

Labormessmethoden zur Untersuchung der Schutzwirkung von Silikaschichten für Leiterplatten



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

**Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

**Dissertation
von Florian Knaus, M.Sc.
aus Seeheim-Jugenheim**

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian J. M. Etzold
Zweitgutachter: Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen

Darmstadt 2022

Tag der Einreichung: 16. November 2021

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Januar 2022

Labormessmethoden zur Untersuchung der Schutzwirkung von Silikaschichten für Leiterplatten

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt zur Erlangung des Grades Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Dissertation von Florian Knaus, M.Sc.

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>

Erklärungen laut Promotionsordnung

§8 Abs. 1 lit. c PromO

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

§8 Abs. 1 lit. d PromO

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§9 Abs. 1 PromO

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 PromO

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den

(Florian Knaus, M. Sc.)

Die vorliegende Arbeit wurde am ERNST-BERL-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter Betreuung von Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. BASTIAN J. M. ETZOLD in der Zeit von Februar 2018 bis einschließlich Januar 2021 angefertigt.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die mich im Rahmen meiner Promotion in jeglicher Hinsicht unterstützt und zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben

Zuerst gebührt mein Dank meinem Doktorvater **Prof. Bastian J. M. Etzold**, der es mir im Anschluss an meine Masterarbeit ermöglicht hat, diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen. In vielen Gesprächen hatte er oft noch einen anderen Blick auf die Dinge, der mir im Nachgang weitergeholfen hat. Neben seiner fachlichen Kompetenz schätze ich zudem die sehr angenehme Atmosphäre, für die er stets gesorgt hat.

Prof. Annette Andrieu-Brunsen möchte ich für die Übernahme des Korreferats danken.

Ebenfalls möchte ich **Prof. Alfons Drochner** für die zahlreichen Gespräche und die Unterstützung danken, mit der er bei vielen Problemen weiterhelfen konnte.

Ferner möchte ich **Dr. Jan Gläsel** – dem Onkel des Arbeitskreises – danken, der jederzeit für fachliche und organisatorische Themen ein offenes Ohr hatte. Außerdem hat er viel dafür getan, dass die Stimmung im Arbeitskreis stets hochgehalten wurde.

Marianne Blascak möchte ich dafür danken, dass sie im Hintergrund alle Probleme von uns ferngehalten hat und trotzdem immer noch ein offenes Ohr hatte.

Ein großer Dank gilt auch dem gesamten **Arbeitskreis Etzold**, der viel mehr als nur eine Zweckgemeinschaft gewesen ist und für ein sehr angenehmes und freundschaftliches Arbeitsklima gesorgt hat. Hervorzuheben ist dabei das **V1-Büro**, das in der Zeit meiner Arbeit dafür gesorgt hat, dass es nie eintönig wurde.

Außerdem möchte ich meinen Kooperationspartnern bei der SIEMENS AG danken: **Dr. Fabian Utmann** danke ich für den regelmäßigen Austausch und die enge Zusammenarbeit. **Dr. Florian Eder** danke ich für die Betreuung und Koordination des Forschungsprojekts und **Sven Böhler** danke ich für die Herstellung meiner Proben gegen Ende dieser Arbeit.

Bei meinem ehemaligen Masteranden **Philipp Michaelis** möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und seinen Beitrag zu dieser Arbeit danken.

Ein großer Dank gebührt auch den Werkstätten des Fachbereichs Chemie respektive **Martin Schwarz** und **Dipl.-Ing. Matthias Guse**. Egal ob bei elektrischen oder mechanischen Fragestellungen wurde ich dort immer sehr gut unterstützt.

Isabel Kronshorst und **Sabine Kanbach** möchte ich für das Korrekturlesen meiner Arbeit danken. Außerdem danke ich **Nicolai Schmitt** und **Fabian Schmitt**, die das Thema Elektrochemie korrektur gelesen und mich generell während meiner Promotionszeit darin unterstützt haben.

Jana Sartorius danke ich für die Durchführung und die wiederholte Unterstützung bei DSC Messungen und deren Auswertung.

Ein großer Dank gilt außerdem allen Menschen in meinem Umfeld, die mich in den letzten Jahren unterstützt haben. Besonders meiner Band danke ich dafür, dass vor allem an stressigen Tagen alle Probleme nach einer Probe vorerst vergessen waren.

Abschließend gilt mein besonderer Dank meinen Eltern **Birgit** und **Christian** sowie meinem Bruder **Tobias**, die mir diesen Weg durch das Studium und die Promotion ermöglicht und meine Entscheidungen immer unterstützt und respektiert haben.

Publikationen

Teile dieser Arbeit wurden bereits in folgender Form veröffentlicht:

Konferenzbeiträge:

- F. KNAUS, F. UTZMANN, P. MICHAELIS, F. EDER und B. J. M. ETZOLD, “*Investigation of gas transport through PECVD-SiO₂ protection layers*”, Annual Meeting on Reaction Engineering in Würzburg und 31. Deutsche Zeolith-Tagung in Dresden (2019)
- F. UTZMANN, F. KNAUS, B. J. M. ETZOLD und F. EDER, “*Plasma-polymerized thin films for protection of electronic circuit boards – a current R&D approach*”, 8th NRW Nano Conference – Innovations in Materials and Applications in Dortmund (2018)

Studentische Arbeiten:

- Masterarbeit von PHILIPP MICHAELIS, “*Bestimmung der Permeation durch Membranen, Folien und Filme*“, Technische Universität Darmstadt (2019)

Inhaltsverzeichnis

Abstract	ix
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	x
1.....Einleitung	1
2.....Stand der Technik	3
2.1. Entwicklung von Schutzschichten	3
2.1.1. Materialien und Herstellungsmethoden	4
2.1.2. Übersicht möglicher Einsatzgebiete von Schutzschichten	5
2.2. Anwendungsspezifische Charakterisierung von Schutzschichten	7
2.2.1. Untersuchung der mechanischen Stabilität von Schutzschichten	8
2.2.2. Diffusions- und -Permeationsexperimente an Schutzschichten	9
2.2.3. Elektrochemische Untersuchungen an Schutzschichten	22
3.....Ziel und Umfang der Arbeit	37
4.....Experimentelle Beschreibung	39
4.1. Aufbau der Messapparatur	39
4.2. Untersuchung des Verweilzeitverhaltens	41
4.3. Stationäres Diffusionsexperiment	42
4.4. Permeationsexperimente	43
4.5. Simulation des Strömungsprofils und der Diffusion innerhalb der Messzelle	46
4.6. Elektrochemische Charakterisierung	47
4.7. Weitere analytische Methoden	48
4.8. Materialien	49
5.....Ergebnisse und Diskussion	51
5.1. Planung, Realisierung und Vorversuche des neuen WICKE-KALLENBACH-Aufbaus	51
5.1.1. Auslegung der Messzelle	51
5.1.2. Technische Umsetzung	53
5.1.3. Untersuchung des Verweilzeitverhaltens der Messzelle	61
5.1.4. Entwicklung eines Mess- & Auswerteprotokolls	64
5.1.5. Validierung	64
5.2. Untersuchung der Sperrwirkung von PECVD-abgeschiedenen Schichten zum Schutz von Leiterplatten	72
5.2.1. Auswahl des Substratmaterials	72
5.2.2. Anwendung der Methodik	79
5.2.3. Diskussion der Ergebnisse	83
5.3. Elektrochemische Charakterisierung	84
5.3.1. Parameteroptimierung	86
5.3.2. Elektrochemische Untersuchung konventioneller Lackschichten	90
5.3.3. Elektrochemische Untersuchung plasmaabgeschiedener Silikaschichten	91
5.3.4. Vergleich der Schutzwirkung verschiedener Schutzschichten	94
6.....Zusammenfassung	96
7.....Anhang	98

7.1.	Übersicht über verwendete Geräte, Chemikalien und Software	98
7.2.	Ergänzende Informationen zum Messaufbau, -durchführung und -ergebnissen	100
7.3.	Literaturverzeichnis	110

Abstract

Due to the ongoing digitalization of the society, the use of printed circuit boards (PCBs) in electronic devices is also increasing significantly. To protect these printed circuit boards from corrosion, solvent-based polymer varnishes are used at the current state of the art. In addition to the environmentally harmful exhaust gases, these paint coatings have multiple disadvantages. These include e. g. the layer thickness, which causes heat accumulation or high costs.

As a novel alternative the SIEMENS AG is working on a plasma enhanced chemical vapor deposition process (PECVD) to deposit a silica-based polymer on the surface of the PCBs^[1]. These coating materials are intended to be a better and more sustainable alternative to the conventional ones. The precursor used is hexamethyldisiloxane (HMDSO). In order to gain a thorough understanding of the protective effect of these layers, it is necessary to study the mass transfer through them. For this purpose, application-specific tests must be carried out in addition to basic analytical measurement methods (e. g. IR- or RAMAN-spectroscopy). These tests are divided into two parts: the electrochemical (e. g. TAFEL-analysis) and the physicochemical mechanisms (e. g. diffusion and permeation). Additionally, the strength of the adhesion plays an important role in estimating its quality.

This work is in cooperation with SIEMENS AG and primarily investigates the gas diffusion and permeation mechanisms. Firstly, an experiment and measurement procedure were developed to examine these mechanisms through the novel coatings. Due to the impermeability of the PCB material, an adequate substrate material must also be found that allows the measurements to be carried out. In addition, partial aspects of the electrochemical mechanisms were studied in order to subsequently check whether the measured results correspond to those from the diffusion and permeation measurements. Therefore, a specific three electrode setup for potentiodynamic polarization tests of coated test boards was developed.

In all measurements, multilayer systems were investigated that exhibit increasing hydrophobicity towards the surface. This structure is based on adhesion and surface properties. In both electrochemical and physicochemical experiments, the material type C (designation by SIEMENS AG^[1]) was shown to have the best protective effect. In addition to the good protective effect of this coating compared to the others, it also showed good performance compared to conventional varnishes. This result was also obtained by the further investigations at SIEMENS AG.

With the possibility of protecting printed circuit boards against corrosion by applying PECVD coatings, this process offers an interesting alternative to conventional paints. In the wake of tighter restrictions, these additionally offer a way to make PCB protection sustainable.

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

(P)EIS	(potentiodynamische) elektrochemische Impedanzspektroskopie
A/D	Analog/Digital
AFM	Atomic force microscopy
ALD	Atomic layer deposition
ASTM	American Society for Testing and Materials
BoPET	Biaxial orientiertes Polyester
CAD	Computer-aided design
CE	Counter electrode
CFD	Computational fluid dynamics
CO ₂ TR	Kohlenstoffdioxidtransmissionsrate
CVD	Chemical vapor deposition
DIN	Deutsches Institut für Normung
DSC	Differential scanning calorimetry
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy
HMDSO	Hexamethyldisiloxan
IR	Infrarot
ISO	Internationale Organisation für Normung
LAE	Ethyl-N α -Dodecanoyl-L-Arginat
LDH	Layered double hydroxides
LEIS	Lokale elektrochemische Impedanzspektroskopie
LSV	Linear sweep voltammetry
MAO	Micro-arc oxidation
MFM	Massendurchflussmesser
MS	Massenspektrometer
OCP	Open circuit potential
OLED	Organic light emitting diode
OTR	Sauerstofftransmissionsrate
PCB	Leiterplatte (engl. <i>printed circuit board</i>)
PDMS	Polydimethylsiloxan
PECVD	Plasma-enhanced chemical vapour deposition
PET	Polyethylenterephthalat
PLA	Polylaktid

pp-	Plasmapolymerisiert
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVD	Physical vapor deposition
R&I	Rohrleitung und Instrumente
RDE	Rotating disk electrode
RE	Reference electrode
REM	Rasterelektronenmikroskop
SECM	Scanning electrochemical microscopy
SiO _x	Siliziumoxidbasierte Polymerschicht
SRET	Scanning reference electrode technique
SRS	STANFORD RESEARCH SYSTEMS
SVET	Scanning vibrating electrode technique
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
UGA	UNIVERSAL GAS ANALYZER
UV	Ultraviolettstrahlung
WE	Working electrode
WK-	WICKE-KALLENBACH-
WVTR	Wasserdampftransmissionsrate

Lateinische Formelzeichen

A	(Austausch)fläche	m^2
A_0	Relative freie Lochfläche	%
AW	Atomares Gewicht	g
b	Breite	m
$b_{A/K}$	Anodische o. kathodische TAFEL-Steigung	V
C	Kapazität	F
c_i	Konzentration der Komponente i	$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$
$c_{p,i}$	Wärmekapazität der Komponente i bei konstantem Druck	$\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$
CPE	Konstantes Phasenelement	
CR	Korrosionsrate	$\frac{\text{mm}}{\text{y}}$
d_{in}	Innendurchmesser	m
D_{Kn}	KNUDSEN-Diffusionskoeffizient	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
D_0	Oberflächendiffusionskoeffizient	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
$D_{0,0}$	Präexponentieller Oberflächendiffusionskoeffizient	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
$\Delta E_{\text{OCP}} $	Differenz zweier Spannungswerte am OCP	V
Δm_{DSC}	Massenverlust während einer DSC-Messung	kg
$\Delta H_{\text{vap,H}_2\text{O}}$	Spezifische massenabhängige Verdampfungsenthalpie von Wasser	$\frac{\text{J}}{\text{g}}$
$\Delta H_{\text{m,vap,H}_2\text{O}}$	Molare Verdampfungsenthalpie von Wasser bei STP	$44 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
Δp	Druckdifferenz	bar
ΔS	Molare Entropieänderung	$\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$
Δt	Zeitintervall	s
D_{Frei}	Freier Diffusionskoeffizient	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
D_i	Diffusionskoeffizient der Komponente i	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
d_p	Defektgröße	m
E	Potential	V
E_A	Aktivierungsenergie	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$



E_{Korr}	Korrosionspotential	V
\bar{E}	Maximale Spannungsamplitude	V
E_{OCP}	Leerlaufspannung	V
Eff	Schutzeffektivität	%
EW	Äquivalentgewicht	$\frac{\text{g}}{\text{Äquivalent}}$
f	Frequenz	Hz
\vec{f}	Volumenkraftdichte	$\frac{\text{N}}{\text{m}^3}$
F	FARADAY-Konstante	$96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$
$F(t)$	Verweilzeitsummenkurve	–
f_{rot}	Rührgeschwindigkeit	rpm
h	Höhe	m
I	Strom	A
I_0	Austauschstrom	A
I_i	Intensität des MS-Signals	Amps
I_{Korr}	Korrosionsstrom	A
$I_{\text{Korr},0}$	Anfangskorrosionsstrom	A
j	Stoffmengenstromdichte	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$
k	Wärmeleitfähigkeit	$\frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$
K_i	Transportkoeffizient der Komponente i	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$
\bar{K}_i	Mittlerer Transportkoeffizient der Komponente i	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$
Kn	KNUDSEN-Zahl	–
L	Probendicke	m
L_{El}	Induktivität	H
l	Länge	m
L_{R}	Rohrlänge	m
M	Molare Masse	$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$
m	Masse	kg
$m_{\text{H}_2\text{O,vap,rel}}$	Verhältnis der Masse des austretenden Wassers der Probe im Vergleich zur Gesamtmasse der eingesetzten Probe	$\frac{\text{mg}}{\text{g}}$
\bar{M}	Mittlere molare Masse	$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$

m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis	$\frac{u}{e}$
n_e	Zahl der übertragenen Elektronen	–
n_i	Stoffmenge der Komponente i	mol
\dot{n}	Stoffmengenstrom	$\frac{\text{mol}}{\text{s}}$
N_A	AVOGADRO-Konstante	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
P	Permeabilität	$\frac{\text{mol} \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}$, Ba
p_L	Teilung nach DIN 24041	–
$p(t)$	Druck zum Zeitpunkt t	bar
p_0	Anfangsdruck	bar
p_1	Enddruck	bar
P/L	Permeanz	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}$
p_i	Partialdruck der Komponente i	bar
\dot{Q}	Wärmestrom	$\frac{\text{W}}{\text{g}}$
$Q(t)$	Permeierende Gasmenge	$\frac{\text{mol}}{\text{s}}$
R	Transportwiderstand	$\frac{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}{\text{mol}}$
R^2	Bestimmtheitsmaß	–
R_G	Universelle Gaskonstante	$8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$
r	Molekülradius	m
R_D	Durchtrittswiderstand	Ω
R_{El}	Elektrischer Widerstand	Ω
\bar{r}	Mittlerer Molekülradius	m
R_P	Polarisationswiderstand	Ω
$R_{P,0}$	Anfangspolarisationswiderstand	Ω
S_H	HENRY'sche Löslichkeitskonstante	$\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{Pa}}$
t	Zeit	s
T_G	Glasübergangstemperatur	$^{\circ}\text{C}$
t_L	x-Achsenabschnitt der <i>time-lag</i> Regressionsfunktion	s
TR	Transmissionsrate	$\frac{\text{mL}}{\text{m}^2 \cdot \text{d}}$
u, v, w	Strömungsgeschwindigkeit in x-, y-, z-Richtung	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$

\vec{u}	Geschwindigkeit eines Teilchens in Strömung	$\frac{m}{s}$
V	Volumen	m^3
V_+	Zusatzvolumen	m^3
V_{Perm}	Volumen eines permeierenden Stoffes	m^3
\dot{V}_{Perm}	Permeatstrom	$\frac{m^3}{s}$
w	Lochweite nach DIN 24041	mm
$W_{\text{TG,IS}}$	Kalibrierfaktor für ein Gemisch aus Trägergas und internem Standard	–
x_i	Stoffmengenanteil der Komponente i	–
Z	Impedanz	Ω
Z_{Im}	Imaginärteil der Impedanz	Ω
Z_{Re}	Realteil der Impedanz	Ω
Z_W	WARBURG-Impedanz	Ω

Griechische Formelzeichen

α	Durchtrittsfaktor	–
η	Dynamische Viskosität	$\text{Pa} \cdot \text{s}$
η_{El}	Überspannung	V
λ	Mittlere freie Weglänge	m
Λ	Elektrische Leitfähigkeit	$\frac{\Omega}{m}$
ν	Vorschubspannung	$\frac{V}{s}$
$\Omega_{1,2}$	Kollisionsintegral zwischen Spezies 1 und 2	–
ω	Kreisfrequenz	Hz
ρ	Dichte	$\frac{\text{kg}}{m^3}$
ρ_{El}	Spezifischer Widerstand	$\Omega \cdot m$
σ_i	Charakteristische Länge der Spezies i	m
φ	Volumenanteil	–
φ_P	Porosität	–
φ_E	Phasenverschiebung der Spannung	–
φ_I	Phasenverschiebung des Stroms	–

Indizes

CT	Charge transfer
DL	Double layer
Exp	Experimentell
IS	Interner Standard
max	Maximal
min	Minimal
N	Bezogen auf Standardbedingungen ($T = 273,15\text{ K}$, $p = 1,013\text{ bar}$)
Po	Pore
SG	Spülgas
Sim	Simulativ
SS	Schutzschicht
TG	Testgas

Mess- und Regelstellen Kürzel nach DIN 19227-1^[2]

Erstbuchstabe

A	Analyse
F	Durchfluss
P	Druck
T	Temperatur

Folgebuchstabe

C	Steuerung
D	Differenz
I	Anzeige
R	Aufzeichnung

Abkürzungen in der Darstellung von Fließbildern

4WV	4-Wege-2-Positions-Ventil
MV	Magnetventil
PC	Vordruckregler
V	Ventil
WG	Wahlgas

1. Einleitung

Beschichtungen spielen schon seit vielen Jahrzehnten eine wichtige Rolle in unserem Alltag. Sie können dazu dienen, optische Eigenschaften zu verändern, wie die Absorption von UV-Strahlung bei Sonnenbrillen oder aber das Färben durch den Anstrich mit Lacken und Farben^[3,4]. Alternativ können Beschichtungen auch dazu beitragen, die Oberflächeneigenschaften eines Werkstückes zu verändern. Ein bekanntes Beispiel sind wasserabweisende Beschichtungen, die auf dem von W. BARTHOLOTT entdeckten Lotuseffekt beruhen^[5], und von Firmen wie der Fa. EVONIK INDUSTRIES AG in kommerziellen Lösungen eingesetzt worden sind^[6].

Ein bedeutender Einsatzbereich von Beschichtungen liegt in dem Schutz von Materialien gegenüber den unterschiedlichsten Einflüssen, wie z. B. mechanischer Beanspruchung, Diffusion und Permeation oder auch Korrosion. Dazu zählen zum Beispiel der Verschleißschutz, der u. a. an der KANSAI UNIVERSITY in Suita^[7,8], der MCMaster UNIVERSITY in Hamilton^[9,10] oder auch am ZENTRUM FÜR KONSTRUKTIONSWERKSTOFFE in Darmstadt untersucht wird^[11-14], und einen wichtigen Aspekt zur Bewertung von Schutzschichten darstellt. Daneben ist die Erhöhung der Gasbarriere von Lebensmittelverpackungen^[15,16] von großem Nutzen, um so die Haltbarkeit der verpackten Lebensmittel signifikant steigern zu können. Ein relevanter Einsatzbereich von Schutzschichten liegt in der Leiterplattentechnologie. Leiterplatten werden in unterschiedlichsten elektrischen Bauteilen verwendet und sind daher unerlässlich im Zuge der fortschreitenden Digitalisierung. Dabei ist es wichtig, diese gegenüber Ausfall durch entstehende Korrosion zu schützen^[17]. Neben sicherheitsrelevanten Aspekten sind vor allem die hohen Kosten durch Korrosion ein wichtiger Faktor^[18], weshalb die Forschung zu immer besseren Schutzschichten vorangetrieben wird.

Zur Analyse potenter Schutzschichten werden diese zunächst im Labormaßstab hergestellt und untersucht. Dadurch ergibt sich neben der eigentlichen Bestimmung der Schutzfunktion gleichzeitig die Frage nach einer realisierbaren Skalierung des Fertigungsprozesses. Ein wichtiger Bestandteil in dieser Entwicklung neuer Schutzschichten ist eine minimalinvasive Untersuchung der tatsächlichen Schutzeigenschaften. Dabei wird für einen grundlegenden Überblick auf herkömmliche oberflächenabbildende Methoden zurückgegriffen, wie z. B. zweidimensionale RAMAN- und IR-Spektroskopie oder die Untersuchung der Oberfläche mittels Rasterelektronenmikroskopie. Für eine treffende Aussage zu der Eignung einer Schutzschicht muss diese allerdings in realitätsnahen Experimenten die nötigen Kriterien bestehen, um die Anwendungsaufgabe zu erfüllen.

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Entwicklung neuer Labormessmethoden, mit denen die Eignung neuartiger Schutzschichten zur Vermeidung von Korrosion auf Leiterplatten untersucht werden soll. Diese in einer Kooperation von F. UTZMANN hergestellten Schutzschichten^[1] sollen eine bessere und nachhaltigere Alternative zu herkömmlichen Schutzlacken darstellen. Einerseits ermöglicht der beschriebene PECVD-Prozess eine lösemittelfreie Herstellung von Schutzschichten und andererseits

entsteht aufgrund der geringeren Schichtdicke und damit einhergehend der niedrigeren Wärmeisolation deutlich weniger Hitzestau entlang der Leiterbahn.

Diese Arbeit konzentriert sich auf die Untersuchung der Gasdiffusion und -permeation durch die Schutzschichten. Anhand der erwarteten hohen Schutzwirkung der Schichten ist es notwendig, dass im Vorfeld der Untersuchung durch geeignete Vorversuche und Modellierungen die wichtigsten physikalischen Parameter bestimmt werden. Um eine aussagekräftige Beurteilung der untersuchten Schutzschichten geben zu können, wird parallel zu den Gasdiffusions- und -permeationsexperimenten eine weitere Möglichkeit zur nasschemischen Korrosionsuntersuchung entwickelt.

2. Stand der Technik

In diesem Kapitel wird der aktuelle Stand der Technik im Forschungsfeld der Schutzschichten zusammengefasst. Im Fokus steht dabei das Einsatzgebiet von Beschichtungen als Schutz vor Korrosion. Neben der Entwicklung solcher Materialien spielen vor allem anwendungsspezifische Charakterisierungen eine wichtige Rolle zum Bewerten dieser Schutzschichten.

2.1. Entwicklung von Schutzschichten

W. HÜBNER beschreibt in seiner historischen Ausführung, dass bereits in der Zeit des römischen Reiches aktiv Schutzschichten auf korrosionsanfälligem Material aufgebracht wurden^[19]. So wurde eine Mischung aus Bleiweiß, Gips und Teer als Korrosionsschutz genutzt. Darüber hinaus wurde Kupfer durch Auftragen von *stannum*¹ vor der Bildung giftigen Grünspans geschützt. Diese Praktik wurde vor allem für kupferhaltiges Geschirr angewandt.

Gegen Ende des 19. Jahrhunderts begann zunehmend der Einsatz von Lacken, welche nicht nur zur optischen Aufwertung von Objekten notwendig war, sondern auch eine Schutzfunktion gegenüber Umgebungsbedingungen aufwies^[3]. Im Zuge der Einführung der industriellen Fertigung stand die Entwicklung von Beschichtungen vor neuen Aufgaben^[4]: Zum einen vergrößerte sich der Bedarf an Beschichtungsmaterialien immens und zum anderen stiegen die Anforderungen an die Beschichtungsmaterialien, wie eine konstant bleibende Qualität, schnellere Beschichtungszeiten und eine Beständigkeit gegenüber neuen Umgebungseinflüssen.

Heutzutage ist neben den genannten Gründen der wichtigste Grund für den Einsatz von Schutzschichten die Einsparung von Kosten. Da viele Erzeugnisse nicht mehr aus kostspieligem Vollmaterial hergestellt werden müssen, kann ein günstigeres Material verwendet und anschließend mit einer geeigneten Schutzschicht beschichtet werden. Darüber hinaus können mithilfe von Schutzschichten Materialien mit unzureichenden Eigenschaften verbessert werden^[21]. Ein Beispiel hierfür ist der Schutz von Leiterplatten gegenüber Korrosion, den F. UTZMANN in seiner Arbeit untersucht hat^[1], der auch ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit ist.

In den folgenden Abschnitten wird detailliert auf Materialien, Herstellungsmethoden und Einsatzzwecke für Schutzschichten eingegangen.

¹ Unter dem Begriff *stannum* (oder *stagnum*) wird im zeitgeschichtlichen Zusammenhang sehr wahrscheinlich eine Metalllegierung verstanden und nicht die heutige Übersetzung für das Element Zinn. Das Element Zinn wurde in PLINIUS' Werk als *plumbum album* bzw. *plumbum candidum* („weißes Blei“) betitelt^[19,20].

2.1.1. Materialien und Herstellungsmethoden

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Herstellungsmethoden und Materialien für Schutzschichten zusammengefasst. Ausführlichere und weiterführende Informationen sind in verschiedenen Sammelwerken zusammengestellt^[21-24].

Grundlegend kann die Herstellung von Schutzschichten zunächst in zwei verschiedene Kategorien unterteilt werden: Zum einen können Schutzschichten aufgrund von Oberflächenbehandlungen entstehen. Ein bekanntes Beispiel hierbei ist die anodische Oxidation von Aluminium (Eloxieren)^[25] oder die chemische Nachbehandlung von Stahl durch Nitrieren^[26]. In beiden Beispielen entstehen dadurch neue Oberflächenspezies, die eine Schutzwirkung mit sich bringen. Zum anderen können Schutzschichten mit einem neuen Material beschichtet werden, um so gegenüber äußeren Einflüssen geschützt zu sein. Hierbei wäre ein Beispiel das bereits erwähnte Aufbringen einer Lackschicht oder Emaillieren von Bauteilen in der chemischen Industrie^[27]. Für das weitere Vorgehen wird nur der zweite Fall, also das Aufbringen einer Schutzschicht, berücksichtigt.

