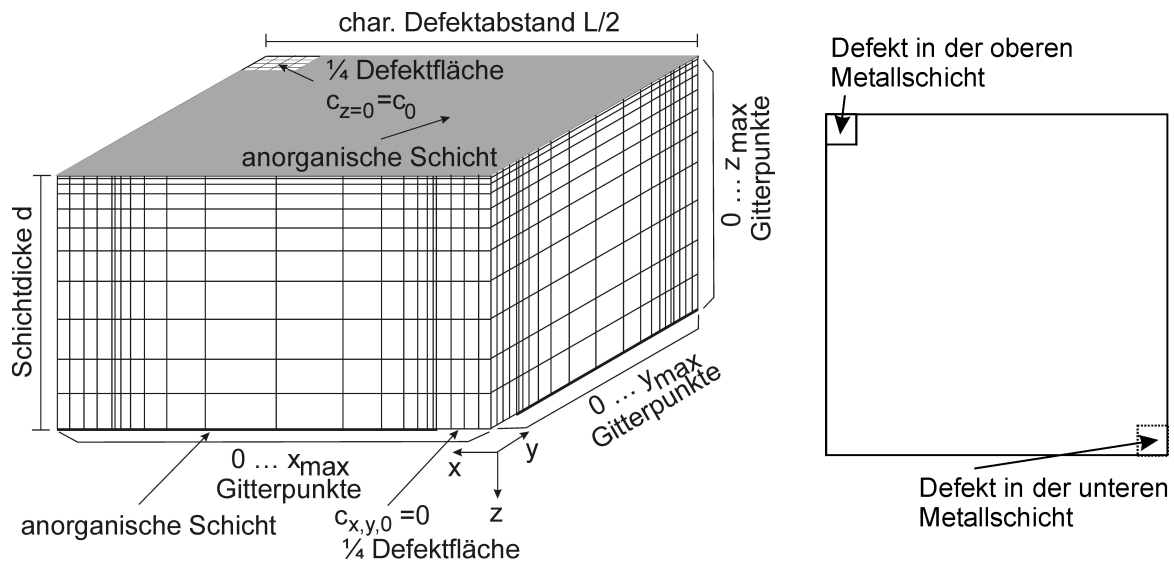


Abb. 6-17: Aufbau und Gittermodell zur Simulation von gegeneinander kaschierten metallisierten Folien; links: Gittermodell, rechts: Aufsicht

$x_{\max}$ ,  $y_{\max}$ ,  $z_{\max}$ : Gitterpunkte in der entsprechenden Richtung,  $d$ : Schichtdicke der Zwischen- bzw. Kleberschicht,  $c$ : Konzentration,  $L/2$ : charakteristischer halber Defektabstand (aus der Defekthäufigkeit der einzelnen Bedampfungen ermittelt)

Für die Simulationen mussten in Folge der langen Rechenzeiten folgende vereinfachende Annahmen getroffen werden:

- 1.) Die Defekthäufigkeit und -größe ist für beide anorganischen Schichten identisch.
- 2.) Es liegt in beiden Fällen eine gleichmäßige Verteilung in der Bedampfung vor.
- 3.) Die Defekte befinden sich jeweils am oberen bzw. unteren Eck des Schichtsystems.

Bis auf die Bereiche der Defekte ( $x \leq \sqrt{A_D}/2, y \leq \sqrt{A_D}/2, z = z_{\max}$ ) und ( $x \geq (x_{\max} - \sqrt{A_D}/2), y \geq (y_{\max} - \sqrt{A_D}/2), z = z_{\max}$ ), an denen Konzentrationen von  $c = c_0$  bzw.  $c = 0$  vorliegen, können für alle anderen Ränder symmetrische Randbedingungen angenommen werden. Dadurch reduziert sich das zu simulierende Volumen sowie die Anzahl der Gitterpunkte auch hier auf ein Viertel der ursprünglichen Größe. Als Nachteil muss jedoch in Kauf genommen werden, dass in diesem Fall die Defekthäufigkeit und der Abstand der beiden simulierten Defekte untereinander nicht mehr unabhängig voneinander sind. Es ist daher nicht möglich, die reine Defektabstandsabhängigkeit zu untersuchen, da gleichzeitig auch die Defekthäufigkeit variiert. Trotzdem lassen sich aus diesen Simulationen einige wichtige Schlussfolgerungen ziehen. Abb. 6-18 stellt die Ergebnisse graphisch dar. So ist einerseits der Effekt unterschiedlicher Defektgröße und -häufigkeit, andererseits der Einfluss dünner Zwischenschichtdicken dargestellt. Zusätzlich sind zum Vergleich noch die Ergebnisse aus verschiedenen Näherungsbetrachtungen eingezeichnet.

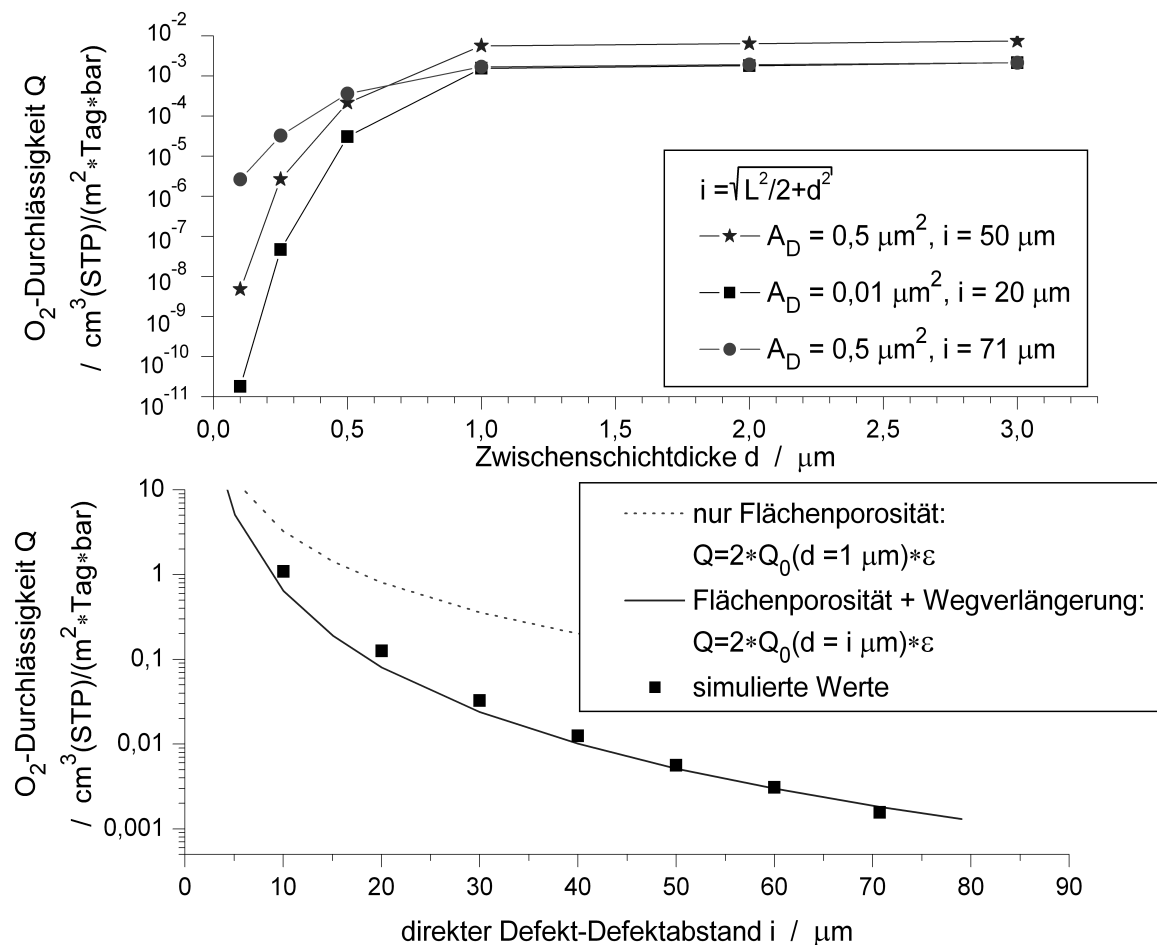


Abb. 6-18: Ergebnisse zum Verhalten einer zweiseitig bedampften dünnen Kunststoffschicht;  
 oben: Schichtdickenabhängigkeit für verschiedene Defektgrößen und -abstände  
 unten:  $A_D = 0,5 \mu\text{m}^2$ , variabler Defekt-Defektabstand  $i$   
 $P_{\text{Polymer}} = 1,49 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar})$

In der Abbildung oben zeigt sich, dass für Schichtdicken zwischen  $1 \mu\text{m}$  und  $3 \mu\text{m}$  nur eine sehr schwache Zunahme der Durchlässigkeit auftritt. Reduziert man die Dicke der Zwischenschicht unter ein kritisches Maß, das ähnlich wie bei den einseitig bedampften Monofolien defektgrößenabhängig ist, so nimmt die Durchlässigkeit rasch ab. Zurückzuführen ist dies auf die sich ausbildende Form des Konzentrationsprofils. Ist der Defekt gegenüber der Schichtdicke  $d$  relativ groß, so wird die Ausbildung des Konzentrationsprofils unterhalb des Defekts durch die angrenzende untere Metallschicht stark beeinflusst. Der Fluss muss daher direkt in Richtung des entfernten Defekts in der unteren Metallschicht fließen. Bei kleinen Defekten kann sich, wegen der Unterschreitung der kritischen Dicke, noch ein Konzentrationsprofil, wie es bei bedampften Monofolien auftritt, ausbilden. Der Konzentrationsgradient in Richtung des anderen Defekts ist damit kleiner und damit nimmt auch die Durchlässigkeit ab. Wird die Zwischenschichtdicke noch weiter reduziert, so führt schließlich die Einschnürung des Zwischenraums zu einer Reduzierung der permeablen Querschnittsfläche. Dadurch

ergibt sich schließlich auch für kleine Defektgrößen ein starker Abfall in der Durchlässigkeit des Schichtsystems.

Im unteren Graphen in Abb. 6-18 fällt der starke Abfall der Durchlässigkeit für kleine Defekt-Defektabstände  $i$  auf. Für größere Abstände reduziert sich die Durchlässigkeit immer langsamer. Dies ist im Wesentlichen auf die damit verbundene deutliche Reduzierung der Defekthäufigkeit zurückzuführen, da der Vergleich mit entsprechenden Daten der einseitig bedampften Folie gleicher Dicke einen ähnlichen Verlauf zeigt. Dass es trotzdem zu einer um Größenordnungen geringere Durchlässigkeit bei der zweiseitig metallisierten Struktur kommt, muss daher noch andere Ursachen haben. Eine Möglichkeit stellt die scheinbare Zunahme der Foliendicke dar, da durch die gegebene Geometrie der Stofftransport vom Defekt an der Oberseite zum Defekt an der Unterseite erfolgt. Am Beispiel einer  $1\ \mu\text{m}$  dicken Zwischenschicht, die von zwei Metallschichten mit einer Defektgröße von  $0,5\ \mu\text{m}^2$  und einer Defekthäufigkeit zwischen  $10000\ \text{pro cm}^2$  eingeschlossen ist, ergibt sich so eine scheinbare Foliendicke von  $70,72\ \mu\text{m}$ . Entsprechend ändert sich mit Variation des Defekt-Defektabstands  $i$  sowohl die Defekthäufigkeit als auch die scheinbare Foliendicke.

Betrachtet man nun zunächst die Näherung, die sich durch den frei zugänglichen Defektflächenanteil ergibt, so liegen diese Werte für realistische Defektabstände von mehr als  $50\ \mu\text{m}$  um circa 2 Größenordnungen über den simulierten Werten dieses Aufbaus. Eine solche Näherung gibt offenbar kein akzeptables Bild wieder. Betrachtet man dagegen die gleiche Näherung unter Berücksichtigung der Diffusionswegverlängerung, so zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung mit den simulierten Werten; siehe durchgezogene Kurve in Abb. 6-18.

So kann auch für dünne zweiseitig bedampfte Strukturen eine einfache Formel zu Berechnung der zu erwarteten Durchlässigkeit herangezogen werden. Für dünne Zwischenschichten im Bereich von  $1\ \mu\text{m}$  bis  $3\ \mu\text{m}$  gilt für die Durchlässigkeit eines solchen Systems mit einer Schwankung von wenigen Prozent die Näherung:

$$Q = 2 \cdot Q_0(d) \cdot \frac{d}{i} \cdot \varepsilon \quad (6-19)$$

wobei  $Q_0(d)$  die Durchlässigkeit der Zwischenschicht,  $d$  deren Dicke,  $i = \sqrt{L^2/2 + d^2}$  den Abstand zwischen den Defekten in der oberen und unteren Metallisierung, d. h. die scheinbare Dicke und  $\varepsilon = A_D/L^2$  den Defektflächenanteil beschreibt.

### 6.3 Vergleich der eigenen Ergebnisse mit Literaturwerten

Die eigenen Simulationen haben gezeigt, dass die Defekte in aufgedampften Monofolien und Standardlaminaten in der Regel für typische industrielle Bedampfungen als wechselwirkungsfrei betrachtet werden können. Es stellt sich daher die Frage, inwieweit die Literaturmodelle von den hier ermittelten Ergebnissen abweichen. Zur Klärung

dieses Sachverhalts wurden Werte für definierte Geometriedaten mit der hier vorgestellten Näherungsformel berechnet und mit entsprechenden Werten aus den verschiedenen Literaturmodellen verglichen. Die Ergebnisse sind in Abb. 6-19 dargestellt. Der Vergleich basiert dabei wieder auf einem charakteristischen Defektabstand  $L = 100 \mu\text{m}$  und einer  $12 \mu\text{m}$  dicken PET-Folie.

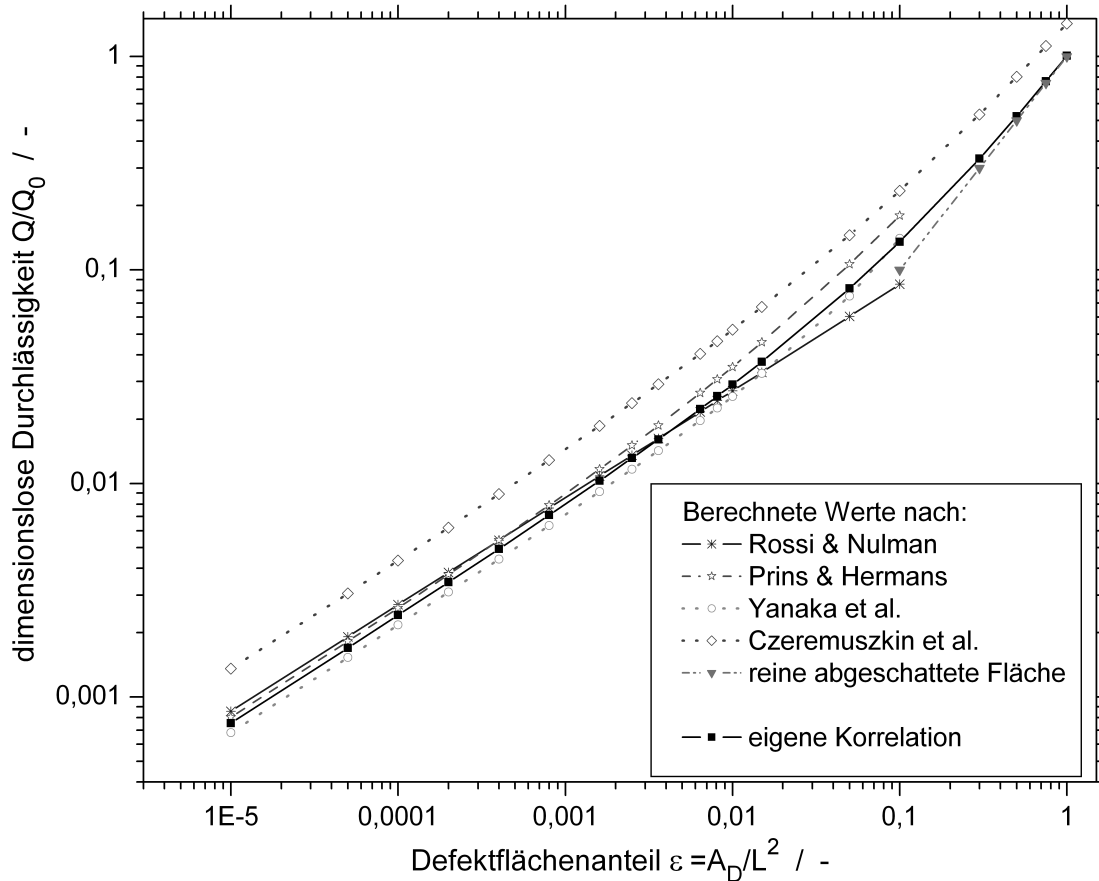


Abb. 6-19: Vergleich der eigenen Korrelation mit Werten, die sich aus den Literaturmodellen ergeben;  $A_D = 0,1 \mu\text{m}^2 - 10^4 \mu\text{m}^2$ ,  $L=100 \mu\text{m}$ ,  $d=12 \mu\text{m}$   
dargestellte Modelle: Prins & Hermans [85], Rossi & Nulman [96], Czeremuskin et al. [89], Yanaka et al. [98] sowie die eigene Korrelation

Trotz der völlig unterschiedlichen Lösungswege ergibt sich eine recht gute Übereinstimmung zwischen den Daten von *Rossi&Nulman*, *Prins&Hermans*, *Yanaka* et al. und den Daten, die sich durch die hier vorgestellte Näherungsformel und Simulationen ergeben. Die maximale Abweichung dieser Modelle im Bereich kleiner Defektflächenanteile zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-2}$  beträgt unter 25%. Die maximale Abweichung zu den Daten auf Basis der hier vorgestellten Näherungsformel ist noch besser und beträgt unter 17%.

Im Übergangsbereich, das heißt für Defektflächenanteile von mehr als  $10^{-2}$  beginnen die Werte stark abzuweichen, da ab diesem Wert die von den Autoren aufgestellten

Näherungen bzw. Grenzwertbetrachtungen für kleine Defekte nicht mehr zutreffen. Für große Defektflächenanteile und damit nahezu unbedampfte Polymeroberflächen sollte sich ein Verhalten, das durch reine Flächenabschattung bestimmt wird, ergeben. Das heißt, das dimensionslose Durchlässigkeitsverhältnis ist dann direkt vom Anteil an unbedampfter Fläche abhängig. Die eigene Näherungsformel läuft nahezu exakt in dieses Verhalten und stellt somit eine gute Näherung über einen sehr großen Wertebereich dar.

Das Modell von Czeremuszkina et al. liefert durchwegs Werte, die um knapp Faktor 2 über allen anderen liegen. Offenbar ist die heuristische Betrachtungsweise für eine quantitative Vorhersage zu ungenau.

Es bleibt somit festzuhalten, dass die Modelle von *Prins* und *Hermans* [85] bzw. die Erweiterung von *Mercea*, *Muresan* et al. [86], *Rossi* und *Nulman* [96], *Yanaka* et al. [98] als auch *Müller* und *Weisser* [99] für die Grenzwerte kleiner runder bzw. quadratischer Defekte und großer Defektabstände lediglich eine geringe Abweichung von den real zu erwartenden Permeationswerten haben. Für eine grobe Abschätzung der Permeationseigenschaften sind sie damit ebenfalls geeignet. Für den Übergangsbereich, in dem die Wechselwirkung der Defekte untereinander deutlich vorhanden ist, liefern alle Modelle, außer den dreidimensionalen numerischen Modellen, dagegen nur eine mittelmäßige Beschreibung der real zu erwartenden Permeationswerte. In diesem Fall sollte für eine quantitative Berechnung der Durchlässigkeit auf das vorgestellte 3D-Modell zurückgegriffen werden.