Im Werk von SPUR *et al.* werden die Möglichkeiten zur Oberflächenbeschichtung wie folgt aufgeteilt^[21]:

Tabelle 1: Unterteilung der Beschichtungstechniken. Tabelle erstellt in Anlehnung an SPUR *et al.*^[21]

Art des Verfahrens	Beispiele
Chemische Verfahren (ohne Fremdstrom)	Verkupfern, Chromatieren
Elektrolytische Verfahren (mit Fremdstrom)	Dispersionsschichten
Thermische Verfahren	Aufschmelzen, Emaillieren
Mechanische Verfahren	Plattieren
Gasphasenabscheidung	CVD, PVD
Physikalische Verfahren	Lackieren, Befetten

Die in Tabelle 1 beispielhaft genannten Methoden bieten einen groben Überblick über potenzielle Beschichtungsmöglichkeiten. Neben der Einteilung in die verschiedenen Verfahrensmöglichkeiten spielt noch eine weitere Einteilung eine wichtige Rolle: Die Unterteilung in Monoschichten oder Mehrkomponentenschichten. Das Chromatieren einer Oberfläche ist dabei ein klassisches Beispiel für ein Monoschichtverfahren. Im Gegensatz dazu steht z. B. das Lackieren, bei dem in vielen Fällen zunächst eine Grundierung („Interface“) benötigt wird, bevor der eigentliche Lack aufgebracht werden kann. Diese Grundierung (oder andersartige Zwischenschicht) verbessert die Haftung der eigentlichen Schutzschicht auf dem zu beschichtenden Material.

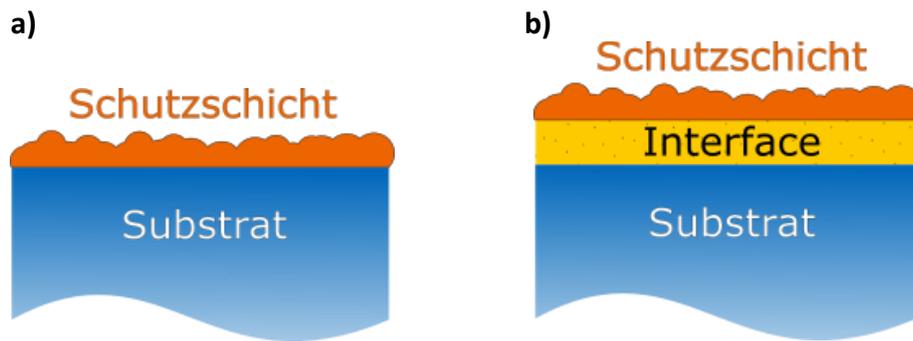


Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines klassischen Schichtsystems. a) Monolage. b) Mehrschichtsystem.

Wie bereits erwähnt kann eine Vielzahl verschiedener Materialien als Schutzschicht dienen. Diese lassen sich in drei allgemeine Kategorien unterteilen: Metallische Beschichtungen, organische Beschichtungen und anorganisch-nichtmetallische Beschichtungen. Zu den metallischen Beschichtungen zählt das bereits erwähnte Chromatieren, bei dem das zu beschichtende Objekt in eine Lösung auf Chromat- und Fluorbasis eingetaucht oder mit dieser besprüht wird. Dadurch bilden sich auf der Oberfläche des Werkstückes Chromate^[28]. Eine weitere verbreitete Technologie zum Auftragen metallischer Schutzschichten ist das Sputtern^[29]. Beim Sputtern wird eine feste Oberfläche mit Ionen beschossen. Aufgrund des Aufpralls werden Teilchen aus dem Festkörper in die Gasphase herausgelöst, welche dann auf das zu beschichtende Substrat übergehen. Hierfür ist eine räumliche Nähe zwischen dem Festkörper und der betreffenden Oberfläche nötig.

Zu den gängigen organischen Schutzschichten zählen vor allem polymerbasierte Lacke (z. B. Alkyd-, Epoxid- oder, Polyurethanharzlacke). Diese lassen sich durch verschiedene Techniken auf Werkstücke aufbringen. Ein Nachteil dieser Lacke ist oft, dass sie neben dem reinem Lackbestandteil zusätzlich ein flüchtiges Lösungsmittel benötigen. Vor allem im Hinblick auf Nachhaltigkeit ist dies nicht zu vernachlässigen^[4].

Zu den wichtigsten anorganisch-nichtmetallischen Schutzschichten gehören siliziumbasierte Schichten, welche in vielen Fällen per Gasphasenabscheidung (z. B. PVD, CVD) auf dem Werkstoff aufgebracht werden^[1,16].

2.1.2. Übersicht möglicher Einsatzgebiete von Schutzschichten

Neben den verschiedenen Herstellungsmethoden und Materialien für Schutzschichten variieren auch deren Einsatzgebiete stark. In Tabelle 2 ist eine Übersicht über die vielzähligen Einsatzmöglichkeiten gegeben:

Tabelle 2: Einteilung nach den verschiedenen Schutzfunktionen von Beschichtungen und deren Einsatzmöglichkeiten.

Schutzfunktion	Einsatzmöglichkeiten / Funktionen
Versiegeln / Abdichten	Versiegeln von Holz- oder Betonoberflächen, um diese vor Witterungseinflüssen zu schützen ^[30,31]
Diffusions- und Permeationsbarriere	Beschichtung von Verpackungsmaterial in der Lebensmittelindustrie zur Steigerung der Haltbarkeit der Produkte ^[15,16]
Antimikrobielle Oberflächen	Beschichtung von medizinischen Implantaten für eine bessere Kompatibilität im Körper ^[32,33]
Chemische Beständigkeit	Beschichtung zum Schutz von Oberflächen, die aggressiven Bedingungen ausgesetzt sind (z. B. Emaillieren) ^[27]
Mechanische Beständigkeit	Beschichtung von mechanisch beanspruchten Oberflächen, um deren Haltbarkeit zu verlängern ^[34,35]
Anti-Fouling	Beschichtung von Oberflächen, um Ablagerungen zu unterbinden ^[36]
Brandschutz	Beschichtung brennbarer Oberflächen mittels Brandschutzlacken nach DIN 4102 ^[37-40]

Vor allem in den letzten Jahren wurden Schutzschichten für spezielle Anwendungen entwickelt. Dazu gehört unter anderem die Batterieforschung, bei der vorrangig die Weiterentwicklung von lithiumbasierten Systemen im Fokus steht. Bereits im Jahr 2011 fassten TARASCON und ARMAND die Herausforderungen der Entwicklung optimaler Li-Batterien zusammen^[41]. Insbesondere die Verwendung von metallischem Lithium als Anodenmaterial kann die Energiedichte im Vergleich zu konventionellen Lithium-Ionen-Batterien signifikant steigern. Ein Hindernis zur Kommerzialisierung von lithiummetallbasierten Batterien ist das Entstehen von Dendriten nach einer gewissen Zeit auf der metallischen Oberfläche. Für dieses Problem gibt es bereits Lösungsansätze, wie etwa von KIM *et al.* aus dem Jahr 2018^[42]. Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine von Phosphoren abgeleitete Schutzschicht die Stabilität erhöhen und das Dendritenwachstum unterbinden. Damit konnte die Lebensdauer der Batterie deutlich erhöht werden. In einer weiteren Arbeit von SUN *et al.* wurde zum Schutz der Lithiumanode eine Schicht aus Polyharnstoff verwendet^[43].

Ein weiterer Einsatzbereich von Schutzschichten, der in den vergangenen Jahren deutlich gewachsen ist, sind die Beschichtungen von Verpackungsmaterialien. Neben der Beschichtung mit antimikrobiellen^[44] und antihaftenden^[45] Materialien sind insbesondere Schutzschichten als Diffusionsbarrieren gegenüber Wasser, Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid von Relevanz für elektronische Anwendungen^[46] und in der Lebensmittelindustrie^[47]. Im Gegensatz zu Glas oder Metallen erreichen polymerbasierte Verpackungsmaterialien nicht gänzlich die gewünschten Barriereigenschaften^[47]. Für die Lebensmittelindustrie spielt neben der gewünschten

Diffusionsbarriere zusätzlich die Toxizität eine wichtige Rolle in der Entwicklung neuer Materialien. DEILMANN *et al.* etwa konnten die Durchlässigkeit von PET Folien mittels plasmaabgeschiedener SiO_x-Schutzschichten signifikant verringern^[48]. Eine aktuelle eruierte Technik ist die Beschichtung von PET Folien mit *Layered Double Hydroxides* (LDH), wie es YU *et al.* durchgeführt haben^[49].

Eine speziellere Anwendung finden Schutzschichten in der Entwicklung von flexiblen OLED-Bildschirmen^[50]. Anstelle einer starren Glashülle verwenden z. B. DAMERON *et al.* mehrschichtige Systeme auf Al₂O₃- und SiO₂-Basis, welche mittels ALD auf einem Polymersubstrat abgeschieden werden^[51].

Darüber hinaus werden in vielen aus Tabelle 2 aufgelisteten Anwendungsfeldern für einzelne Problemstellungen Schutzschichten entwickelt, die für die spezifischen Herausforderungen ausgelegt worden sind, wie z. B. der Erosionsschutz für Rotorblätter von Windkraftanlagen^[52] oder der bereits erwähnte Korrosionsschutz für Leiterplatten^[1].

2.2. Anwendungsspezifische Charakterisierung von Schutzschichten

Für die erste Einschätzung der Schutzschichtqualität kann aus einer Vielzahl oberflächenanalytischer Methoden gewählt werden. Im Laborbetrieb gehören ortsaufgelöste Infrarot- oder RAMAN-Spektroskopie zu den gängigsten Oberflächenanalysemethoden^[53]. Weiterhin zählen Rasterelektronenmikroskopie (REM)^[54] und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)^[55] zu den weitverbreitetsten Methoden. Innerhalb beider Methoden gibt es zusätzlich komplexere Praktiken, wie z. B. die Kombination aus REM und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy* (EDX)), mit der neben der reinen Oberflächenbetrachtung im REM zusätzlich die Stoffzusammensetzung ortsaufgelöst ermittelt werden kann^[54]. Eine aufwendigere Methode ist die *Time-of-Flight*-Sekundärionenmassenspektrometrie, bei der die Oberflächenzusammensetzung anhand von ortsabhängig aufgezeichneten Massenspektren bestimmt werden kann^[42,43,56]. Es gibt noch viele weitere oberflächenmikroskopische und -spektroskopische Methoden (z. B. Rasterkraftmikroskopie^[57], Rastertunnelmikroskopie^[58], Röntgenphotoelektronenspektroskopie^[59] oder Rasteraugerelektronenspektroskopie^[59]), mit denen die Oberflächenbeschaffenheit und -zusammensetzung von Schutzschichten untersucht werden können.

Neben der Betrachtung der Oberfläche spielt zusätzlich die Untersuchung des Schichtwachstums eine große Bedeutung zur Beurteilung von Schutzschichten. Abgesehen von der Option, einen Querschnitt des beschichteten Materials anzufertigen und diesen mit einer der bereits aufgezeigten Methoden zu charakterisieren, kann die Schichtdicke anhand einer Vielzahl an Methoden direkt ermittelt werden. Je nach Material der Schutzschicht und des Substrates bieten sich verschiedene Analysetechniken an, die in verschiedenen nationalen und internationalen Normen festgehalten sind^[60-62]. Aufgrund dessen werden hier nur die wichtigsten Messmethoden aufgezählt. Ein gängiges Verfahren für eine erste

Untersuchung ist das Verwenden einer Messuhr. Hierbei werden die beschichtete und unbeschichtete Probe in die Messuhr eingelegt und jeweils mithilfe des eingebauten Messbolzens die Dicke bestimmt. Anhand der Differenz beider Werte kann die Schichtdicke bestimmt werden. Ein weiteres, einfaches Verfahren für den Laboralltag liegt in der gravimetrischen Messung. Dazu wird die Probe vor und nach dem Beschichten gewogen. Anschließend kann die Schichtdicke mithilfe der Größe der beschichteten Fläche, der Dichte der Schicht sowie der Massendifferenz berechnet werden. Ein aufwendigeres Verfahren stellt die Profilometrie dar. Hiermit kann die Schichtdicke mit einer hohen Genauigkeit orts aufgelöst bestimmt werden, um dadurch ein deutlich detaillierteres Bild über die Beschaffenheit der Schicht zu erhalten. Darüber hinaus kann die Schichtdicke mittels Ellipsometrie bestimmt werden, welche auf der Reflexion von Licht in einem bestimmten Beugungswinkel auf der Probenoberfläche beruht.

Eine weitere Kenngröße zur Beurteilung einer Schutzschicht ist der Kontaktwinkel^[63]. Dieser gibt Aufschluss über die Haftung von ausgewählten Flüssigkeiten an der Oberfläche. In vielen Experimenten wird Wasser eingesetzt, jedoch können auch für spezielle Herausforderungen weitere Flüssigkeiten verwendet werden.

Zusätzlich ist zur Einschätzung der Qualität einer Schutzschicht wichtig, deren Leistungsfähigkeit in anwendungsnahen Versuchen zu beobachten. GODDARD *et al.* verglichen die in einer gewissen Zeit entstandene Menge an Foulingschichten an unbeschichteten und beschichteten Edelstahlwärmetauscherplatten^[36]. Anhand dieses simplen Versuches ließen sich direkt Rückschlüsse auf die Qualität der Schutzschicht ziehen. In vielen anderen Anwendungsgebieten sind vor allem die allgemeine Durchlässigkeit der Schutzschicht gegenüber unterschiedlichsten Stoffen und deren mechanische Stabilität von großer Bedeutung. W. FUNKE unterteilt in seiner Arbeit die Einschätzung der Qualität einer (organischen) Schutzschicht in drei unterschiedliche Funktionsweisen, die die wichtigsten Aspekte der realen Einsatzbedingungen abdecken^[64]. Dazu zählen die mechanische Stabilität, der physikochemische Mechanismus (= Stofftransportcharakteristika) und der elektrochemische Mechanismus, welcher in der Untersuchung von Korrosionsverhalten von großer Relevanz ist. In den folgenden drei Abschnitten wird auf alle genannten Aspekte eingegangen und anhand von Beispielen werden einige Methoden zur anwendungsspezifischen Charakterisierung von Schutzschichten dargestellt.

2.2.1. Untersuchung der mechanischen Stabilität von Schutzschichten

Eine grundlegende Aussage über die Qualität einer Schutzschicht im Einsatzbetrieb kann anhand ihrer mechanischen Stabilität getroffen werden. KALEDOVÁ *et al.* etwa untersuchen in ihrer Arbeit die Schutzwirkung organischer Beschichtungen auf Polyanilinbasis und beigefügten anorganischen Pigmenten gegen Korrosion im Vergleich zu anderen Polymeren^[65]. Ein Ausgangspunkt ihrer Arbeit

war die gute Haftung von Polyanilin auf glatten Metalloberflächen^[65]. In ihren Untersuchungen verwenden sie u. a. mehrere gängige Methoden zur Überprüfung der mechanischen Stabilität der Schutzschicht. Dazu wurde die Härte der Oberfläche^[66], die Adhäsion der Schutzschicht^[67], die Schlagzähigkeit, die Tiefung und der Widerstand beim Biegen der Probe untersucht. Die gängigen Methoden zur Analyse werden anhand verschiedener Prüfnormen von teils unterschiedlichen Herausgebern zusammengestellt, wie z. B. der AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) oder dem DEUTSCHEN INSTITUT FÜR NORMUNG (DIN)^[66-71].

2.2.2. Diffusions- und -Permeationsexperimente an Schutzschichten

Eine gängige anwendungsnahe Charakterisierungsmethode für Schutzschichten liegt in Diffusions- und Permeationsexperimenten. Diese Untersuchungen werden vor allem in der Entwicklung von Verpackungsmaterialien eingesetzt^[48,72].

Die wichtigsten Kenngrößen für die Entwicklung von Verpackungsmaterialien sind die Sauerstoff-, Wasserdampf- und Kohlenstoffdioxid durchlässigkeit (engl. *oxygen transmission rate* (OTR), *water vapor transmission rate* (WVTR), *carbon dioxide transmission rate* (CO2TR)). In Gleichung 2.1 wird die Definition der Gastransmissionsraten TR dargestellt^[73]:

$$\text{Gastransmissionsrate } TR = \frac{\text{Gesamtvolumen an durchgelassenem Stoff } V \text{ [mL]}}{\text{Austauschfläche } A \text{ [m}^2\text{]} \cdot \text{Zeit } t \text{ [d]}} \quad 2.1$$

Bei Flüssigkeitstransmissionsraten (z. B. der WVTR) wird anstelle des Gesamtvolumens des durchgelassenen Stoffes die Masse des durchgetretenen Stoffes verwendet. Zum Vergleich verschiedener Experimente wird statt der Transmissionsrate die Permeabilität P verwendet. Diese entspricht der Transmissionsrate, welche auf ihre Triebkraft und die Probendicke L normiert worden ist:

$$\text{Permeabilität} = \frac{\text{Gesamtmenge an Gas [mL]} \cdot \text{Probendicke } [\mu\text{m}]}{\text{Austauschfläche [cm}^2\text{]} \cdot \text{Zeit [s]} \cdot \text{Triebkraft [Pa]}} \quad 2.2$$

Die allgemeine Definition der Permeabilität P wird in Gleichung 2.3 gezeigt:

$$P = \frac{V}{t} \cdot \frac{L}{A \cdot \Delta p} \quad 2.3$$

Bei unbekannter Dicke L oder im Fall, dass der absolute Permeatstrom \dot{V}_{Perm} relevant ist, wird der Quotient aus Permeabilität P und Dicke L bestimmt, welcher in der Literatur als Permeanz $\frac{P}{L}$ bekannt ist. Der Stofftransport innerhalb von Folien zum Verpacken von Lebensmitteln oder elektronischen Artikeln lässt sich mit dem Lösungsdiffusionsmodell beschreiben^[74]. Der Stofftransport lässt sich dabei in drei Prozesse unterteilen:

1. Absorption des Stoffes
2. Diffusion des Stoffes
3. Desorption des Stoffes

Die Löslichkeit innerhalb der Folie kann dabei nach HENRY beschrieben werden^[75]:

$$c_i = S_{H,i} \cdot p_i \quad 2.4$$

- c Konzentration der Komponente i [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]
 $S_{H,i}$ Löslichkeitskonstante der Komponente i [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]
 p Partialdruck der Komponente i [Pa]

Der Diffusionsvorgang lässt sich anhand des 1. FICK'schen Gesetzes darstellen^[76]:

$$j_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad 2.5$$

- j Stoffmengenstromdichte der Komponente i [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]
 D_i Diffusionskoeffizient der Komponente i [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
 $\frac{dc_i}{dx}$ Konzentrationsgradient der Komponente i entgegen der Diffusionsrichtung x [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-4}$]

Die Permeabilität P_i kann im Rahmen des Lösungsdiffusionsmodells durch Einsetzen des HENRY'schen Gesetzes in das 1. FICK'sche Gesetz beschrieben werden:

$$j_i = -D_i \cdot S_{H,i} \frac{dp_i}{dx} \quad 2.6$$

Die Permeabilität P_i entspricht dabei dem Produkt aus dem HENRY'schen Löslichkeitskoeffizienten $S_{H,i}$ und dem Diffusionskoeffizienten D_i :

$$P_i = D_i \cdot S_{H,i} \quad 2.7$$

Daraus folgt für Gleichung 2.6:

$$j_i = -P_i \frac{dp_i}{dx} \quad 2.8$$

In der Literatur wird die Permeabilität P_i in unterschiedlichen Einheiten dargestellt (einen Überblick gängiger Einheiten und deren Umrechnung ineinander befindet sich im Werk von MCKEEN^[77]). Daher wird sie in dieser Arbeit unter Annahme eines idealen Gasverhaltens entweder in $[\text{mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}]$ dargestellt oder in ihrer historischen Einheit *Barrer* (Ba). Ein Barrer entspricht dabei $3,35 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$.

Die Arbeit von DAHLMANN *et al.* beschäftigt sich noch tiefergehend mit dem Mechanismus des Stofftransportes durch plasmaabgeschiedene Polymerschichtungen auf Kunststofffolien^[78]. Aufgrund möglicher Defektbildung während des Abscheidungsprozesses ist es für ein Verständnis des Mechanismus nötig, weitere Diffusionsmechanismen zu berücksichtigen. Zur Unterteilung der möglichen Transportmechanismen wird die KNUDSEN-Zahl Kn herangezogen:

$$Kn = \frac{\lambda}{d_p} \quad 2.9$$

λ Mittlere freie Weglänge der Komponente i [m]

d_p Defektgröße [μm]

Diese beschreibt das Verhältnis der mittleren freien Weglänge λ zur Defektgröße d_p . Anhand der KNUDSEN-Zahl Kn können die Transportmechanismen wie folgt unterteilt werden^[79]:

1. Freie Diffusions ($Kn < 1$)
2. KNUDSEN-Diffusion ($Kn \geq 1$)
3. Oberflächen-/Grenzflächendiffusion ($Kn \gg 1$)

Für den ersten Fall der freien Diffusion gilt, dass die Defektstelle deutlich größer als die mittlere freie Weglänge λ des diffundierenden Moleküls ist. Dadurch ist der limitierende Faktor der Diffusion nur die Kollision zweier Moleküle miteinander. Unter Annahme eines idealen Gases kann der freie Diffusionskoeffizient D_{Frei} aus der kinetischen Gastheorie abgeleitet werden^[80]:

$$D_{\text{Frei}} = \frac{2}{3} \frac{R_G^{\frac{3}{2}}}{\pi^{\frac{3}{2}} \cdot \bar{r}^2 \cdot \bar{M}^2 \cdot N_A} \cdot \frac{T^{\frac{3}{2}}}{p} \quad 2.10$$

Mit:

$$\bar{r} = \frac{r_1 + r_2}{2} \quad 2.11$$

$$\bar{M} = \frac{M_1 + M_2}{2} \quad 2.12$$

D_{Frei}	Freier Diffusionskoeffizient [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
p	Absolutdruck [Pa]
N_A	AVOGADRO-Konstante ($6,02214 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1}$)
R_G	Universelle Gaskonstante ($8,31446 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
T	Temperatur [K]
$r_{1,2}$	Molekülradien der Spezies 1 und 2 [m]
$M_{1,2}$	Molekulare Massen der Spezies 1 und 2 [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]

Bei realen Gasen ist es notwendig, die Kräfte zwischen den einzelnen Molekülen zu berücksichtigen. Dies kann u. a. unter Berücksichtigung des LENNARD-JONES-12-6-Potentials geschehen und anhand der CHAPMAN-ENSKOG-Beziehung dargestellt werden^[80,81]:

$$D_{\text{Frei}} = 0,00186 \cdot \frac{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)^{\frac{1}{2}}}{\sigma_{1,2}^2 \cdot \Omega_{1,2}} \cdot \frac{T^{\frac{3}{2}}}{p} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right] \quad 2.13$$

$\sigma_{1,2}$	Charakteristische Länge der Spezies 1 und 2 [10^{-10} m]
$\Omega_{1,2}$	Kollisionsintegral [-]

Für Experimente bei Raumtemperatur ist der freie Diffusionskoeffizient D_{Frei} antiproportional zum Druck p und proportional zur Temperatur $T^{\frac{3}{2}}$. Des Weiteren hängt der freie Diffusionskoeffizient D_{Frei} nur von Stoßquerschnitt σ und Molekulargewicht M ab.

Alternativ kann, wie in der Arbeit von DAHLMANN *et al.*, die Diffusion realer Gase mithilfe des Modells von SUTHERLAND ausgedrückt werden, welches die gleiche Temperaturabhängigkeit aufweist^[82].

Für den zweiten beschriebenen Fall spielt nun die Defektgröße d_p eine ausgeprägtere Rolle in der Berechnung des Diffusionskoeffizienten D . Im Rahmen der KNUDSEN-Diffusion kommt es vermehrt zu Molekül-Wand-Stößen, wodurch diese nun einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf den Stofftransport haben. Der KNUDSEN-Diffusionskoeffizient D_{Kn} für eine zylindrische Pore kann wie der freie Diffusionskoeffizient D_{Frei} aus der kinetischen Gastheorie hergeleitet werden^[80]:

$$D_{Kn} = \frac{1}{3} \cdot d_p \cdot \sqrt{\frac{8}{\pi} \cdot \frac{R_G \cdot T}{M}} \quad 2.14$$

D_{Kn} KNUDSEN-Diffusionskoeffizient [$m^2 \cdot s^{-1}$]

d_p Porendurchmesser [m]

Die KNUDSEN-Diffusion ist im Gegensatz zur freien Diffusion unabhängig vom Druck p . Hier spielt vorrangig die Größe des Defektes d_p eine wichtige Rolle. Der KNUDSEN-Diffusionskoeffizient D_{Kn} ist proportional zur Temperatur \sqrt{T} .

Ist die KNUDSEN-Zahl Kn um ein Vielfaches kleiner als eins, so liegen einerseits sehr kleine Defekte vor und andererseits steigt der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf den Diffusionsprozess. Daher wird auch von Oberflächen- oder Grenzflächendiffusion gesprochen.

Gleichung 2.15 zeigt den Ausdruck für den Oberflächendiffusionskoeffizienten D_O nach F. KEIL und CHOI *et al.* [79,83]:

$$D_O = D_{O,0} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{R_G} - \frac{E_A}{R_G \cdot T}\right) \quad 2.15$$

$D_{O,0}$ Präexponentieller Oberflächendiffusionskoeffizient [$m^2 \cdot s^{-1}$]

ΔS Entropie der adsorbierten Spezies [$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$]

E_A Aktivierungsenergie der adsorbierten Spezies [$J \cdot mol^{-1}$]

Einen ähnlichen Ausdruck mit gleicher Temperaturabhängigkeit beschreiben auch GILLILAND *et al.* in ihrer Arbeit [84]. Die grundlegende Aussage der genannten Modelle ist, dass die Oberflächendiffusion von der Stärke der Adsorption und der Anzahl freier Adsorptionsplätze abhängig und zudem der Diffusionskoeffizient D_O proportional zur Temperatur $e^{\frac{1}{T}}$ ist.

Um mögliche Mechanismen erkennen zu können, wurden in der genannten Arbeit Transmissionsraten bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen und eine linearisierte Auftragung der Gleichungen 2.13 bis 2.15 erstellt. Anhand dieser ist es möglich, Rückschlüsse auf den vorherrschenden Mechanismus ziehen zu können.

Die verschiedenen Versuche zur Bestimmung der Transmissionsraten sind in nationalen und internationalen Normen hinterlegt. Eine Zusammenstellung der gängigen Normen kann z. B. dem Werk von MCKEEN entnommen werden [77]. Die Vielzahl an vorliegenden Normen lässt sich wiederum in verschiedene Punkte unterteilen: Einerseits unterscheiden die Normen zwischen der Art des Probenmaterials (z. B. Kunststoffe oder Bau- & Dämmmaterialien). Die Unterteilung kann auch auf Basis der Analysemethoden erfolgen (z. B. volumetrische oder manometrische Verfahren) oder auch

aufgrund der Wahl der Analytik (z. B. coulometrische Sensoren, Feuchtigkeitssensoren oder Elektrolytnachweissensoren). Zudem existieren für einen Versuchsaufbau verschiedene Prüfnormen von unterschiedlichen Herausgebern (vgl. Abschnitt 2.2.1). Im Folgenden werden die einzelnen Messmethoden in Anlehnung an die Arbeit von MAES *et al.* in drei Kategorien unterteilt^[85]: Messungen bei gleichem Druck, Messungen bei Differenzdruck und statische Messungen.

Messungen bei gleichem Druck

Für standardisierte Messungen der OTR, WVTR oder der CO₂TR an Verpackungsmaterialien werden oft kommerzielle Geräte nach ASTM D3985, ASTM F1249 und ASTM F2476^[86-88] verwendet, wie es z. B. bei den Geräten von MOCON oder von SYSTECH ILLINOIS der Fall ist. Der grundlegende Aufbau dieser Geräte lässt sich vom Messprinzip von WICKE und KALLENBACH aus dem Jahr 1941 ableiten, welche die Methode zunächst zur Untersuchung der Diffusion von Kohlenstoffdioxid durch poröse Aktivkohlen entwickelten^[89]. Die zu untersuchende Probe wird dabei in eine Messzelle eingebaut, welche diese in zwei Hälften unterteilt. Eine Halbzelle wird mit einem Spülgasstrom durchströmt (in vielen Fällen Stickstoff), während auf der anderen Seite Sauerstoff oder Kohlenstoffdioxid eingeleitet wird. Für die Bestimmung der WVTR wird häufig mit Wasser gesättigter Stickstoff als Testgas verwendet, während auf der anderen Seite wasserfreier Stickstoff eingesetzt wird.

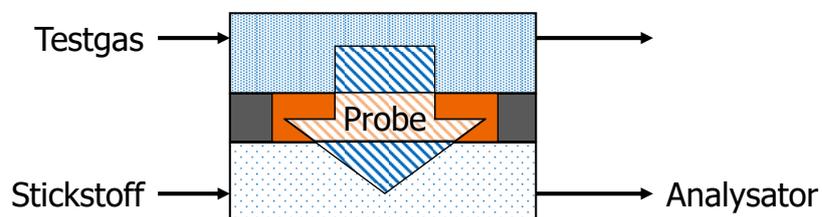


Abbildung 2: Grundlegendes Messprinzip der Gegenstromdiffusion nach WICKE und KALLENBACH^[89]. Das Testgas durchspült dabei eine Zellenhälfte und diffundiert durch die Probe in einen Spülgasstrom (meistens Stickstoff). Die diffundierte Menge wird anschließend mit einem geeigneten Analysator bestimmt.

Über einen geeigneten Detektor kann anschließend die Konzentration bestimmt und damit die Transmissionsrate des jeweiligen Stoffes berechnet werden. Zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration fungieren bei modernen Geräten häufig coulometrische Sensoren als Analysator, welche deutlich anwendungsfreundlicher als herkömmliche Sensoren (oft elektrochemische Sensoren) sind^[90]. In Geräten zur Bestimmung der CO₂- und Wasserdampfkonzentration werden häufig IR-Sensoren eingesetzt. Durch Einsetzen der bekannten Konzentrationen in Gleichung 2.1 bzw. Gleichung 2.3 können die jeweiligen Transmissionsraten bzw. Permeabilitäten P bestimmt werden.

Differenzdruckmessmethoden

Eine Alternative zu den Messungen bei gleichem Druck sind die Differenzdruckmessungen. Zur Bestimmung von Gastransmissionsraten und -permeabilitäten lassen sich diese nach ASTM D1434 in manometrische und volumetrische Methoden einteilen^[73].

Die Messzelle ähnelt dem bereits beschriebenen Aufbau für Messungen bei gleichem Druck. Sie besteht auch aus zwei Halbzellen, welche durch die Probe getrennt werden. Auf der Permeatseite gibt es keinen Eingangsstrom. Im Gegensatz zu den Messungen bei einem gleichen Druck wird ein Druckgradient zwischen beiden Seiten aufgebaut (vgl. Abbildung 3). Aufgrund des Druckgradienten gelangt eine charakteristische Menge an Testgas durch die Probe, aus der die Permeabilität P bzw. die Transmissionsraten berechnet werden können.

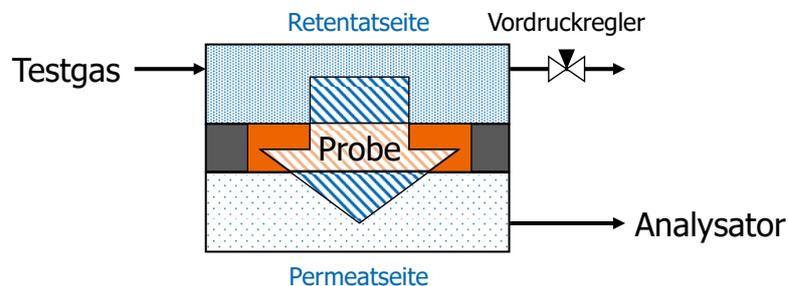


Abbildung 3: Grundlegender Aufbau zur Durchführung von Differenzdruckmessungen. Eine Halbzelle wird mit Testgas unter erhöhtem Differenzdruck durchspült. Aufgrund des Druckgradienten durchdringt eine charakteristische Menge an Testgas die Probe, die durch Volumenzunahme oder Druckerhöhung bestimmt wird.

Zur Durchführung der volumetrischen Messmethode wird das permeierende Volumen V_{Perm} am Zellausgang der Permeatseite bestimmt. SALA *et al.* nutzen diese Methode, um Lebensmittelverpackungen aus thermoplastischer Stärke zu untersuchen^[91]. Nach Einstellen eines Überdruckes auf der Retentatseite wird der Ausgang der Permeatseite verschlossen. In einem mit Flüssigkeit befüllten Steigrohr wird anschließend die Volumenzunahme $Q(t)$ in Abhängigkeit der Zeit t ermittelt (vgl. Abbildung 4).

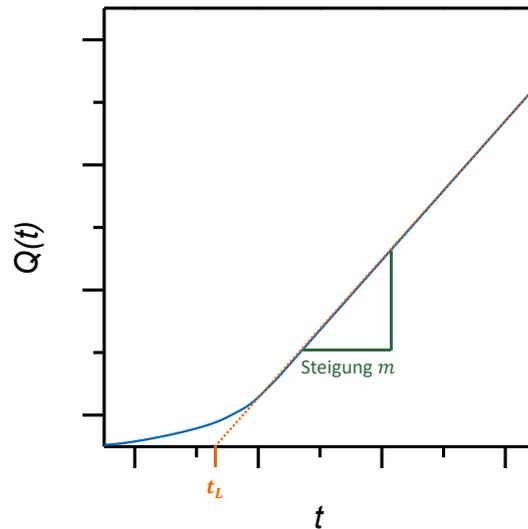


Abbildung 4: Grafische Auftragung der permeierenden Gasmenge $Q(t)$ über die Messzeit t im Rahmen der volumetrischen Messmethode.

Im Laufe des Experiments stellt sich nach einer gewissen Zeit ein linearer Verlauf der Volumenzunahme $Q(t)$ ein. Durch lineare Regression dieses Bereiches können nun verschiedene Messgrößen ermittelt werden: Zum einen kann aus dem Schnittpunkt der Regressionsfunktion mit der x-Achse der Diffusionskoeffizient D bestimmt werden und zum anderen lässt sich der Permeatvolumenstrom \dot{V}_{Perm} aus der Steigung m der Regressionsfunktion berechnen.

$$D = \frac{L^2}{6t_L} \quad 2.16$$

$$\dot{V}_{\text{Perm}} = m \cdot A_{\text{Steigrohr}} \quad 2.17$$

L Foliendicke [μm]

t_L x-Achsenabschnitt der Regressionsfunktion [s]

m Steigung der Regressionsfunktion [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]

$A_{\text{Steigrohr}}$ Querschnittsfläche des Steigrohres [m^2]

Durch Einsetzen des Permeatvolumenstroms \dot{V}_{Perm} in Gleichung 2.3 kann anschließend die Permeabilität P ermittelt werden.

Bei der manometrischen Messmethode dagegen wird der Permeationsstrom \dot{V}_{Perm} nur indirekt bestimmt. APICELLA *et al.* verwenden diese Methode etwa an, um die Schutzwirkung von Lebensmittelverpackungen zu untersuchen, die neben einer nötigen Sauerstoffbarrierewirkung zusätzlich eine antimikrobielle Wirkung aufweisen soll^[92]. Dazu wird auf eine biaxial orientierte

Polyesterfolie (BoPET) eine Beschichtung aus Polylaktid (PLA) mit einem Zusatz an Ethyl- α -Dodecanoyl-L-Arginat (LAE) aufgetragen. Zur Untersuchung der Sauerstoffpermeabilität P_{O_2} wurde das Gerät *GDP-C* der Fa. BRUGGER FEINMECHANIK GMBH verwendet. Dazu wird die Probe in die Messzelle eingebaut (vgl. Abbildung 3) und die Permeatseite mittels Membranpumpe evakuiert. Hierbei muss das Volumen der Permeatseite bekannt sein. Anschließend wird die obere Zellenhälfte mit Sauerstoff gefüllt, wodurch der Druck auf der Permeatseite aufgrund der permeierenden Gasmoleküle ansteigt. Der zeitabhängige Druckanstieg gibt dabei eine Auskunft über die OTR bzw. die Sauerstoffpermeabilität P_{O_2} . Durch den Anstieg der Sauerstoffkonzentration ist die Stoffmengenstromdichte j_{O_2} eine zeitabhängige Größe:

$$j_{O_2} = \frac{dn_{O_2}}{dt} \cdot \frac{1}{A} \quad 2.18$$

$\frac{dn_{O_2}}{dt}$ Gradient der Sauerstoffmenge in Abhängigkeit der Zeit [mol·s⁻¹]
 A Stoffaustauschfläche [m²]

Dadurch ergibt sich für Gleichung 2.6 folgender modifizierter Ausdruck:

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = -(D_{O_2} \cdot S_{H_2O_2}) \cdot \frac{A}{L} \cdot (p_{O_2}(t) - p_{O_2,0}) \quad 2.19$$

L Probendicke [μ m]
 $p_{O_2}(t)$ Partialdruck des Sauerstoffs zum Zeitpunkt t [Pa]
 $p_{O_2,0}$ Partialdruck des Sauerstoffs zum Beginn der Messung [Pa]

Durch Einsetzen des differenzierten idealen Gasgesetzes (Gleichung 2.20) und Umstellen von Gleichung 2.19 lässt sich die in Gleichung 2.21 gezeigte Zeitabhängigkeit des Druckanstieges darstellen.

$$\frac{dp_{O_2}}{dt} \cdot V = \frac{dn_{O_2}}{dt} \cdot R_G \cdot T \quad 2.20$$

$$\ln\left(\frac{p_{O_2,1} - p_{O_2,0}}{p_{O_2,1} - p_{O_2}(t)}\right) = \frac{P_{O_2}}{L} \cdot \frac{A \cdot R_G \cdot T}{V_{Perm}} \cdot t \quad 2.21$$

$p_{O_2,1}$ Partialdruck des Sauerstoffs am Ende der Messung [Pa]
 V_{Perm} Permeatvolumen [L]

Durch lineare Regression von Gleichung 2.21 kann anhand der Steigung der Wert der Permeabilität P bestimmt werden.

In der dazugehörigen Norm ASTM D1434 wird der Druck nicht kontinuierlich gemessen, sondern nur in bestimmten Zeitintervallen aufgezeichnet^[73]. Jedoch sollten dadurch keine signifikanten Abweichungen zustande kommen.

Die WVTR kann hingegen nach ISO 15106-5² bestimmt werden. Diese Methode wird kommerziell u. a. im Gerät *Deltaperm* der Fa. TECHNOLOX LTD. verwendet. S. NAGAI verwendet diese Methode, um Siliziumoxidschichten zum Schutz der OLEDs vor Feuchtigkeit zu untersuchen^[93].

Der Aufbau des Gerätes ähnelt dabei den zuvor beschriebenen Messmethoden (vgl. Abbildung 3). Zunächst werden mittels Vakuumpumpe beide Zellenhälften evakuiert. Anschließend wird Wasserdampf in eine Zellenhälfte zugeführt, wodurch ein Differenzdruck entsteht. Mittels Membranvakuummeter auf der Permeatseite der Messzelle wird der permeierende Wasserdampf zur Bestimmung der WVTR ermittelt.

Statische Messmethoden

Bei den statischen Messverfahren wird im Gegensatz zu den bereits genannten Methoden kein kontinuierlicher Gasstrom an einer oder beiden Seiten der Probe angelegt. Vielmehr wird die Anreicherung oder die Abnahme einer Komponente über die Zeit gemessen. Statische Methoden zur Bestimmung von Gastransmissionsraten werden selten eingesetzt. Dagegen lassen sich Flüssigkeitstransmissionsraten (vorwiegend die WVTR) mit dem in der Literatur als *cup test* bezeichneten Verfahren bestimmen, welches außerdem in der Norm ASTM E96 beschrieben wird^[94]. Dieses zeichnet sich vor allem durch die einfache Durchführung aus. In der Arbeit von LI *et al.* werden anhand dieser Methode die Barriereigenschaften von mit Stärkenanokristallen verstärkten Erbsenstärkefilmen untersucht, welche eine umweltfreundliche Alternative zu erdölbasierten Kunststofffilmen darstellen sollen^[95]. Dazu wurde ein Becher mit getrocknetem Calciumchlorid befüllt. Der Becher mit der zu untersuchenden Probe wurde anschließend verschlossen und mit Paraffin abgedichtet. Nachdem das Startgewicht ermittelt wurde, ist der Becher in eine Kammer mit einer relativen Feuchtigkeit von 100 % gestellt worden. In verschiedenen Zeitabständen ist der Becher erneut gewogen worden. Über die Regression des linearen Massenzuwachses konnte im Anschluss die Permeabilität $P_{\text{H}_2\text{O}}$ und die WVTR bestimmt werden.

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m}{t} \cdot \frac{L}{A \cdot \Delta p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad 2.22$$

² Primärquelle nicht einsehbar. Informationen von der Internetseite der Fa. TECHNOLOX LTD. (<http://www.technolox.com>) und der Arbeit von S. NAGAI entnommen.

$$WVTR = \frac{m}{t} \cdot \frac{1}{A} \quad 2.23$$

$\frac{m}{t}$ Massenzuwachs über die Zeit [$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$]

$\Delta p_{\text{H}_2\text{O}}$ Wasserdampfdruckdifferenz durch die Probe [Pa]

PAETZOLD *et al.* haben mit dem Calciumtest eine genauere und aufwendigere statische Möglichkeit zur Bestimmung der OTR und der WVTR entwickelt^[96]. Im Rahmen der Entwicklung wurden Schutzschichten für OLED-Bildschirme untersucht. Grundlage für die Messmethode sind folgende Oxidationsreaktionen:

1. $2 \text{ Ca} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ CaO}$
2. $\text{Ca} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2$
3. $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$

Aufgrund der Stöchiometrie wird ersichtlich, dass ein Molekül Calcium mit entweder einem halben Sauerstoffmolekül oder zwei Wassermolekülen reagieren kann. Der Aufbau entspricht einer einfachen Messung des elektrischen Widerstandes R_{El} . Dieser ist proportional zur verbliebenen Menge an Calcium:

$$R_{\text{El}} = \frac{\rho_{\text{El,Ca}} \cdot l}{b \cdot h} \quad 2.24$$

$\rho_{\text{El,Ca}}$ Spezifischer Widerstand von Calcium [$\Omega\cdot\text{m}$]

l Länge der Calciumschicht [m]

b Breite der Calciumschicht [m]

h Dicke der Calciumschicht [m]

Die Permeationsrate P ist nun proportional zum zeitabhängigen reziproken Wert des Widerstands R_{El} :

$$P = -n \frac{M_i}{M_{\text{Ca}}} \cdot \rho_{\text{Ca}} \cdot \rho_{\text{El,Ca}} \cdot \frac{l}{b} \cdot \frac{dR^{-1}}{dt} \quad 2.25$$

n Moläquivalent entsprechend der ablaufenden Reaktion [-]

M_i Molare Masse der eingesetzten Komponente (Sauerstoff oder Wasser) [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]

M_{Ca} Molare Masse von Calcium [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]

ρ_{Ca} Dichte von Calcium [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]

Für die Durchführung des Experiments wird das zu untersuchende Material in sauerstofffreier Atmosphäre auf einer zuvor gereinigten Calciumfolie aufgebracht. Des Weiteren wird die Calciumfolie mit Silberpads kontaktiert, welche später für den Stromfluss sorgen. Der Aufbau ist durch einen Glasdeckel vor Umgebungseinflüssen abgeschottet:

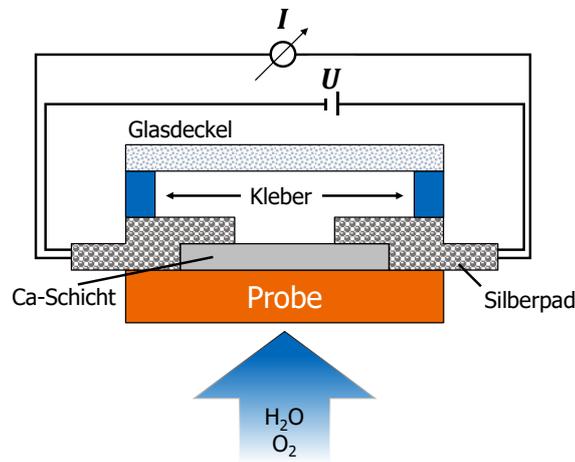


Abbildung 5: Aufbau des Analysators zur Bestimmung der WVTR oder OTR mittels Calciumtests nach PAETZOLD *et al.*^[96].

Der zusammengebaute Sensor wird anschließend in eine Klimakammer gegeben, in der die Umgebungsbedingungen kontrolliert werden können. Aufgrund des einfachen Aufbaus stellt diese Methode eine gute Alternative zu kommerziellen Geräten dar und nimmt auch in aktuelleren Forschungen eine wichtige Rolle ein^[97].

Eine ähnliche Testmethode haben NISATO *et al.* entwickelt^[98]. Hierfür wird die Schutzschicht auf einem Calciumfilm unter sauerstofffreier Atmosphäre abgeschieden. Anschließend werden die Proben bei gewählten Bedingungen in einer Klimakammer ausgelagert. In gewissen Zeitintervallen werden die Proben optisch untersucht. Dazu wird in einer abgedunkelten Kammer mittels CCD-Kamera und bei einer definierten Beleuchtung ein Bild der Probe erstellt. Über das Verhältnis der Weiß- und Grauintensitäten kann die Umsetzung von grauem Calcium zu weißem Calciumoxid bestimmt werden. Die Schwarzintensität des Bildes dient dabei als Untergrundsignal. Durch die Geschwindigkeit der Calciumoxidation können anschließend Rückschlüsse auf die WVTR geschlossen werden. Vor allem in der Untersuchung von weiteren Materialien für OLED-Anwendungen wird diese Methode angewendet^[99,100].

Vergleich der Methoden und ihrer Einsatzgebiete

Zusammenfassend lassen sich die dargestellten Methoden wie bereits erwähnt nach MAES *et al.* in drei Kategorien unterteilen^[85]. Eine Übersicht über die einzelnen Methoden ist in Abbildung 6 dargestellt:

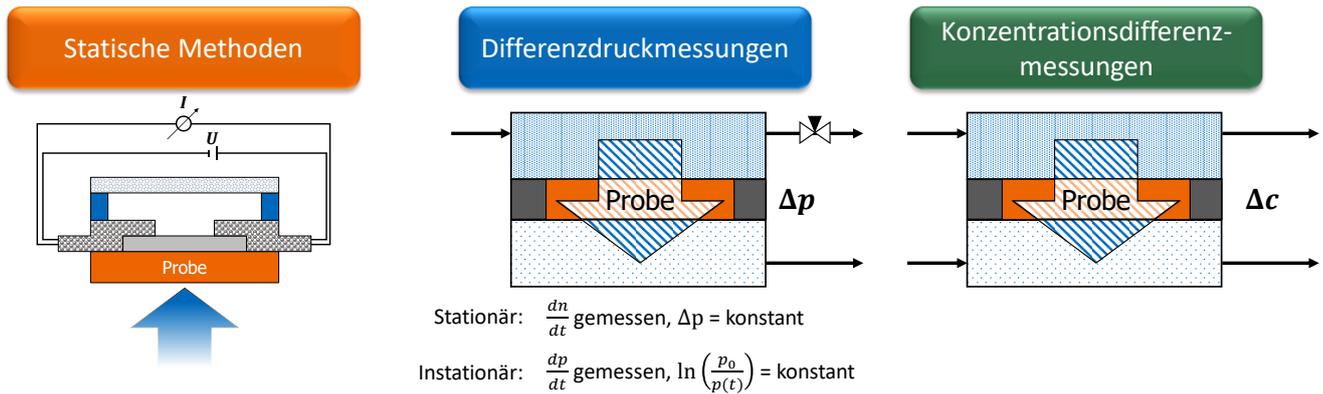


Abbildung 6: Übersicht der gängigsten Diffusions- und Permeationsexperimente nach MAES^[85].

Die statischen Messungen („cup test“) werden vor allem zur einfachen Bestimmung der Wasserdampfpermeabilität eingesetzt. Der Vorteil dieses Messverfahrens liegt eindeutig in seinem einfachen Aufbau, wodurch dieses sich eignet, um einen groben Überblick über die Wasserdampfdurchlässigkeit eines Materials zu erlangen. Für genauere quantitative Messungen eignen sich jedoch die genannten Konzentrationsdifferenz- und Differenzdruckmessungen besser.

Die stationären und instationären Differenzdruckmessungen werden wie bereits erwähnt in manchen Arbeiten zur Untersuchung von Schutzschichten verwendet. Der Vorteil der stationären Methode liegt in ihrem einfachen Aufbau, welcher im Vergleich zu den statischen Messmethoden eine hohe Flexibilität bezüglich der Auswahl des Testgases aufweist. Als Nachteil erweist sich jedoch die Limitierung durch die Genauigkeit des Volumenstrommessers, wodurch vor allem Proben mit einer hohen Undurchlässigkeit nicht vermessen werden können. Aufgrund dessen wird diese Methode wie in der Arbeit von SALA *et al.* selten im Rahmen der Analyse von Sperrschichten angewandt^[91]. Vielmehr wird diese Methode benutzt, um poröse Materialien, bzw. semipermeable Membranen („Gasseparationsmembranen“) zu untersuchen^[101,102]. Ein Vorteil gegenüber der stationären Differenzdruckmessung liegt in der instationären Durchführung. Im Gegensatz zur Messung bei einem konstanten Druck ist der Vorteil der Methode eine schnellere Durchführbarkeit, da kein stationärer Diffusionszustand erreicht werden muss. Aufgrund der besonders hohen Anforderungen an die Barrierewirkung von Schutzschichten könnte dieser Diffusionszustand erst nach mehreren Jahren erreicht werden^[103]. Die Vorteile beider Differenzdruckmessmethoden sind, dass diese zum Großteil mit wenig Aufwand und Kosten umgesetzt werden können, wodurch sie vor allem für kleinere Forschungsgruppen eine große Relevanz besitzen. Des Weiteren wird für die Analyse des permeierenden Gases nur ein Drucksensor oder ein Volumenstrommessgerät benötigt, weshalb mit einer Apparatur eine ganze Bandbreite an Testgasen untersucht werden kann. Darüber hinaus können diese Methoden für spezifische Forschungsziele eingesetzt werden, wie es bei S. NAGAI beschrieben worden ist. Der Nachteil liegt u. a. in der geringeren Genauigkeit der Messapparaturen. Vor allem

kommerzielle Geräte für Messungen bei gleichem Druck benutzen einen gasspezifischen Sensor, der um ein Vielfaches genauer ist als ein Drucksensor. Darüber hinaus wird die Probe aufgrund des Differenzdruckes stark mechanisch beansprucht.

Die Konzentrationsdifferenzmessungen nach WICKE und KALLENBACH zur Bestimmung von Transmissionsraten lassen sich abgesehen von der bereits erwähnten Arbeit von DAHLMANN *et al.* in vielen Arbeiten in der Literatur finden, um Durchlässigkeiten von Schutzschichten zu überprüfen^[49,104,105]. Vor allem für die Entwicklung neuartiger Schutzschichten für Verpackungsmaterialien ist diese interessant, da der Vorteil dieser Prüfverfahren darin besteht, dass das zu beschichtende Substratmaterial direkt im Vergleich zu einem unbeschichteten getestet werden kann. Dadurch lässt sich direkt die Schutzfunktion neuer Materialien ableiten. Neben der einfachen Analyse eines zweidimensionalen Probenmaterials gibt es zudem weitere Geräte, in denen dreidimensionale Körper wie PET-Flaschen anhand der genannten Methode untersucht werden können. Dies kann etwa in der Arbeit von NAKAYA *et al.* nachgeschlagen werden^[106]. Hier wurde mithilfe des *Ox-Tran 2/21* der Fa. MOCON die OTR von PET-Flaschen untersucht, welche im Inneren mit Siliziumoxid plasmabeschichtet worden sind.

Schwieriger hingegen gestaltet sich jedoch die Untersuchung von Schutzschichten, die ein undurchlässiges Substratmaterial schützen sollen. Ein möglicher Ansatz, der auch in dieser Arbeit angewandt wird, verfolgen DE und LUTKENHAUS in ihrer Arbeit^[107]. Hierbei haben sie eine neuartige kohlenstoffhaltige Polymerverbindung entwickelt, welche als Korrosionsschutz für die kupferhaltige Aluminiumlegierung 2024-T3 (z. B. für den Einsatz in Luftfahrzeugen) verwendet werden soll und eine umweltfreundlichere Alternative gegenüber chromhaltigen Schutzschichten darstellt. Im Rahmen ihrer Arbeit wird die OTR untersucht indem eine PET-Folie als alternatives Substrat verwendet wurde. Zur weiteren Untersuchung wurden zudem elektrochemische Untersuchungen durchgeführt, wie sie auch im folgenden Abschnitt detailliert beschrieben werden.

2.2.3. Elektrochemische Untersuchungen an Schutzschichten

Ein weiteres Gebiet, in dem anwendungsnahe Versuche zur Charakterisierung von Schutzschichten durchgeführt werden, ist der direkte Schutz korrosionsanfälliger Materialien. Im Gegensatz zur Entwicklung von Verpackungsmaterialien liegt hier die Schwierigkeit darin, eine Schutzschicht auf ihre Sperrwirkung hin zu überprüfen, die auf einem undurchlässigen Substratmaterial aufgetragen wird (bspw. Metallbeschichtungen). Laut DIN EN ISO 8044 wird der Begriff *Korrosion* wie folgt beschrieben^[108]:

„[Korrosion ist die] *physikochemische Wechselwirkung zwischen einem metallenen Werkstoff und seiner Umgebung, die zu einer Veränderung der Eigenschaften des Metalls führt und die zu erheblichen Beeinträchtigungen der Funktion des Metalls, der Umgebung oder des technischen Systems, von dem diese einen Teil bilden, führen kann*.[.]“

Die elektrochemischen Untersuchungen der Schutzschichten zielen nun darauf ab, die genannten physikochemischen Wechselwirkungen zwischen beschichtetem und unbeschichtetem Werkstoff und einer für das Experiment gewählten Umgebung zu bestimmen. Metallische Schutzschichten etwa werden verwendet, um sauerstoffkorrosionsanfällige Materialien mit einem in der elektrochemischen Spannungsreihe unedleren oder edleren Metall zu überziehen. Ein unedlerer Metallüberzug kann durchaus zu einer besseren Schutzwirkung führen als ein edlerer (z. B. eine Aluminiumschutzschicht auf Eisen, welche durch Oxidation eine stabile Passivschicht aufbaut)^[109]. Das Verfahren wird in der Literatur als galvanischer Überzug bezeichnet^[110]. Im Folgenden werden verschiedene Methoden zur Untersuchung von organischen und anorganischen Schutzschichten dargelegt, die im Gegensatz zu metallischen Schutzschichten als Isolator wirken sollen. Die Qualität dieser Schutzschichten hängt neben ihrem elektrischen Widerstand R auch von der Porosität φ bzw. lokalen Defekten ab.