Gerade mehrlagige Foliensystemen, wie doppelseitig bedampften Folien bzw. Folien, bei denen die bedampften Seiten gegeneinander kaschiert wurden, lassen sich nur durch dreidimensionale Modellierung beschreiben. Nur mit den hier vorgestellten Modellen lassen sich solche Verbunde untersuchen und Vorhersagen zum Permeationsverhalten treffen.

Die detaillierte numerische Untersuchung der Permeationseigenschaften von bedampften Folien und Folienlaminaten liefert die Bestätigung für bereits vermutete Zusammenhänge und in vielen Fällen Optimierungsansätze bei der Folienbedampfung und beim Foliendesign. Nutzt man nun zur Ermittlung der notwendigen Daten über Defektgrößen, -häufigkeiten, Schichtdicken und Materialeigenschaften experimentelle Methoden, so kann mit der hier vorgestellten Näherungsformel und den Abschätzungen eine quantitative Berechnung und damit eine Vorhersage der Permeationseigenschaften der entsprechenden Struktur erfolgen, ohne dass langwierige Versuche bei der Beschichtung und Weiterverarbeitung durchgeführt werden müssen.

## 6.4 Vergleich experimentell gemessener mit theoretisch vorhergesagten Permeationswerten

Um die Qualität der Modellierung und damit die Vorhersagemöglichkeit von Permeationswerten zu überprüfen, wurden von verschiedenen Mustern Permeationswerte experimentell gemessen. Diese Muster wurden anschließend mit den zuvor beschriebenen Methoden charakterisiert und entsprechende Defektgrößenhäufigkeitsverteilungen bestimmt. Mit Hilfe der Näherungsformel (Gl. 6-17, S. 113) lassen sich schließlich theoretische Permeationswerte berechnen. In Abb. 6-20 ist dieser Vergleich graphisch dargestellt.

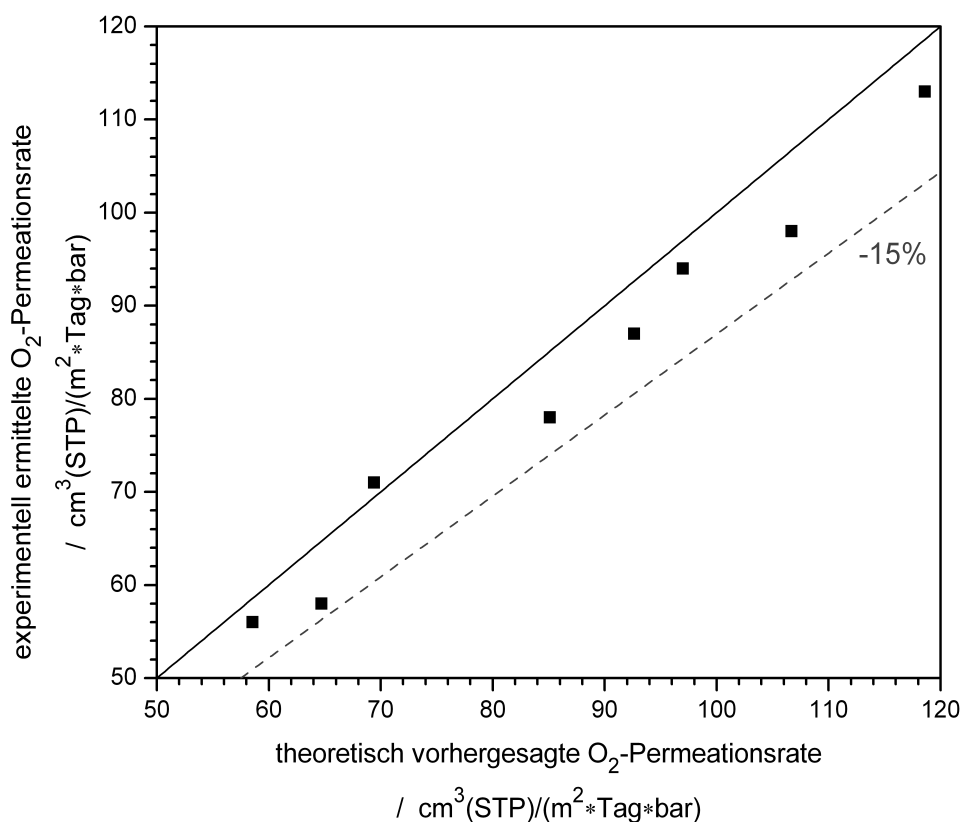


Abb. 6-20: Vergleich zwischen experimentell gemessenen und theoretisch vorhergesagten O<sub>2</sub>-Durchlässigkeiten verschiedener aluminiumbedampfter BoPP-Folien; gemessen bei 23°C und 50% rel. Feuchte  
die durchgezogene Gerade entspricht der idealen Übereinstimmung, die gestrichelte Linie beschreibt eine 15%ige Abweichung davon aus

In der dargestellten Graphik ergäbe sich bei perfekter Übereinstimmung zwischen theoretisch vorhergesagten und experimentell gemessenen Werten, die durchgezogene eingezeichnete Winkelhalbierende. Es lässt sich deutlich erkennen, dass die einzelnen untersuchten Muster recht nahe an dieser liegen und so eine gute Übereinstimmung erkennen lassen. Tendenziell liegen die experimentell gemessenen Werte unter den theoretisch vorhergesagten. Dies ist auf eine leichte Überschätzung der Defektgrößen

bei der Analyse zurückzuführen. Die Abweichung zwischen dem auf Basis der Defektanalyse theoretisch vorhergesagten und dem experimentell gemessenen Permeationswert liegt unterhalb von 15%. In Anbetracht der Messungenauigkeit bei den mikroskopischen Untersuchungen kann dieser Fehler als durchaus akzeptabel betrachtet werden.

Das vorgestellte Modell ermöglicht somit eine quantitative Vorhersage der Permeation durch bedampfte Polymerfolien. Mit den Ergebnissen aus Abschn. 5.3, S. 73 kann diese Aussage auch auf die dort genannten einfachen Gasarten wie He, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> übertragen werden.



## 7 UNTERSUCHUNGEN ZUM UNTERSCHIED DER GAS- UND WASSERDAMPFPERMEATION

Der Vergleich der Simulationen mit den experimentell gemessenen Sauerstoffpermeationswerten zeigte eine gute Übereinstimmung. Führt man einen äquivalenten Vergleich für die Permeation von Wasserdampf durch, so zeigt sich jedoch ein anderes Bild. Legt man die entsprechende Defektgrößenverteilung zugrunde und vergleicht die theoretisch berechneten Permeationswerte mit experimentellen Werten, so zeigt sich eine deutliche Abweichung. Es werden in der Regel experimentell höhere Durchlässigkeitswerte gemessen als theoretisch nach dem Defektmodell vorhergesagt; siehe Abb. 7-1.

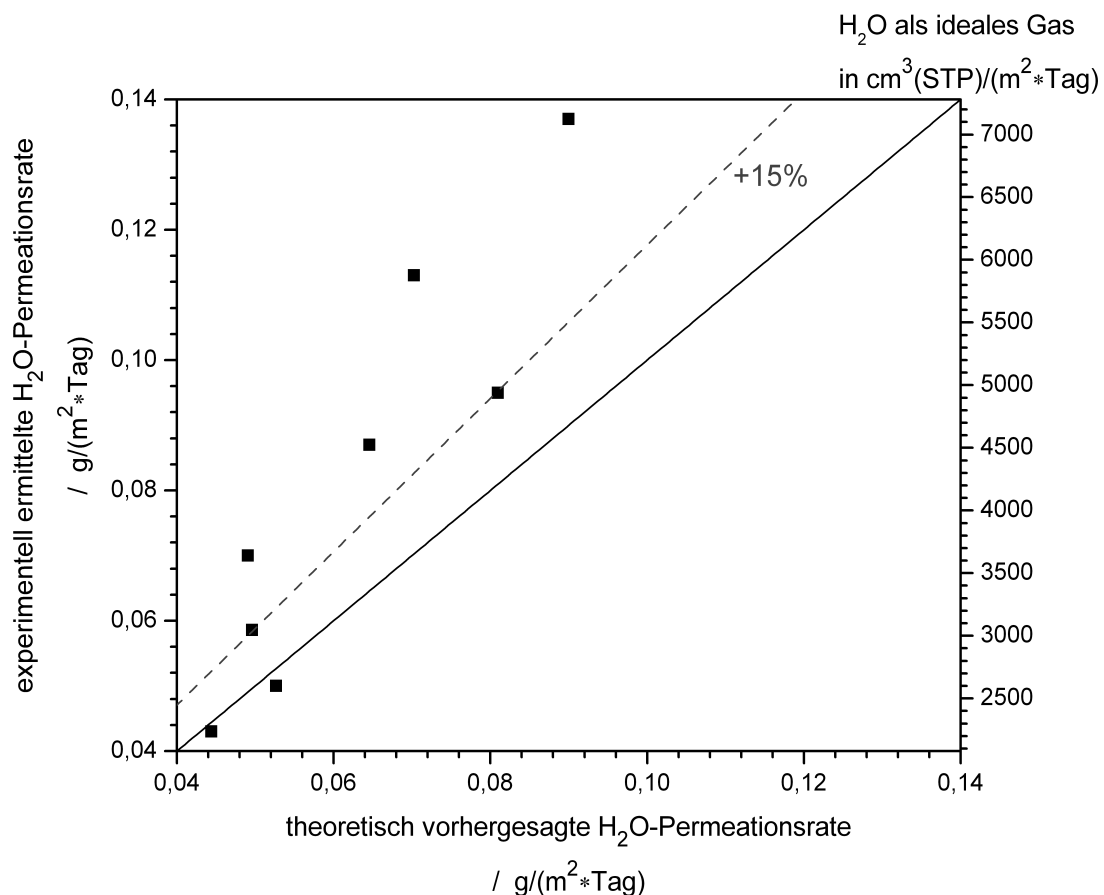


Abb. 7-1: Vergleich der experimentell gemessenen und theoretisch vorhergesagten Wasserdampfdurchlässigkeit verschiedener aluminiumbedampfter BoPP-Folien; gemessen bei 23°C und 85%→0% relativem Feuchtegradienten. Die durchgezogene Linie gibt wieder die ideale Übereinstimmung an, die gestrichelte Linie eine 15%ige Abweichung hiervon

Die experimentell gemessenen Werte liegen in der Regel immer über der Winkelhalbierenden, die die perfekte Übereinstimmung angibt. Lediglich bei den kleinsten Permeationsraten gab es eine akzeptable Übereinstimmung. Dies ist jedoch aufgrund der geringen Zahl an Defekten nicht signifikant, da in diesem Fall die Statistik relativ schlecht ist.

Da das Modell für einfache Gase die Realität sehr gut abbildet und aufgrund der Unterschätzung der realen H<sub>2</sub>O-Permeationswerte müssen im Fall der Wasserdampfpermeation noch weitere Transportwege existieren, die für die höhere experimentell detektierte Durchlässigkeit verantwortlich sind. Als mögliche Ursachen kommen hier delaminierte, abstehende Schichtbereiche um den eigentlichen Defekt herum oder die Korngrenzen in der polykristallinen Aluminiumschicht in Frage.

Um eine Aussage treffen zu können, welche dieser Möglichkeiten wirklich verantwortlich für die beobachteten Permeationsraten ist, wurden Adsorptionsmessungen und temperaturabhängige Permeationsmessungen durchgeführt.

## 7.1 Adsorptionsuntersuchungen

Die Adsorptionsmessungen lassen aus der ermittelten Oberfläche einen Rückschluss auf die Form und Struktur des vermessenen Musters zu. Da im Fall des Stofftransports entlang der Korngrenzen in der Aluminiumschicht die Zugänglichkeit der Korngrenzen für Wassermoleküle gegeben sein müsste, wurde die von der Substratfolie abgelöste Aluminiumschicht hinsichtlich ihrer spezifischen Oberfläche untersucht. Das Ablösen von mehreren Quadratmetern Aluminiumschicht vom Polymer erwies sich als sehr langwierig und nahm mehr als zwei Wochen in Anspruch. In dieser Zeit musste das Lösungsmittel Toluol regelmäßig gewechselt und die darin enthaltenen Aluminiumschichtflitter abgetrennt werden. Insgesamt konnte eine kleine Probenmenge von ca. 1 g Aluminiumschicht hergestellt werden. Die eingewogene Probe wurde anschließend in der Messzelle für drei Stunden im Vakuum bei  $<10^{-2}$  mbar und 200°C ausgegast.

Die entsprechenden Stickstoff- und Wasserdampfadsorptionsmessungen sind in Abb. 7-2 wiedergegeben. Im Graphen ist oben die Stickstoffmessung und unten die Wasserdampfmessung wiedergegeben.

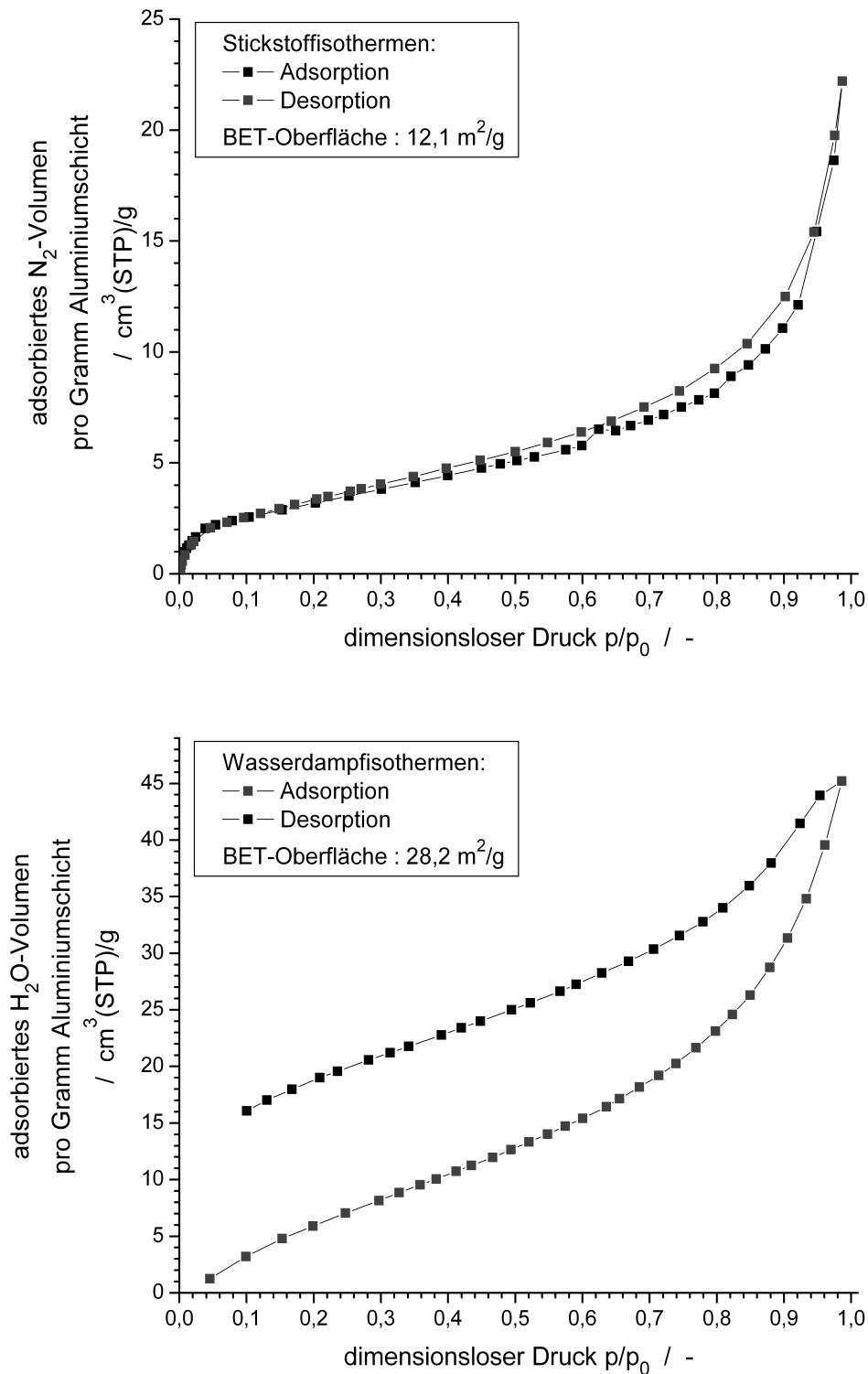


Abb. 7-2: N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O-Isothermen einer von BoPP-Folie abgelösten Aluminiumschicht;  
oben: Stickstoff-Messung  
unten: Wasserdampf-Messung

Bei der Stickstoffadsorption und -desorption tritt nur eine geringe Hysterese auf. Die Kurve ist geschlossen und die Desorptionskurve verläuft in weiten Bereichen ähnlich

der Adsorptionskurve. Die auftretende schwache Abweichung zwischen beiden Kurven ist dabei auf Messungenauigkeiten aufgrund der relativ geringen eingewogenen Aluminiumschichtmenge zurückzuführen; siehe z. B. Messpunkt bei  $p/p_0=0,62$ . Die Mehrpunkt BET-Auswertung dieses Musters liefert bei Auswertung im Druckbereich zwischen 0,1 und 0,4  $p/p_0$  eine Oberfläche von 12,1  $m^2/g$  Aluminiumschicht. Ausgehend von der zur Messung eingewogenen Menge an Aluminiumschicht und der Dichte von Aluminium ( $2,7 \text{ g/cm}^3$ ), kann über die aufgedampfte Schichtdicke die reine geometrische Oberfläche einer defekt- und korngrenzenfreien Schicht berechnet werden. Diese beträgt für das untersuchte Muster etwa  $12,5 \text{ m}^2$ . Bei der Stickstoffadsorption verhält sich daher die Aluminiumschicht so, als wären keine Korngrenzen oder andere Defekte vorhanden.

Im Fall der Wasserdampfmessung zeigt sich ein anderes Bild. Führt man eine entsprechende Messung durch, wird selbst bei niedrigen Drücken ein Anteil an adsorbierten Wasserdampf nicht wieder desorbiert. Die Isotherme schließt daher nicht. Dies kann zwei Ursachen haben:

Zum einen kann Chemisorption aufgetreten sein und damit Wassermoleküle in die Aluminiumschicht eingelagert worden sein. Da Aluminium hydrophil ist, kann eine Chemisorption nicht ausgeschlossen werden. Bei einer Chemisorption müsste in einer zweiten, direkt anschließend durchgeführten Messung hingegen weniger Volumen adsorbieren, da die Plätze für eine Chemisorption bereits im ersten Durchlauf besetzt wurden.

Zum anderen könnten kleinste Poren in der Aluminiumschicht zur Kondensation von Wasserdampf geführt haben. In diesem Fall reicht der niedrige Druck wegen der Kapillarkwirkung der feinen Poren noch nicht aus, um diese wieder zu entleeren. Nach der Kelvingleichung ergibt sich für eine 2 nm breite Pore ein zum Entleeren notwendiger Druck von weniger als 0,01 mbar. Da der Sättigungsdampfdruck von Wasser bei Raumtemperatur etwa 28 mbar beträgt, der niedrigste messbare Druckpunkt aber für das verwendete Gerät bei etwa 0,1 mbar und damit noch deutlich über dem zum Entleeren solch kleiner Poren notwendigen Druck liegt, scheint es daher durchaus möglich, dass es zu Kondensationseffekten kommt und diese kleinsten Poren auch in einem anschließenden Messdurchlauf nicht entleert werden können. Es ergibt sich damit auch bei Kapillarkondensation in Mikroporen ein ähnlicher Kurvenverlauf.