Zu den standardmäßig verwendeten Methoden gehören dabei die potentiodynamischen Polarisations-tests und Impedanzmessungen. Beide Methoden lassen sich mit geringem Aufwand auf unterschiedliche Systeme anwenden, wie z. B. auf Untersuchung der Schutzwirkung von Graphenbeschichtungen auf Nickel, die PRASAI *et al.* in ihrer Arbeit beschreiben^[111]. SHABANI-NOOSHABADI *et al.* untersuchten mit den genannten Methoden die Schutzwirkung gegenüber Korrosion einer Polyanilinschutzschicht auf Kupfer^[112]. Ferner gibt es eine Vielzahl aufwendigerer experimenteller Methoden, anhand derer ein zweidimensionales Abbild der elektrochemischen Oberfläche dargestellt werden kann. Eine weitere anwendungsnahe Charakterisierungsmethode sind Auslagerungstests in unterschiedlichen korrosionsfördernden Atmosphären.

Potentiodynamische Polarisations-tests

Die potentiodynamischen Polarisations-tests gelten als gängiges Mittel, um relevante Größen zur Einschätzung von Korrosion zu bestimmen. Dazu zählen einerseits die gemessenen Ströme I bei einem angelegten Potential E . Andererseits lassen sich aus den gemessenen Strömen I mittels TAFEL-Analyse das Korrosionspotential E_{Korr} , der Korrosionsstrom I_{Korr} , der Durchtrittswiderstand R_D , sowie der Polarisationswiderstand R_p und daraus die Porosität φ der Schutzschicht, die Effizienz Eff der Schutzschicht und die Korrosionsrate CR bestimmen^[111,113].

Der grundlegende Messaufbau entspricht dabei einem Drei-Elektroden-Aufbau, bestehend aus dem zu untersuchenden Material als Arbeitselektrode (engl. *working electrode*, kurz WE), einer Gegenelektrode

(engl. *counter electrode*, kurz CE) und einer Referenzelektrode (engl. *reference electrode*, kurz RE), welche sich in einer Elektrolytlösung befinden:

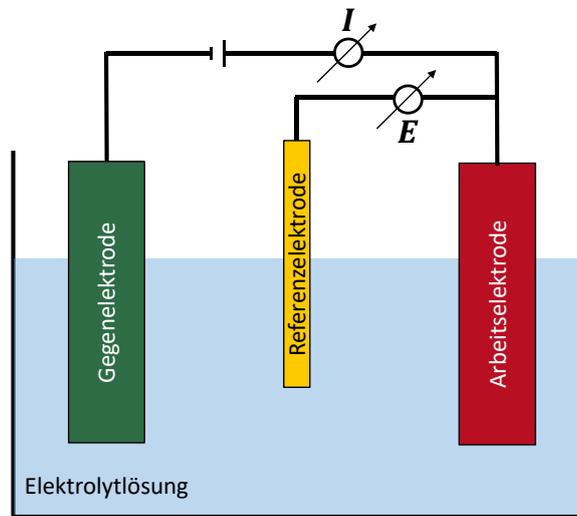


Abbildung 7: Typischer Drei-Elektroden-Aufbau^[109].

Bevor das eigentliche Experiment zur Bestimmung der genannten Größen durchgeführt werden kann, muss das System zunächst einen Gleichgewichtszustand erreichen. Dazu wird gewartet, bis die Leerlaufspannung (engl. *open circuit potential*, kurz OCP) einen stabilen Wert angenommen hat. Diese entspricht dem Korrosionspotential E_{Korr} . Zum Einstellen der Leerlaufspannung wird ein Voltmeter mit einem hohen inneren Widerstand R_{EL} zwischen Arbeits- und Gegenelektrode angeschlossen. Aufgrund des hohen Widerstandes R_{EL} fließt kein nennenswerter Strom I ^[114]. Das Einstellen des OCP-Wertes kann je nach Experiment unterschiedlich lange dauern^[115].

Für die reine Korrosionsuntersuchung wird die *Linear-Sweep-Voltammetry* (LSV) angewendet. Bei der LSV-Messung wird ein sich zeitlich änderndes Potential E mit einer Vorschubspannung v vorgegeben und der resultierende Strom I gemessen. Für eine erste Abschätzung zur Wirkung einer Schutzschicht können die gemessenen Ströme I einer beschichteten mit einer unbeschichteten Probe verglichen werden. Eine tiefergehende Analyse verspricht der TAFEL-Plot. Dazu werden die logarithmierten Beträge der gemessenen Ströme $\log(|I|)$ gegen das eingestellte Potential E aufgetragen. Da das Vorzeichen des Stroms I nur die Richtung des Stroms widerspiegelt und diese für die Analyse nicht vonnöten sind, kann der Betrag des Stroms verwendet werden. In Abbildung 8 ist eine Beispielauftragung des TAFEL-Plots dargestellt, welche neben der Lage der Leerlaufspannung E_{OCP} und des Korrosionsstroms I_{Korr} auch die anodische und kathodische TAFEL-Steigungen $b_{\text{A/K}}$ beinhaltet. Diese beschreiben jeweils die Steigung des anodischen bzw. kathodischen Asts der Strom-Spannungskurve (rechts bzw. links der Leerlaufspannung E_{OCP}).

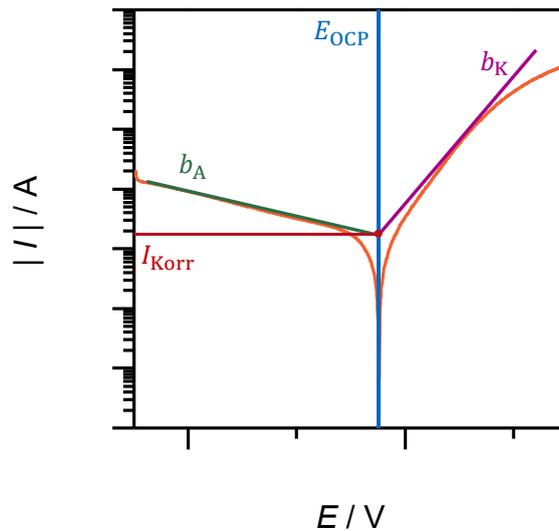


Abbildung 8: Beispielauftragung des TAFEL-Plots zur Bestimmung des Korrosionsstrom I_{Korr} aus den TAFEL-Steigungen $b_{\text{A/K}}$ und dem Betrag der Leerlaufspannung E_{OCP} .

Bei der TAFEL-Gleichung handelt es sich um eine Vereinfachung der BUTLER-VOLMER-Gleichung, für die ein Betrag der Überspannung von $|\eta| < 100 \text{ mV}$ vorliegen muss^[14]. Oberhalb dieses Wertes kann die ablaufende Gegenreaktion näherungsweise vernachlässigt werden, wodurch die BUTLER-VOLMER-Gleichung für die anodische bzw. kathodische Teilreaktion vereinfacht werden kann:

$$\text{Anodisch} \quad I = I_0 e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n_e \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \eta} \quad 2.26$$

$$\text{Kathodisch} \quad I = -I_0 e^{-\frac{\alpha \cdot n_e \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \eta} \quad 2.27$$

- I_0 Austauschstrom [A]
- α Durchtrittsfaktor [-]
- n_e Zahl der übertragenen Elektronen [-]
- F FARADAY Konstante ($96485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- η Überspannung [mV]

Durch lineare Regression der logarithmierten TAFEL-Gleichung wird ein linearer Ausdruck erhalten, welcher die TAFEL-Steigung $b_{\text{A/K}}$ einschließt:

$$\log(I) = \log(I_0) + \frac{\alpha \cdot n_e \cdot F}{2,3 \cdot R_G \cdot T} \eta = \log(I_0) + b \cdot \eta \quad 2.28$$

Der Schnittpunkt beider Geraden liegt dabei beim Strom I_0 , welcher dem eingangs erwähnten Korrosionsstrom I_{Korr} entspricht. Mithilfe des Korrosionsstroms I_{Korr} lässt sich auch der Durchtrittswiderstand R_D berechnen^[109]:

$$R_D = \frac{R_G \cdot T}{n_e \cdot F \cdot I_{\text{Korr}}} \quad 2.29$$

Zusätzlich zum Durchtrittswiderstand R_D kann mithilfe der TAFEL-Analyse der Polarisationswiderstand R_P anhand der STERN-GEARY-Gleichung bestimmt werden^[116]:

$$R_P = \frac{b_A \cdot b_K}{2,3 \cdot I_{\text{Korr}} \cdot (b_A + b_K)} \quad 2.30$$

Mithilfe des Polarisationswiderstands R_P der beschichteten und der unbeschichteten Probe kann zusätzlich die Porosität φ berechnet werden^[117]:

$$\varphi = \frac{R_{P,0}}{R_P} \cdot 10^{-\left(\frac{|\Delta E_{\text{OCP}}|}{b_A}\right)} \quad 2.31$$

$R_{P,0}$ Polarisationswiderstand der unbeschichteten Probe [Ω]

R_P Polarisationswiderstand der beschichteten Probe [Ω]

$|\Delta E_{\text{OCP}}|$ Betrag Differenz der Leerlaufspannungen (OCP) der beschichteten und unbeschichteten Probe [V]

J. VEGA benutzt zudem das Verhältnis der Ströme I von beschichtetem und unbeschichtetem Material bei einer Überspannung η von 100 mV bzw. 500 mV zur Bestimmung der Porosität φ ^[118]. Dadurch konnte zusätzlich ein Maß eingeführt werden, welches die Abtrennung der Schutzschicht bei höheren Spannungen E beschreiben kann:

$$\varphi = \frac{I_{\text{Korr}}}{I_{\text{Korr},0}} \quad 2.32$$

I_{Korr} Korrosionsstrom der beschichteten Probe [Ω]

$I_{\text{Korr},0}$ Korrosionsstrom der unbeschichteten Probe [Ω]

Darüber hinaus kann durch den Vergleich der gemessenen Korrosionsströme I_{Korr} der unbeschichteten mit der beschichteten Probe die Effizienz der Schutzschicht bestimmt werden^[117,119]:

$$Eff = \left(1 - \frac{I_{\text{Korr}}}{I_{\text{Korr},0}}\right) \cdot 100\% \quad 2.33$$

Des Weiteren kann die Korrosionsrate CR nach ASTM G102 berechnet werden^[120]:

$$CR = \frac{I_{\text{Korr}} \cdot K \cdot EW}{\rho \cdot A} \left[\frac{\text{mm}}{\text{y}} \right] \quad 2.34$$

Für reine Elemente gilt:

$$EW = \frac{AW}{n_e} \quad 2.35$$

- K Konstante, die die Einheit der Korrosionsrate definiert (hier: $3,272 \cdot 10^6 \mu\text{m} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{y}^{-1}$)
- EW Äquivalentgewicht [$\text{g} \cdot \text{Äquivalent}^{-1}$]
- ρ Dichte des korrodierenden Elements [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]
- A Oberfläche, die der Korrosion ausgesetzt ist [m^2]
- AW Atomares Gewicht [g]

Bei Metalllegierungen kann das Äquivalentgewicht EW über die einzelnen Massenanteile x_i der jeweiligen Komponenten in Kombination mit Gleichung 2.35 bestimmt werden:

$$EW = \frac{1}{\sum \frac{n_{e,i} \cdot x_i}{AW_i}} \quad 2.36$$

Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die zweite weitverbreitete Methode zur Untersuchung von Korrosionsschutzwirkungen von Beschichtungen ist die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS). Das Ziel ist es, Kenntnisse über die einzelnen Prozesse des untersuchten Systems zu erlangen, wodurch sich anschließend Größen wie die Schutzwirkung einer Beschichtung bestimmen lassen. In diesem Abschnitt werden nur die relevanten Mechanismen behandelt, da eine Vielzahl an wissenschaftlichen Arbeiten vorliegt, die sich nur mit diesem komplexen Thema beschäftigen^[121–123].

Für ideale Systeme mit einem elektrischen Widerstand R_{El} gilt, dass durch diesen kein Strom I fließt und dieser deshalb nach dem OHM'schen Gesetz bestimmt werden kann:

$$R_{\text{El}} = \frac{E}{I} \quad 2.37$$

- E Potential [V]
- I Strom [A]

Reale Systeme werden durch das OHM'sche Gesetz jedoch nur unzulänglich beschrieben, weshalb anstelle des elektrischen Widerstandes R_{El} auf die Impedanz Z zurückgegriffen wird. Diese ist ein Maßstab für die Tendenz eines Stromkreises, einem angelegten Wechselstrom zu resistieren^[114]. Aufgrund der Eigenschaften des vorliegenden Stromkreises kommt es zu einer zeitlichen Verschiebung der sinusförmigen Eingangsspannung und des sinusförmigen Ausgangsstroms:

$$U(t) = \bar{E} \cdot \sin(\omega t + \varphi_E) \quad 2.38$$

$$I(t) = \bar{I} \cdot \sin(\omega t + \varphi_I) \quad 2.39$$

- \bar{E} Maximale Amplitude der Spannung [V]
- \bar{I} Maximale Amplitude des Stroms [A]
- ω Kreisfrequenz ($\omega = 2\pi f$) [Hz]
- φ_E Phasenverschiebung der Spannung [-]
- φ_I Phasenverschiebung des Stroms [-]

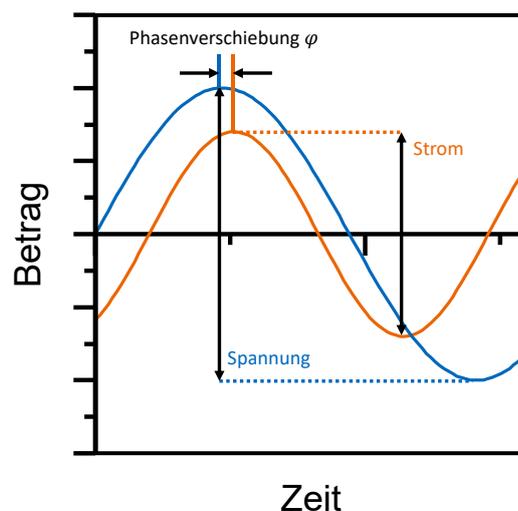


Abbildung 9: Sinusförmiger Stromverlauf als Reaktion auf die eingestellte Spannung. Die gemessene Phasenverschiebung φ zwischen beiden Kurven ist dabei charakteristisch für das untersuchte Material.

Vor allem für reale Aufgabenstellungen ist es sinnvoll, die Impedanz Z mittels LAPLACE-Transformation in den Frequenzbereich zu verlagern^[124]. Dadurch entfallen aufwendige Differentialgleichungen und die Impedanz kann als Wechselstromäquivalent zum OHM'schen Widerstand gesehen und berechnet werden. Die Impedanz Z lässt sich mathematisch nach Gleichung 2.40 beschreiben. Der Betrag der Impedanz $|Z|$ teilt sich dabei in einen Real- und einen Imaginärteil auf.

$$Z = |Z| \cdot e^{i\varphi} = |Z| \cdot (\cos(\varphi) + i \cdot \sin(\varphi)) \quad 2.40$$

$$|Z| = \sqrt{Z_{\text{Re}}^2 + Z_{\text{Im}}^2} \quad 2.41$$

- φ Phasenverschiebung [-]
- Z_{Re} Realteil der Impedanz [Ω]
- Z_{Im} Imaginärteil der Impedanz [Ω]

Wie bereits bei den potentiodynamischen Polarisationsstests kann die elektrochemische Impedanz Z im Drei-Elektroden-Aufbau gemessen werden. Zur Bestimmung der Impedanz Z ist es notwendig, die Frequenz f des Wechselstroms zu variieren. Oftmals geschieht dies in einem Frequenzbereich zwischen 100 kHz und 1 mHz. Anschließend werden entweder der bestimmte Realteil Z_{Re} gegen den Imaginärteil Z_{Im} aufgetragen (NYQUIST-Plot) oder beide gemessenen Teile jeweils gegen die eingestellte Frequenz f (BODE-Plot). Aufgrund der Frequenzabhängigkeit der Impedanz Z kann diese alle wichtigen Elemente im System abbilden, die einen positiven oder negativen Einfluss auf den Stromfluss haben.

Bei einfachen untersuchten Systemen können direkt anhand der ermittelten Impedanzspektren Größen wie der Elektrolytwiderstand R_{El} oder der Ladungsübergangswiderstand R_{CT} abgelesen werden. In realen Systemen findet oftmals eine Überlagerung verschiedener Impedanzen Z statt, wodurch die rein optische Auswertung nicht möglich ist. Um dieses Problem zu bewältigen, werden Ersatzschaltbilder hinzugezogen. Diese bilden vermutete physikalische und chemische Prozesse innerhalb des Systems ab und werden durch verschiedene elektrische Elemente beschrieben. In Tabelle 3 ist eine Übersicht der wichtigsten elektrischen Elemente für Ersatzschaltbilder gezeigt^[124]:

Tabelle 3: Übersicht über die wichtigsten elektrischen Elemente für Ersatzschaltbilder nach D. SAUER^[124]

Element	Impedanzausdruck	Beschreibung
Widerstand R	R	OHM'scher Widerstand
Kapazität C	$\frac{1}{i\omega C}$	Kapazität einer Phase
Induktivität L_{EI}	$i\omega L_{EI}$	Induktivität
WARBURG Impedanz Z_W	$K_{Diff} \cdot (i\omega)^{-0,5}$ $K_{Diff} = \frac{RT}{n_e^2 F^2 c_0 \sqrt{D}}$	Diffusionseinfluss auf einen elektrochemischen Prozess
Konstantes Phasen-Element CPE	$K \cdot (i\omega)^a$ $0,5 \leq a \leq 1,0$	Beschreibung eines nichtidealen kapazitiven Verhaltens

Für die Untersuchung an Schutzschichten sind drei grundlegende Kategorien relevant, in die mögliche Ersatzschaltbilder unterteilt werden können: Als erstes ist es nötig, ein Ersatzschaltbild für das unbeschichtete Substrat aufzustellen, welches im Nachgang zum Vergleich hinzugezogen werden kann. Darüber hinaus lassen sich weitere Ersatzschaltbilder für perfekte und nicht perfekte Schutzschichten formulieren. In Abbildung 10 sind grundlegende Beispiele für die jeweiligen Ersatzschaltbilder dargestellt^[125,126]:

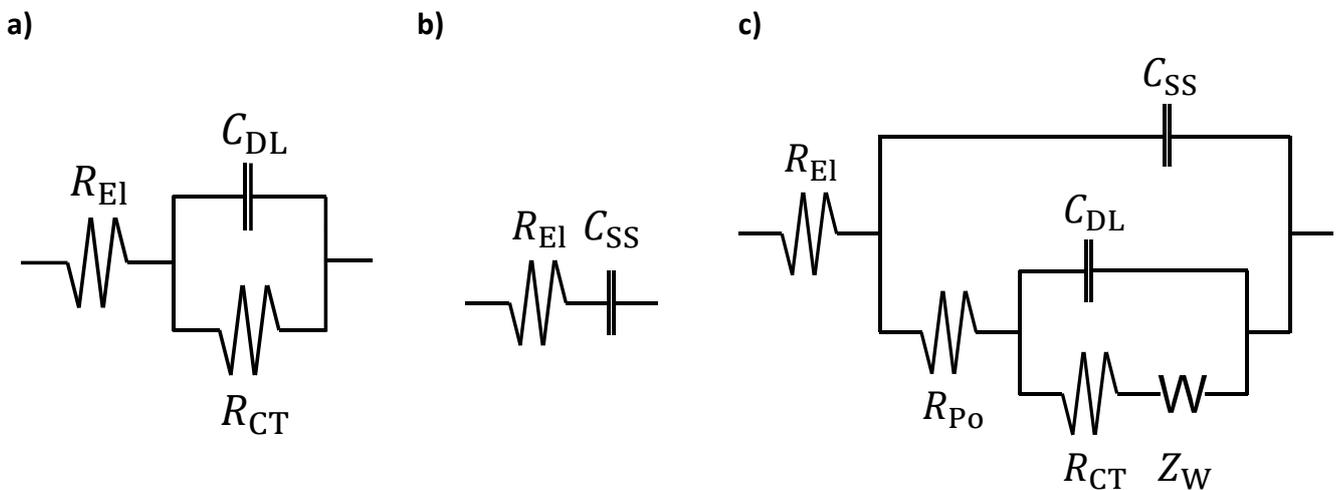


Abbildung 10: Übersicht über die wichtigsten Ersatzschaltbilder für Schichtsysteme. a) Ersatzschaltbild für ein unbeschichtetes Substrat. b) Ersatzschaltbild für ein Substrat, das mit einer perfekten Schutzschicht isoliert ist. c) Ersatzschaltbild für ein Substrat, das mit einer nicht perfekten Schutzschicht beschichtet ist^[125,126].

Das Ersatzschaltbild für ein unbeschichtetes Substratmaterial (Abbildung 10a) enthält drei verschiedene Elemente, die die notwendigen Kenngrößen beschreiben. Dazu zählt der Widerstand des Elektrolyten R_{EI} , der Ladungsübergangswiderstand R_{CT} , sowie die Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht C_{DL} ^[125]. Für eine perfekte Schutzschicht ergibt sich das Ersatzschaltbild aus dem Elektrolytwiderstand R_{EI} und der Kapazität der Schutzschicht C_{SS} (Abbildung 10b)^[126]. Um ein System

einer nicht perfekten Schutzschicht mittels Ersatzschaltbild zu beschreiben, gibt es eine Vielzahl an Möglichkeiten. In vielen Arbeiten wird dabei von einem grundlegenden Ersatzschaltbild für Schutzschichten (Abbildung 10c) ausgegangen und dieses an die jeweilige Messung gegebenenfalls angepasst. Wie bereits bei dem unbeschichteten Substrat beschrieben wurde besteht das Ersatzschaltbild aus dem Elektrolytwiderstand R_{EL} , der Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht C_{DL} und dem Ladungsübergangswiderstand R_{CT} . Zusätzlich werden der Porenwiderstand R_{Po} und die Kapazität der intakten Schutzschicht C_{SS} betrachtet^[126]. Darüber hinaus wird in manchen Arbeiten die WARBURG-Impedanz Z_W hinzugezogen, welche die durch Stofftransport entstandene Impedanz beschreibt^[127]. Andere Arbeiten tauschen die Kondensatormodelle für die elektrochemische Doppelschicht und der Schutzschicht jeweils mit einem konstanten Phasen-Element CPE aus^[128–130]. Das konstante Phasen-Element wird verwendet, wenn sich die elektrochemische Doppelschicht nicht wie ein idealer Kondensator verhält^[131]. Bei der Betrachtung eines Mehrschichtsystems muss das Ersatzschaltbild dementsprechend erweitert werden. Dabei steigt der Grad der Komplexität deutlich an, da jedwede mögliche Beschädigung berücksichtigt werden muss^[132].

Ähnlich wie bei den potentiodynamischen Polarisationsmessungen kann auch mittels impedanzspektroskopischer Messungen die Effizienz Eff der Schutzschicht anhand der mittels Ersatzschaltbild ermittelten Ladungsübergangswiderstände R_{CT} bestimmt werden^[133]:

$$Eff = \left(1 - \frac{R_{CT,0}}{R_{CT}}\right) \cdot 100\% \quad 2.42$$

$R_{CT,0}$ Ladungsübergangswiderstand der unbeschichteten Probe [Ω]

R_{CT} Ladungsübergangswiderstand der beschichteten Probe [Ω]

Eine fortgeschrittene Messmethode der Impedanzspektroskopie entwickelten LILLARD *et al.*^[134]. In ihrer Arbeit stellen sie eine Möglichkeit vor, wie lokale elektrochemische impedanzspektroskopische Untersuchungen (kurz LEIS) durchgeführt werden können. Vor allem für die Charakterisierung von Schutzschichten spielt dies eine wichtige Rolle, da somit einzelne Defekte, die einen massiven Einfluss auf die Schutzwirkung der Beschichtung haben, aufgezeigt werden können. MA *et al.* etwa behandelten AZ31 Magnesiumlegierungen mittels Mikro-Lichtbogen-Oxidation (engl. *micro-arc oxidation*, MAO)^[135]. Dadurch entstand eine Schutzschicht, an der anschließend u. a. mittels LEIS der Korrosionsmechanismus untersucht worden ist. ZOU und THIERRY konnten mittels LEIS Inhomogenitäten ihrer organischen Beschichtung auf Stahl nachweisen^[136]. Darüber hinaus ließ sich ein Zusammenhang zur lokalen Wasserdiffusion herstellen.

Zweidimensionale elektrochemische Rastermethoden

Neben der bereits angesprochenen LEIS existiert eine Vielzahl unterschiedlicher Methoden, anhand derer die elektrochemische Oberfläche dargestellt werden kann. Zur Untersuchung von Schutzschichten können diese im Vergleich zu den vorherigen makroskopischen Methoden einzelne Defektstellen detektieren. Der zusätzliche Informationsgehalt dieser Messungen ermöglicht dadurch ein besseres Verständnis der Beschichtung und weist daraus resultierend weiteres Optimierungspotential auf.

Kombination klassischer Rastermethoden mit elektrochemischen Untersuchungsmethoden

In der Literatur können mehrere Kombinationen klassischer Rastermethoden mit elektrochemischen Untersuchungsmethoden gefunden werden. Das erste Beispiel ist die elektrochemische Rastertunnelmikroskopie^[137]. In den Arbeiten von ITAYA *et al.* sowie von KIBLER und KOLB konnte festgestellt werden, dass es möglich ist, rastertunnelmikroskopische Untersuchungen anstelle von Vakuum- und atmosphärischen Systemen an flüssigkeitsbedeckten Oberflächen durchzuführen^[138,139]. Der Nachteil der Methode liegt darin, dass nur leitende Oberflächen untersucht werden können, womit diese Methode nur für metallische Schutzschichten sinnvoll ist. ZAHN *et al.* haben diese Methode angewendet, um die Oberflächenveränderung bei Chromnitridbeschichtungen durch Anwesenheit von Natriumchloridlösung zu untersuchen^[140]. Dazu wurden in einer dafür konstruierten Messzelle parallel zykl voltammetrische Experimente und Rastertunnelexperimente durchgeführt.

Eine weitere Spezialisierung einer klassischen Rastermethode lässt sich in der elektrochemischen Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*, kurz AFM) wiederfinden, die KOUZEKI *et al.* zur Untersuchung von Naphthalocyaninfilmen auf $\text{In}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ -Substraten verwendeten^[141]. Die AFM an sich beeinträchtigt dabei die Messung nicht, jedoch kann im Gegensatz dazu durch Interaktion zwischen Elektrolyten und AFM-Spitze das AFM-Ergebnis verfälscht werden. In der elektrochemischen Messzelle können unterschiedliche Experimente durchgeführt werden. Der grundlegende Aufbau ist in Abbildung 11 dargestellt:

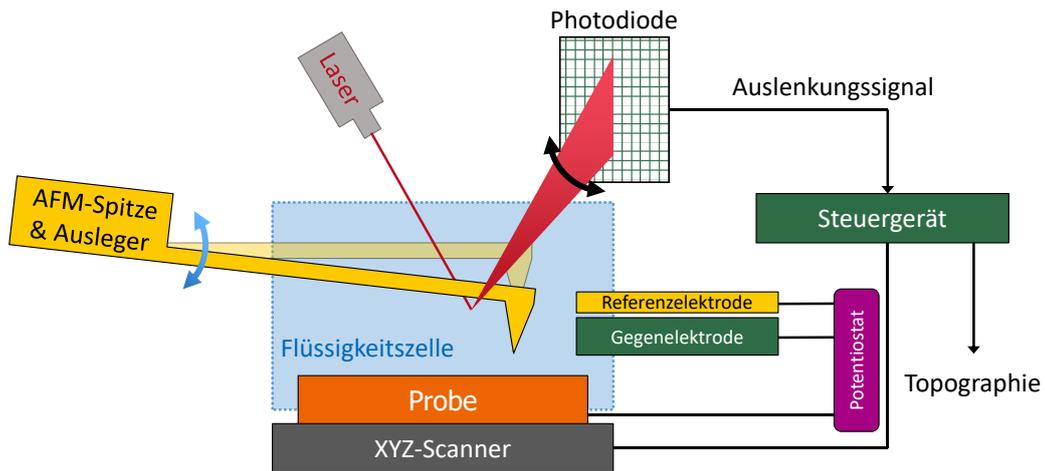


Abbildung 11: Typischer Aufbau zur Durchführung elektrochemischer Rasterkraftmessungen nach REGGENTE *et al.* [142].

Elektrochemische Referenzelektrodenrastermessung und Vibrationssondenrastermessung

Eine weitere Methode zur elektrochemischen Untersuchung von Oberflächen sind die elektrochemischen Referenzelektroden- und Vibrationssondenrastermessungen (engl. *scanning reference electrode technique* und *scanning vibrating electrode technique*, kurz SRET und SVET). Die Methoden basieren darauf, lokale Spannungsabfälle in Lösungen zu erkennen. Diese werden durch Stromflüsse hervorgerufen, die aufgrund von Oxidations- und Reduktionsreaktionen an der Oberfläche entstehen^[143]. Dabei werden SRET und SVET auf ähnliche Art und Weise durchgeführt. Grundsätzlich unterscheiden sich beide Methoden im Aufbau der Elektroden:

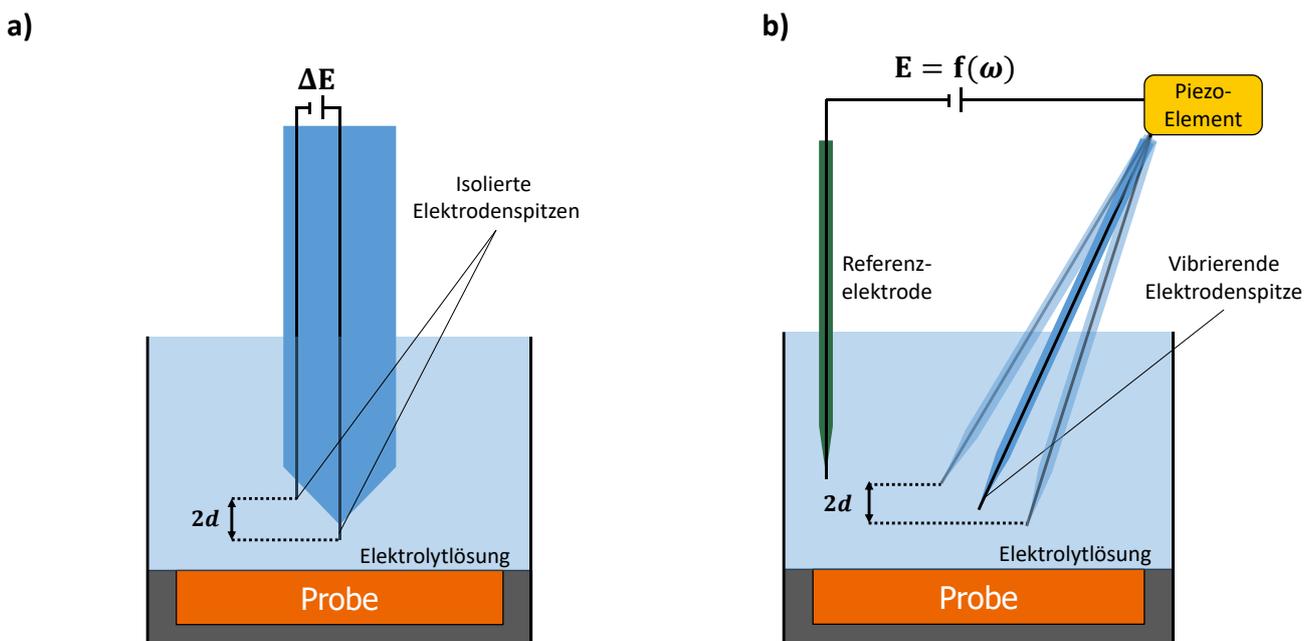


Abbildung 12: Grundlegender Elektrodenaufbau der SRET (a) und SVET (b).

Bei der SRET wird eine Spannungsdifferenz zwischen zwei Elektroden gemessen. Für die Messung kann entweder eine Doppelelektrode verwendet werden, die die Oberfläche abfährt oder eine einzelne Rasterelektrode während die zweite Referenzelektrode an ihrem Ort fixiert ist. Bei der SVET wird nur eine Elektrode verwendet. Diese oszilliert während der Messung mit einer eingestellten Frequenz in einem Bereich von $f = 100 - 1000 \text{ Hz}$ ^[144,145].

Bei der SRET und der SVET werden lokal elektrochemische Aktivitäten gemessen, die entweder natürlichen Ursprungs sind oder durch Anlegen einer Spannung an der Probe entstehen bzw. verstärkt werden können. Mithilfe eines Piezomotors kann die Elektrode die Probe mit sehr geringen Schrittweiten abfahren, wodurch im Anschluss ein hoch aufgelöstes Abbild der elektrochemischen Oberfläche entsteht.

Die Anwendung der SVET (oder auch der SRET) zur Untersuchung von Schutzschichten ist jedoch auf Beschichtungen mit Defekten begrenzt. In ihrem Review beschreiben BASTOS *et al.*, dass bei einer perfekten Schutzschicht sich kein Strom messen lässt^[146]. Wenn im Laufe der Zeit das Material unter der Schutzschicht korrodiert, kann diese mittels SVET nicht detektiert werden. In einem Beispiel wurde in einem Polymerfilm auf einem galvanisierten Stahl, der durch einen Kratzer beschädigt wurde, gezeigt, dass die resultierenden Ströme nicht die Geometrie der Beschädigung abgebildet haben. Dennoch wurde in der Arbeit von LIU *et al.* die SRET verwendet, um in Kombination mit REM-Aufnahmen die Oberfläche von Chrom- bzw. Titanitrid beschichtetem Edelstahl zu untersuchen^[147]. Die Aufnahmen wurden dazu verwendet, das aus Impedanzspektren ermittelte Korrosionsverhalten zu validieren.

Elektrochemische Rastermikroskopie

Eine weitere weitverbreitete Möglichkeit zur orts aufgelösten elektrochemischen Analyse von Oberflächen bietet die elektrochemische Rastermikroskopie (engl. *scanning electrochemical microscopy*, kurz SECM)^[148]. Bei der SECM wird die zu untersuchende Oberfläche von einer Mikroelektrode in einem konstanten Abstand abgefahren. Je nach Beschaffenheit des Materials entstehen orts aufgelöst Ströme oder Spannungen, die durch die Mikroelektrode detektiert werden und der jeweiligen Position der Elektrode zugewiesen werden können. Mit den gemessenen Daten kann im Anschluss die Oberfläche anhand ihrer reaktiven Spezies dargestellt werden. Für SECM-Messungen gibt es eine Vielzahl verschiedener Modi, wie das Experiment ausgeführt werden kann. Eine detaillierte Zusammenfassung der unterschiedlichen Modi und in verschiedenen Arbeiten eingesetzten Elektrolyte und Mediatoren enthält das Review von POLCARI *et al.*^[149].

Je nach Material werden beim Abrastern der Oberfläche unterschiedliche Ströme bzw. Spannungen gemessen. Daher eignet sich diese Methode besonders für die Untersuchung organischer und anorganischer Schutzschichten, da diese zum Großteil isolierend wirken. Das zu schützende Substrat

jedoch ist in vielen Fällen stark anfällig gegenüber Korrosion. Dadurch können Defektstellen sehr gut nachgewiesen werden. In verschiedenen Arbeiten haben XAVIER *et al.* den Korrosionsschutz von verschiedenen polymerbasierten Schutzschichten, die mit Metalloxidnanopartikel versetzt worden sind, für einfache Stähle untersucht^[150-152]. Die Arbeiten konnten zeigen, dass an Beschädigungen der Schutzschicht die Korrosion durch Zugabe verschiedener Nanopartikel reduziert werden konnte, da diese eine dünne Oxidschicht am Metall ausbildeten. Die Arbeit von J. VEGA beschäftigt sich mit verschiedenen plasmaabgeschiedenen Titanitridschutzschichten zum Korrosionsschutz von Stahl (DIN EN ISO X153CrMoV12)^[118]. Hierbei wurde unter anderem mittels SECM die Permeabilität der Schutzschicht untersucht.

Auslagerungstests

Neben der Untersuchung der aktiven elektrochemischen Oberfläche durch die bereits erwähnten Methoden kann zusätzlich die Schutzwirkung einer Beschichtung anhand von Auslagerungstests geprüft werden. Die Arbeit von G. VOGEL gibt einen Überblick über verschiedene Auslagerungsexperimente von kupferhaltigen elektronischen Baugruppen, welche in Industrielatmosphäre (z. B. Hitze, Feuchtigkeit und korrosive Medien) eingesetzt werden sollen^[153]. Dazu zählen die Beständigkeiten dieser Baugruppen gegenüber schädlichen Gasen wie Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxid, Stickoxiden oder Chlor. Bereits im Vorfeld seiner Arbeit existierten genormte Testbedingungen, welche in Einzelgas- und Mischgastests unterteilt worden sind. Neben der Auslagerung in der erwähnten Schadgasatmosphäre spielt die relative Feuchte in der Atmosphäre einen großen Einfluss für die Korrosion. Wie bereits bei der Messung von Transmissionsraten existieren für die Auslagerung von Proben in unterschiedlicher Atmosphäre eine Vielzahl an Normen, die VOGEL anführt. Eine einfache Methode dabei ist es, die Korrosionsrate anhand der Massenzunahme der Probe zu ermitteln. In VOGELS Arbeit wurden Testleiterplatten an einen elektrischen Stromkreis angeschlossen und die Zunahme des Widerstandes R_{El} gemessen. Diese Zunahme erwies sich als proportional zur Korrosionsrate. Die in VOGELS Arbeit entwickelten Testleiterplatten werden in dieser Arbeit im Rahmen der elektrochemischen Charakterisierung von plasmapolymersierten Silikaschutzschichten eingesetzt (vgl. Kapitel 5.3). Zudem wurden die Testleiterplatten in der Arbeit von F. UTZMANN verwendet, um die Schutzwirkung von Leiterplattenbeschichtungen gegenüber H_2S - und SO_2 -Auslagerungen zu untersuchen^[1]. Darüber hinaus wurde in F. UTZMANN'S Arbeit der Einfluss der Temperatur und der relativen Feuchte auf die Schutzwirkung seiner Beschichtungen über die Messung des zeitabhängigen Anstiegs des Widerstandes R untersucht.

Neben der Untersuchung beschichteter elektronischer Baugruppen findet sich in der Literatur eine Vielzahl an Arbeiten, die die Korrosionsverringerung durch Beschichten des Werkstoffes anhand

ähnlicher Auslagerungstests untersuchen. EDAVAN *et al.* etwa haben den Einfluss verschiedener Zinklegierungen auf Metallbändern, die im Anschluss mit einer organischen Schutzschicht versehen worden sind, gegenüber Korrosion untersucht^[154]. Dazu wurden neben impedanzspektroskopischen Messungen auch Messungen unter Auslagerung im Salzsprühnebel (ASTM B117^[155]) durchgeführt. Neben dem Salzsprühnebeltest lassen sich in weiteren Normen ähnliche Auslagerungstests in Wasser oder Wasserdampf finden. Diese Auslagerungstests werden vor allem für Materialien im maritimen Anwendungsfeld verwendet.

3. Ziel und Umfang der Arbeit

Die Arbeit ist Teil eines Forschungsprojektes zwischen der zentralen Forschungs- und Entwicklungseinheit (CORPORATE TECHNOLOGY (CT)) der Fa. SIEMENS AG und dem ERNST-BERL-INSTITUT FÜR TECHNISCHE UND MAKROMOLEKULARE CHEMIE der TECHNISCHEN UNIVERSITÄT DARMSTADT. Das übergeordnete Ziel dieses Forschungsprojektes war es, eine neuartige Methode zur Beschichtung von Leiterplatten zu entwickeln, die sich für eine industrielle Anwendung eignet.

Zur Untersuchung des Stofftransports und daraus resultierend der Qualität dieser Schutzschichten wurden verschiedene Messverfahren entwickelt und eingesetzt. Die Messverfahren lassen sich dabei in die von W. FUNKE bereits erwähnten Gruppen zur Untersuchung der mechanischen Stabilität sowie den physiko- und elektrochemischen Mechanismen zuordnen^[64]. Die Auslegung des Fertigungsreaktors und einfache Untersuchungen der mechanischen Stabilität und der elektrochemischen Mechanismen anhand von Auslagerungstests wurden bereits durch die Fa. SIEMENS AG durchgeführt^[1].

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Planung und dem Aufbau einer geeigneten Messapparatur zur Untersuchung der physikochemischen und erweiterten elektrochemischen Mechanismen, als auch in der Entwicklung entsprechender Messprotokolle. Zur physikochemischen Analyse der Schichten wurden WICKE-KALLENBACH-, sowie stationäre und instationäre Differenzdruckmessungen durchgeführt (vgl. Abschnitt 2.2.2). Im Vergleich zu bereits publizierten Messergebnissen aus den aufgeführten Methoden stellt sich die quantitative Analyse der pp-Schichten schwieriger dar: Zum einen wird eine sehr hohe Sperrwirkung erwartet, wodurch schnell die Nachweisgrenzen der verwendeten Analytik erreicht werden können. Zum anderen ist es nicht möglich, den Stofftransport durch eine auf einer Leiterplatte aufgetragene Beschichtung direkt zu bestimmen, da die Leiterplatte keinen Stofftransport zulässt. Daher ist es notwendig, ein alternatives durchlässiges Trägersubstrat zu finden, auf dem die zu untersuchenden Schutzschichten abgeschieden werden können.

Zum Vergleich der physikochemischen Experimente wurde zudem eine anwendungsnahe Methode zur elektrochemischen Charakterisierung der Schutzschichten entwickelt. Dadurch kann die Korrosion in Flüssigphase nachgewiesen und anhand der Ergebnisse die Effektivität der Schutzschichten bestimmt werden. Außerdem kann durch die elektrochemische Untersuchung die Wirkung der neuartigen Silikaschichten mit der konventioneller Schutzlacke verglichen werden.

Aufgrund der unterschiedlichen Methoden ist es möglich, eine gute Einschätzung über die Qualität der Schutzschichten zu geben, da die Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden sich in Summe gegenseitig ausgleichen. In Abbildung 13 ist eine schematische Übersicht dieser Arbeit dargestellt.

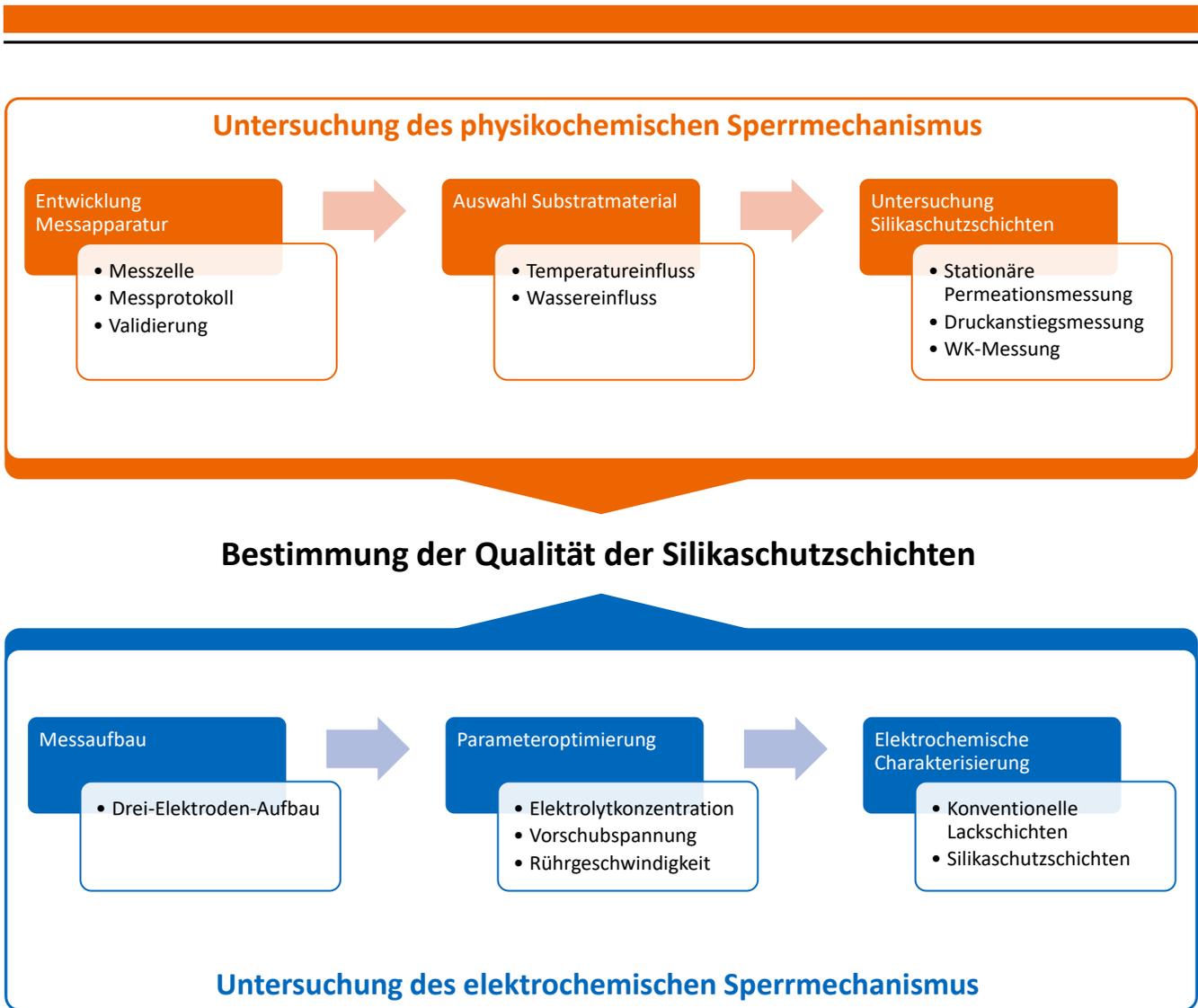


Abbildung 13: Schematische Darstellung des Aufbaus dieser Arbeit, welche sich in die physikochemische und elektrochemische Untersuchung neuartiger Silikaschichten unterteilt.

diesen werden jeweils die benötigten Gase für die Diffusions- & Permeationsexperimente (V-14 bis V-16, V-24 bis V-27 & V-10 bis V-13, V-23) sowie dem internen Standard für die Massenspektrometerekalibrierung (V-17 bis V-19, V-29) eingestellt. Zusätzlich haben alle Verteilungspanele ein Entlüftungsventil. Mittels eingebauter Massendurchflussregler (FIC 01 bis 05) können die notwendigen Massenströme eingestellt werden. Anschließend werden die jeweiligen Experimente durchgeführt, welche in den folgenden Abschnitten detailliert beschrieben werden. Eine weitere Besonderheit sind die zwei verbauten Vier-Wege-Zwei-Positions-Ventile (4WV-01 & 4WV-02). Das erste Ventil ermöglicht es, dass im Anschluss an das stationäre Diffusionsexperiment die austretenden Gasströme aus beiden Messzellen nacheinander mittels Massenspektrometer (ARI 31) analysiert werden können. Mithilfe des zweiten Ventils kann anstelle des Gasstroms aus dem Diffusionsexperiment der Gasstrom aus dem Permeationsexperiment im Massenspektrometer analysiert werden.

Bei dem verwendeten Massenspektrometer (ARI 31) handelt es sich um einen *Universal Gas Analyzer 300* der Firma STANFORD RESEARCH SYSTEMS. Mithilfe der Software *RGA Windows Software* und *UGA Control Programm* des Herstellers kann das Massenspektrometer bedient werden. Zudem können einfache Messungen mithilfe der Software durchgeführt werden. Das Massenspektrometer, die Massendurchflussregler (FIC 01 bis 05), der Massendurchflussmesser (FIR 07), die Magnetventile (MV-01 und MV-02), der Differenzdruckmesser (PDR 21) und alle Thermoelemente (TIR 11 bis 14) werden mithilfe dafür erstellter Programme in *LabVIEW 2014* von NATIONAL INSTRUMENTS ausgelesen und gesteuert. Zusätzlich werden die jeweiligen Experimente mit mittels in LabVIEW erstellter Programme durchgeführt. Detaillierte Listen der verbauten Geräte und der verwendeten Software finden sich in Kapitel 7 in Tabelle 11 und Tabelle 12 wieder.

4.2. Untersuchung des Verweilzeitverhaltens

Um das Verweilzeitverhalten innerhalb der Messzelle zu untersuchen, werden Verdrängungsmarkierungsexperimente durchgeführt. In Abbildung 15 ist schematisch der Aufbau mit allen notwendigen Komponenten dargestellt.

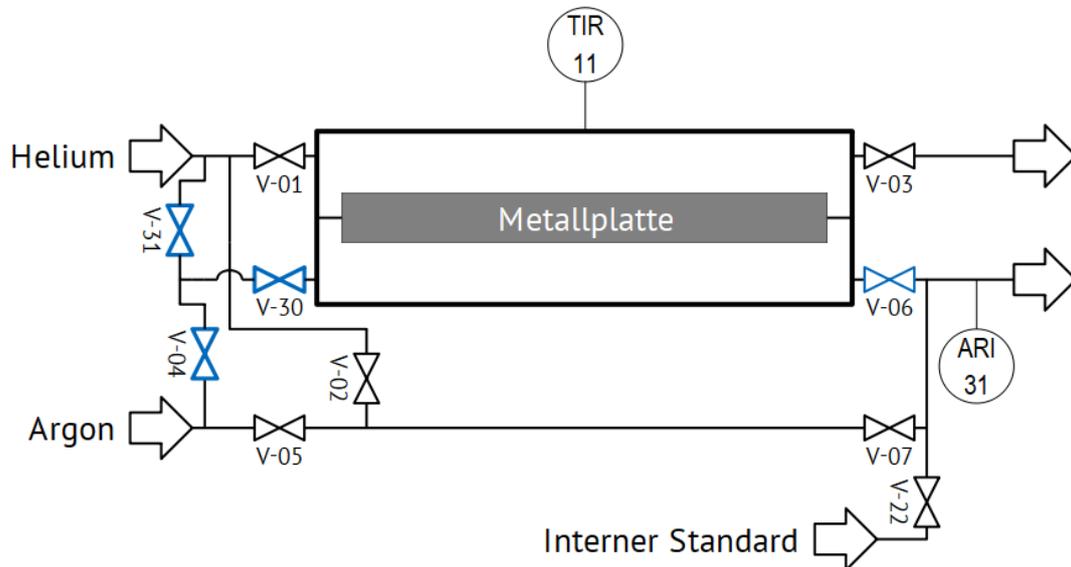


Abbildung 15: Schematische Darstellung des Verdrängungsmarkierungsexperiments mit allen relevanten Ventilen und Geräten.

Für die Verweilzeitexperimente werden Argon als Spülgas und Helium als Markierungssubstanz verwendet. Zu Beginn des Verdrängungsmarkierungsexperiments werden die Ventile V-01, V-04, V-30 geöffnet und das Ventil V-31 geschlossen. Darüber hinaus wird Ventil V-06 geöffnet, sodass die Gaszusammensetzung am Ausgang der Messzelle mittels Massenspektrometer (ARI 31) analysiert werden kann. An den Massendurchflussreglern wird für Helium und Argon der gleiche Massenstrom eingestellt. Im Anschluss wird die untere Zellenhälfte mit Argon durchspült bis sich Stationarität bei den Messsignalen im Massenspektrometer eingestellt hat. Danach wird für die Verdrängungsmarkierung das Ventil V-04 und V-01 geschlossen und das Ventil V-31 geöffnet. Das Massenspektrometer analysiert daraufhin den zeitlichen Verlauf des verdrängten und des Markierungsgases. Anhand des Verlaufes des Heliummassensignals lässt sich anschließend der Verlauf der Verweilzeitsummenkurve $F(t)$ bestimmen:

$$F(t) = \frac{I_{\text{He}}(t) - I_{\text{He,min}}}{I_{\text{He,max}} - I_{\text{He,min}}} \quad 4.1$$

$I_{\text{He}}(t)$ Intensität des Heliummassensignals in Abhängigkeit der Zeit [Amps]

$I_{\text{He,min}}$ Minimale Intensität des Heliummassensignals [Amps]

$I_{\text{He,max}}$ Maximale Intensität des Heliummassensignals [Amps]

Neben den Verweilzeitexperimenten an der Messzelle werden zusätzlich Leerrohrmessungen durchgeführt. Dadurch soll das Verweilzeitverhalten der Rohrleitungen und Verschraubungen mit untersucht werden. Es wird anstelle der Messzelle ein Rohr mit einer Länge von $L_R = 25,5$ cm und einem Innendurchmesser von $d_{in} = 2$ mm eingesetzt.

4.3. Stationäres Diffusionsexperiment

In Abbildung 16 ist der schematische Aufbau des stationären Diffusionsexperiments nach WICKE und KALLENBACH dargestellt^[89].

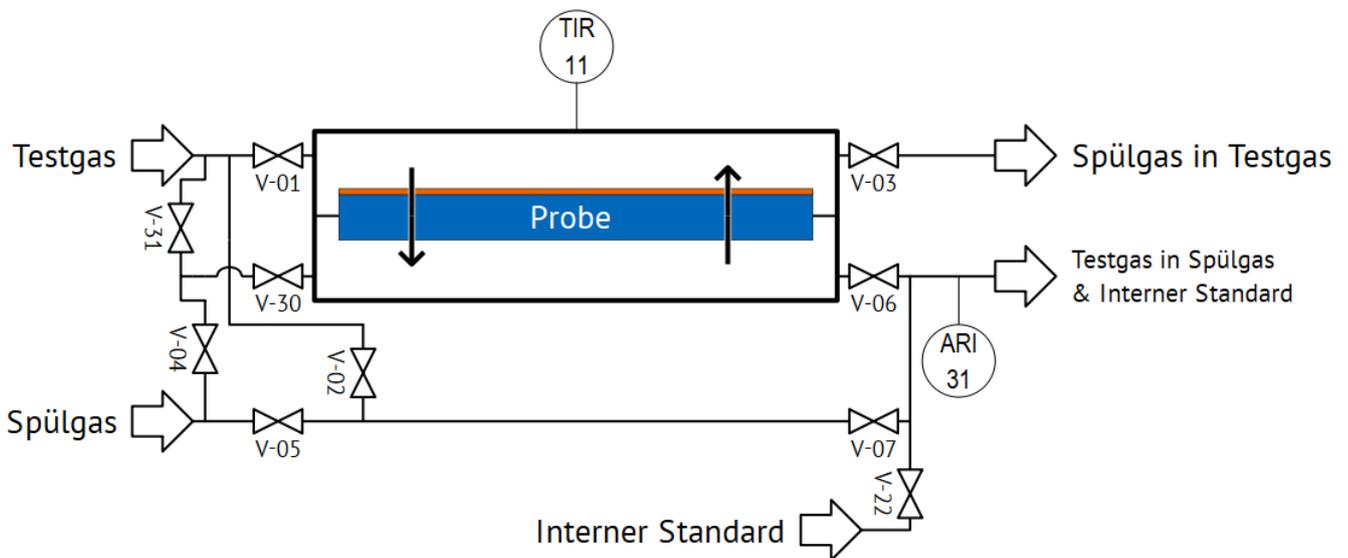


Abbildung 16: Schematische Darstellung des stationären Diffusionsexperiments nach WICKE und KALLENBACH^[89] mit allen relevanten Ventilen und Geräten.