Eine Entscheidung welcher Mechanismus ursächlich für das Nichtschließen der Isotherme ist, lässt sich daher nur durch eine Messung bei unterschiedlichen Temperaturen treffen. Im Fall von Kapillarkondensation lassen sich die Poren durch Ausheizen bei Temperaturen von bis zu  $300^\circ\text{C}$  leeren. Im Gegensatz dazu kommt es bei diesen Temperaturen noch nicht zu einem Herauslösen von chemisorbiertem Wasser. Entsprechende Messungen bei Ausheiztemperaturen von ca.  $300^\circ\text{C}$  und Raumtemperatur zeigen, dass die Isothermen den erwarteten Unterschied, nämlich eine

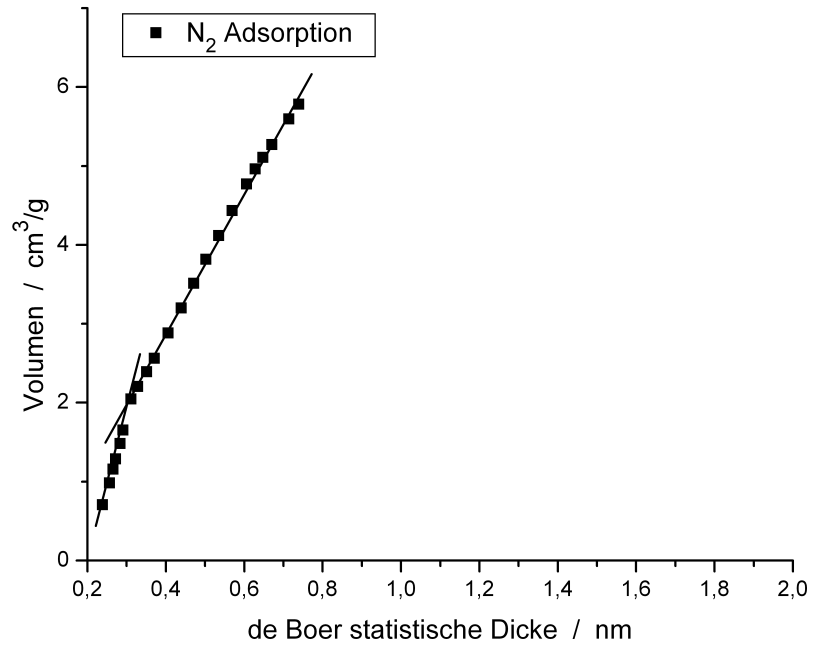
deutliche Hystere (300°C) bzw. keine Hysterese (Raumtemperatur), aufweisen. Somit ist Chemisorption nicht der Grund für die beobachtete Hysterese.

Wie bereits anhand der TEM-Aufnahmen gezeigt wurde, besteht die Aluminiumschicht aus kompakten dichten Einkristallen. Andere kleinste Defekte in der Schicht als Korngrenzen konnten mit keiner Messmethode nachgewiesen werden. In der näheren Defektumgebung delaminierte Aluminiumbereiche können als Ursache für die beobachteten Ergebnisse ausgeschlossen werden, da sie im vorliegendem Fall schon in der reinen geometrischen Oberfläche berücksichtigt sind. Es erhärtet sich daher der Verdacht, dass die Korngrenzen für Wasserdampf zugänglich sind.

Berechnet man nun die BET-Oberfläche aus der Wasserdampfisotherme, so erhält man eine Oberfläche von 28 m<sup>2</sup>. Dieser Wert ist mehr als doppelt so groß wie bei den Stickstoffmessungen und lässt sich nicht nur auf die Größenunterschiede der charakteristischen Molekülflächen der adsorbierenden Moleküle zurückführen. Vielmehr müssen in der Aluminiumschicht oberflächenvergrößernde Strukturen vorhanden sein. Die Aluminiumschicht kann somit nicht kompakt sein. Vielmehr müssen für Wassermoleküle zugängliche Kanäle durch die Schicht vorhanden sein wie etwa die Korngrenzen. Fasst man die eingewogene Aluminiumschicht als Pulver mit einer definierten Korngröße auf, so lässt sich für die gemessene Oberfläche eine mittlere Korngröße von 79,5 nm angeben. Dieser Wert weicht zwar deutlich von den gemessenen Korngrößen im TEM und AFM ab, aber trotzdem deutet auch die BET-Oberfläche der Wasserdampfadsorption auf Korngrenzen als mögliche Transportwege für Wasserdampf durch die Aluminiumschicht hin.

Die AFM und TEM Untersuchungen zeigen, dass solche Transportwege Größen von weniger als einen Nanometer aufweisen müssen. Nach *Lippens* und *de-Boer* lassen sich durch Auftragung des adsorbierten Volumens in Abhängigkeit der statistischen Adsorbtionsschichtdicke Mikroporen, das heißt Poren unterhalb 2 nm, detektieren [159]. In diesem Fall wird die statistische Dicke der Adsorbatschicht gegen das adsorbierte Volumen aufgetragen. Durch das Füllen von vorhandenen Mikroporen kommt es zu einer Abnahme der spezifischen Oberfläche, was wiederum mit einer Reduktion der adsorbierten Gasmenge verbunden ist. Dies führt zu einer Abnahme der Geradensteigung der Kurve. Sind sämtliche Mikroporen gefüllt, so ergibt sich in dieser Darstellung wiederum ein linearer Verlauf. In Abbildung 7-2 sind die ermittelten Ergebnisse aus den Adsorptionsmessungen dargestellt. Hierbei ist besonders bei den Stickstoffmessungen zu erwähnen, dass nur sehr geringe Volumina gemessen wurden und daher die Messgenauigkeit stark eingeschränkt ist.

a)



b)

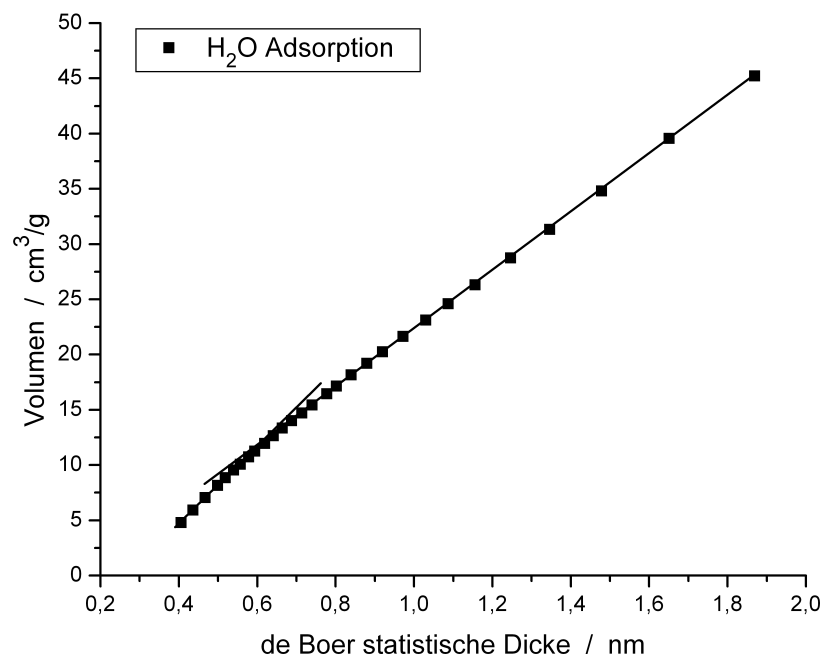


Abb. 7-3: Mikroporenanalyse nach de Boer  
a)  $N_2$ -Adsorption; b)  $H_2O$ -Adsorption

Eine Mikroporosität, die sich wie beschrieben durch gekrümmte Kurvenverläufe auszeichnet, kann sowohl in der Wasserdampf- als auch minimal in der Stickstoffmessung erkannt werden. Anhand der Änderung der Geradensteigung lässt sich für die H<sub>2</sub>O-Adsorption eine mittlere Porengröße von 0,6 nm feststellen. Bei der Auswertung der N<sub>2</sub>-Adsorptionsdaten ergibt sich hingegen eine deutlich kleinere mittlere Porengröße von ca. 0,3 nm. Zusätzlich ist das detektierte Porenvolumen bei der Stickstoffadsorption um etwa eine Größenordnung niedriger als bei der Wasserdampfadsorption. Die in den Adsorptionsmessungen ermittelten Unterschiede in der spezifischen Oberfläche lassen sich somit auf unterschiedliche scheinbare Porengrößen zurückführen.

Dies lässt den Schluß zu, dass solche Mikroporen für Wassermoleküle tatsächlich leichter zugänglich sind als für Stickstoff. Damit spricht auch dies für einen zusätzlichen Transportweg entlang von Mikroporen/Korngrenzen, der aber im Wesentlichen nur für die Wasserpermeation eine Rolle spielt. Verständlich wird dies, wenn man die Molekülgrößen von Wasser und Stickstoff und die Stärke der Wechselwirkung zwischen Aluminium und permeierender Substanz betrachtet. Einzig Wasser weist sowohl eine hohe Wechselwirkung als auch einen ausreichend kleinen Moleküldurchmesser auf. Dies erklärt auch, weshalb das Defektmodell für Sauerstoff und ähnliche einfache Gase die real zu erwartenden Permeationsraten gut vorhersagen kann, während es für Wasserdampf zu kleine Werte liefert.

## **7.2 Einfluss der Schichtraugigkeit auf das Permeationsverhalten**

Um die aus den Adsorptionsmessungen geschlossenen Zusammenhänge mit einer anderen Methode zu überprüfen, wurde der Einfluss der Rauigkeit der aufgedampften Aluminiumschichten mit der gemessenen Permeationsrate in Beziehung gesetzt. Rauere Schichten weisen größere Körner und damit weniger Korngrenzen auf. Wenn es tatsächlich einen zusätzlichen Transportweg entlang von Korngrenzen gibt, müsste aus dem Vergleich zwischen Schichtraugigkeit und Permeationsrate daher darauf zurückgeschlossen werden können. Daher wurden von verschiedenen aluminiumbedampften Mustern die Sauerstoff- und Wasserdampfpermeation gemessen und anschließend die arithmetischen Rauigkeiten der jeweiligen Muster bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 7-4 und Abb. 7-5 dargestellt.

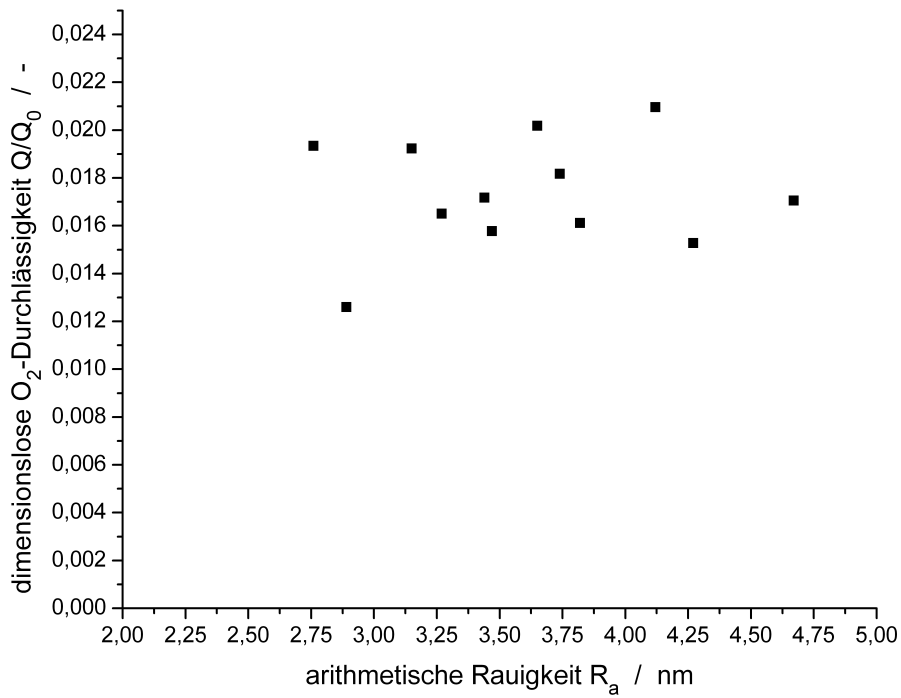


Abb. 7-4: Einfluss der arithmetischen Rauigkeit auf das  $O_2$ -Permeationsverhalten von aluminiumbedampften BoPP-Folien

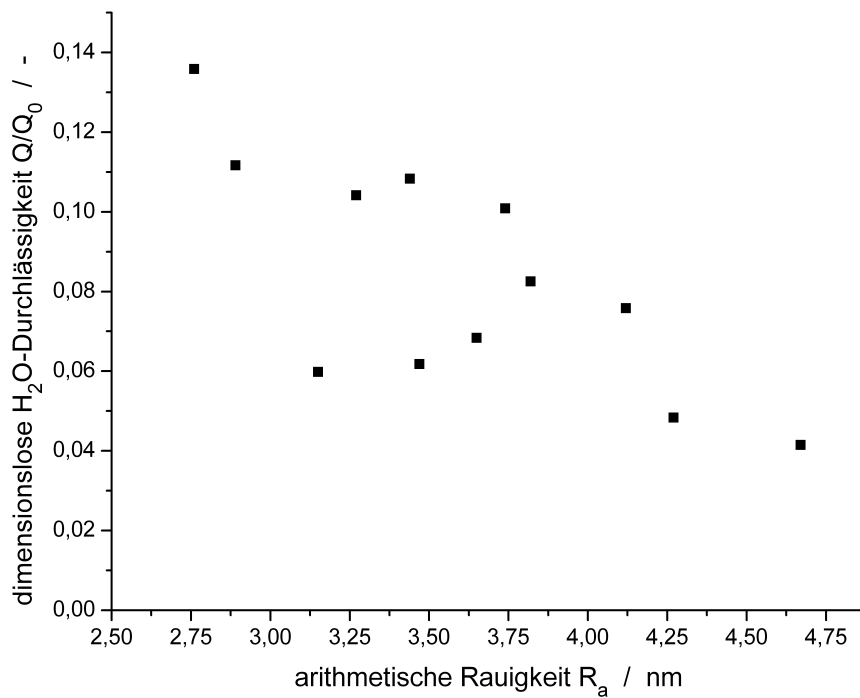


Abb. 7-5: Einfluss der arithmetischen Rauigkeit auf das  $H_2O$ -Permeationsverhalten von aluminiumbedampften BoPP-Folien



An beiden Kurven kann eine deutliche Streuung der Messwerte abgelesen werden. Bei der Sauerstoffpermeation beträgt die maximale Schwankungsbreite knapp einen Faktor 2, während sie für die Wasserdampfpermeation mit etwa Faktor 3,5 deutlich größer ausfällt.

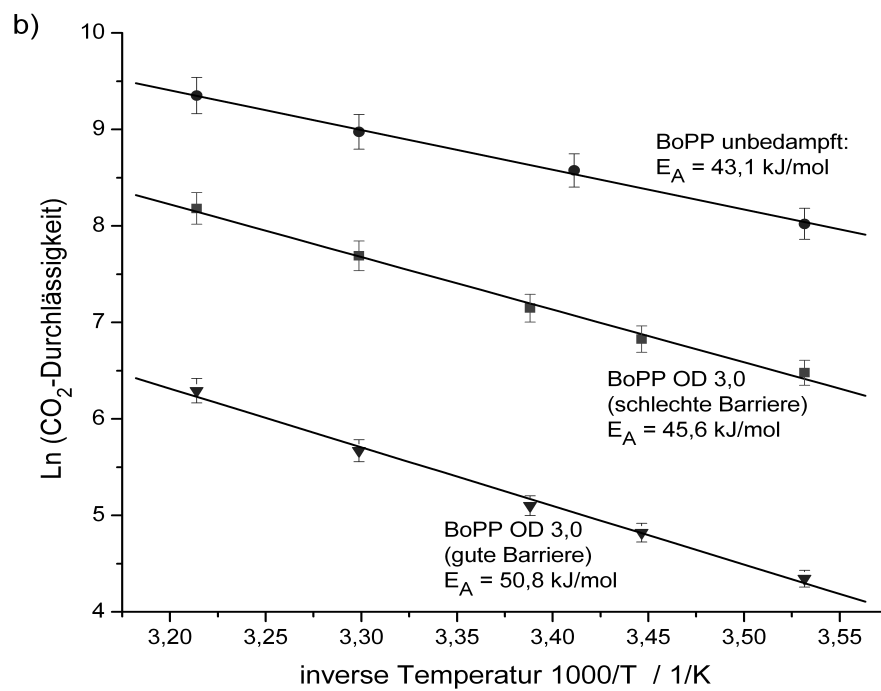
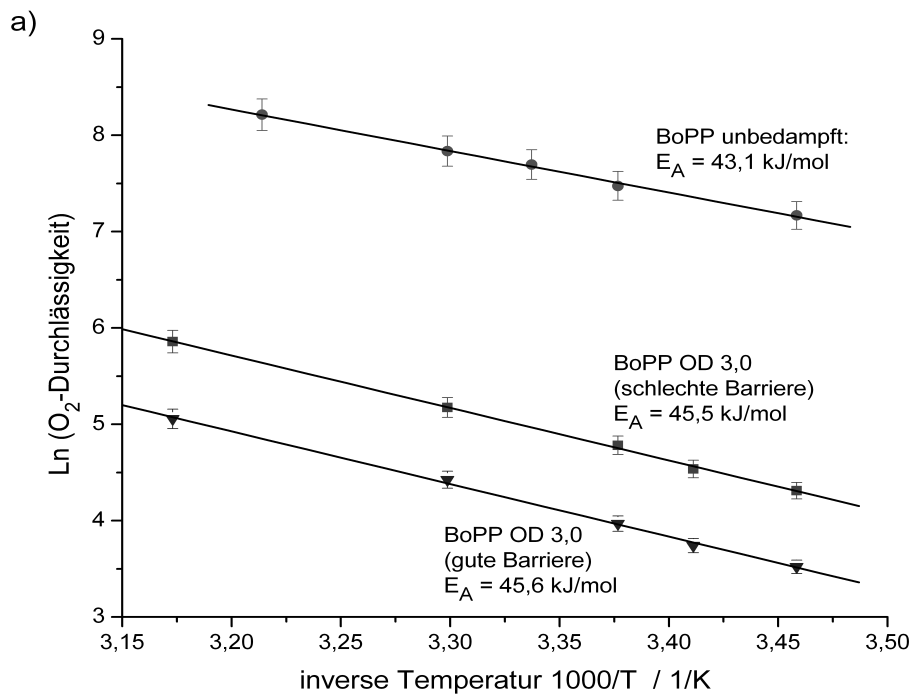
Die Sauerstoffpermeationswerte weisen keine signifikante Korrelation zur Rauigkeit der Aluminiumschicht auf. Bei den Wasserdampfpermeationswerten ist jedoch anhand der Minimal- und Maximalwerte eine Tendenz zu erkennen. So fallen sowohl die minimal als auch die maximal gemessenen Wasserdampfpermeationswerte mit zunehmender Rauigkeit deutlich.

Eine eindeutige Aussage zur Rauigkeitsabhängigkeit der Permeation von Sauerstoff und Wasserdampf kann jedoch aufgrund des geringen Signifikanzniveaus nicht getroffen werden. In grober Näherung führt eine Erhöhung der Rauigkeit jedoch zu einer Abnahme der Wasserdampfdurchlässigkeit, während die Sauerstoffdurchlässigkeit nahezu unverändert bleibt.

### **7.3 Untersuchungen zur Aktivierungsenergie der Permeation**

Aufgrund der geringen Abmessungen der Korngrenzen verhält sich der Stofftransport durch solche Strukturen, wie bereits in den Grundlagen erläutert, vollkommen anders als der durch makroskopische Schichtdefekte. Die Analyse der Aktivierungsenergie der Permeation sollte daher einen weiteren Hinweis auf die Transportwege liefern können. Daher wurden an verschiedenen Mustern die Aktivierungsenergien der Sauerstoff-, Kohlendioxid- und Wasserdampfpermeation untersucht. Dazu wird bei verschiedenen Temperaturen die Permeationsrate gemessen. Trägt man den Logarithmus der Durchlässigkeit über der inversen Temperatur in Kelvin auf, ergibt sich aus der Steigung multipliziert mit der allgemeinen Gaskonstante  $R$  die Aktivierungsenergie in kJ/mol. Die Ergebnisse sind in Abb. 7-6 auf den nächsten Seiten zusammengefasst.