Für das WICKE-KALLENBACH-Experiment (WK-Experiment) wird zunächst die zu untersuchende Probe in eine Messzelle eingebaut, wodurch diese durch die Probe in zwei gleiche Hälften geteilt wird. Der Ausgangsstrom der unteren Zellenhälfte wird mittels Massenspektrometer (ARI 31) analysiert. Die Ventile V-01, V-04, V-30, V-03 und V-06 werden geöffnet und alle weiteren geschlossen (vgl. Abbildung 16). Anschließend werden beide Zellenhälften mit dem Testgas bzw. dem Spülgas durchströmt, bis das Massensignal des Stickstoffs sein Minimum erreicht hat. Dadurch kann angenommen werden, dass das System vollständig durchspült ist. Im Anschluss wird an beiden Zellenhälften der gleiche Eingangsmassenstrom eingestellt. Dabei werden die Massensignale der verwendeten Gase aufgezeichnet bis diese einen stationären Verlauf aufzeigen. Über die Stationarität der Massensignale lässt sich im Anschluss die Permeanz $\frac{P_{TG,SG}}{L}$ aufgrund des Konzentrationsgradienten der Gase zwischen beiden Zellenhälften entsprechend des 1. FICK'schen Gesetzes (vgl. Gleichung 2.5) bestimmen.

Innerhalb der Messzelle wird angenommen, dass beide Zellenhälften ideal durchmischt sind. Um konvektive Effekte zu vermeiden, ist es unabdingbar, dass in beiden Zellenhälften der gleiche Druck herrscht. Am Ausgang der Messzelle wird ein definierter Strom an internem Standard zugegeben, sodass die diffundierte Menge an Testgas φ_{TG} mittels Massenspektrometer ermittelt werden kann:

$$\varphi_{TG} = \frac{I_{TG} \cdot \varphi_{IS}}{I_{IS} \cdot W_{TG,IS}} \quad 4.2$$

- I_{TG} Intensität des Massensignals des Testgases [Amps]
- φ_{IS} Eingestellter Volumenanteil des internen Standards [-]
- I_{IS} Intensität des Massensignals des internen Standards [Amps]
- $W_{TG,IS}$ Kalibrierfaktor für das Gasgemisch aus Trägergas und Internem Standard [-]

Zu Beginn der Kalibrierung des Massenspektrometers wird das System ähnlich wie beim WICKELKALLENBACH-Experiment durch Spülen von Fremdgasen gereinigt. Anders als bei der Messung werden die Ventile zur Messzelle (V-01, V-03, V-04 und V-06) geschlossen und die Ventile V-02, V-05 und V-07 geöffnet. Durch den entstandenen Bypass können mithilfe der eingebauten Massendurchflussregler definierte Konzentrationen an Testgas und internem Standard eingestellt werden, wodurch der Kalibrierfaktor für das eingesetzte Gasgemisch $W_{TG,IS}$ ermittelt werden kann. Der Kalibrierfaktor $W_{TG,IS}$ lässt sich durch Umstellen von Gleichung 4.2 bestimmen. Die ausgewählten Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse m/z befinden sich in Tabelle 17 in Kapitel 7.2.

4.4. Permeationsexperimente

In Abbildung 17 ist der schematische Ablauf der Permeationsexperimente dargestellt.

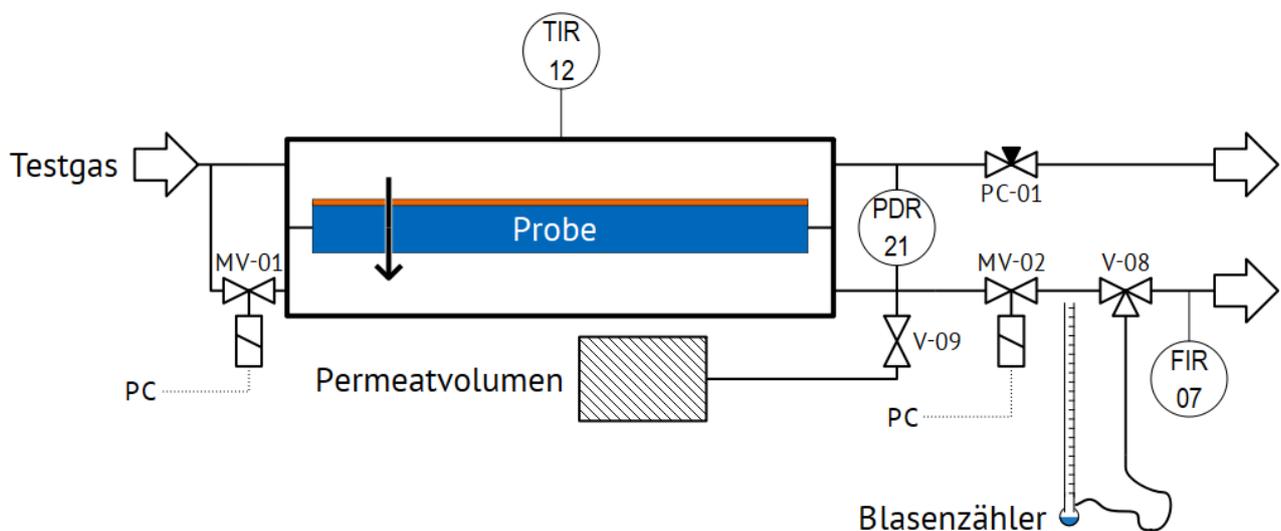


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Permeationsexperimente mit allen relevanten Ventilen und Geräten.

Wie für das WICKE-KALLENBACH-Experiment wird zunächst die Probe in eine Messzelle eingebaut, wodurch diese die Messzelle in zwei Hälften unterteilt. Durch Öffnen und Schließen der Magnetventile MV-01 und MV-02 können Fremdgase mittels Druckwechselfspülung (z. B. eingeschlossene Luft beim Einbau der Probe) aus dem System entfernt werden. Im Anschluss wird die obere Zellenhälfte mit dem Testgas durchspült und der Druck in der oberen Zellenhälfte mithilfe des Vordruckreglers PC-01 erhöht. Der Absolutdruck in der oberen Zellenhälfte kann über das Manometer PI 22 abgelesen werden. Der Differenzdruck Δp wird mittels Differenzdruckmessumformer PDR 21 aufgezeichnet.

Stationäres Permeationsexperiment

Beim stationären Permeationsexperiment wird zunächst der Differenzdruck Δp eingestellt. Nachdem dieser erreicht worden ist, kann im Anschluss der Permeatvolumenstrom \dot{V}_{Perm} ermittelt werden. Dies kann in der entwickelten Apparatur auf zwei Arten geschehen. Erstens kann der Permeatvolumenstrom \dot{V}_{Perm} mithilfe des Massendurchflussmessers FIR 07 aufgezeichnet werden. Dieser ist für sehr geringe Volumenströme ausgelegt. Höhere Permeatvolumenströme \dot{V}_{Perm} können mithilfe der angeschlossenen Blasensäule bestimmt werden. Dazu muss im Vorfeld der Drei-Wege-Hahn V-08 umgestellt werden. Die Permeabilität P_i kann anschließend nach Gleichung 4.3 berechnet werden.

$$P_i = \frac{\dot{V}_{\text{Perm}} L}{A \Delta p} \quad 4.3$$

\dot{V}_{Perm}	Permeatvolumenstrom [ml min ⁻¹]
L	Probendicke [μm]
A	Probendurchmesser [cm ²]
Δp	Differenzdruck zwischen beiden Zellenhälften [bar]

Druckanstiegsmethode

Anders als das stationäre Permeationsexperiment wird bei der Druckanstiegsmethode die zeitliche Veränderung des Differenzdrucks $\frac{d\Delta p}{dt}$ ermittelt. Das Experiment lässt sich dazu in drei Teile gliedern, welche in Abbildung 18 dargestellt sind.

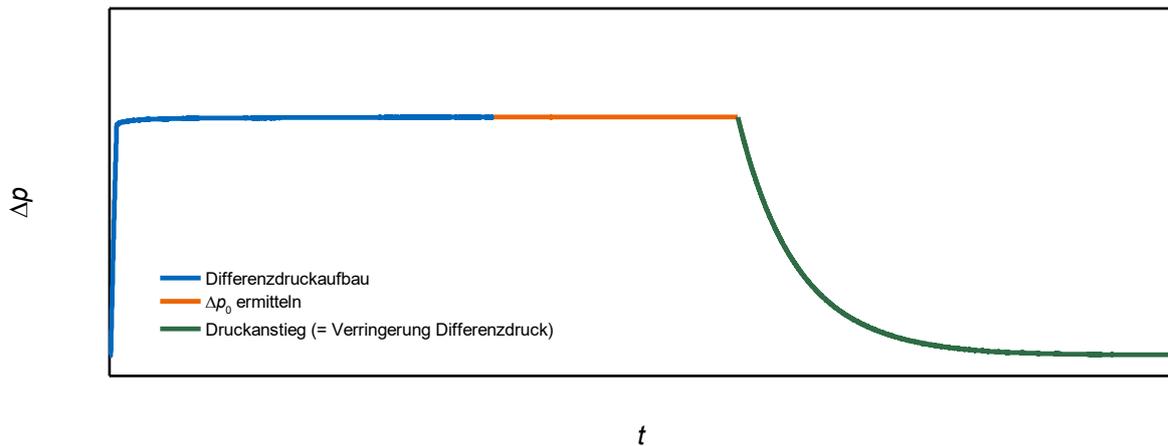


Abbildung 18: Schematischer Druckverlauf der Druckanstiegsmethode. Schritt 1: Aufbau eines konstanten Differenzdrucks Δp (blau). Schritt 2: Ermittlung des Startdifferenzdrucks Δp_0 (orange). Schritt 3: Aufzeichnen des Druckanstieges $\frac{d\Delta p}{dt}$ (grün).

Im ersten Schritt des Experiments wird wie beim stationären Permeationsexperiment ein konstanter Überdruck in der oberen Zellenhälfte eingestellt. Nachdem dieser erreicht ist, wird in Schritt 2 der Startdifferenzdruck Δp_0 bestimmt. Hierzu wird der Differenzdruck Δp über eine längere Zeit aufgezeichnet und anschließend gemittelt. Im dritten Schritt wird das Magnetventil MV-02 geschlossen und die zeitabhängige Änderung des Differenzdrucks Δp aufgezeichnet. Durch lineare Regression des linearisierten Druckanstieges lässt sich die Permeabilität P_i nach dem Lösungsdiffusionsmodell^[74] errechnen:

$$\ln\left(\frac{\Delta p_0}{\Delta p(t)}\right) = \frac{P_i}{L} \frac{A \cdot R_G \cdot T}{(V + V_+)} t \quad 4.4$$

- Δp_0 Differenzdruck zu Beginn des Experiments [bar]
- $\Delta p(t)$ Differenzdruck zum Zeitpunkt t [bar]
- L Dicke der Probe [μm]
- A Fläche der Probe [cm^2]
- R_G Universelle Gastkonstante ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
- T Temperatur [K]
- V Permeatvolumen des Systems [mL]
- V_+ Optional zusätzliches Permeatvolumen hinter Ventil V-09 [mL]
- t Zeit [s]

Um den Druckanstieg $\frac{d\Delta p}{dt}$ zu verringern, kann ein zusätzliches Permeatvolumen V_+ hinter Ventil V-09 angeschlossen werden.

4.5. Simulation des Strömungsprofils und der Diffusion innerhalb der Messzelle

Als Ergänzung zu den experimentellen Versuchen wurden parallel numerische Strömungssimulationen (engl. *computational fluid dynamics*, kurz CFD) des WICKE-KALLENBACH-Experiments in *COMSOL Multiphysics 4.3a* durchgeführt. Die Geometrie des Innenvolumens der Messzelle ist mittels *Autodesk Inventor Professional 2021* realisiert worden und in Abbildung 19 gezeigt. Um die Effizienz zu steigern, wurde die Messzelle in der Mitte an ihrer Symmetrieebene halbiert. Die genauen Maße der Fluidgeometrie sind in Kapitel 7.2 dargestellt.

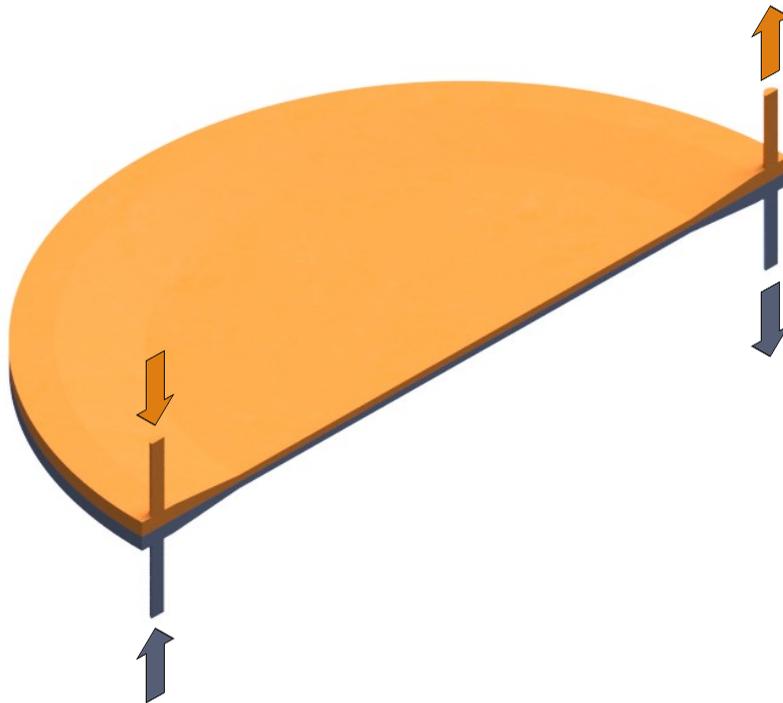


Abbildung 19: Halbierte Fluidgeometrie der verwendeten Messzelle. Dabei sind in orange und blau die jeweiligen Zellenhälften dargestellt, die an der Grenzfläche durch die vermessene Probe getrennt werden.

Vor Beginn der Strömungssimulationen müssen zunächst die Randbedingungen festgelegt werden. Als erste Randbedingung wird der Druck an den Zellenauslässen auf Umgebungsdruck gesetzt. Zweitens gilt für die Wände der Messzelle die „*no-slip*“-Bedingung, d. h., dass die Strömungsgeschwindigkeit des Fluids an den Wänden der Fluidgeometrie gleich null ist.

Um für diskrete Elemente eine Lösung zu ermitteln, muss anschließend die Fluidgeometrie in diese Elemente unterteilt werden (Rastergitter). Für dieses Rastergitter wird, wenn es nicht anders erwähnt wird, in *COMSOL* die Voreinstellung „*Fine*“ verwendet. Zur Simulation der Strömung wird das bereits in *COMSOL* vorgefertigte Modul „*laminar flow*“ verwendet. Der Stofftransport wird mittels des Moduls „*Transport of Diluted Species*“ realisiert. Alle nötigen Gleichungen, die in diesen Modellen vorliegen und mittels Simulation gelöst werden, sind in Kapitel 7.2 aufgelistet.

4.6. Elektrochemische Charakterisierung

Aufbau

In Abbildung 20 ist der Aufbau für die elektrochemische Charakterisierung dargestellt.

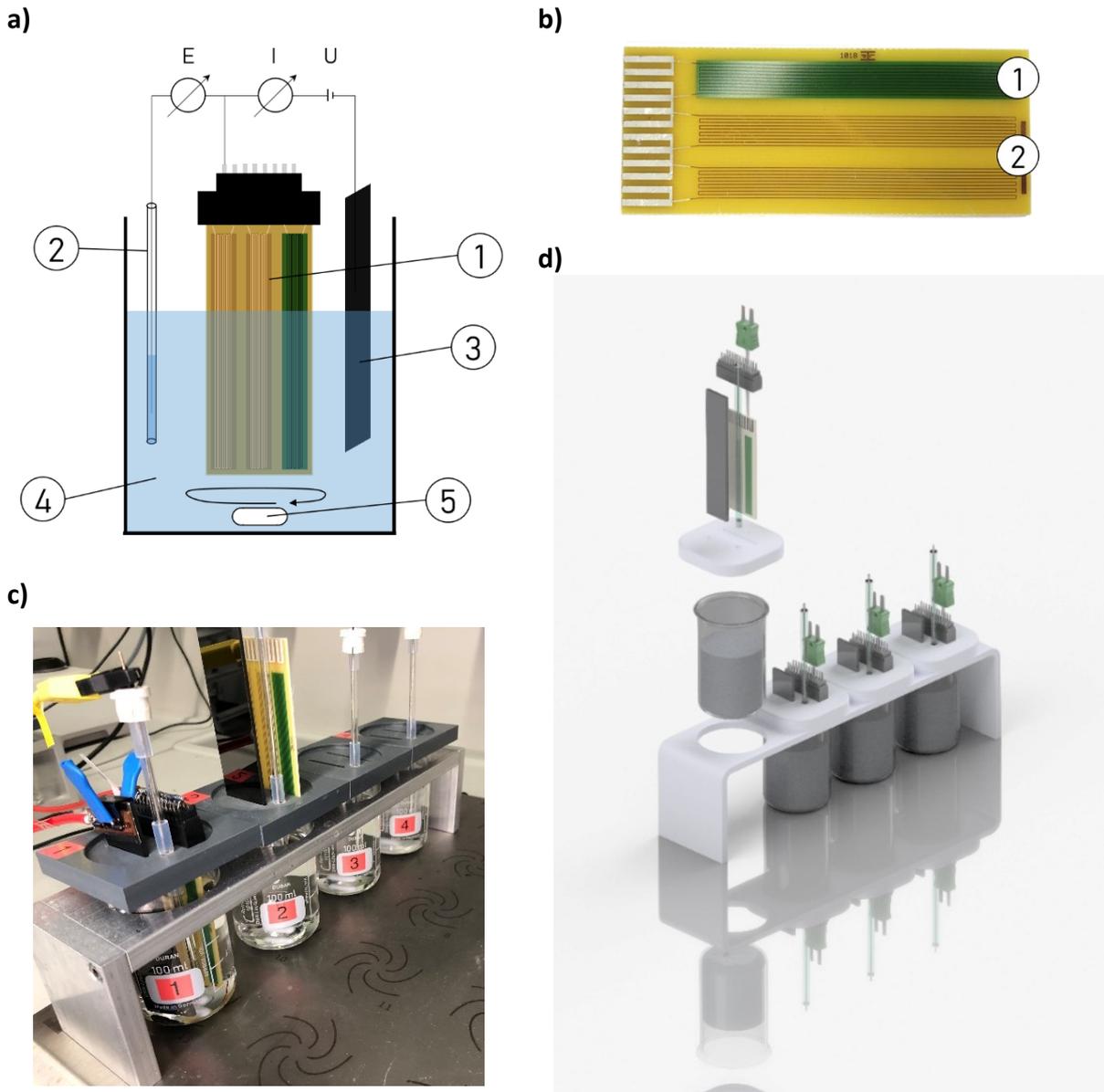


Abbildung 20: Darstellung des Messaufbaus für die elektrochemische Charakterisierung von Testleiterplatten. a) Schematischer Aufbau: 1: Testleiterboard (Arbeits-Elektrode), 2: Ag/AgCl-Elektrode (Referenz-Elektrode), 3: Glassy-Carbon-Elektrode (Gegenelektrode), 4: NaCl-Lösung (Elektrolyt), 5: Magnetrührstäbchen. b) Bild eines Testleiterboards (eigene Aufnahme). 1: Leiterbahnen mit Lötstopplack beschichtet. 2: Unbeschichtete Leiterbahnen. c) Foto des Messaufbaus (eigene Aufnahme): Zelle 1 ist komplett kontaktiert, an Zelle 2 sind Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode vorbereitet. d) CAD-Entwurf.

Beim Aufbau handelt es sich um einen üblichen Drei-Elektroden-Aufbau. Als Arbeits-Elektrode (WE) dient die Testleiterplatte (Abbildung 20b). Die Gegenelektrode (CE) ist eine Glaskohlenstoffelektrode

und die Referenzelektrode (RE) eine Ag/AgCl-Elektrode, die in 3%iger NaCl-Lösung gelagert wird. Die Elektroden sind an einen Potentiostat vom Typ *OctoStat5000* der Firma IVIUM TECHNOLOGIES B. V. angeschlossen. Zur Durchführung und Aufzeichnung der Messungen wird die vom Hersteller angebotene Software *IviumSoft* verwendet. Falls nicht anders erwähnt, werden folgende Parameter bei allen elektrochemischen Untersuchungen angewendet: Die Messzelle wird mit 80 mL einer 3%iger NaCl-Lösung befüllt. Um Stofftransporteffekte zu minimieren, wird der Elektrolyt mittels Rührmagnet bei einer Geschwindigkeit von $f_{\text{rot}} = 350$ rpm gerührt. Im folgenden Abschnitt sind die einzelnen Schritte des Messprotokolls aufgelistet.

Potentiostatische Impedanzspektroskopie (PEIS)

Als erstes wird eine Impedanzmessung (engl. *potentiostatic electrochemical impedance spectroscopy*, kurz PEIS) durchgeführt, um die korrekte Kontaktierung aller Elektroden zu überprüfen. Dabei wird die Impedanz Z im Frequenzbereich von $f = 1$ Hz bis 100 kHz bei einer Amplitude von $\Delta E = 10$ mV bei einem Potential von $E_{\text{Ag/AgCl}} = 0,00$ V aufgenommen.

Leerlaufspannung

Um einen Gleichgewichtszustand der Leerlaufspannung (engl. *open circuit potential*, kurz OCP) erreichen zu können, wird über eine Zeitdauer von zwei Stunden das Potential E im stromlosen Zustand gemessen.

Linear-Sweep-Voltammetry (LSV)

Um den Grad der Korrosion auf einer Testleiterplatte genauer bestimmen zu können, wird die *Linear-Sweep-Voltammetry* durchgeführt. Dabei wird mit einer Vorschubspannung von $v = 0,4$ mV s⁻¹ (falls es nicht anders erwähnt ist) ein Potentialbereich von $E = -0,2$ bis $+0,5$ V um den zuvor ermittelten Wert der Leerlaufspannung abgefahren. Zum Vergleich der Experimente wird anhand der TAFEL-Analyse der Korrosionsstrom I_{Korr} und damit einhergehend die Schutzeffektivität E_{eff} bestimmt.

4.7. Weitere analytische Methoden

Dynamische Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie wird mit einem *DSC 1 STARe System* von METTLER TOLEDO durchgeführt. Für die Messung wird ein Temperaturbereich von $T = 0$ bis 150 °C bei einer Heizrate von $\beta = 10$ K min⁻¹ untersucht. Für die Messung werden drei Zyklen aufgezeichnet. Als Referenz wird ein leerer Aluminiumtiegel mit einer Masse von $m_{\text{Tiegel}} = (50 \pm 1)$ mg verwendet.

4.8. Materialien

In diesem Abschnitt werden die Herstellungsmethoden der unterschiedlichen plasmaabgeschiedenen Silikaschichten zum Schutz von Leiterplatten vor Korrosion sowie die Herstellungsmethoden der konventionellen Lackschichten als Vergleichsmaterial zusammengefasst. Die Herstellung der Beschichtungen wurde durch die Fa. SIEMENS AG respektive durch F. UTZMANN durchgeführt. In seiner Arbeit befinden sich detaillierte Ausführungen zur Herstellungsprozedur^[1].

Plasmaabgeschiedene Silikaschichten

Die Beschichtungskammer für die Plasmaabscheidung ist so ausgelegt, dass ein industrielles Leiterplattenmagazin, wie es die Fa. SIEMENS AG verwendet, dort Platz findet:

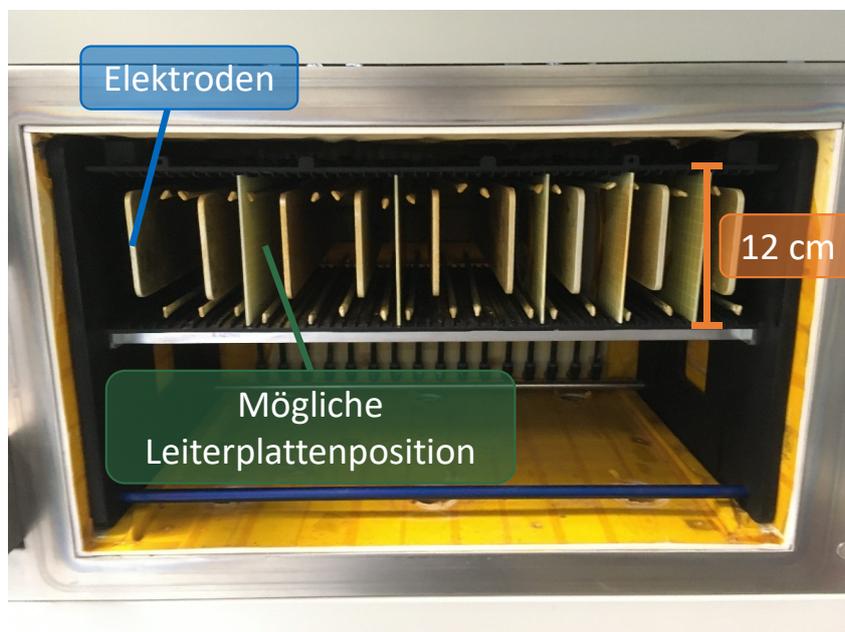


Abbildung 21: Foto der Beschichtungskammer zur Herstellung der plasmaabgeschiedenen Silikaschichten (Aufnahme von Sven Böhler, Fa. SIEMENS).

Aus der Arbeit von F. UTZMANN haben sich drei unterschiedliche mehrlagige Gradientenschichten herauskristallisiert. Als Precursor wurde Hexadimethyldisiloxan (HMDSO) verwendet. Der grundlegende Aufbau des Mehrschichtsystems sieht eine Zunahme des CH_3 -Gehaltes in Richtung der Schichtoberfläche zu, um eine hydrophobe Deckschicht zu erhalten. Auf der Substratoberfläche wird dagegen eine kohlenstoffarme Schicht abgeschieden, da diese eine deutlich stärkere Adhäsion aufweist. Dazu wird der Sauerstoffstrom \dot{V}_{O_2} von 100 sccm auf 0 sccm sukzessive verringert. Die unterschiedlichen Beschichtungsparameter sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Übersicht über die unterschiedlichen Abscheideparameter der untersuchten Gradientenschichten.

Prozess	Abscheideparameter	Abscheidedauer je Schicht t_{Abs} / min		
		A	B	C
Reinigung & Aktivierung		3	3	3
Erste anhaftende Schicht	$P_{El} = 800 W$	3	3	5
	$\dot{V}_{O_2} = 100 sccm$			
Abscheidung von zehn Schichten mit steigendem C_yH_x -Gehalt	$P_{El} = 450 W$	je 3	je 3	je 5
	$\dot{V}_{O_2} = 100 bis 10 sccm$			
Abschließende hydrophobe Schicht	$P_{El} = 200 W$	3	3	5
	$\dot{V}_{O_2} = 0 sccm$			
Homogenisierung / Gasaustausch		1	-	-
Gesamtdauer		51	39	59

Bei den Gradientenschichten vom Typ A wird nach jeder Einzelschichtabscheidung ein Homogenisierungsschritt durchgeführt, bei dem die Kammer mit Inertgas gespült wird. Die Gradientenschicht vom Typ C weist im Vergleich zu Typ A und B eine höhere Abscheidedauer auf.

Konventionelle Lackschichten

Als Vergleichsmaterial für die elektrochemischen Untersuchungen werden sechs verschiedene Schutzlacke verwendet. Eine Übersicht ist in Tabelle 5 dargestellt:

Tabelle 5: Übersicht der konventionellen Schutzlacke, die im Vergleich zu den Gradientenschichten untersucht worden sind.