Um einen Schichtdickeneinfluss ausschließen zu können, wurden je zwei bedampfte Muster gleicher optische Dichte  $OD\ 3,0$  (S7) ausgewählt, die sich in ihrer Defektgrößenverteilung deutlich unterschieden. Sie sind jeweils mit dem Hinweis "gute Barriere" bzw. "schlechte Barriere" gekennzeichnet. Ihre Aktivierungsenergien wurden mit der Aktivierungsenergie des unbedampften Polymers verglichen.



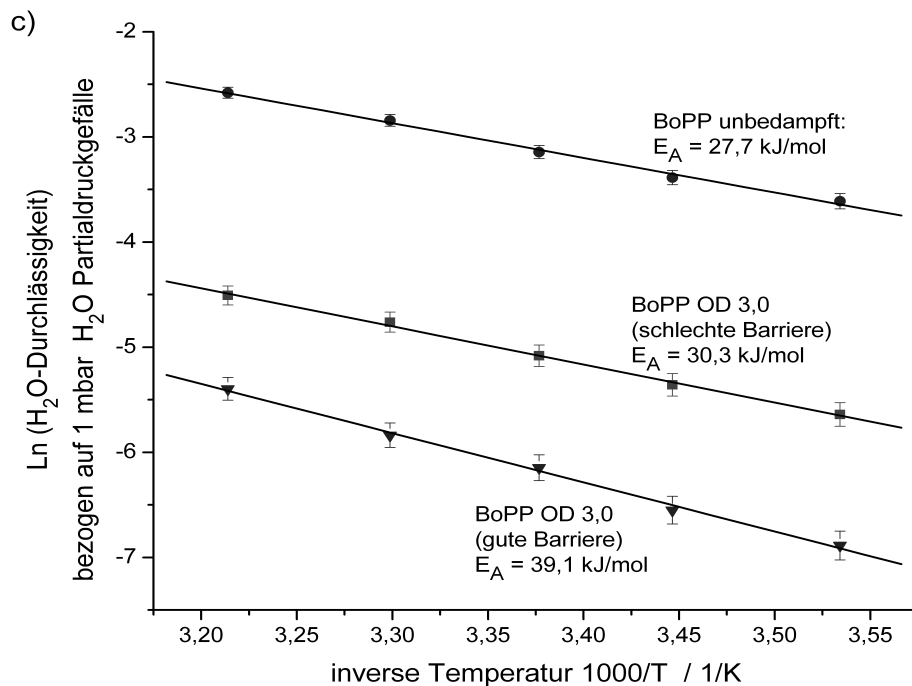


Abb. 7-6: Arrhenius-Auftragung der O<sub>2</sub>-, CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Permeationsdaten verschiedener bedampfter BoPP-Folien;  
 a) Aktivierungsenergien der O<sub>2</sub>-Permeation  
 b) Aktivierungsenergien der CO<sub>2</sub>-Permeation  
 c) Aktivierungsenergien der H<sub>2</sub>O-Permeation

Im Fall der Sauerstoffpermeation zeigt sich kein Einfluss der Bedampfungsqualität auf die Aktivierungsenergie. Die unbedampfte Substratfolie und die beiden unterschiedlich guten bedampften Folien weisen im Rahmen der Messgenauigkeit keinen signifikanten Unterschied in der Aktivierungsenergie auf. Man misst in allen Fällen eine für Polypropylen typische Aktivierungsenergie von 43-46 kJ/mol, wie auch der Vergleich mit Literaturdaten [56] zeigt. Würde ein deutlicher Anteil des Sauerstoffs durch die Aluminiumschicht permeieren, etwa entlang von Korngrenzen oder durch das kristalline Aluminium selbst, so müsste bei den bedampften Folien eine höhere Aktivierungsenergie zu messen sein. Erfolgt dagegen der gesamte Stofftransport durch makroskopische Defekte, so wird die Aktivierungsenergie der Permeation durch das Polymer gemessen. Da dies bei der Sauerstoffpermeation der Fall ist, lässt dies den Schluss zu, dass Festkörperdiffusion oder Korngrenzendiffusion als Transportweg für Sauerstoff ausgeschlossen werden kann.

Die Aktivierungsenergien der Kohlendioxid-Permeation wurden bestimmt, da CO<sub>2</sub> als kondensierbares und mit Wasser stärker wechselwirkendes Gas möglicherweise besser als Sauerstoff durch Korngrenzen oder andere Mikrodefekte transportiert werden kann. Die Messungen zeigten, dass tatsächlich eine Erhöhung der Aktivierungsenergie bei den bedampften Mustern um bis zu 23% im Vergleich zur unbedampften Substratfolie

festzustellen war. Die Höhe der Zunahme hing dabei von der Qualität der Bedampfung ab. Die bedampfte Folie, die weniger Defekte aufwies, zeigte auch die höchste Aktivierungsenergie. In diesem Fall spielt der Transport durch die Aluminiumschicht im Vergleich zum Transport durch makroskopische Defekte eine größere Rolle. Es scheint daher, dass  $\text{CO}_2$  entlang der Korngrenzen besser permeieren kann als Sauerstoff. Der Grund hierfür kann die bereits erwähnte stärkere Wechselwirkung zwischen Wasser und Kohlendioxid sein.

Betrachtet man schließlich die temperaturabhängige Wasserdampfpermeation, so tritt der Effekt, wie er bei der  $\text{CO}_2$ -Permeation zu beobachten war, noch deutlicher zu Tage. So weist die unbedampfte BoPP-Substratfolie eine Aktivierungsenergie für die  $\text{H}_2\text{O}$ -Permeation von 28 kJ/mol auf. Schon durch eine relativ schlechte Bedampfung erhöht sie sich um etwa 10%. Für den Fall der "guten" Bedampfung werden sogar Werte von 39 kJ/mol erreicht, also etwa ein 40% höherer Wert, als das unbedampfte Polymer aufweist. In diesem Fall tritt somit ein wesentlicher Anteil der permeierenden Stoffe durch die Schicht, d.h. durch die Korngrenzen.

Um diese Aussage weiter erhärten zu können, wurden einige BoPP-Folien auf beiden Seiten mit Aluminium bedampft. Wie in Abschn. 6.2.2.2, S. 127f. gezeigt, weisen solche Strukturen für die Permeation durch reine Makrodefekte sehr geringe Durchlässigkeiten auf. Auch für einen solchen Aufbau dürfte sich die Aktivierungsenergie bei einem defektdominierten Stofftransport nicht ändern. Tritt Wasserdampf hingegen direkt durch die beiden Aluminiumschichten, führt dies dazu, dass die Permeation durch die Aluminiumschicht im Vergleich zum Stofftransport durch makroskopische Defekte deutlich zunimmt. Entsprechend müssten sich dann die Werte der Aktivierungsenergie sowie die absoluten Permeationswerte ändern. Abb. 7-7 auf der nächsten Seite fasst die Ergebnisse zusammen.

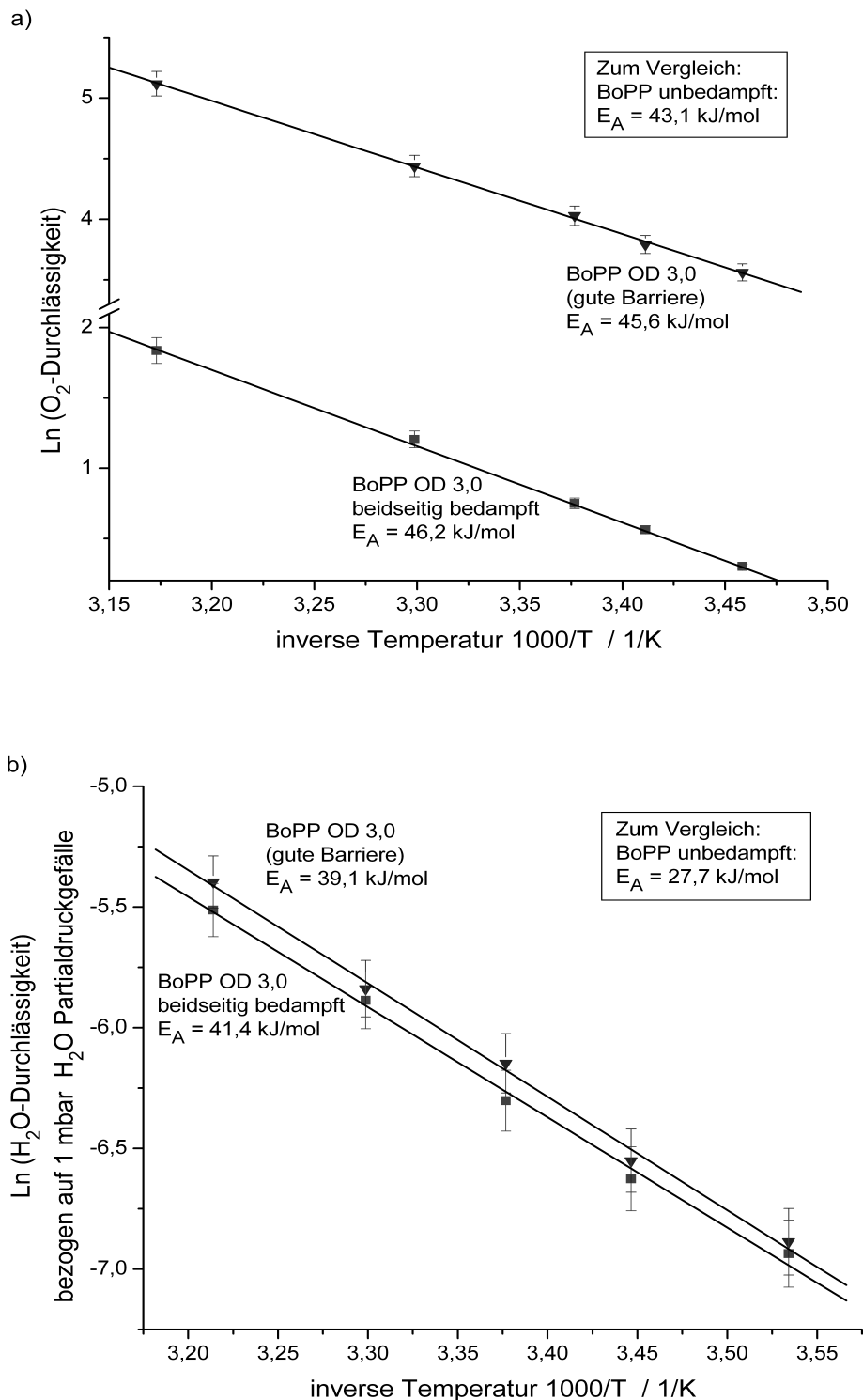


Abb. 7-7: Arrhenius-Auftragung der a)  $O_2$  und b)  $H_2O$ -Permeationsmessungen beidseitig bedampfter BoPP-Folien

Die Messung der temperaturabhängigen Sauerstoffpermeation zeigt in diesem Fall keinen signifikanten Unterschied in der Aktivierungsenergie zur einseitig bedampften Folie. Die absoluten Permeationsraten betragen jedoch nur etwa 4% der Werte der einseitig bedampften Folie. Dies lässt den Schluss zu, dass kein nennenswerter

Sauerstofftransport durch die Aluminiumschicht bzw. an deren Korngrenzen entlang auftritt.

Die Messung der temperaturabhängigen Wasserdampfpermeation liefert hier hingegen einen besonders starken Hinweis auf den Transport entlang von Korngrenzen. Es zeigte sich, dass die Permeationsrate für Wasserdampf nahezu unverändert im Vergleich zur einseitig bedampften Folie ist. Eine Reduzierung der Durchlässigkeit, wie sie nach dem defektdominierten Stofftransportmodell zu erwarten wäre, ist nicht zu beobachten. Ebenso zeigte sich nur noch eine geringe Zunahme der Aktivierungsenergie.

Diese Ergebnisse erhärten daher die Annahme, dass die Wasserdampfpermeation entlang von Korngrenzen neben dem defektdominierten Stofftransport einen weiteren Transportweg darstellt. Speziell bei sehr defektarmen Strukturen spielt dieser eine wesentliche Rolle. Zusätzliche Wege, beispielsweise die bereits mehrfach diskutierten, lokal am Defektrand delaminierten Aluminiumschichtgebiete, wie sie anhand der REM-Aufnahmen (siehe Anh. A.4, S. 167f.) vorstellbar sind, können daher nicht bzw. nur in geringem Maß für die hohen Wasserdampfdurchlässigkeiten verantwortlich gemacht werden. Selbst bei der Annahme einer Verdopplung der Defektfläche durch die delaminierten Randbereiche ergibt sich nur eine etwa doppelt so hohe, jedoch nicht wie beobachtet, eine um Größenordnungen höhere Durchlässigkeit.

Insgesamt kann so festgehalten werden, dass der Stofftransport für Sauerstoff und ähnliche einfache Gase von makroskopischen Schichtdefekten dominiert wird. Die Schichtstruktur hingegen spielt in diesem Fall nur eine untergeordnete Rolle. Lediglich die Schichtdicke führt über die damit verbundene Reduzierung der Defekthäufigkeit zu einer deutlichen Verbesserung der Barrierewirkung. Selbst bei Kohlendioxid kann als Näherung noch von einem durch Makrodefekte dominierten Permeationsverhalten ausgegangen werden. Im Fall von Wasserdampf zeigt sich jedoch ein deutlich komplexeres Verhalten. Eine quantitative Beschreibung anhand der durch Makrodefekte dominierten Permeation ist hier nicht möglich, da es offenbar zu einer Überlagerung der Permeation durch Makroschichtdefekte und Mikroschichtdefekte kommt. Anhand der verschiedenen Messungen scheint es sich bei den Mikroschichtdefekten nicht um delaminierte und so die effektive Defektgröße erhöhende Bereiche zu handeln, sondern vielmehr scheinen die Korngrenzen in der Aluminiumschicht der zweitwichtigste Transportweg für Wasserdampf zu sein.

## 8 ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde die Permeation von Sauerstoff und Wasserdampf durch aluminiumbedampfte Polymerfolien untersucht. Experimentell zeigten sich Permeationsraten, die völlig vom normalen Verhalten einer unbedampften Polymerfolie abwichen. Labormuster wiesen einen Verlauf der Permeationsrate in Abhängigkeit der aufgedampften Aluminiumschichtdicke auf, der bei geringen Schichtdicken etwa invers zur Schichtdicke verläuft. Bei größeren Schichtdicken verschwindet die Schichtdickenabhängigkeit fast vollständig und es stellt sich eine konstante Durchlässigkeit ein. Bei den Industriemustern trat dagegen in diesem Schichtdickenbereich - in erster Näherung - ein schwacher linearer Abfall der Permeationsrate auf. Anhand der experimentellen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass dieses komplexe Permeationsverhalten auf die Aluminiumschichtbildung und auf das Vorhandensein von Defekten in der aufgedampften Schicht zurückzuführen ist.

Daher wurden lichtmikroskopische, rasterelektronen- und rasterkraftmikroskopische Analysen durchgeführt, die eine Aussage über die Defektgrößen, und -häufigkeiten in der Aluminiumschicht ermöglichen. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die lichtmikroskopische Auswertung allein für eine schnelle, grobe Abschätzung der vorhandenen Defekte ausreicht. Für eine quantitative Aussage über Größen und Häufigkeiten muss indes ein Abgleich mit höher auflösenden Methoden wie REM oder AFM erfolgen. Nur so kann die Fehleinschätzung der Defektgrößen aufgrund Beugungslimitierung im Lichtmikroskop deutlich eingeschränkt werden. Es konnte in diesem Fall gezeigt werden, dass dann im Lichtmikroskop sogar noch Defekte unterhalb der nominalen Auflösungsgrenze detektiert werden können. Auf den Polymeroberflächen haftende Staubpartikel sowie in die Oberfläche des Polymers eingearbeitete Antiblockpartikel konnten als Defektverursacher ermittelt werden.

Bei mechanischer Belastung in Form von Krümmung oder Dehnung der bedampften Folien konnte gezeigt werden, dass sich bildende Risse für die extreme Barriereverschlechterung verantwortlich sind. Diese sind jedoch in der Regel so klein, dass sie im Lichtmikroskop gar nicht oder nicht korrekt abgebildet werden. Hier muss daher die Analyse mittels Rasterelektronenmikroskopie oder Raster-Kraft-Mikroskopie erfolgen.

Um das experimentell beobachtete komplexe Permeationsverhalten besser deuten zu können, wurden numerische Simulationen verschiedener Schichtaufbauten aus Polymerfolie und Metallisierung durchgeführt. Dieses Vorgehen ermöglicht eine getrennte Betrachtung einzelner Einflussfaktoren. So konnten mit Hilfe der Simulationen Grenzwerte festgelegt werden, die eine Abschätzung ermöglichen, ab

welchen Größenordnungen eine Wechselwirkung der Defekte untereinander einsetzt und wie diese von der Defektgeometrie, der Schichtdicke und der Defekthäufigkeit abhängt.

Durch die Simulation eines großen Bereichs an verschiedenen Polymerschichtdicken, Defektgrößen und -häufigkeiten konnte eine Näherungsformel aufgestellt werden, die eine theoretische Vorhersage der Permeationsrate auf Basis experimentell ermittelter Defektdaten ermöglicht. Die Gültigkeit der Formel deckt dabei den typischen in der industriellen Bedampfung auftretenden Defektgrößen- und -häufigkeitsbereich ab bzw. geht sogar noch deutlich darüber hinaus. Anhand eigener Messdaten wurde diese Formel überprüft. Es zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentell bestimmten Gasdurchlässigkeiten.

Im Fall der Wasserdampfpermeation waren jedoch deutliche Unterschiede zu beobachten. Um diese Abweichung zu analysieren, wurden die aufgedampften Schichten bezüglich ihres mikroskopischen Aufbaus mit Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Es zeigte sich, dass die Aluminiumschichten auf Polypropylen polykristallin sind und die Korngröße entscheidend von den Bedampfungsbedingungen abhängt. Als optimal in Hinblick auf die Permeationsbarriere erwiesen sich dicke, bei hohen Verdampfungsraten abgeschiedene Aluminiumschichten. Auf Polypropylen konnte keine Vorzugsorientierung festgestellt werden.

Die AFM- und TEM-Untersuchungen gaben Hinweise auf Korngrenzen als mögliche zusätzliche Transportwege. Um diese These zu überprüfen, wurden mehrere Quadratmeter Aluminiumschicht von bedampften Folien mit Lösemittel abgelöst. An diesen wurden Stickstoff- und Wasserdampfadsorptionsmessungen durchgeführt. Aus den berechneten BET-Oberflächen ergaben sich Hinweise, dass offenbar nur Wasserdampf in die Korngrenzen eindringen kann. Gase wie Stickstoff dagegen nicht.

Messungen der Aktivierungsenergie der Sauerstoff-, Kohlendioxid- und Wasserdampfpermeation an unbedampften und bedampften Folien gaben schließlich einen weiteren Hinweis auf Korngrenzen als zusätzlichen Transportweg im Fall der Wasserdampfpermeation.

Insgesamt ermöglichen die durchgeführten Untersuchungen eine gute Darstellung des Permeationsmechanismus von einfachen Gasen sowie eine Vorhersage der zu erwartenden Permeationsraten bei Kenntnis der Defektgrößenverteilung. Im Fall des Wasserdampfs scheint neben der defektdominierten Permeation noch ein weiterer Transportmechanismus aufzutreten. Die Untersuchungen deuten hier in Richtung des Stofftransports entlang der Korngrenzen in der Aluminiumschicht.



## 9 NOMENKLATUR

### Häufig verwendete, allgemeine Abkürzungen

|                  |   |
|------------------|---|
| ABP              | Antiblockpartikel   |
| AFM              | Atomic Force Microscope / Raster-Kraft-Mikroskop                  |
| AL               | Aluminium   |
| BoPP             | biaxial orientiertes Polypropylen                                 |
| EDX              | energie-disperse Röntgenanalyse                                   |
| LM               | Lichtmikroskop  |
| OD               | optische Dichte   |
| PE-LD            | Polyethylen niedriger Dichte                                      |
| PET              | Polyethylenterephthalat   |
| PMMA             | Polymethylmethacrylat   |
| PP               | Polypropylen  |
| REM              | Rasterelektronenmikroskop   |
| SiO <sub>x</sub> | amorphes Siliziumoxid   |
| STP              | Standard temperature and pressure / Standard Temperatur und Druck |
| TEM              | Transmissionselektronenmikroskop                                  |

### Lateinische Symbole

|                  |  |
|------------------|--|
| $A$              | Fläche   |
| $A_D, A_{D,i}$   | Defektfläche   |
| $A_C$            | Oberfläche des durch den Defekt definierten Zylinders im Polymer           |
| $A_H, A_M$       | Fläche des Defektes bzw. des Messbereichs                                  |
| $A_{SM}$         | Faktor zur Beschreibung des Widerstand einer mikroporösen Barriere-schicht |
| $b$              | Leerstellenaffinität   |
| $C$              | Korrelationskonstante  |
| $C_{Su}$         | Sutherlandkonstante  |
| $c, c_a$         | Konzentration: allgemein, Startkonzentration im Polymer                    |
| $c_0, c_1$       | Konzentration auf der Hochdruckseite, auf der Niederdruckseite             |
| $c_H^l$          | Leerstellensättigungskonzentration   |
| $D, D_0$         | Diffusionskoeffizient: allgemein, präexponentieller Faktor                 |
| $D_{fr}, D_{Kn}$ | Diffusionskoeffizient: freie Diffusion, Knudsendiffusion                   |
| $D_O, D_F$       | Diffusionskoeffizient: Oberflächendiffusion, Festkörperdiffusion           |

|                   |  |
|-------------------|--|
| $D_d$             | Diffusionskoeffizient der defektbehafteten bedampften Folie  |
| $d, d_{polymer}$  | Foliendicke / Schichtdicke, Dicke des Polymers   |
| $d_{SM}, d_{PET}$ | Dicke des gesamten Metall/Polymersystems, Dicke der PET-Folie  |
| $d_{Al}, d_M$     | Aluminiumschichtdicke bzw. Metallschichtdicke  |
| $d_p$             | Porendurchmesser   |
| $E_A, E_V$        | Aktivierungsenergien   |
| $F_0$             | Fourierzahl  |
| $f$               | Anteil an unbeschichteter Fläche bei bedampften Folien mit Rissdefekten  |
| $f(T)$            | Oberflächenbelegung  |
| $G$               | freie Energie  |
| $H$               | Funktion zur Beschreibung des Aspektverhältnisses auf die Permeationsrate  |
| $H_S$             | Lösungswärme   |
| $h$               | Höhe   |
| $h_{mittel}$      | mittlere Höhe im Bezugsbereich   |
| $I, I_0$          | Intensität des transmittierten bzw. des eingestrahnten Lichts  |
| $i$               | Index, Dissoziationsgrad, bzw. charakteristischer Abstand zwischen einem Defekt in der Metallisierung auf der Folienober- und der Folienunterseite |
| $J$               | Fluss  |
| $J_{\perp}, J_C$  | direkt unterhalb des Defekts aus der Folie bzw. aus der restlichen Folienfläche austretender Fluss   |
| $J, J_{Ein}$      | Fluss, Fluss durch den Defekt  |
| $j$               | Stoffstromdichte   |
| $j_{1d}$          | Stoffstromdichte aus dem direkt unterhalb des Defektes liegenden Bereich auf der Unterseite der Folie  |
| $Kn$              | Knudsenzahl  |
| $k$               | Anzahl an Adatomen   |
| $k_b$             | Boltzmannkonstante   |
| $L, L_i$          | charakteristischer Defektabstand   |
| $L_C$             | Differenz aus halbem charakteristischen Defektabstand und Defektradius   |
| $M$               | Molmasse   |
| $m$               | Index bzw. Zahl der Größenklassen  |
| $N$               | Teilchen-, Molekülzahl bzw. Defektdichte   |
| $n$               | Anzahl   |
| $n_c$             | kritische Anzahl an Clusteratomen  |
| $n_m$             | Anzahl Moleküle in einer Monolage  |
| $o(\Delta x)$     | Rest der Taylorsumme bzw. Fehler   |
| $P, P_d$          | Permeationskoeffizient: allgemein, der defektbehafteten bedampften Folie   |

|                    |  |
|--------------------|--|
| $P_{ges}, P_{ILT}$ | Permeationskoeffizient der Gesamtsystems bzw. des idealen Laminats                                   |
| $P_M$              | Permeationskoeffizient des Metalls bzw. der aufgedampfen Schicht                                     |
| $P_{MPM}$          | Permeationskoeffizient der defektbehafteten metallisierten Folie                                     |
| $P_{PET}, P_{SM}$  | Permeationskoeffizient der PET-Folie bzw. des Metall/Polymersystems                                  |
| $p$                | Druck  |
| $p_0, p_1$         | Sättigungsdampfdruck bzw. Partialdruck auf der Hochdruckseite, Partialdruck auf der Niederdruckseite |
| $Q_{Ad}$           | Adsorptionswärme   |
| $Q$                | Permeationsrate / Durchlässigkeit  |
| $Q_{ges}$          | Permeationsrate / Durchlässigkeit des mehrlagigen Foliensystems                                      |
| $Q_0$              | Permeationsrate / Durchlässigkeit der Substratfolie  |
| $R$                | Permeationswiderstand bzw. allgemeine Gaskonstante   |
| $R_a$              | arithmetische Rauigkeit  |
| $R_E$              | äquivalenter Defektradius  |
| $r$                | Radius   |
| $r_b, r_l$         | Rissbreite, Risslänge  |
| $S, S^a$           | Löslichkeit: allgemein, im amorphen Zustand  |
| $S_0, S_{DS}$      | Löslichkeit: präexponentielle Faktor, im glasartigen Zustand   |
| $S_{\ddot{u}}$     | Übersättigung  |
| $S_V$              | spezifische Oberfläche   |
| $s$                | Zustandsfunktion   |
| $T$                | Temperatur   |
| $T_g, T_{Schmelz}$ | Glastemperatur bzw. Schmelztemperatur des Polymers   |
| $t$                | Zeit   |
| $U_{besch.}$       | Beschleunigungsspannung  |
| $V, V_m$           | Volumen, molares Volumen   |
| $w$                | Wichtungsfaktoren  |
| $x$                | Defektseitenlänge, dimensionsloser Druck $p/p_0$ bzw. Clusterdurchmesser                             |
| $x_c$              | kritischer Clusterdurchmesser  |
| $x, y, z$          | Ortskoordinaten  |

### Griechische Symbole

|               |  |
|---------------|--|
| $\alpha$      | Winkel   |
| $\delta$      | Kontaktwinkel  |
| $\varepsilon$ | Flächenporosität / Anteil der Defektfläche an der Gesamtfläche |
| $\phi$        | amorpher Volumenanteil im Polymer                              |
| $\phi_0$      | Oberflächenkonzentration                                       |

---

|                                    |   |
|------------------------------------|---|
| $\bar{\phi}$                       | mittlere Konzentration auf der durch den Defekt definierten Zylinderoberfläche im Polymer |
| $\lambda_f$                        | freie Weglänge  |
| $\gamma, \gamma_{CL}, \gamma_{SL}$ | Oberflächenspannung: allgemein, des Kondensats, des Substrats                             |
| $\gamma_{CS}$                      | Grenzflächenspannung zwischen Kondensat und Substrat                                      |
| $\mu$                              | chemisches Potential bzw. Enthalpie   |
| $\Theta$                           | Time-lag / Durchbruchzeit bzw. unbeschichteter Flächenanteil                              |
| $\sigma$                           | Stoßquerschnitt, Molekülfläche  |
| $\chi$                             | Verhältnis von Risslänge zu Rissbreite  |
| $\chi_p$                           | Verhältnis von Polymerschichtdicke zur Gesamtschichtdicke                                 |
| $\chi_M$                           | Verhältnis von Dicke der aufgedampften Schicht zur Gesamtschichtdicke                     |

## 10 LITERATUR

- [1] Klöckner, H., Verpackung - Fluch oder Segen?, M. Klöckner, Heusentamm, 1992
- [2] Der Europamarkt für Lebensmittel- und Getränkeverpackungen, Verpackungsrundschau **6**, 2001, S. 6  
bzw. Frost&Sullivan, The european market for plastics in food & beverages packaging, Report 3819, 2001
- [3] Sobek, A., Die Marktentwicklung von PET in Europa und Deutschland, in: Süddeutsches Kunststoff-Zentrum, Würzburg (Hrsg.), Fachtagung: Ersetzt PET Glas und Metall?, Festung Marienburg, Würzburg, 2000
- [4] ATI - Anwendungstechnische Informationen, Abschirmung mit Kunststoff-Gehäusen / Shielding with Plastics Housings, ATI 1124 d, e , Bayer AG, Firmenschrift, 1999
- [5] Suter, R., Verfahren zum Aufdampfen von Vergütungsschichten auf optischen Substraten, CH 691307A, Patentschrift, 2001
- [6] Kienel, G., Vakuumbeschichtung von Kunststofffolien und Papier, in: Kienel, G. (Hrsg.), Vakuumbeschichtung 5 - Anwendungen Teil II, VDI Verlag, 1993, S. 87-113
- [7] Hartwig, E., Die Vakuumbandbeschichtung in der Verpackung, in: Berndt, D. (Hrsg.), Arbeitsmappe für den Verpackungspraktiker, Neue Verpackung **45**, Nr. 5-8, 1992, S. B455-B468
- [8] AMI's 1997 West european plastics industry report, 3.Aufl., Applied Market Information Ltd., Bristol, 1997
- [9] Buchner, N., Verpackung von Lebensmitteln: lebensmitteltechnologische, verpackungstechnologische und mikrobiologische Grundlagen, Springer, Berlin, 1999
- [10] Migrationsrichtlinie, 82/711/EWG, Amtsblatt der EG Nr. L297/26 vom 23.10.1982, sowie Richtlinie 97/8/EWG, Amtsblatt der EG Nr. L222 vom 12.8.1997
- [11] Höfelmann, M.: Materialien in Kontakt mit Lebensmitteln, Neue Verpackung **50**, Nr. 1, 1993, S. 36-40
- [12] Breder, C. V., Migration of packaging components to food: regulatory considerations, in : Food and packaging interactions, ACS Symposium Series 356, American Chemical Society, Washington DC, 1988
- [13] Lechner, M. D., Gehrke, K., Nordmeier, E. H., Makromolekulare Chemie, Birkhäuser, Basel, 1993

- [14] Seymour, R. B., Introduction to polymer chemistry, McGraw-Hill, New York, 1971
- [15] Schaumburg, H., Polymere, Teubner, Stuttgart, 1997
- [16] Busico, V., Cipullo, R., Microstructure of polypropylene, Prog. Polym. Sci. **26**, 2001, S. 443-533
- [17] Marques, M. V., Pombo, C. C., Silva, R. A., Conte A., Binary metallocene supported catalyst for propylene polymerization, Europ. Polym. Journ., **39**, 2003, S. 561-567
- [18] Heine, B., Einführung in die Polymertechnik, Expert, Renningen-Malmsheim, 1998
- [19] Woodward, A. E., Atlas of polymer morphology, Hanser, München, 1988
- [20] Brydson, J. A., Plastic materials 7. Aufl., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1999
- [21] Menges, G., Haberstroh, E., Michaeli, W., Schmachtenberg, E., Werkstoffkunde Kunststoffe, 5. Aufl., Hanser, München, 2002
- [22] Nentwig, J., Kunststofffolien, Hanser, München, 1994
- [23] Brandt, R., BOPP-Folien für die Vakuumbeschichtung, in: Freisinger Tage 2000 - Barrierematerialien und flexible Verpackungen - Neuentwicklungen und Trends, Fraunhofer IVV, Freising, 2000
- [24] Siesler, H. W., Characterization of polymer deformation by vibrational spectroscopy, in : Fakirov, S., Oriented polymer materials, Hüthig & Wepf, Heidelberg, 1996
- [25] Keller, A., Machin, J., Oriented crystallization in polymers, J. Macromol. Sci. **1**, 1967, S. 41-49
- [26] Taraiya, A. K., Orchard, G. A. J., Ward, I. M., The effect of amorphous orientation on the oxygen permeability of polypropylene films, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. **31**, 1993, S. 641-645
- [27] Gächter, R., Müller, H., Plastics additives handbook, 4. Aufl., Hanser, München, 1993
- [28] Hanlon, J. F., Kelsey, R. J., Forcinio, H. E., Handbook of package engineering, 3. Aufl., Technomic Publishing Co., Lancaster, 1998
- [29] Hensen, F., Knappe, W., Potente, H., Handbuch der Kunststoffextrusionstechnik, Band I und II, Hanser, München, 1989I
- [30] Stannett, V., The transport of gases in synthetic polymeric membranes - an historic perspective, J. Membrane Sci. **3**, 1978, S. 97-115
- [31] Stern, S. A., Trohalaki, S., Fundamentals of gas diffusion in rubbery and glassy polymers, in: Koros, W. J. (Hrsg.), Barrier polymers and structures, ACS Symposium Series 423, American Chemical Society, Washington DC, 1990

- [32] van der Vegt, N. F. A., Temperature dependence of gas transport in polymer melts: molecular dynamics simulation of CO<sub>2</sub> in polyethylene, *Macromolecules* **33**, 2000, S. 3153-3160
- [33] Tocci, E., Hofmann, D., Paul, D., Russo, N., Drioli, E., A molecular simulation study on gas diffusion in a dense poly(ether-ether-ketone) membrane, *Polymer* **42**, 2001, S. 521-533
- [34] Krishna Pant, P. V., Boyd, R. H., Simulation of diffusion of small-molecule penetrants in polymers, *Macromolecules* **25**, 1992, S. 494-495
- [35] Sunderranjan, S., Hall, C. K., Freeman, B. D., Chemical potential gradient driven permeation of small molecules through polymeric media, *J. Chem. Phys.* **107** (24), 1997, S. 10714-10722
- [36] Lopez-Gonzalez, M., Saiz, E., Guzman, J., Riande, E., Experimental and simulation studies on the transport of Argon in polycarbonate membranes, *Macromolecules* **34**, 2001, S. 4999-5004
- [37] Fukuda, M., Solubilities of small molecules in polyethylene evaluated by a test-particle-insertion method, *J. Chem. Phys.* **112** (1), 2000, S. 478-486
- [38] Henzler, M., Göpel, W., Ziegler, C., *Oberflächenphysik des Festkörpers*, B. G. Teubner, Stuttgart, 1991
- [39] Defay, R., Prigogine, I., *Surface tension and adsorption*, Longmans, Green & Co, London, 1966
- [40] Cohen, M. H., Turnbull, D., Molecular transport in liquids and glasses, *J. Chem. Phys.* **31** (5), 1959, S. 1164-1169
- [41] Niemelä, S., Leppänen, J., Sundholm, F., Structural effects on free volume distribution in glassy polysulfones: molecular modelling of gas permeability, *Polymer* **37** (18), 1996, S. 4155-4165
- [42] Michaels, A. S., Vieth, W. R., Barrie, J. A., Solution of gases in polyethylene terephthalate, *J. Appl. Phys.* **34** (1), 1963, S. 1-12
- [43] Sekelik, D. J., Stepanov, S. V., Nazarenko, S., Schiraldi, D., Hiltner, A., Baer, E., Oxygen barrier properties of crystallized and talc-filled poly(ethylene terephthalate), *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **37** (8), 1999, S. 847-857
- [44] Lin, J., Shenogin, S., Nazarenko, S., Oxygen solubility and specific volume of rigid amorphous fraction in semicrystalline poly(ethylene terephthalate), *Polymer* **43** (17), 2002, S. 4733-4743
- [45] Polyakova, A., Stepanov, E. V., Sekelik, D., Shiraldi, D. A., Hiltner, A., Baer, E. J., Effect of crystallization on oxygen-barrier properties of copolyesters based on ethylene terephthalate, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **39** (16), 2001, S. 1911-1919

- [46] Barrer, R. M., Diffusion in and through solids, University Press, Cambridge, 1941
- [47] Elias, H.-G., An introduction to polymer science, VCH, Weinheim, 1997
- [48] Hala, E., Reiser, A., Fysikalni chemie **1**, Nakladatelstvi Ceskosl. Akad. VED, Prague, 1971
- [49] van Krevelen, D. W., Properties of polymers, 3. Aufl., Elsevier, Amsterdam, 1990
- [50] Sada, E., Kumazawa, H., Xu, P., Nishigaki, M., Mechanism of gas permeation through glassy polymer films, *J. Membr. Sci.* **37** (2), 1988, S. 165-179
- [51] Merkel, T. C., Bondar, V., Freeman, B. D., Yampolskii, Y. P., Gas sorption, diffusion and permeation in Poly(2,2,-bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole-co-tetrafluoroethylene), *Macromolecules* **32**, 1999, S. 8427-8440
- [52] Petropoulos, J. H., Quantitative analysis of gaseous diffusion in glassy polymers, *J. Polym. Sci* **A2**, 1970, S. 1797-1801
- [53] Fowkes, F. M., Attractive forces at interfaces, in: Ross, S., Chemistry and physics of interfaces, American Chemical Society, Washington DC, 1965
- [54] Piringer, O. G., Verpackungen für Lebensmittel, VCH Verlag, Weinheim, 1993
- [55] Yasuda, H., Stannett, V., Permeability coefficients, in: Branderup, J., Immergut, E. H. (Hrsg.), Polymer handbook, 2. Aufl., John Wiley & Sons, New York, 1974, S. III/229-240
- [56] Pauly, S., Permeability and diffusion data, in: Branderup, J., Immergut, E. H. (Hrsg.), Polymer handbook, 3. Aufl., John Wiley & Sons, New York, 1989, S. IV/435-449
- [57] Koros, W. J., Chern, R. T., Stannett, V., Hopfenberg, H. B., A model for permeation of mixed gases and vapours in glassy polymers, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **19**, 1981, S. 1513-1530
- [58] Stannett, V., Williams, J. L., The permeability of poly(ethyl methacrylate) to gases and water vapor, *J. Polym. Sci. C* **10**, 1965, S. 45-49
- [59] Yasuda, H., Hirotsu, T., The effect of glass transition on gas permeability, *J. Appl. Polym. Sci.* **21**, 1977, S. 105-112
- [60] Slee, J. A., Orchard A. J., Bower, D. I., Ward, I. M., The transport of oxygen through oriented poly(ethylene terephthalate), *J. Poly. Sci. B* **27**, 1989, S. 71-83
- [61] Pandey, P., Chauhan, R. S., Membranes for gas separation, *Prog. Polym. Sci.* **26**, 2001, S. 853-893
- [62] Rogers, C. E., Permeation of gases and vapors in polymers, in: Comyn, J. (Hrsg.), Polymer permeability, Elsevier, London, 1986