Hersteller	Schutzlack	Kürzel	Einteilung nach Bindemittel
DOWCHEMICAL	DOWSIL 1-2577	S	Silikonharzlack
LACKWERKE PETERS	SL 1307/234	A	Acrylatharzlack
ELANTAS	PL 4122	B	PU-Alkydharzlack
LACKWERKE PETERS	SL 1301	C	Polyurethanharzlack
ABCHIMIE	SVP 52	D	Silikonharzlack
HUMISEAL	1C49LVF	E	Silikonharzlack

Die Schutzlacke werden nach Herstellerangabe auf dem Substrat aufgetragen. In der weiteren Arbeit werden die in Tabelle 5 eingeführten Kürzel verwendet. Die gleichen Kürzel werden auch in der Arbeit von F. UTZMANN verwendet.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Planung, Realisierung und Vorversuche des neuen WICKE-KALLENBACH-Aufbaus

Der Hauptteil der Arbeit beschäftigt sich mit den Gasdiffusions- und -permeationsexperimenten, die zur Untersuchung der Sperrwirkung der genannten Silikaschichten etabliert worden sind. Das Kernstück der Experimente bildet dabei die Messzelle, die anhand von grundlegenden Überlegungen und unterstützt durch CFD-Simulationen erstellt worden ist (5.1.1). In Kapitel 5.1.2 wird die technische Umsetzung dargestellt. Darüber hinaus wurde das Verweilzeitverhalten der entworfenen Messzelle untersucht (5.1.3). Im Anschluss wurde, aus den vorherigen Ergebnissen abgeleitet, ein Mess- und Auswerteprotokoll erstellt (5.1.4), mit dem die Messzelle validiert wurde (5.1.5) und die in Abschnitt 5.2 verwendeten Materialien untersucht werden konnten.

5.1.1. Auslegung der Messzelle

Zunächst ist es notwendig, die Probengröße für die geplante Messzelle festzulegen. Bei Betrachtung der Literatur^[89,101,156,157] fällt auf, dass das WICKE-KALLENBACH-Experiment vor allem für poröse Materialien eingesetzt wird. Aufgrund der hohen Durchlässigkeit poröser Materialien reichen Probendurchmesser d_p in der Größe von 0,4 bis 2 cm aus, um das Experiment erfolgreich durchzuführen. Im Gegensatz dazu sind die Diffusionsströme j_i bei vielen Polymermembranen, die als Verpackungsmaterialien eingesetzt werden, deutlich geringer. Kommerzielle Geräte (vgl. Kapitel 2.2.2) zur Analyse von Polymerfilmen geben daher in vielen Fällen zwei unterschiedliche Probengrößen vor. Die maximale Probenfläche beträgt bis zu 50 cm², was einem Probendurchmesser d von ca. 4,5 cm entspricht. Wie bereits erwähnt sind diese Geräte zum Großteil nur auf die Analyse einer Komponente ausgelegt (z. B. Sauerstoff, Wasser oder Kohlenstoffdioxid).

Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten PECVD-abgeschiedenen Silikaschichten^[1] auf Polymerfolien lassen sich aus den genannten Apparaturen erste Überlegungen aufstellen, wie eine sinnvolle Zellengeometrie aussehen muss. Die erste Annahme ist, dass die zu untersuchenden Sperrschichten nur eine geringe Menge an Testgas durch die Probe lassen. Daher ist es nötig, eine möglichst große Austauschfläche A zu verwenden. Dadurch kann nach dem 1. FICK'schen Gesetz eine größere Menge an Gas auf die andere Seite der Probe gelangen. Je größer diese Menge an Testgas ist, desto genauer kann mithilfe des verwendeten Massenspektrometers dessen diffundierte Menge bestimmt werden. Ein weiterer Vorteil beim Verwenden einer größeren Probe ist die Tatsache, dass über eine große Fläche die mittlere Sperrwirkung der Sperrschicht bestimmt werden kann. Vor allem für die Anwendung ist dies ein wichtiger Faktor, da dadurch direkt der Einfluss von Inhomogenitäten innerhalb der abgeschiedenen Schicht zu erkennen ist. Die Maximalgröße beträgt 12 cm und richtet

sich dabei nach dem verwendeten Leiterplattenmagazin (vgl. Abbildung 21) der Fa. SIEMENS, in dem die Beschichtung von Leiterplatten durchgeführt werden soll.

Damit die Probe akkurat in das Leiterplattenmagazin und später unbeschädigt in die Messzelle eingespannt werden soll, wird daher ein Trägerring aus PTFE konstruiert. Dieser Trägerring besitzt dabei die Maximalgröße von 12 cm als Außendurchmesser und eine Breite von 1 cm. Dadurch ergibt für die Austauschfläche A ein Durchmesser d von 10 cm.

Zusätzlich zu der Größe der Austauschfläche A spielt auch die Geometrie in der Messzelle eine wichtige Rolle. Zunächst wurden dafür verschiedene Überlegungen aufgestellt, wo die Positionen des Gaseinlasses und -auslasses liegt, und ob es nötig ist, im Inneren der Zelle zusätzliche Elemente einzulassen, um ungewollte Effekte wie Kurzschlussströmungen zu verhindern. In Abbildung 22 sind drei grundlegende Geometrien dargestellt, welche diese Überlegungen veranschaulichen sollen:

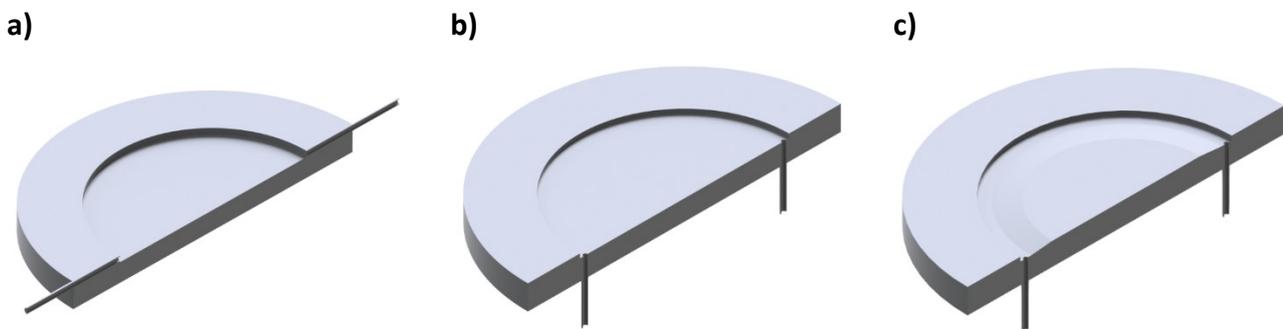


Abbildung 22: Halbschnitte von drei möglichen grundlegenden Zellengeometrien. a) Gasein- und -auslass an der Seite der Messzelle. b) Gasein- und -auslass oberhalb der Messzelle. c) Gasein- und -auslass oberhalb der Messzelle. Zusätzlich ist eine konische Form eingebaut, um Kurzschlussströmungen verringern zu können.

Die Maße der drei Vorentwürfe für die Zellengeometrie sind in Kapitel 7.2 dargestellt. Um nun einen ersten Eindruck über Anwendbarkeit der jeweiligen Messzellengeometrien zu erlangen, wurden strömungsmechanische Berechnungen mithilfe von *COMSOL Multiphysics* durchgeführt (vgl. Abschnitt 4.5). Für diese Berechnungen wurde nur das Verhalten der Strömung untersucht. Der Diffusionsmechanismus wurde nicht berücksichtigt. Als Einlassstrom wurde ein Volumenstrom an Helium \dot{V}_{He} von 80 mL min^{-1} vorgegeben. Das Ergebnis der Strömungssimulation ist in Abbildung 23 gezeigt. Dabei wurde ein Querschnitt des Strömungsprofils auf einer Ebene mit dem Abstand $d = 0,2 \text{ mm}$ zur Austauschfläche gewählt, um möglichst nahe an dieser Fläche das Strömungsprofil untersuchen zu können. Aufgrund der „no-slip“-Bedingung ist die Geschwindigkeit direkt auf der Austauschfläche gleich null.

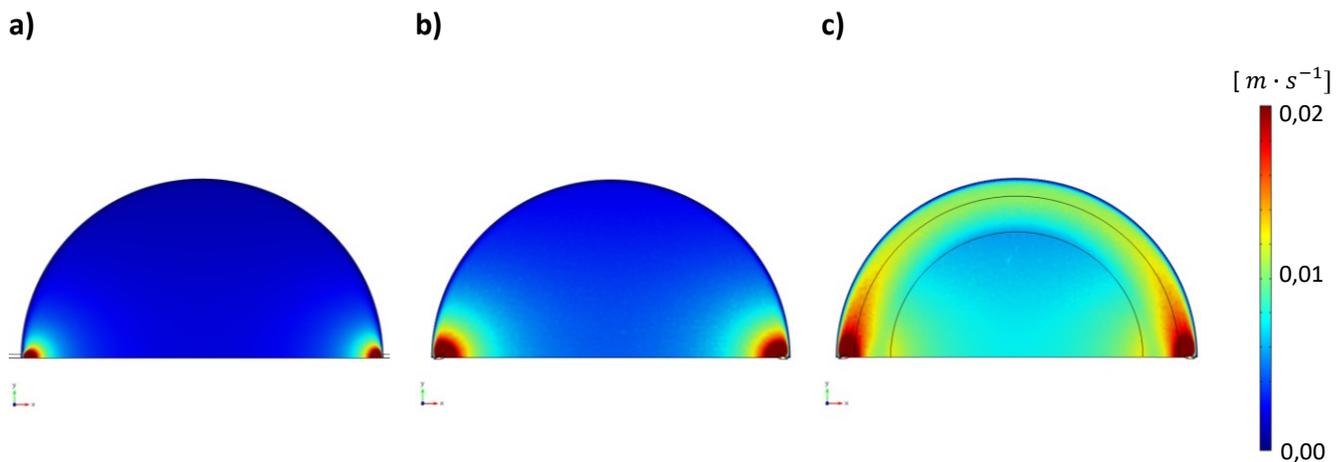


Abbildung 23: Strömungsprofile für die in Abbildung 22 dargestellten Geometrien. Das Strömungsprofil wurde in einem Abstand von $d = 0,2$ mm zur Austauschfläche entnommen. a) Gasein- und -auslass an der Seite der Messzelle. b) Gasein- und -auslass oberhalb der Messzelle. c) Gasein- und -auslass oberhalb der Messzelle. Zusätzlich ist eine konische Form eingebaut.

Die Maße der dargestellten Fluidgeometrien sind in Kapitel 7.2 zusammengefasst. Bei der qualitativen Betrachtung fällt als Erstes auf, dass die Messzelle mit den seitlichen Gasein- und -auslässen (Abbildung 22a) einen deutlich niedrigeren Betrag der Strömungsgeschwindigkeit $|\dot{V}|$ aufweist. Dies liegt vor allem daran, dass die direkte Strömung (Kurzschlussströmung) zwischen Ein- und Auslass deutlich größer ausfällt als bei den Zellengeometrien, bei denen Ein- und Auslass oberhalb der Messzelle angebracht sind. Bei der Zellengeometrie mit einer eingebauten konischen Form als Sperrelement (Abbildung 22c) wird deutlich, dass im Vergleich zur Zellengeometrie ohne eingebauten Strömungswiderstand (Abbildung 22b) die Kurzschlussströmung nahezu unterdrückt werden kann. Außerdem wird auch der äußere Rand der Messzelle konstant mit neu einströmendem Gas durchspült. Aufgrund der besseren Verteilung des Gases innerhalb der Messzelle wurde nach der Zellengeometrie aus Abbildung 22c eine Messzelle konstruiert, die für alle weiteren Experimente verwendet wird.

5.1.2. Technische Umsetzung

Anhand der Vorstudien und allgemeinen Bedingungen aus Kapitel 5.1.1 konnte die technische Umsetzung der Messzelle realisiert werden. Des Weiteren werden in diesem Kapitel die notwendigen Herausforderungen für die Permeationsexperimente und die Kalibrierung des Massenspektrometers für die Diffusionsexperimente beschrieben.

Die Messzelle

Die fertige Messzelle inklusive aller notwendigen Bauteile ist in Abbildung 24 dargestellt.

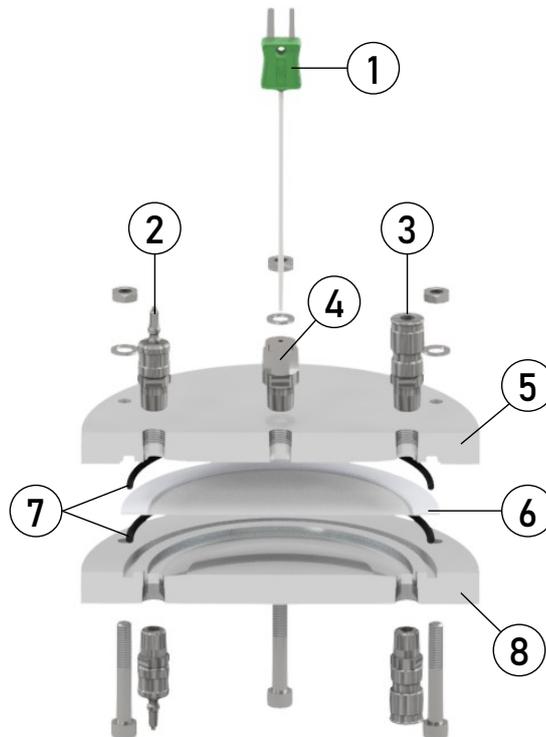


Abbildung 24: CAD-Zeichnung der entwickelten Messzelle. 1: Thermoelement Typ K, 2: Schnellkuppungsstecker der Fa. SWAGELOK. 3: Schnellkuppungskörper der Fa. SWAGELOK. 4: Klemmverschraubung für das Thermoelement. 5: Obere Zellenhälfte. 6: Probenträger, wahlweise aus Aluminium oder PTFE. 7: O-Ring aus Silikon (110 x 3) zur Dichtung nach DIN ISO 3601^[158]. 8: Untere Zellenhälfte. Die Messzelle wird mittels sechs Schrauben und Muttern befestigt.

Zusätzlich zu der in Kapitel 5.1.1 erwähnten Zellengeometrie und dem Probenträger aus PTFE ($d_{\text{Außen}} = 12 \text{ cm}$, $d_{\text{Innen}} = 10 \text{ cm}$, $L_{\text{Ring}} = 1 \text{ mm}$) wurde die obere Zellenhälfte so ausgelegt, dass ein Thermoelement vom Typ K eingebaut werden konnte. Für die Gasein- und -auslässe wurden Schnellkupplungen der Fa. SWAGELOK verwendet. Dadurch ist ein schnelles Wechseln der Probe jederzeit möglich und die Abnutzung im Vergleich zur Verwendung einer herkömmlichen Verschraubung geringer.

Herausforderungen für die Durchführung der Permeationsexperimente

Im Gegensatz zu den Diffusionsexperimenten (Abschnitt 4.3) wird bei den Permeationsexperimenten (Abschnitt 4.4) auf einer Zellenseite ein Überdruck angelegt. Dadurch erfährt die Probe eine mechanische Belastung, wodurch diese ohne weitere Hilfsmittel deformiert wird:



Abbildung 25: Querschnitt der unteren Zellenhälfte mit eingesetzter Polymermembran. a) bis b) zeigen die Deformation der Polymermembran (orange) über die Dauer des angelegten Überdrucks. a) Start der Messung, Polymermembran ist nicht deformiert. b) Polymermembran wird auf die gegenüberliegende Messzellenwand gedrückt.

Die Geschwindigkeit des in Abbildung 25 dargestellten Prozesses der Deformierung der eingebauten Polymermembran variiert je nach Größe des angelegten Differenzdruckes Δp . Messungen mit einer wie in Kapitel 5.2 verwendeten *Di-Acetat N30* Folie in einer nach unten offenen Messzelle haben gezeigt, dass sich die Folie um bis zu 2 cm ausdehnen kann.

Zur Unterdrückung dieses Effektes wurden verschiedene Möglichkeiten untersucht. Als Erstes wurde in die Messzelle ein weiteres Element eingebaut, in das eines der Stützgitter eingesetzt werden kann:

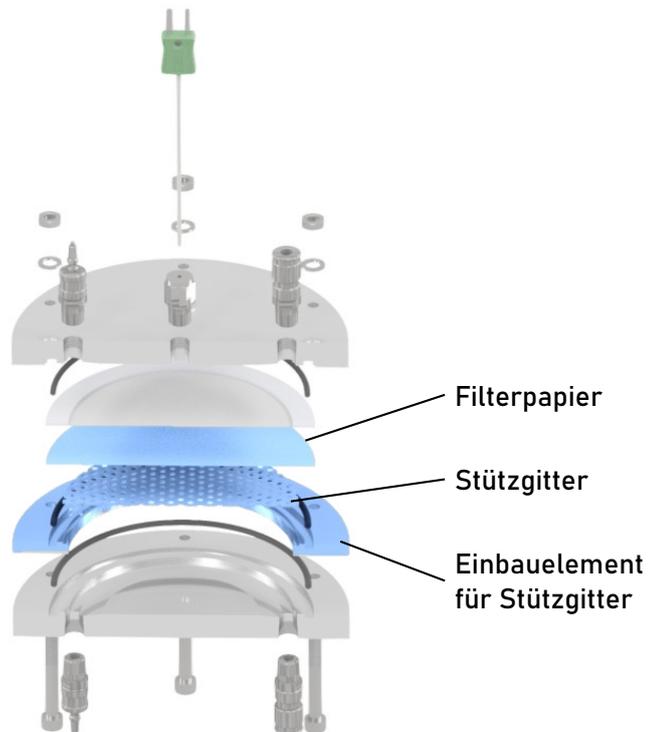


Abbildung 26: CAD-Zeichnung der Messzelle mit Einsatz für den Einbau verschiedener Stützgitter (blau).

Als Stützgitter werden folgende Lochplatten nach DIN-24041 verwendet^[159]:

- a) **Kleine Rundlochung** in versetzten Reihen (Rv) mit einer Lochweite $w = 3$ mm, einer Teilung $p_L = 5$ mm und einer relativen freien Lochfläche $A_0 = 32,65$ %
- b) **Große Rundlochung** in versetzten Reihen (Rv) mit einer Lochweite $w = 5$ mm, einer Teilung $p_L = 8$ mm und einer relativen freien Lochfläche $A_0 = 35,43$ %
- c) **Quadratlochung** in geraden Reihen (Qg) mit einer Lochweite $w = 10$ mm, einer Teilung $p_L = 15$ mm und einer relativen freien Lochfläche $A_0 = 44,44$ %

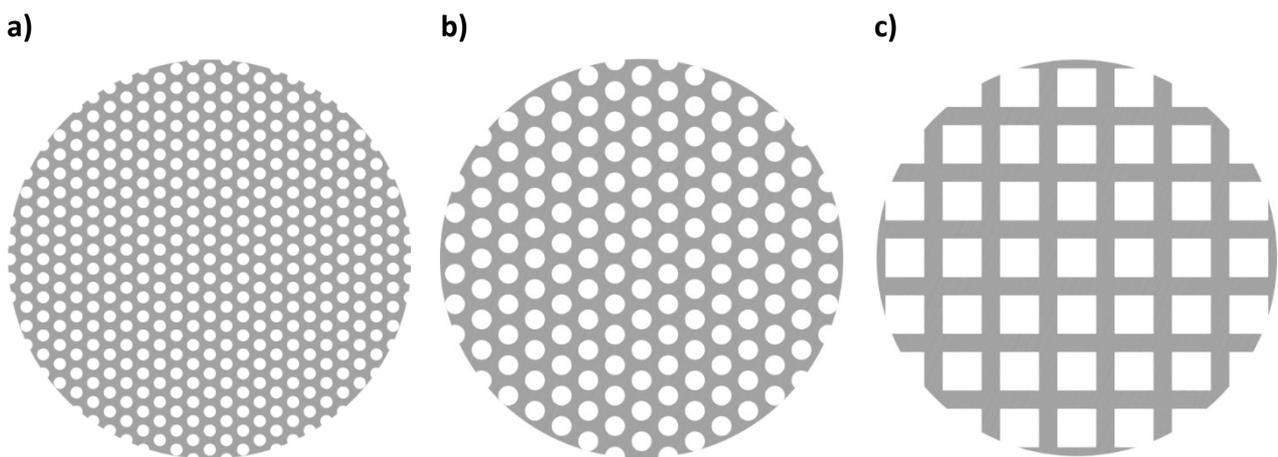


Abbildung 27: Abbildung der möglichen Stützgitter. a) Kleine Rundlochung. b) Große Rundlochung. c) Quadratlochung.

Mit den in Abbildung 27 dargestellten Stützgittern kann die im Vorfeld beschriebene Ausdehnung der Polymermembran bereits deutlich verringert werden. Jedoch entsteht der Konflikt zwischen der bestmöglichen Unterdrückung der Deformation der Polymerfolie und der möglichen Verringerung der Austauschfläche A durch das Stützgitter. Um dies zu untersuchen wurde das stationäre Permeationsexperiment (vgl. Abschnitt 4.4) mit den drei verschiedenen Gittern und einer Polydimethylsiloxan-Membran (PDMS-Membran) mit Kohlenstoffdioxid durchgeführt. PDMS besitzt dabei eine sehr hohe Durchlässigkeit gegenüber Kohlenstoffdioxid, wodurch Unterschiede zwischen den Messungen mit den jeweiligen Stützgittern deutlicher ersichtlich sind^[160,161]. In Abbildung 28 sind die Ergebnisse mit den unterschiedlichen Stützgittern dargestellt.

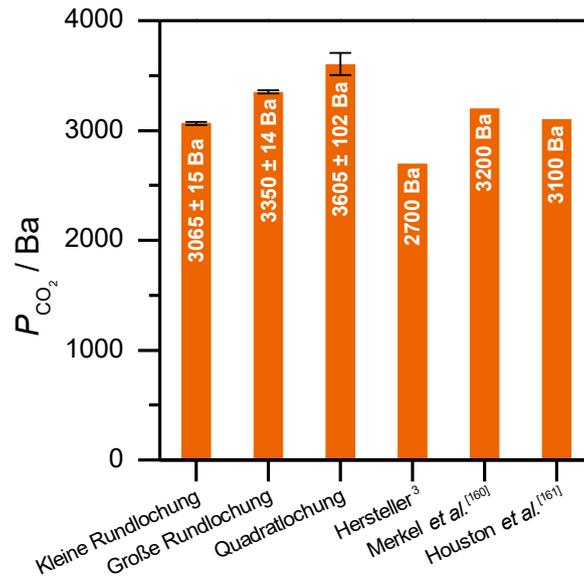


Abbildung 28: Variation der möglichen Stützgitter zur Untersuchung der Permeabilität P_{CO_2} von CO_2 durch PDMS mit den Herstellerangaben³, den ermittelten Werten von MERKEL *et al.*[160] und den Ergebnissen von HOUSTON *et al.*[161].

Abbildung 28 zeigt, dass es zwischen den verschiedenen Stützgittern nur einen geringen Unterschied gibt, welcher nicht mit den relativen freien Lochflächen A_0 korreliert. Die bestimmten Werte liegen alle im Bereich der Literaturwerte und der Angaben des Herstellers (vgl. Abschnitt 5.1.5). Daher wird für die weiteren Messungen das Stützgitter mit der *kleinen Rundlochung* verwendet, da dieses die Deformation am stärksten unterdrückt.

Zur Verstärkung wird zusätzlich ein einfaches Filterpapier zwischen Polymermembran und Stützgitter eingebaut. Zusätzliche Experimente haben gezeigt, dass ein Einbau des Filterpapiers ohne Stützgitter nicht ausreicht, um dem Überdruck standzuhalten, der auf die Polymermembran einwirkt.

Technische Umsetzung des Druckanstiegsperiments

In der von unter anderem DINIZ DA COSTA *et al.*[162] erwähnten Druckanstiegsmethode, welche eine Abwandlung der Permeationsuntersuchung nach ASTM D1434^[73] darstellt, wird die Permeabilität P_i einer Probe nicht anhand des Permeatstroms \dot{V}_{perm} bestimmt. Stattdessen wird der Gasauslass auf der Permeatseite geschlossen. Aufgrund des Überdruckes auf der Retentatseite der Zelle steigt infolgedessen auch der Druck auf der Permeatseite. Im Gegensatz zu der bereits beschriebenen Durchführung nach ASTM D1434 wird der Differenzdruckanstieg $\frac{d\Delta p}{dt}$ konstant aufgezeichnet. Dieser Druckanstieg $\frac{d\Delta p}{dt}$ kann nach Gleichung 4.4 linear aufgetragen werden.

³ Vertrieb durch SHIELDING SOLUTIONS LIMITED.

$$\ln\left(\frac{\Delta p_0}{\Delta p(t)}\right) = \frac{P_i}{L} \frac{A \cdot R_G \cdot T}{(V + V_+)} t \quad 4.4$$

Die Vorteile dieser Messungen sind dabei leicht darzustellen: Bei der stationären Permeationsmessung muss der Permeatstrom \dot{V}_{Perm} mithilfe einer Blasensäule, eines Massendurchflussmessers oder Ähnlichem bestimmt werden. Der Nachteil dieser Geräte liegt dabei im limitierenden Messbereich. Um einen möglichst großen Messbereich abdecken zu können, werden daher mehrere Geräte benötigt. In der vorliegenden Arbeit werden eine Blasensäule mit einem Maximalvolumen von 1 mL, einem Maximalvolumen von 50 mL und ein Massendurchflussmesser für sehr kleine Permeatströme \dot{V}_{Perm} mit einem auf Stickstoff kalibrierten Messbereich von 0,014 bis 0,7 ml_N min⁻¹ verwendet. In Abbildung 29 sind beispielhaft zwei Messungen für ein durchlässiges Material (PDMS) und ein deutlich undurchlässigeres Material (*Di-Acetat N30*) dargestellt:

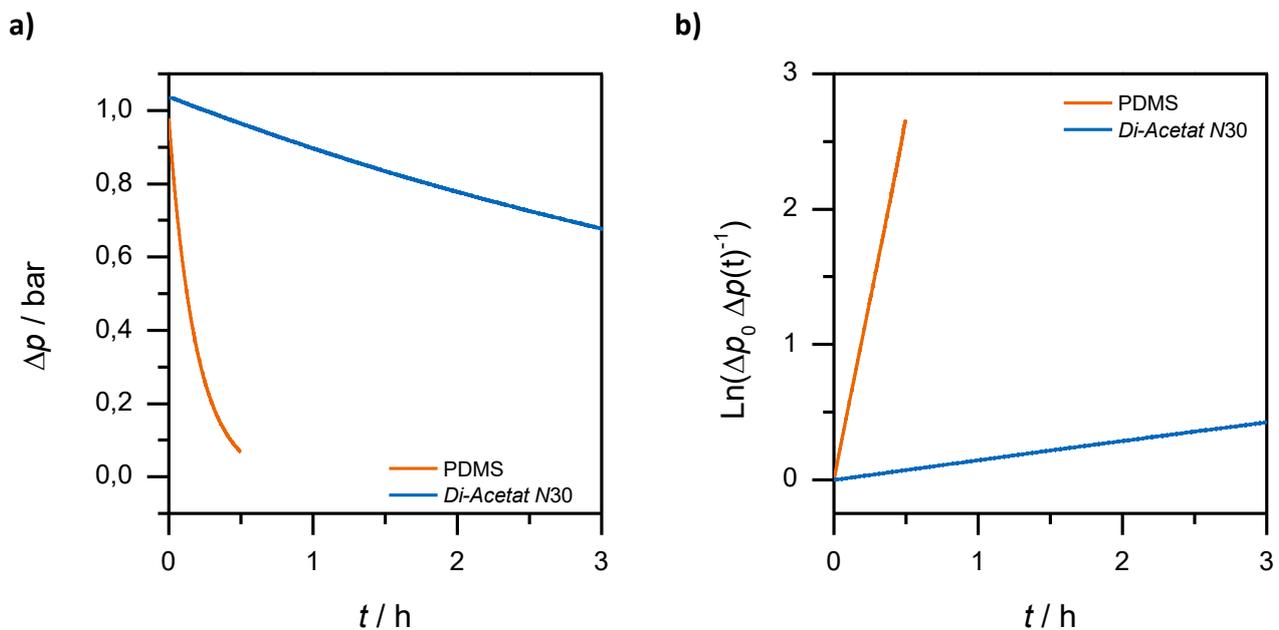


Abbildung 29: Zeitlicher Verlauf des Druckanstiegsexperiments nach Schließen des Gasauslasses auf der Permeatseite. a) Auftragung des zeitlichen Verlaufs des Differenzdrucks Δp . b) Linearisierte Auftragung des Druckanstiegs $\frac{d\Delta p}{dt}$.