- [63] Yasuda, H., Stannett, V., Permeation, solution and diffusion of water in some high polymers, *J. Polym. Sci.* **57**, 1962, S. 907-923
- [64] Koros, W. J., Paul, D. R., Carbon dioxide sorption in poly(ethylene terephthalate) above and below the glass transition, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **16**, 1978, S. 1947-1963
- [65] Jeschke, R., Stuart, H. A., Diffusion und Permeation von Gasen in Hochpolymeren in Abhängigkeit vom Kristallisationsgrad und von der Temperatur, *Z. Naturf.* **16a**, 1961, S. 37-50
- [66] Myers, A. W., Meyer, J. A., Rogers, C. E., Stannett, V., Szwarc, M., Studies in the gas and vapor permeability of plastic films and coated papers part VI: The permeation of water vapor, *Tappi* **44** (1), 1961, S. 58-64
- [67] Crank, J., Park, G. S., Methods of measurement, in: Crank, J., Park, G. S. (Hrsg.), *Diffusion in polymers*, Academic Press, London, 1968
- [68] Crank, J., *The mathematics of diffusion* 2. Aufl., Oxford University Press, Oxford, 1975
- [69] Schulze, G. E. R., *Metallphysik* 2. Aufl., Springer Verlag, Wien, 1974
- [70] Young, D. A., *Phase diagrams of the elements*, University of California Press, Berkeley, 1991
- [71] Roth, A., *Vacuum technology* 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, 1982
- [72] Heumann, Th., *Diffusion in Metallen*, Springer, Berlin, 1992
- [73] Glicksman, M. E., *Diffusion in solids - field theory, solid state principles and applications*, John Wiley & Sons, New York, 2000
- [74] Norton, F. J., Gas permeation through the vacuum envelope, in: Preuss, L. E., *Trans. 2nd Internat. Vacuum Congress*, Pergamon Press, Oxford, 1962, S. 8-16
- [75] Landolt-Börnstein, *Neue Serie III/ Bd. 26, Diffusion in festen Metallen und Legierungen*, Springer, Berlin, 1990
- [76] Knudsen, M., Die Gesetze der Molekularströmung und der inneren Reibungsströmung der Gase durch Röhren, *Annalen der Physik* **12**, 1908, S. 75-130
- [77] Einstein, A., von Smoluchowski, M., *Brownsche Bewegung*, Reihe Ostwalds Klassiker Bd. 199, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt, 1997
- [78] Edelmann, C., *Vakuumphysik*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1998
- [79] Kessler, K., *O<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Permeation durch SiO<sub>x</sub>-beschichtete PET-Folien*, Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 1994
- [80] Adamson, A. W., *Physical chemistry of surfaces* 5. Aufl., John Wiley & Sons, New York, 1990

- [81] Scholze, H., Glass, Springer, New York, 1990
- [82] Zachariasen, W. H., Die Struktur der Gläser, Glastechn. Berichte **11**, 1933, S. 120-123
- [83] Felts, J. T., Thickness effects on thin films gas barriers: silicon-based coatings, **34th** Ann. Tech. Conf. Proc., Society of Vacuum Coaters, 1991
- [84] Wutz, M., Adam, H., Walcher, W., Theorie und Praxis der Vakuumtechnik 5. Aufl., F. Vieweg & Sohn, 1992
- [85] Prins, W., Hermans, J. J., Theory of permeation through metal coated polymer films, J. Phys. Chem. **63** (5), 1959, S. 716-719
- [86] Mercea, P., Muresan, L., Mercea, V., Silipas, D., Ursu, I., Permeation of gases through poly(ethylene terephthalate) membranes metallized with palladium, J. Membrane Sci. **35**, 1988, S. 291-300
- [87] Mercea, P., Muresan, L., Mecea, V., Permeation of gases through metallized polymer membranes, J. Membrane Sci. **24**, 1985, S. 297-307
- [88] Lee, C. H., Permeation properties in laminated membranes, Sep. Sci. **9**, 1974, S. 479-485
- [89] Czeremuszkina, G., Latreche, M., da Silva Sobrinho, A. S., Wertheimer, M. R., A simple model of oxygen permeation through defects in transparent coatings, **42th** Ann. Tech. Conf. Proc., Society of Vacuum Coaters, 1999
- [90] da Silva Sobrinho, A. S., Czeremuszkina, G., Latreche, M., Wertheimer, M. R., Detection and characterization of defects in transparent barrier coatings, **42th** Ann. Tech. Conf. Proc., Society of Vacuum Coaters, 1999
- [91] Czeremuszkina, G., Latreche, M., Wertheimer, M. R., Permeation through defects in transparent barrier coated plastic films, **43th** Ann. Tech. Conf. Proc., Society of Vacuum Coaters, 2000
- [92] Jamieson, E. H. H., Windle, A. H., Structure and oxygen-barrier properties of metallized polymer film, J. Mat. Sci. **18**, 1983, S. 64-80
- [93] Jamieson, E. H. H., The structure and barrier properties of metallised polyester film, Dissertation, University of Cambridge, Newnham College, Cambridge, 1980
- [94] Beu, T. A., Mercea, P., Gas transport through metallized polymer membranes, Mat. Chem. Phys. **26**, 1990, S. 309-322
- [95] Beu, T. A., Spineanu, F., Vlad, M., Campeanu, R. I., Popescu, I. I., Topic - a tokamak plasma impurities code, Comput. Phys. Comm. **36** (2), 1985, S. 161-176
- [96] Rossi, G., Nulman, M., Effects of local flaws in polymeric permeation reducing barriers, J. Appl. Phys. **74** (9), 1993, S. 5471-5475

- [97] Friedman, A., Mathematics in industrial problems - Part IV, Chap. 12, Springer, New York, 1993
- [98] Yanaka, M., Henry, B.M., Roberts, A. P., Grovenor, C. R. M., Briggs, G. A. D., Sutton, A. P., Miyamoto, T., Tsukahara, Y., Takeda, N., Chater, R. J., How cracks in SiO<sub>x</sub>-coated polyester films affect gas permeation, *Thin solid films* **397**, 2001, S. 176-185
- [99] Müller, K., Weisse, H., Numerical simulation of permeation through vacuum-coated laminate films, *Packag. Technol. & Sci.* **15**, 2002, S. 29-36
- [100] Venables, J. A., Introduction to surface and thin film processes, Cambridge University Press, Cambridge, 2000
- [101] de Rudnay, A., Web metallizing with dense, directional and energetic Al-vapour jets - a challenge to conventional evaporators, *Vacuum* **42** (10-11), 1991, S. 649-655
- [102] Steiniger, G., Applied Films, Alzenau, persönliche Mitteilung
- [103] Hartwig, E. K., High vacuum roll coating, in: Satas, D. (Hrsg.), Web processing and converting technology and equipment, Van Nostrand Reinhold, New York, 1984
- [104] Frey, H., Kienel, G., Dünnschichttechnologie, VDI Verlag, Düsseldorf, 1987
- [105] Andre, V., de Puydt, Y., Arefi, F., Amouroux, J., Bertrand, P., Silvian, J. F., Polypropylene and aluminum adhesion: improvement by N<sub>2</sub> low-pressure plasma treatment, in: Sacher, E. (Hrsg.), Metallization of polymers, American Chemical Society, Washington DC, 1990, S. 423-432
- [106] Le, Q. T., Pireaux, J. J., Verbist, J. J., Surface modification of PET films with rf plasma and adhesion of in situ evaporated Al on PET, *Surf. & Interf. Analysis* **22**, 1994, S. 224-229
- [107] Menges, G., Michaeli, W., Ludwig, R., Scholl, K., Koronavorbehandlung von Polypropylenfolien, *Kunststoffe* **80** (11), 1990, S. 1245-1249
- [108] Utz, H., Barriereigenschaften aluminiumbedampfter Kunststoffolien, Dissertation, Technische Universität München, 1995
- [109] Moosheimer, U., Plasmavorbehandlung und Beschichtung von Kunststoffolien, Dissertation, Universität Regensburg, 1997
- [110] TOPMET, Anlagen für die Vakuumbandbeschichtung, Applied Films, Alzenau, Firmenschrift, 2003
- [111] TOPBeam, Anlagen für die Vakuumbeschichtung, Applied Films, Alzenau, Firmenschrift, 2003
- [112] Schiller, S., Beister, G., Neumann, M., Jaesch, G., Vacuum coating of large areas, *Thin solid films* **96**, 1982, S. 199-216

- [113] Haefler, R., A., Oberflächen- und Dünnschichttechnologie Teil I - Beschichtung von Oberflächen, Springer, Berlin, 1987
- [114] Neugebauer, C., A., Condensation, nucleation, and growth of thin films, in: Maissel, L. I., Glang, R. (Hrsg.), Handbook of thin film technology, McGraw-Hill, New York, 1970
- [115] Volmer, M., Kinetik der Phasenbildung, Steinkopf, Dresden, 1939
- [116] Vook, W., Structure and growth of thin films, *Int. Mat. Rev.* **27**, 1982, S. 209-245
- [117] Stoyanov, S., Nucleation theory for high and low supersaturations, in: Kaldis, E. (Hrsg.), Current topics in materials science vol. 3, North Holland, Amsterdam, 1979, S. 421-462
- [118] Bauer, E., Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen, I. Zeitschrift Kristallographie **110**, 1958, S. 372-394
- [119] Kern, R., de Lay, G., Metois, J. J., Basic mechanisms in the early stage of epitaxy, in: Kaldis, E. (Hrsg.), Current topics in materials science vol. 3, North Holland, Amsterdam, 1979, S. 135-419
- [120] Reichelt, K., Nucleation and growth of thin films, *Vacuum* **38** (12), 1988, S. 1083-1099
- [121] Katzenberg, F., Mikrostrukturelle Charakterisierung metallischer Aufdampfschichten auf Polymersubstraten, Dissertation, Universität Dortmund, 1998
- [122] Movchan, B. A., Demchishin, A., V., Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxide and zirkonium dioxide, *Fiz. Metal. Metalloved.* **28**, 1969, S. 653-660
- [123] Thornton, J. A., Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings, *J. Vac. Sci. Technol.* **11** (4), 1974, S. 666-670
- [124] Thornton, J. A., Influence of substrate temperature and deposition rate on the structure and topography of thick sputtered Cu coatings, *J. Vac. Sci. Technol.* **12** (4), 1975, S. 830-835
- [125] Messier, R., Giri, A. P., Roy, R. A., Revised structure model for thin film physical structure, *J. Vac. Sci. Technol.* **A2** (2), 1984, S. 500-503
- [126] Bunshah, R. F., Evaporation, in: Bunshah, R. F. (Hrsg.), Deposition technologies for films and coatings, Noyes Publications, Park Ridge, 1982
- [127] Neirynek, M., Samaey, W., van Pouke, L., Structures and properties of vacuum vapor deposited coatings on steele, *J. Vac. Sci. Technol.* **11** (4), 1974, S. 647-652
- [128] Slayter, E. M., Slayter, H. S., Light and electron microscopy, Cambridge University Press, Cambridge, 1992

- [129] Flegler, S. L., Heckman, J. W., Klomparens, K. L., Elektronenmikroskopie, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1995
- [130] Bradbury, S., An introduction to the optical microscope, revised edition, Oxford University Press, Oxford, 1991
- [131] Reimer, L., Transmission electron microscopy, Springer, Berlin, 1984
- [132] Magonov, S. N., Whangbo, Myung-Hwan, Surface analysis with STM and AFM, VCH Verlag, Weinheim, 1996
- [133] Heinrich, K. F. J., Electron beam x-ray microanalysis, Van Nostrand Reinhold, New York, 1981
- [134] Brunauer, S., The adsorption of gases and vapors, vol. 1, Princeton University Press, Princeton, N. J., 1945
- [135] Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1938, S. 309-319
- [136] Datenblatt OxTran, Fa. Mocon, Modern Controls, Inc., Minneapolis, USA
- [137] Datenblatt GDP/E, Fa. Brugger Feinmechanik, München
- [138] Datenblatt WDDG, Fa. Brugger Feinmechanik, München
- [139] Brandt, R., Fa. Wipack, Walsrode, persönliche Mitteilung
- [140] Gerthsen, C., Kneser, H. O., Vogel, H., Physik, Springer Verlag, Berlin, 1989
- [141] Weiß, J., Leppin, Ch., Mader, W., Salzberger, U., Aluminium metallization of polyester and polypropylene films, *Thin solid films* **174**, 1989, S. 155-158
- [142] Schiller, N., Straach, S., Fahland, N., Charton, C., Barrier coatings on plastic web, **44th** Ann. Tech. Conf. Proc., Society of Vacuum Coaters, 2001
- [143] Strunskus, T., Kiene M., Willecke, R., Thran, A., v. Bechtolsheim, C., Faupel F., Chemistry, diffusion and cluster formation at metal-polymer interfaces, *Materials & Corrosion* **49**, 1998, S. 180-188
- [144] Ashley, R. J., Briggs, D., Ford, K. S., Kelly, R. S. A., Adhesion problems in the packaging industry, in: Brewis, D. M., Briggs, D. (Hrsg.), *Industrial adhesion problems*, Orbital Press, Oxford, 1985
- [145] Silvain, J. F., Ehrhardt, J. J., Picco, A., Lutgen, P., Crystallographic structure and adhesion of aluminum thin films deposited on mylar, in: Sacher, E. (Hrsg.), *Metallization of polymers*, American Chemical Society, Washington DC, 1990, S. 453-466
- [146] Brown, D. J., Aluminized polyester films: Influence of substrate on metal texture, *Thin solid films* **149**, 1987, S. 105-111

- [147] Ogawa, H., Suzuki, K., Kaneko, S., Nakano, Y., Ishikawa, Y., Kitahara, T., Tensile testing of microfabricated thin films, *Microsystem Technologies*, 1997, S. 117-121
- [148] Spaepen, F., Interfaces and stresses in thin films, *Acta mater.* **48**, 2000, S. 31-42
- [149] Hertlein, J., Untersuchungen über Veränderungen der Barriereigenschaften metallisierter Kunststoffolien beim maschinellen Verarbeiten, Dissertation, Technische Universität München, 1998
- [150] Harth, K., Hibst, H., Surface modification of polypropylene in oxygen and nitrogen plasmas, *Surf. & Coat. Tech.* **69**(1-3), 1993, S. 350-355
- [151] Dogue, I. L. J., Mermilliod, N., Foerch, R., Grafting of acrylic acid onto polypropylene - Comparison of two treatments:  $\gamma$ -irradiation and argon plasma, *Nuclear instruments and methods in physics research* **B105**, 1995, S. 164-167
- [152] Armbruster, K., Osterhold, M., Einfluß verschiedener Vorbehandlungsmethoden auf die Oberflächenspannung von Kunststoffen, *Kunststoffe* **80**(11), 1990, S. 1241-1243
- [153] Friedrich, J. F., Unger, W., Lippitz, A., Gross, T. Rohrer, P., Saur, W., Erdmann, J., Gorsler, H.-V., The improvement in adhesion of polyurethan-polypropylene composites by short-time exposure of polypropylene to low and atmospheric pressure plasmas, *J. Adhesion Sci. Technol.* **9**, 1995, S. 575-598
- [154] da Silva Sobrinho, A. S., Czeremuszkina, G., Latreche, M., Wertheimer, M. R., A study of defects in ultra-thin transparent coatings on polymers, *Appl. Phys. A* **68**, 1999, S. 103-105
- [155] Gladwell, I., Wait, R., A survey of numerical methods for partial differential equations, Clarendon Press, Oxford, 1979
- [156] von Rosenberg, D. U., Methods for the numerical solution of partial differential equations, American Elsevier Pub. Co., New York, 1969
- [157] Ames, W., Numerical methods for partial differential equations, Academic Press, San Francisco, 1977
- [158] Croft, D. R., Lilley, D. G., Heat transfer calculations using finite difference equations, Applied science Publishers, London, 1977
- [159] Lippens, B. C., de Boer, J. H., Studies on pore systems in catalysts V - The t-method, *J. Catalysis* **4**, 1965, S. 319-323
- [160] Götzinger, M., Technische Universität München, persönliche Mitteilung
- [161] Poling, B. E., Prausnitz, J. M., O'Connell, J. P., The properties of gases and liquids 5th ed., McGraw-Hill, New York, 2000

## A ANHANG

### A.1 Daten zu den verwendeten Mikroskopsystemen

#### Lichtmikroskop (LM):

Leitz Diaplan mit CCD-Kamera bzw. Nikon 995 Digitalkamera

Betriebsweise Durchlicht und Auflicht, Objektive zwischen 10x und 100x mit numerischer Apertur zwischen 0,35 und 0,9

erreichbare Auflösung: 686 nm (Weißlicht: 550 nm, num. Apertur 0,4)

#### Rasterelektronenmikroskop (REM):

JEOL JSM5900LV mit Wolfram-Kathode und Röntec EDX-Detektor

maximale Auflösung: 3 nm bei 30 kV und 8 mm Arbeitsabstand

Hitachi S-4000 mit Feldemissions-Kathode mit EDX-Detektor

erreichbare Auflösung: 2 nm bei 30 kV und 10 mm Arbeitsabstand

#### Raster-Kraft-Mikroskop (AFM):

Digital Instruments Multimode

Digital Instruments Dimension 3200

erzielbare Auflösung abhängig von der Spitzengeometrie und der

gescannten Bildgröße, typischerweise bis hinunter zu wenigen Nanometern

#### Transmissionselektronenmikroskop (TEM):

JEOL JEM2010 mit LaB<sub>6</sub>-Kathode, Photo- und CCD-Kamera

Gitterauflösung: 0,14 nm      Punktauflösung: 0,23 nm

JEOL JEM100CX mit Wolfram-Kathode, Photokamera

Gitterauflösung: 0,14 nm      Punktauflösung: 0,30 nm

### A.2 Korrelation der optischen Dichte mit der realen Aluminiumschichtdicke

Um die, in der Praxis häufig genutzte, Schichtdickeneinheit optische Dichte mit der realen Schichtdicke der aufgedampften Schicht in Beziehung zu setzen, wurden von einzelnen Mustern jeweils sowohl die optische Dichte mit Hilfe von Lichttransmissionsmessungen als auch die Dicke der Aufdampfschicht im REM bestimmt. Die Ergebnisse sowie die Korrelationsfunktionen sind in der folgenden Abbildung dargestellt. Die Verschiebung der Geraden zu negativen Al-Schichtdicken ist dabei auf die optische Dichte der mitgemessenen Substratfolie zurückzuführen. Für unbedampfte Folien ergeben sich für PET bzw. BoPP optische Dichten von 0,05 bzw. 0,08.

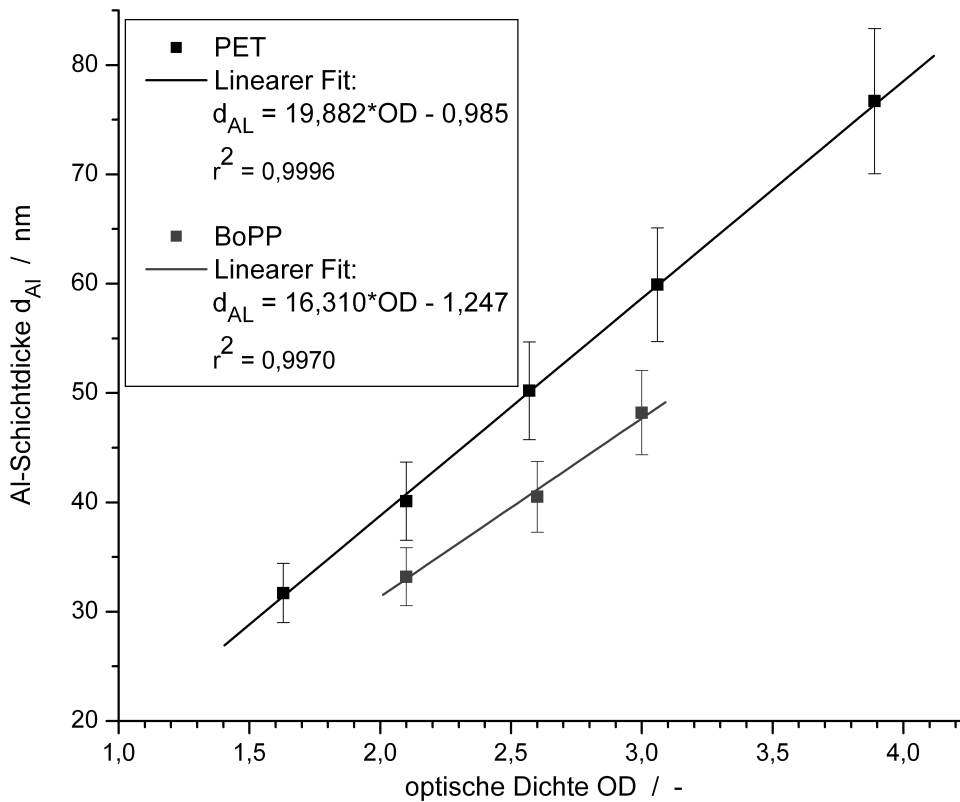


Abb. A.2-1: Korrelation zwischen optischer Dichte und Dicke der aufgedampften Aluminiumschicht

### A.3 Gaus-Seidel Algorithmus

Für große Gleichungssysteme bieten sich iterative Methoden an, da bei diesen keine Zunahme von Rundungsfehlern während des Lösungsprozesses auftritt. Beim Gaus-Seidel Algorithmus handelt es sich um eine solche Methode. Im Folgenden sollen die wesentlichen Eigenschaften und Rechenvorschriften an einem zweidimensionalen Beispiel im stationären Zustand dargestellt werden.

Ausgangspunkt ist wiederum die diskretisierte Abbildung des kontinuierlichen Gebiets; siehe Abb. A.3-1.

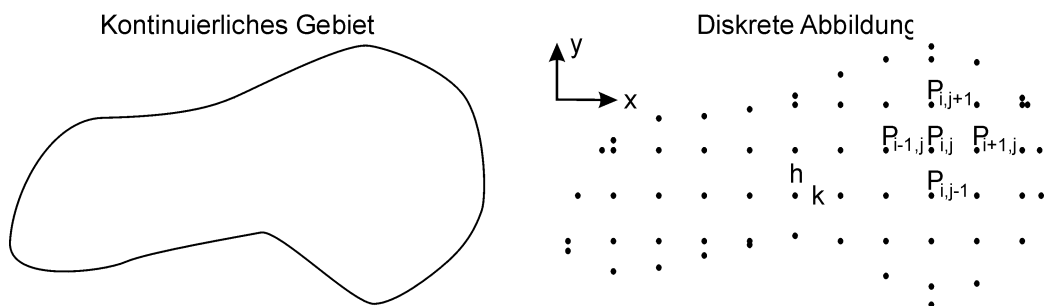


Abb. A.3-1: Skizze zum Diskretisierungsvorgang eines realen Objekts



Zur Berechnung des aktuellen Wertes des Gitterpunkts  $P_{i,j}$  nach Gaus-Seidel werden sowohl Werte aus dem vorhergehenden als auch bereits im aktuellen Iterationschritt ermittelte Werte genutzt. Da in diesem Fall nicht das komplette Feld mit neuen Werten zwischengespeichert und schließlich in einem zusätzlichen Schritt gegen die vorherigen Werte ausgetauscht werden muss, erzielt man so sowohl eine höhere Rechengeschwindigkeit als auch einen geringeren Speicherbedarf als bei einfacheren Algorithmen. Durchläuft die Iteration zunächst alle Gitterpunkte in x-Richtung und anschließend in y-Richtung, so ergibt sich im stationären zweidimensionalen Fall:

$$P'_{i,j} = \frac{P'_{i-1,j} + P_{i+1,j} + P'_{i,j-1} + P_{i,j+1}}{4} \quad (\text{A.3-1})$$

Hierbei kennzeichnen die gestrichenen Werte die im aktuellen Schritt berechneten Größen, während die ungestrichenen Werte bereits im vorherigen Iterationsschritt bestimmt wurden.

#### **A.4 Auswahl einiger typischer Defekte und Strukturen**

Zur besseren Veranschaulichung der durchgeführten Untersuchungen sind im Folgenden typische Defekte in den aufgedampften Aluminiumschichten sowie Strukturen wie Staubpartikel oder Antiblockpartikel, welche ursächlich für die Defekte sind, in Abhängigkeit des verwendeten Mikroskops dargestellt.

Um die Höhen- und Forminformationen deutlicher darstellen zu können, wurde bei den AFM-Messungen meist die 3D-Darstellung gewählt. Für die Defektgrößenauswertung ist als Beispiel einen typischen 2D-Scan mit den ermittelten Messdaten wiedergegeben. Zum Vergleich sind ebenfalls einige charakteristische REM- und Lichtmikroskop-Aufnahmen von Partikeln und Defekten abgebildet.

### A.4.1 AFM

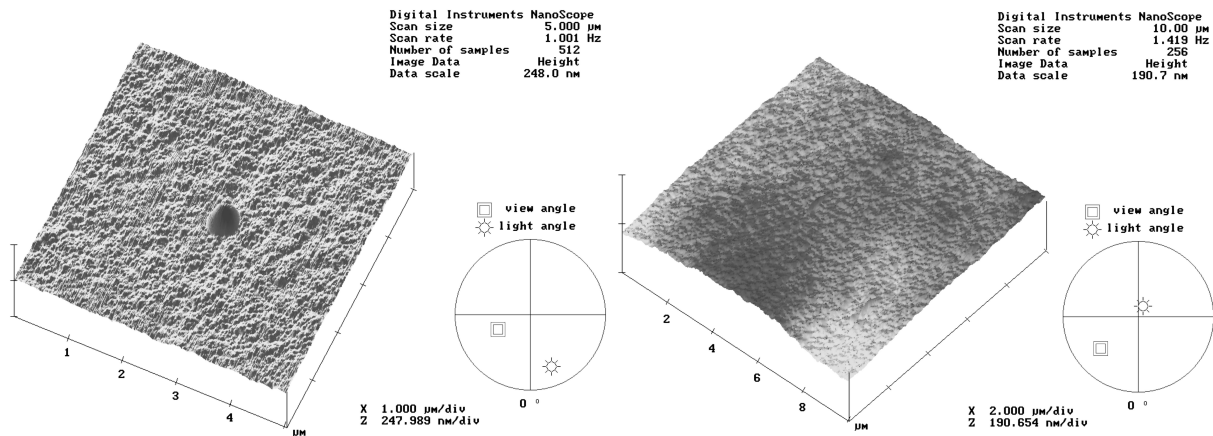


Abb. A.4-1: Contact mode AFM-Scans: links: Antiblock- oder Staubpartikel in aluminiumbedampfter BoPP-Folie; rechts: defektfreie, aluminiumbedampfte BoPP-Folie

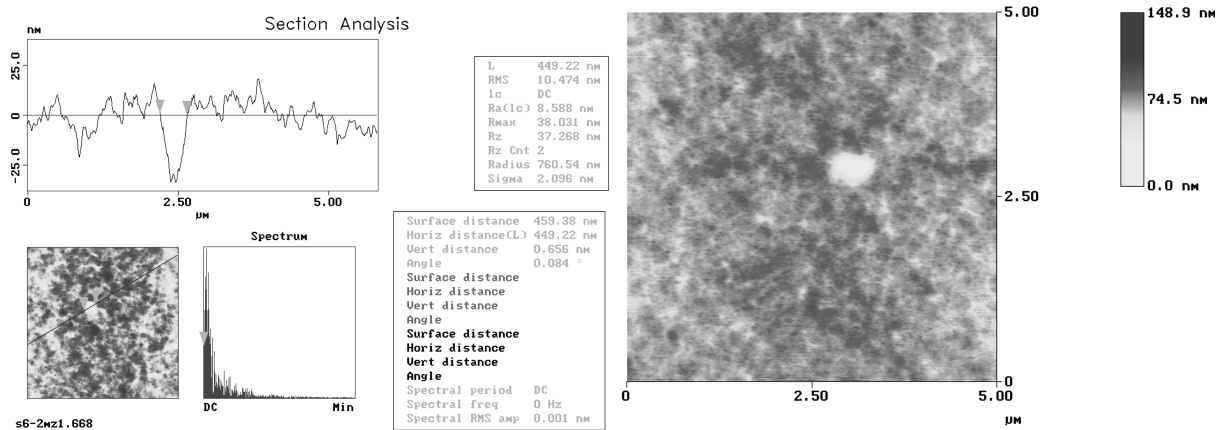


Abb. A.4-2: Contact mode AFM-Scans: links: Defektgrößenbewertung eines Defekts in der aufgedampften Aluminiumschicht; rechts: typischer ca. 0,5  $\mu\text{m}^2$  großer Defekt

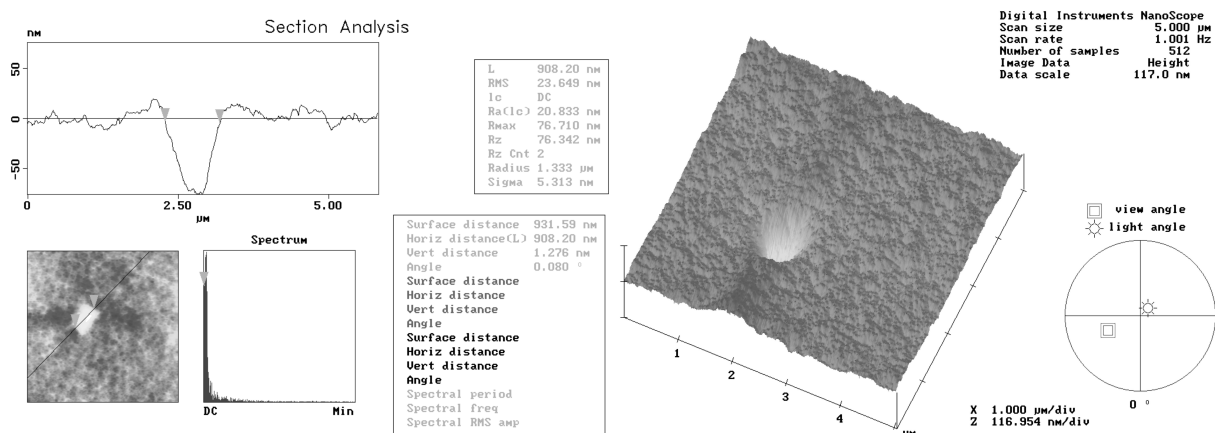


Abb. A.4-3: Contact mode AFM-Scans: links: Defektgrößenbewertung eines Defekts in der aufgedampften Aluminiumschicht; rechts: entsprechender 3D-Scan dieses Defekts

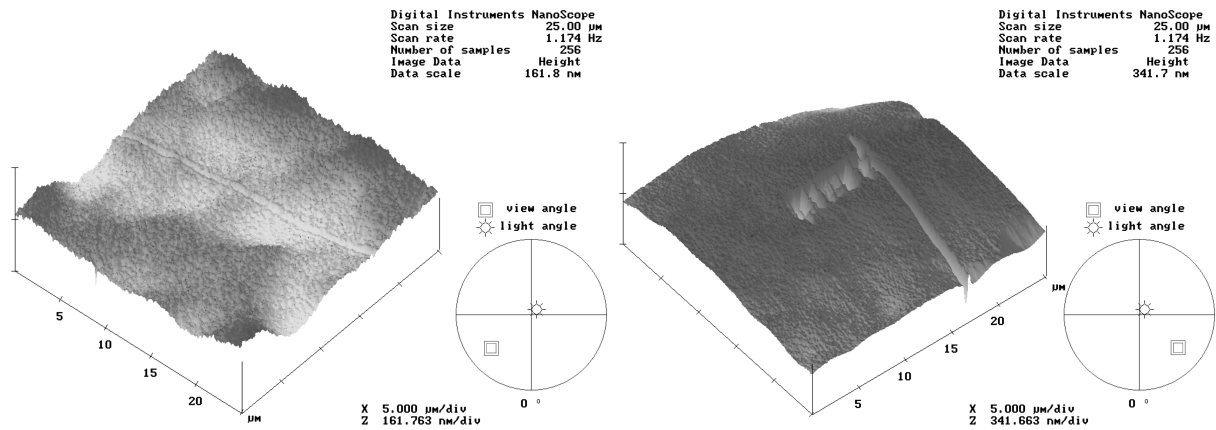


Abb. A.4-4: Contact-mode AFM-Scans: links: Riss aufgrund mechanischer Dehnung in der aufgedampften Aluminiumschicht; rechts: mechanischer Kratzer in der aufgedampften Schicht.

## A.4.2 REM

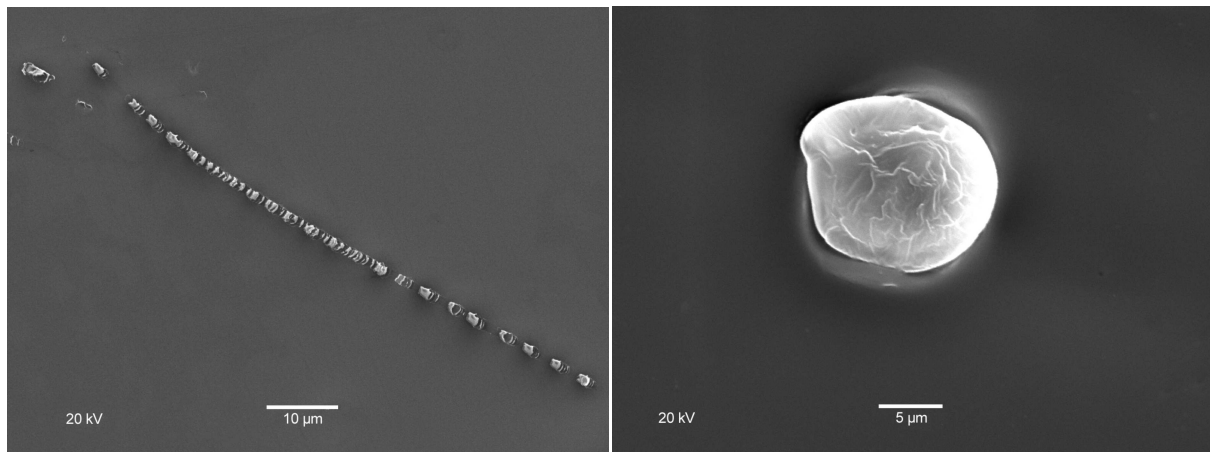


Abb. A.4-5: REM-Aufnahmen: links: mechanische Beschädigung der Aluminiumschicht sog. "Rattermarke"; rechts: größeres Staubpartikel auf aluminiumbedampfter BoPP-Folie

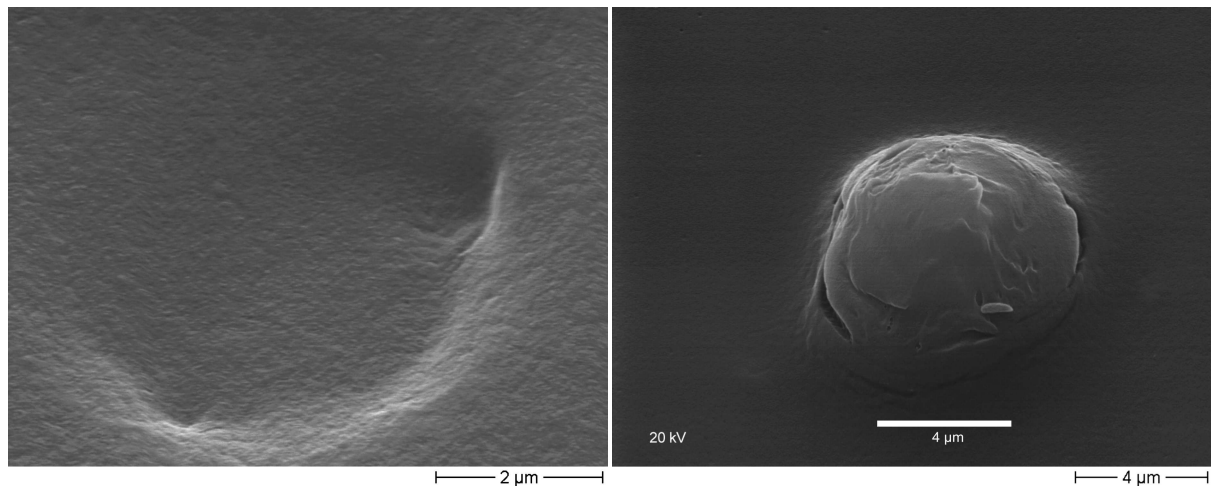


Abb. A.4-6: SEM-Aufnahmen (20kV): links: durch Partikel deformierte, aber defektfreie Aluminiumschicht; rechts: aluminiumbedampftes Partikel nach mechanischer Belastung

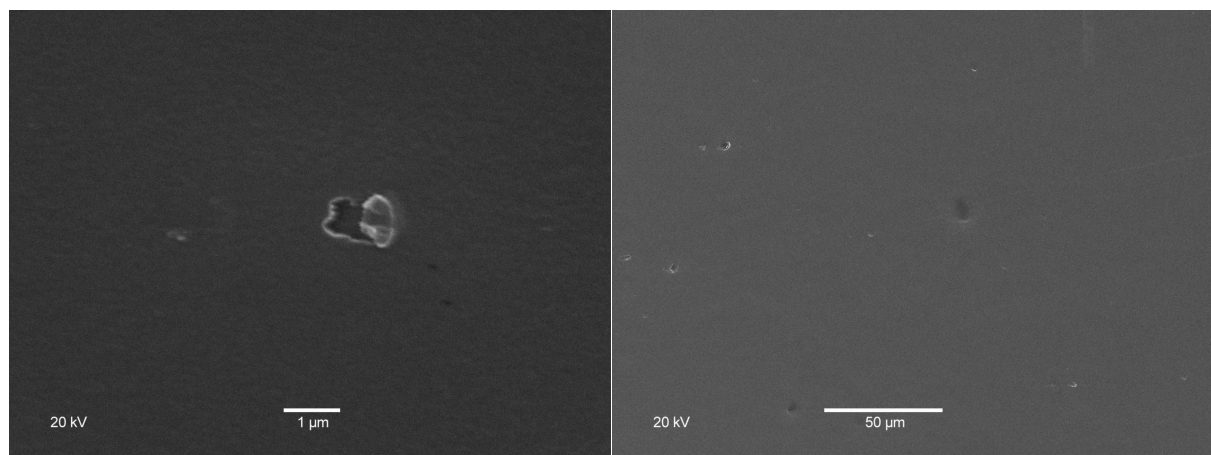


Abb. A.4-7: SEM-Aufnahmen: links: Defekt in der Aluminiumschicht durch Delamination; rechts: Übersichtsaufnahme über einen größeren Bereich mit mehreren Defekten

### A.4.3 LM

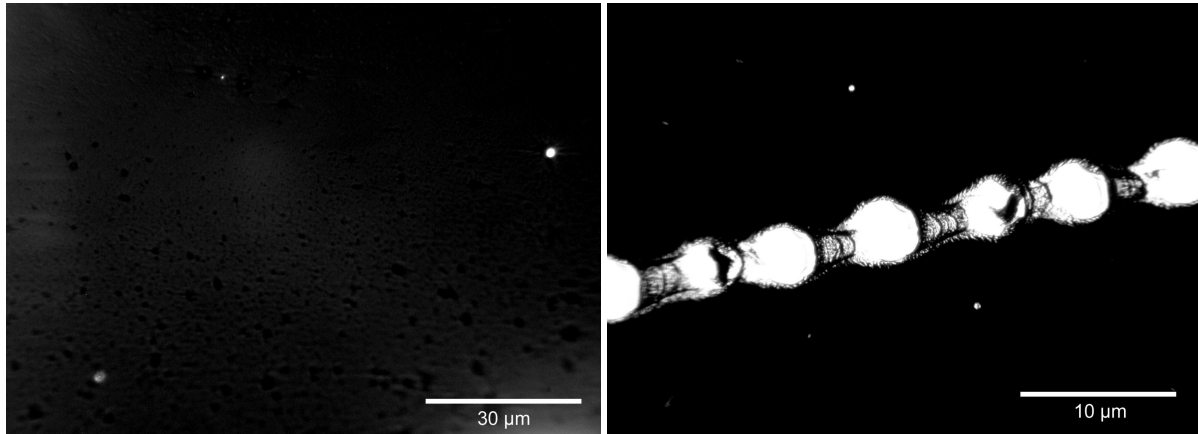


Abb. A.4-8: LM-Aufnahmen: links: typische Defekte im Durchlicht; rechts: Ausschnitt einer Rattermarke im LM

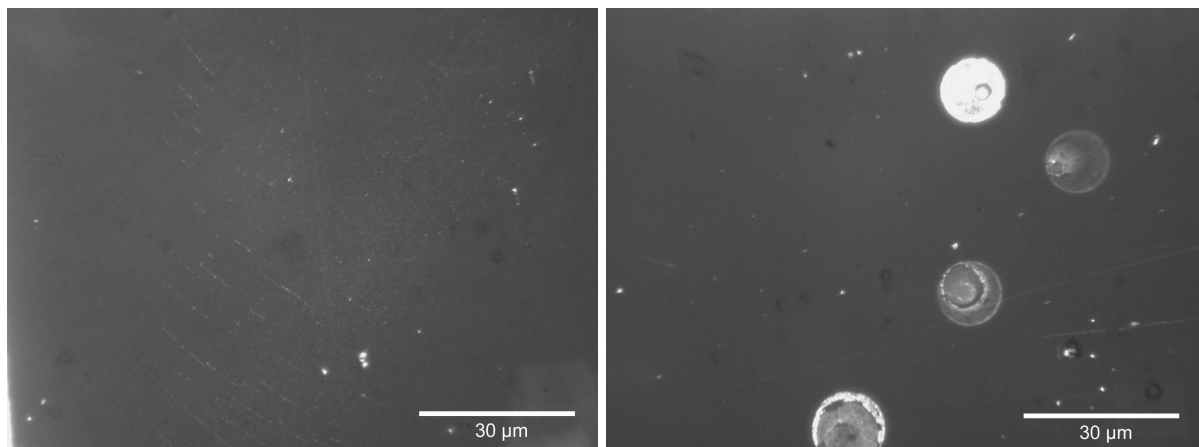


Abb. A.4-9: LM-Bilder: links: gedehnte aluminiumbedampfte BoPP-Folie, schwach zu erkennende Risse und Defekte; rechts: korrodierte aluminiumbedampfte BoPP-Folie (4 Wochen bei RT und 100% rel. Feuchte eingelagert)

## A.5 EDX Spektren verschiedener Stellen bedampfter BoPP-Folie

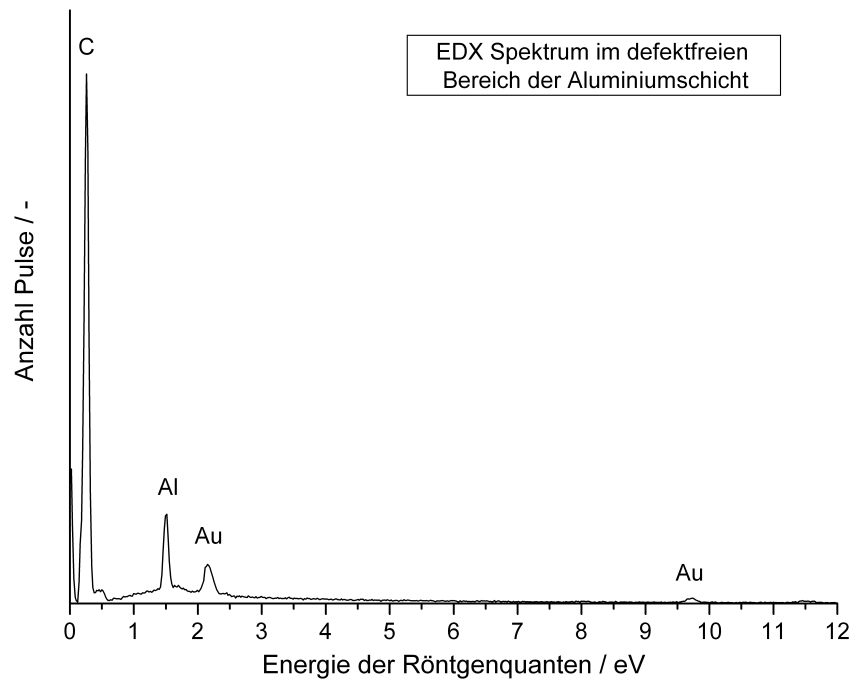


Abb. A.5-1: EDX Spektrum im Bereich der Aluminiumschicht, in der keine Defekte auftreten; Der Au-Peak ist auf das Besputtern mit Gold zurückzuführen, der C-Peak tritt aufgrund der großen Eindringtiefe des Elektronenstrahl und der damit verbundenen Detektion des unter der Al-Schicht liegenden BoPP auf

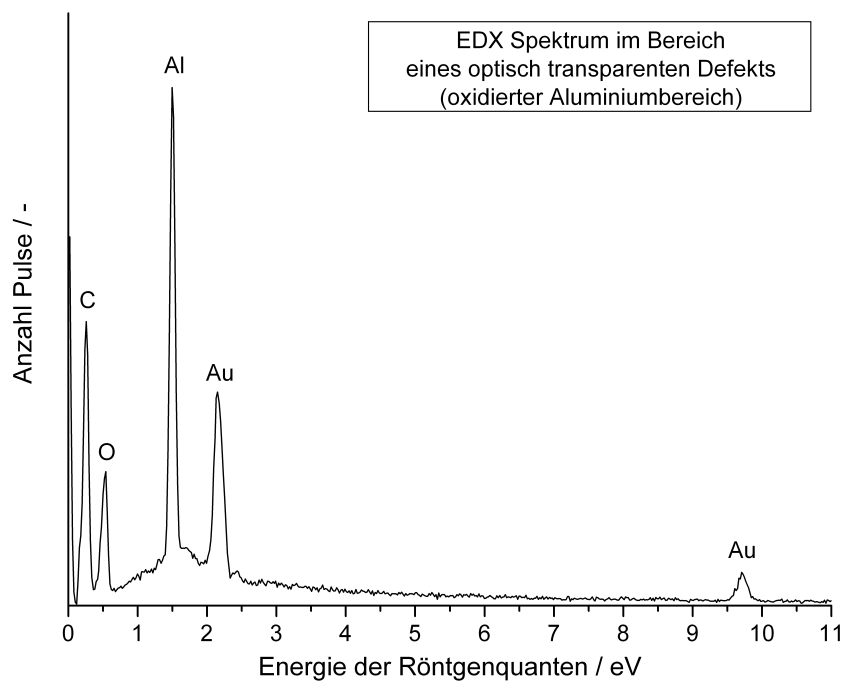


Abb. A.5-2: EDX Spektrum im oxidierten transparenten Bereich der Aluminiumschicht (vgl. REM-Aufnahme Abb. A.4-9: rechts); zusätzlich zu den bereits zuvor beschriebenen Peaks ist hier noch ein O-Peak vom Aluminiumoxid zu erkennen.

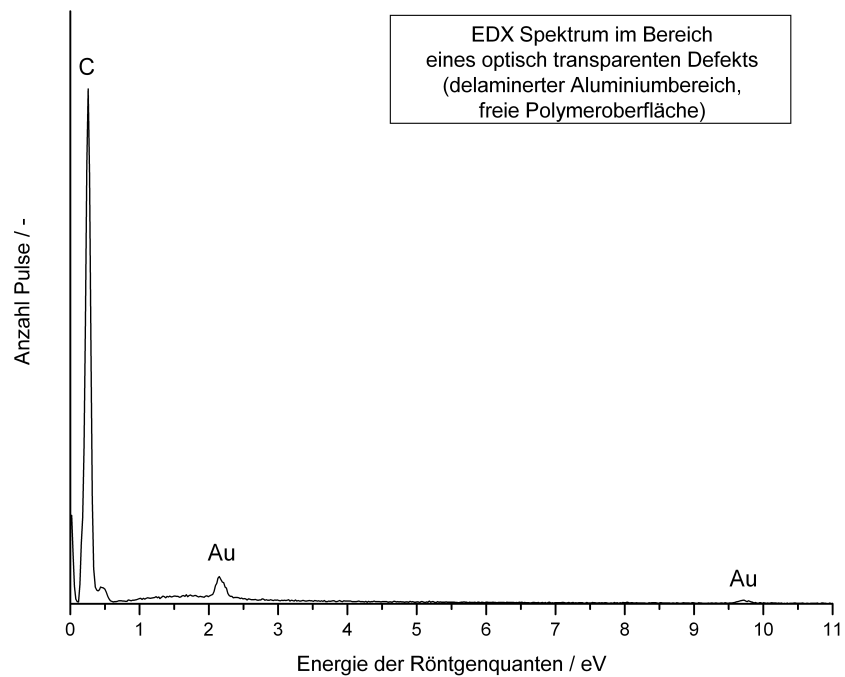


Abb. A.5-3: EDX Spektrum im delaminierten, transparenten Bereich der Aluminiumschicht (vgl. LM-Aufnahme Abb. A.4-7: links); hier tritt außer dem Au-Peak vom Besputtern nur noch der Kohlenstoff-Peak vom BoPP auf

## A.6 Gaszusammensetzung in der Aufdampfkammer

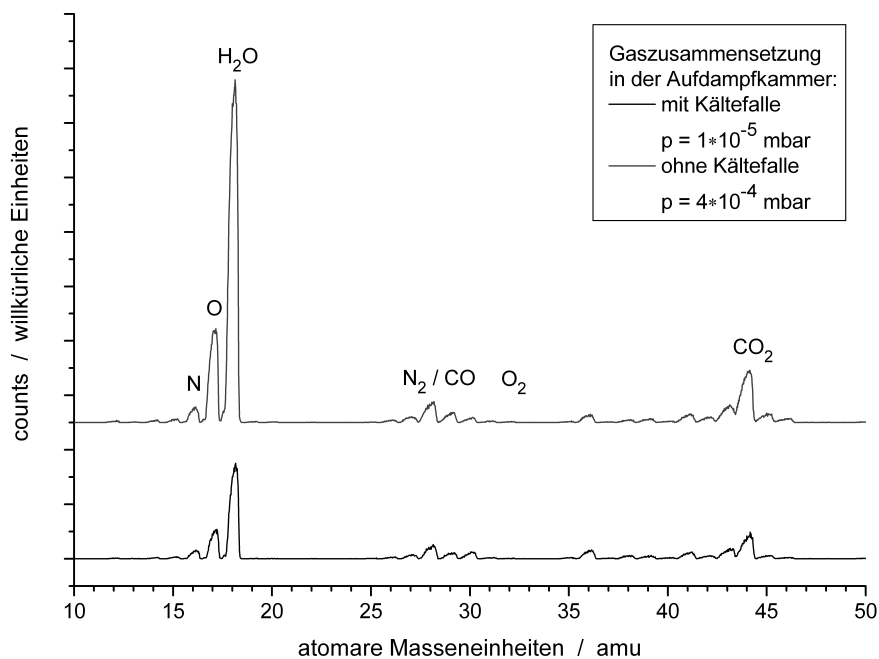


Abb. A.6-1: Restgaszusammensetzung im Aufdampfraum; Hauptbestandteile: H<sub>2</sub>O von den Kammerwänden und CO<sub>2</sub> aus der Folie

## A.7 kritische Daten der benutzten Gase und Dämpfe

Tab. A.7-1: Auswahl charakteristischer Daten der verwendeten Gase und Dämpfe nach [161]

| Substanz                      | Atomgewicht / amu | krit. Temperatur $T_c$ / K | krit. Druck $p_c$ / bar | krit. Volumen $V_c$ / cm <sup>3</sup> /mol |
|-------------------------------|-------------------|----------------------------|-------------------------|--|
| Helium He                     | 4,003             | 5,19                       | 2,27                    | 57,30                                      |
| Stickstoff N <sub>2</sub>     | 28,014            | 126,20                     | 33,98                   | 90,10                                      |
| Sauerstoff O <sub>2</sub>     | 31,999            | 154,58                     | 50,43                   | 73,37                                      |
| Kohlendi-oxid CO <sub>2</sub> | 44,010            | 73,74                      | 304,12                  | 94,07                                      |
| Wasser H <sub>2</sub> O       | 18,015            | 647,14                     | 220,64                  | 55,95                                      |

## A.8 Einige weitere gemessene Defektgrößenhäufigkeitsverteilungen

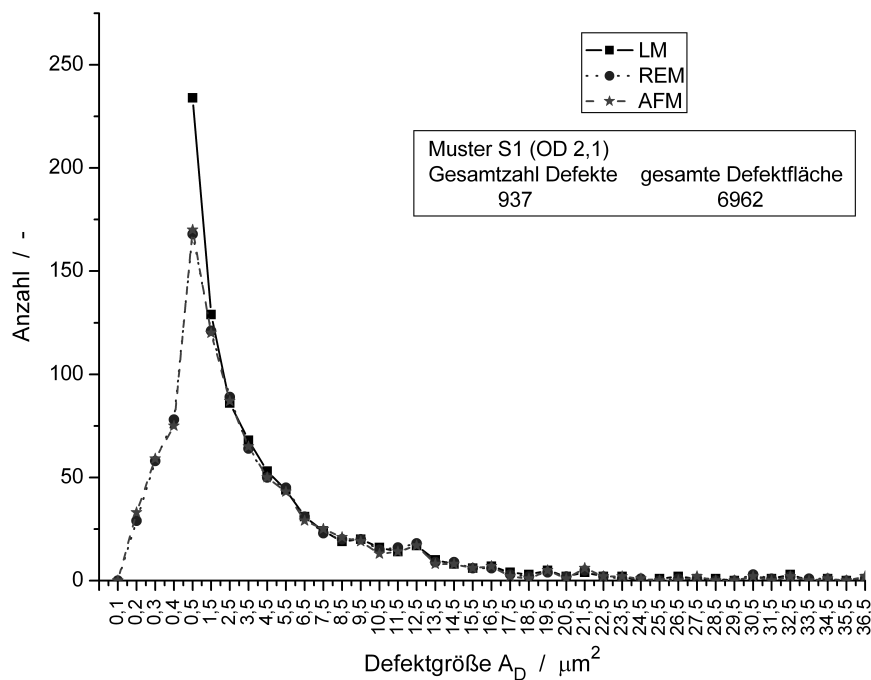


Abb. A.8-1: Defektgrößenverteilung eines Musters der Bedampfung S1 (OD 2,1); berechnete O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit 118,6 cm<sup>3</sup>(STP)/(m<sup>2</sup>\*Tag\*bar)



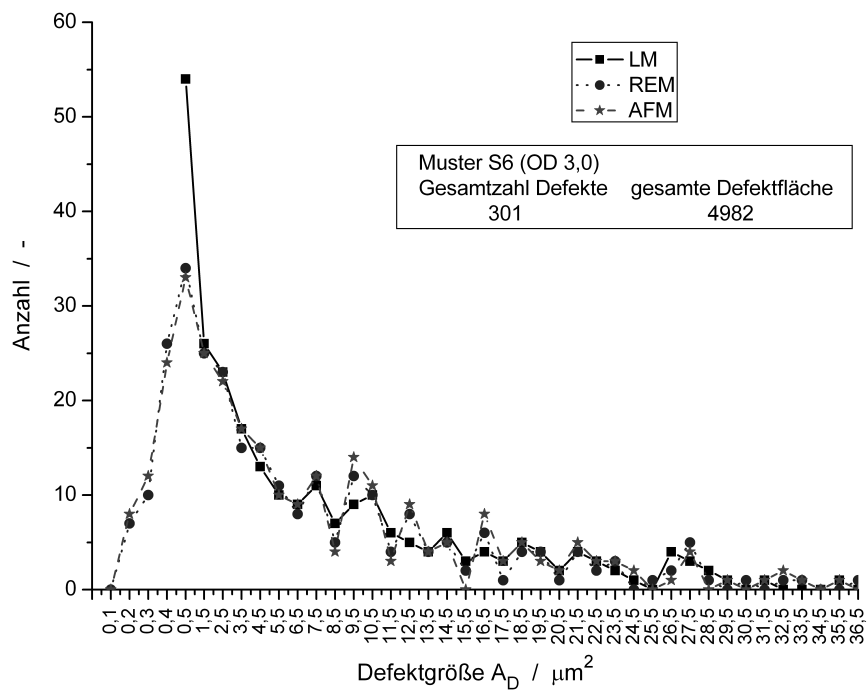


Abb. A.8-2: Defektgrößenverteilung eines Musters der Bedampfung S6 (OD 3,0); berechnete O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit 58,5 cm<sup>3</sup>(STP)/(m<sup>2</sup>\*Tag\*bar)

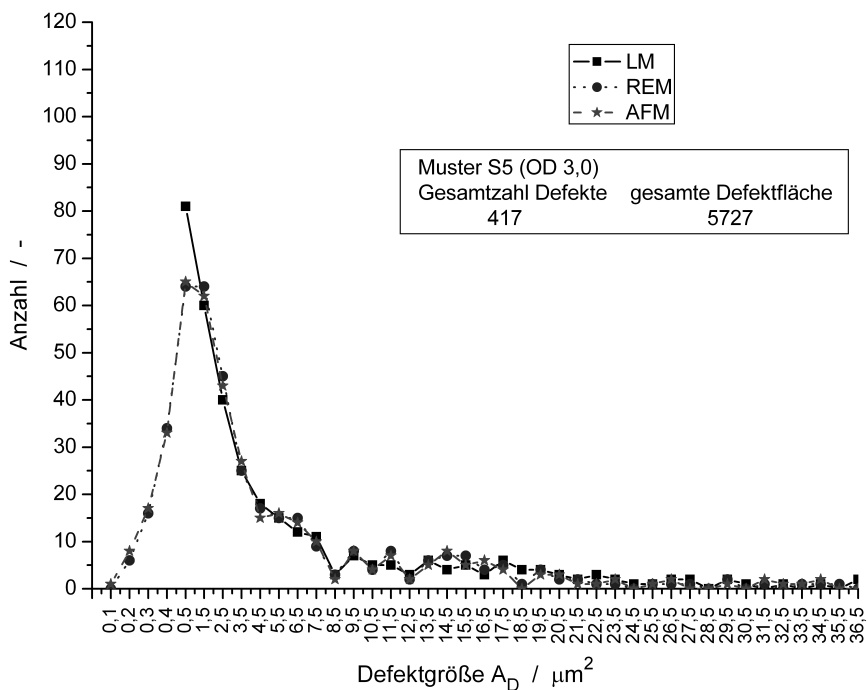


Abb. A.8-3: Defektgrößenverteilung eines Musters der Bedampfung S5 (OD 3,0); berechnete O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit 69,5 cm<sup>3</sup>(STP)/(m<sup>2</sup>\*Tag\*bar)

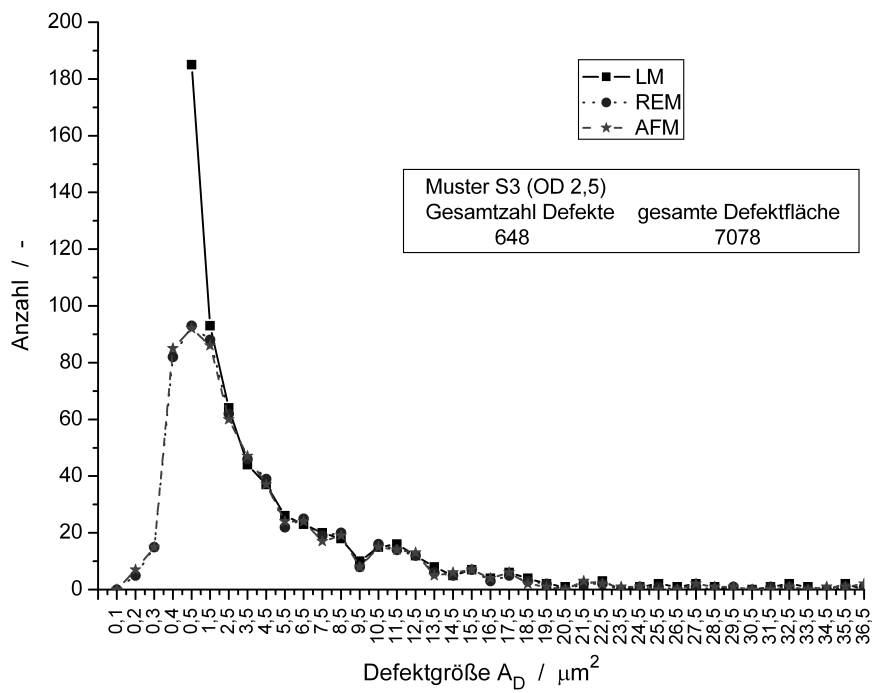


Abb. A.8-4: Defektgrößenverteilung eines Musters der Bedampfung S3 (OD 2,6); berechnete  $\text{O}_2$ -Durchlässigkeit  $97,0 \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{bar})$