Aus Abbildung 29 ist ersichtlich, dass für die Bestimmung der Permeabilität nach dieser Methode nur die Aufzeichnung des Differenzdrucks Δp gegen die Zeit t notwendig ist. Die Unterschiede zwischen durchlässiger und undurchlässiger Polymermembran wirken sich im Anschluss allein auf die Messdauer aus.

Abgesehen von den genannten Vorteilen weist die Druckanstiegsmethode eine Problematik auf: Die Bestimmung des unbekanntes Permeatvolumens V . Neben dem Volumen der Messzelle und dem zusätzlichen Einbauelement für das Stützgitter müssen zusätzlich auch die Volumina der

Rohrleitungen und Verschraubungen bis zum pneumatischen Schließventil berücksichtigt werden. In Anlehnung an ASTM D1434 wurden Druckanstiegsexperimente mit verschiedenen zusätzlichen Permeatvolumina V_+ bekannten Volumens durchgeführt, um das unbekannte Volumen V des beschriebenen Systems bestimmen zu können. Als Probe diente dazu wie bereits bei anderen Vorversuchen PDMS und als Versuchsgas Kohlenstoffdioxid. Durch Umstellen von Gleichung 4.4 kann folgender Zusammenhang zwischen zusätzlichem Permeatvolumen V_+ und der linearisierten Steigung m aufgestellt werden:

$$V_+ = \frac{P_i \cdot A \cdot R_G \cdot T}{L} \frac{1}{m} - V \quad 5.1$$

m Steigung der Regressionsgeraden bei jeder Einzelmessung [s^{-1}]

Die Auftragung von Gleichung 5.1 ist in Abbildung 30 dargestellt:

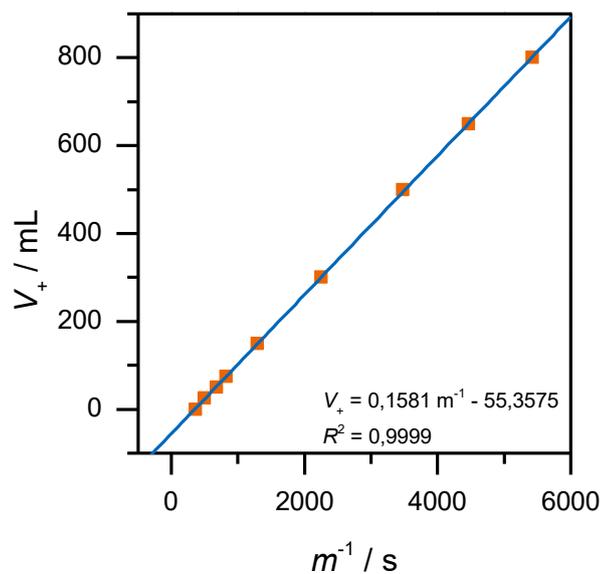


Abbildung 30: Linearisierte Auftragung des Zusammenhangs zwischen der gemessenen Steigung m beim Druckanstiegsexperiment und dem eingesetzten zusätzlichen Permeatvolumen V_+ . Blau: Regressionsgerade, angepasst an die gemessenen Werte.

Mittels linearer Regression der Darstellung aus Abbildung 30 kann direkt anhand des y-Achsenabschnitts das unbekannte Permeatvolumen V und der aus der Regression bedingte Fehler ΔV bestimmt werden. Für das unbekannte Permeatvolumen V ergibt sich dadurch ein Wert von $55,36 \pm 1,48$ mL. Im Folgenden sind die daraus resultierenden Permeabilitäten P_{CO_2} für Kohlenstoffdioxid durch PDMS bei verschiedenen Zusatzvolumina V_+ aufgetragen:

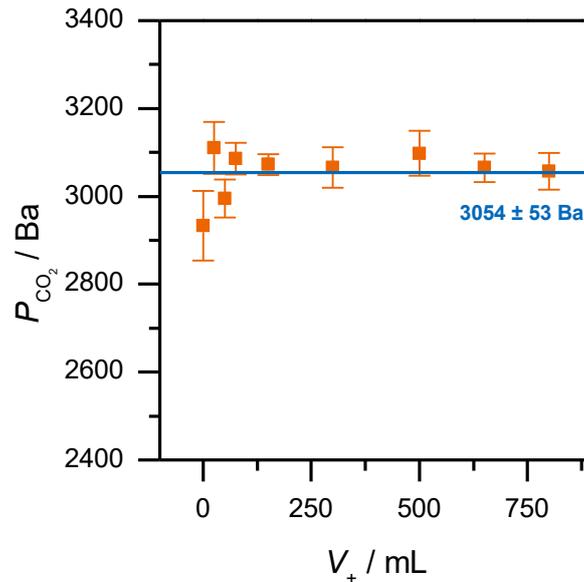


Abbildung 31: Auftragung der resultierenden Permeabilitäten P_{CO_2} für Kohlenstoffdioxid durch PDMS bei verschiedenen Zusatzvolumina V_+ inklusive des Messfehlers nach GAUß.

In Abbildung 31 ist zu erkennen, dass bei kleinen Zusatzvolumina V_+ die Messergebnisse stärker vom allgemeinen Mittelwert abweichen. Darüber hinaus wird der Messfehler nach GAUß größer, wodurch für weitere Experimente immer ein Zusatzvolumen V_+ von mindestens 150 mL verwendet wird.

Kalibrierung des Massenspektrometers

Das verwendete Massenspektrometer ermöglicht es, die Kapillare zur Probenentnahme und die Messkammer auf 60 °C vorzuheizen. Dennoch wurde in Experimenten eine starke Empfindlichkeit gegenüber äußeren Einflüssen (vor allem Temperaturschwankungen im Labor) deutlich. Durch die konstante Änderung des Massensignals des Massenspektrometers in Abhängigkeit der Raumtemperatur ist es daher nicht möglich, dass über verschiedene bekannte Konzentrationen der beiden verwendeten Gase eine Regressionsgerade über die gemessenen am Massenspektrometer gemessenen Intensitäten I_i bestimmt werden kann. Stattdessen wird das Massenspektrometer durch Zugabe eines weiteren Gases am Gasauslass der unteren Messzelle auf jenes Gas kalibriert. Durch Einstellen verschiedener Konzentrationen an Testgas und Gas des internen Standards lässt sich durch Umstellen von Gleichung 4.2 der Kalibrierfaktor $W_{\text{TG,IS}}$ für das Gasgemisch beider Gase bestimmen:

$$W_{\text{TG,IS}} = \frac{I_{\text{TG}} \cdot \varphi_{\text{IS}}}{I_{\text{IS}} \cdot \varphi_{\text{TG}}} \quad 5.2$$

In Abbildung 32 ist beispielhaft die Temperaturabhängigkeit des gemessenen Kalibrierfaktors $W_{\text{He,CO}_2}$ für ein Gemisch aus Helium und Kohlenstoffdioxid dargestellt:

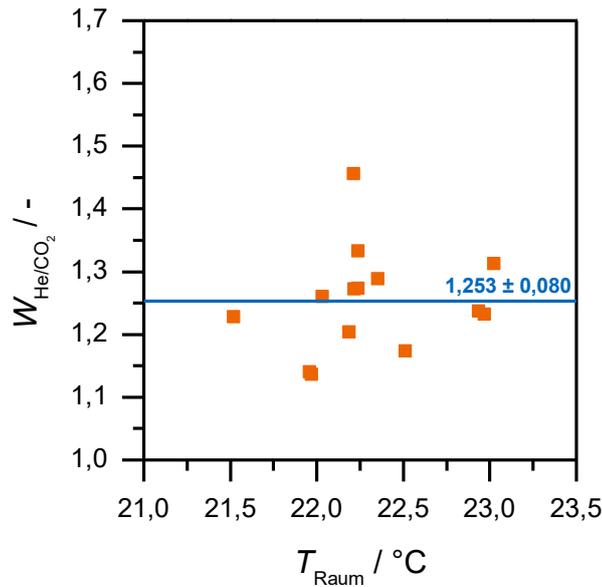


Abbildung 32: Auftragung der gemessenen Kalibrierfaktoren $W_{\text{He},\text{CO}_2}$ bei verschiedenen Raumtemperaturen T_{Raum} für das Gasgemisch aus Helium und Kohlenstoffdioxid.

Abbildung 32 zeigt deutlich, dass die Standardabweichung des Kalibrierfaktors $W_{\text{He},\text{CO}_2}$ deutlich größer ist als mögliche Schwankungen aufgrund seiner Temperaturabhängigkeit. Dadurch erweist sich die Kalibriermethode als geeignet für die weiteren Messungen. Zudem wurde das Massenspektrometer für jede Messreihe neu kalibriert. Aufgrund der geringen Streuung des Kalibrierfaktors $W_{\text{He},\text{CO}_2}$ können leichte Schwankungen der Ergebnisse gleicher Proben in verschiedenen Messreihen auftreten.

5.1.3. Untersuchung des Verweilzeitverhaltens der Messzelle

Eine weitere Option zur Optimierung der Experimente liegt in der Untersuchung des Verweilzeitverhaltens. Der in Kapitel 4.1 vorgestellte Aufbau der Messapparatur ermöglicht die Durchführung von Verdrängungsmarkierungsexperimenten (Kapitel 4.2). Das Verweilzeitverhalten wurde jeweils für einen geringen Volumenstrom von $\dot{V} = 10 \text{ ml min}^{-1}$ und einen hohen Volumenstrom von $\dot{V} = 80 \text{ ml min}^{-1}$ untersucht. Nach Gleichung 4.1 kann die Verweilzeitsummenkurve $F(t)$ anhand der gemessenen Heliumintensitäten $I_{\text{He}}(t)$ im Massenspektrometer aufgestellt werden.

In Abbildung 33 sind ist das Verweilzeitverhalten für beide genannten Volumenströme \dot{V} dargestellt. Die Messwerte wurden in einem Zeitintervall von $\Delta t = 2,00 \pm 0,03 \text{ s}$ aufgenommen.

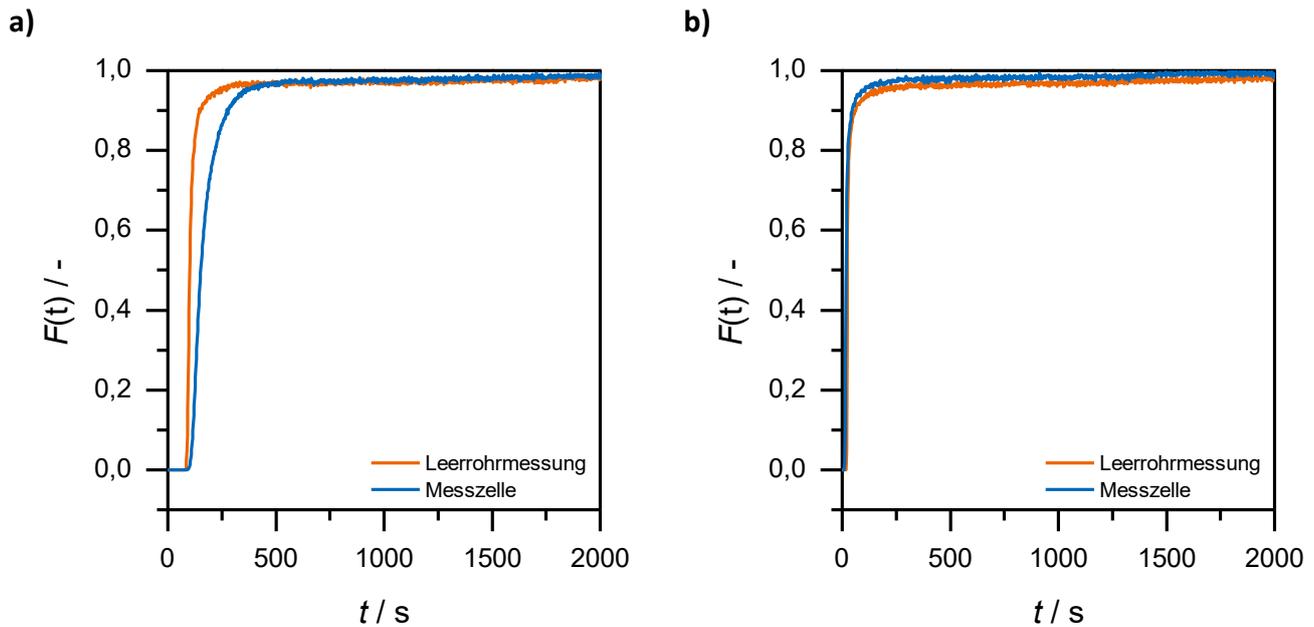


Abbildung 33: Verweilzeitverhalten der Messzelle im Vergleich zur Leerrohrmessung bei unterschiedlichen Volumenströmen \dot{V} .
a) $\dot{V} = 10 \text{ ml min}^{-1}$ b) $\dot{V} = 80 \text{ ml min}^{-1}$

Aus der Betrachtung der unterschiedlichen gemessenen Verweilzeitsummenkurven $F(t)$ lassen sich verschiedene Rückschlüsse auf den Messaufbau ziehen. Zunächst fällt auf, dass bei allen durchgeführten Messungen das Antwortsignal nach kurzer Zeit zunächst ca. 95 % des Eingangssignals entspricht. Die Zeit bis der Restanteil an Argon durch Helium als Verdrängungsgas aus dem System gespült worden ist, benötigt dagegen deutlich länger als die Zeit bis zum ersten Antwortsignal. Ein Grund dafür liegt in der größeren Anzahl verbauter T-Stücke in der Rohrverschraubung der Apparatur. Dadurch entstehen in jeder einzelnen dieser Verschraubungen jeweils kleine Totzonen, die nur minimal durchspült sind. Da dieser Effekt sowohl bei der Messung mit der Messzelle als auch bei der Leerrohrmessung in der gleichen Größenordnung auftritt, kann die Annahme getroffen werden, dass in der Messzelle kein signifikantes Totraumvolumen vorzufinden ist.

Darüber hinaus ist zu beobachten, dass der Verlauf der Verweilzeitkurven $F(t)$ der Messung mit eingebauter Messzelle und der Leerrohrmessung bei einem Volumenstrom von $\dot{V} = 10 \text{ ml min}^{-1}$ deutliche Unterschiede aufweist. Dadurch können Rückschlüsse auf ein inhomogenes Strömungsprofil getroffen werden.

Zusätzlich zu den experimentell bestimmten Verweilzeitsummenkurven $F_{\text{Exp}}(t)$ können die jeweiligen simulativ bestimmten Verweilzeitsummenkurve $F_{\text{Sim}}(t)$ hinzugezogen werden. Dazu wird die bereits in Kapitel 5.1.1 erwähnte Simulation der verwendeten Zellengeometrie um die zeitliche Analyse der Konzentration an Verdrängungssubstanz erweitert. Anstelle der üblichen HEAVISIDE-Funktion wird als Eingangssprungfunktion die Heliumeingangskonzentration $c_{\text{He},0}$ mit der experimentell bestimmten Verweilzeitsummenfunktion $F_{\text{Exp}}(t)$ der Leerrohrmessung multipliziert. Dadurch werden alle

Abweichungen eines idealen Verhaltens mitberücksichtigt, die aufgrund der erwähnten Totzonen entstanden sind. In Abbildung 34 sind die simulierten Verweilzeitsummenkurven $F_{\text{Sim}}(t)$ mit den experimentell bestimmten Verweilzeitsummenkurven $F_{\text{Exp}}(t)$ zum Vergleich aufgetragen.

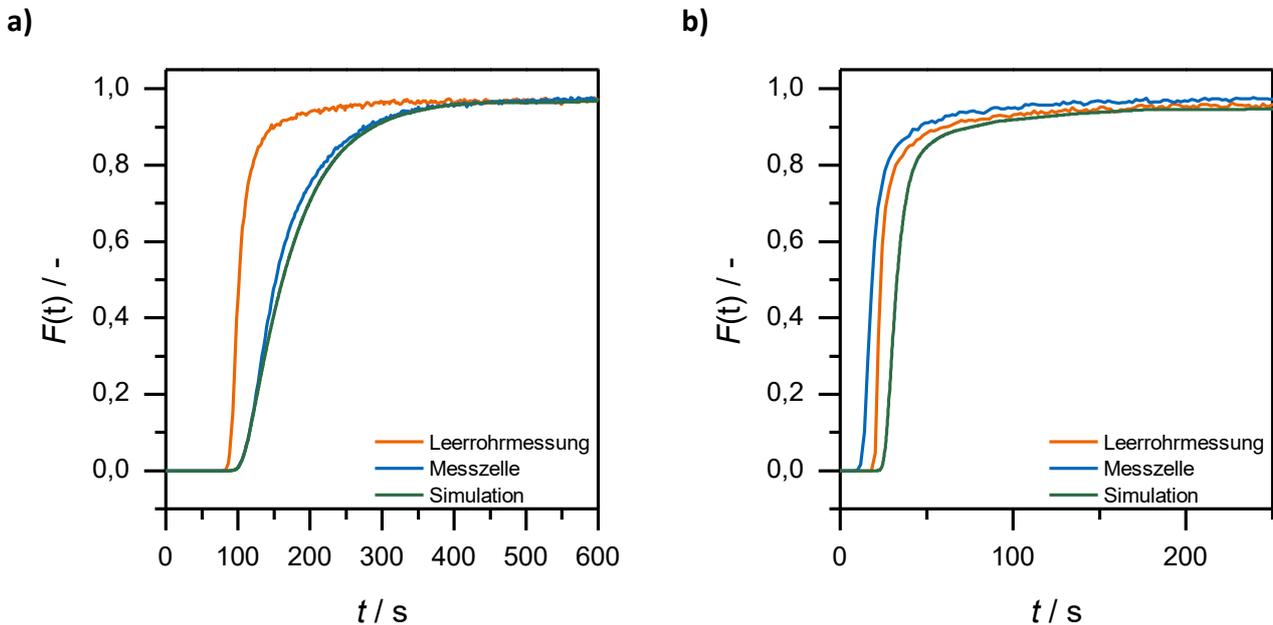


Abbildung 34: Gemessenes und simuliertes Verweilzeitverhalten der Messzelle im Vergleich zur Leerrohrmessung bei unterschiedlichen Volumenströmen \dot{V} . a) $\dot{V} = 10 \text{ ml min}^{-1}$. b) $\dot{V} = 80 \text{ ml min}^{-1}$.

Der Vergleich zwischen simulativ und experimentell bestimmten Verweilzeitsummenkurven $F(t)$ zeigt, dass sich anhand der Simulation das Experiment nachbilden lässt. Vor allem bei geringen Eingangsvolumenströmen \dot{V}_0 (vgl. Abbildung 34a) wird das Experiment durch die Simulation sehr akkurat wiedergegeben. Es ist zu beobachten, dass bei einem gering eingestellten Volumenstrom \dot{V} die Messzelle einen erheblichen Effekt auf das Verweilzeitverhalten hat. Bei höheren Eingangsvolumenströmen \dot{V}_0 (vgl. Abbildung 34b) sind deutlichere Abweichungen zwischen Simulation und Messung zu erkennen. Diese können aus der geringen zeitlichen Auflösung des Experiments resultieren. Wie eingangs erwähnt, wurde das Massensignal an Helium mit einem Zeitintervall von $\Delta t = 2,00 \pm 0,03 \text{ s}$ erfasst.

Aus den Ergebnissen der Verweilzeitexperimente können nun mehrere Schlüsse gezogen werden: Erstens ist es aufgrund der Toträume außerhalb der Messzelle nicht sinnvoll, instationäre Diffusionsexperimente durchzuführen, wie sie in den Arbeiten von BURGRHARDT *et al.*^[163] oder von DOĞU *et al.*^[164] entwickelt worden sind. Die Signale der geringen Diffusionsströme würden aufgrund der Totzonen zu stark verbreitert werden, was ihre Auswertung deutlich erschwert und fehleranfälliger macht. Zweitens zeigt sich, dass vor allem bei höheren Eingangsvolumenströmen \dot{V} die Durchmischung in der Messzelle nahezu ideal abläuft, weshalb es für quantitative Diffusionsexperimente sinnvoll ist,

höhere Volumenströme \dot{V} einzustellen. Darüber hinaus lässt sich die Simulation des Strömungsprofils anhand der Verweilzeitexperimente akkurat validieren, worauf in nachfolgenden Kapiteln Bezug genommen wird.

5.1.4. Entwicklung eines Mess- & Auswerteprotokolls

Anhand der Ergebnisse aus den vorangegangenen Abschnitten lassen sich nun Grundsätze für die weiteren Messungen ableiten. Zunächst einmal wird aus den grundsätzlichen Überlegungen, den Verweilzeitexperimenten und den Simulationen des WK-Experiments deutlich, dass bei höheren Eingangsvolumenströmen \dot{V} bessere Ergebnisse erzielt werden können. Für die praktische Umsetzung ergibt sich dadurch jedoch das Problem, dass die diffundierte Stoffmenge gegenüber niedrigeren Eingangsvolumenströmen \dot{V} deutlich stärker verdünnt wird und dadurch die gemessene Konzentration näher an der Nachweisgrenze des verwendeten Massenspektrometers liegt. Dies hat zur Folge, dass entgegen der aufgestellten Empfehlung Vorversuche mit niedrigeren Eingangsvolumenströmen \dot{V} durchgeführt werden müssen. Neben den grundlegenden Gedanken zu den eingestellten Volumenströmen \dot{V} spielt auch der zeitliche Ablauf der Experimente eine wichtige Rolle. Zunächst müssen für alle in Kapitel 4 beschriebenen Experimente beide Zellenhälften durchspült werden. Beim WK-Experiment kann dieser Prozess besonders einfach über das Massenspektrometer kontrolliert werden. Dabei wird das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von Stickstoff ($m/z = 28$) und Wasser ($m/z = 18$) betrachtet. Sobald diese minimal sind und sich nicht weiter verändern, kann die eigentliche Messung starten. Zur Bestimmung des Einlaufverhaltens bei Differenzdruckmessungen wird auf der Retentatseite der Messzelle ein Überdruck von $\Delta p = 1$ bar angelegt und der resultierende Permeatstrom \dot{V}_{Perm} beobachtet. Sollte dieser Stationarität erlangen, kann die Messzelle als vollkommen durchspült angenommen werden. Neben dem Spülen der Messzelle ist es zusätzlich notwendig, dass das Gleichgewicht für den untersuchten Stofftransport erreicht wird. Die dafür benötigte Zeit variiert je nach zu untersuchendem Probenmaterial und ist für jede Probe einzeln zu ermitteln. Dies gilt auch für die Differenzdruckmessungen.

5.1.5. Validierung

Im folgenden Kapitel werden verschiedene Experimente zur Validierung der Messapparatur dargestellt und diskutiert. Für einen ersten Überblick zur Funktionalität der Messapparatur wurde an verschiedenen Metallplatten mit unterschiedlicher Lochbohrung experimentell der binäre Diffusionskoeffizient $D_{\text{He,Ar}}$ für das Gasgemisch Helium/Argon bestimmt. Die Ergebnisse wurden im Anschluss mit der Simulation dieses Experimentes verglichen. Darüber hinaus wurde für die verschiedenen in Kapitel 4 dargestellten Diffusions- und Permeationsexperimente die

Permeabilität P_{CO_2} von Kohlenstoffdioxid durch eine Polydimethylsiloxan-Membran (PDMS) bestimmt. Erstens ist die genannte PDMS-Membran hochdurchlässig für Kohlenstoffdioxid, wodurch die Analyse der Messergebnisse erleichtert wird. Zweitens liegen für den genannten Permeabilitätskoeffizienten P_{CO_2} viele Literaturdaten^[160,161] vor, sodass dementsprechend Vergleichswerte existieren. Zusätzlich wurden die experimentellen Ergebnisse mit simulativen Ergebnissen verglichen. Ferner wurde für ein undurchlässigeres Material (*Di-Acetat N30*) der anhand des 1. FICK'schen Gesetzes aufgestellte antiproportionale Zusammenhang zwischen Stoffmengenstromdichte j_i des Diffusionsstroms und der Probendicke L auf seine Gültigkeit hin überprüft.

Bestimmung des binären Diffusionskoeffizienten im WK-Experiment im Vergleich zur Simulation

Für eine erste grobe Abschätzung, ob die aufgebaute Apparatur verlässliche Ergebnisse liefert, wurden verschiedene Metallplatten unterschiedlicher Dicke L mit jeweils einem Loch mit dem Durchmesser d versehen. Anschließend wurde das Diffusionsexperiment nach WICKE und KALLENBACH (vgl. Kapitel 4.3) mit Helium und Argon als eingesetzte Gase durchgeführt. Da der Lochdurchmesser d um ein Vielfaches größer als die mittlere freie Weglänge λ ist, kann die KNUDSEN Diffusion vernachlässigt werden. Dadurch kann aus dem Experiment direkt der binäre Diffusionskoeffizient $D_{\text{He,Ar}}$ bestimmt werden. Zum Vergleich lässt sich dieser anhand der CHAPMAN-ENSKOG-Beziehung berechnen (vgl. Kapitel 2.2.2). Das grundlegende Modell zur Simulation ist in Abbildung 35 gezeigt:

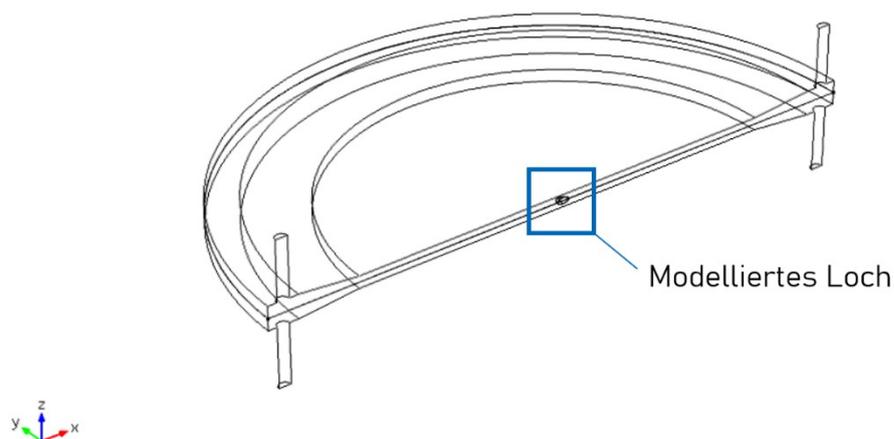


Abbildung 35: Simulationsmodell zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten D an einem Loch mit dem Durchmesser d_{Loch} .

Der berechnete Diffusionskoeffizient kann anschließend in die in Kapitel 4.5 dargestellte Simulation integriert werden. Dadurch können die Ergebnisse besser miteinander verglichen werden. In Tabelle 6 befindet sich eine Auflistung der verwendeten Lochplatten.

Tabelle 6: Übersicht über die verwendeten Lochplatten.

	Lochdurchmesser $d_{\text{Loch}} / \text{mm}$	Plattenstärke $L_{\text{Platte}} / \text{mm}$
Lochplatte #1	1,0	0,5
Lochplatte #2	0,5	1,0
Lochplatte #3	1,0	1,0

Die Ergebnisse der Experimente und der Simulationen sind in Abbildung 36 gegenübergestellt.

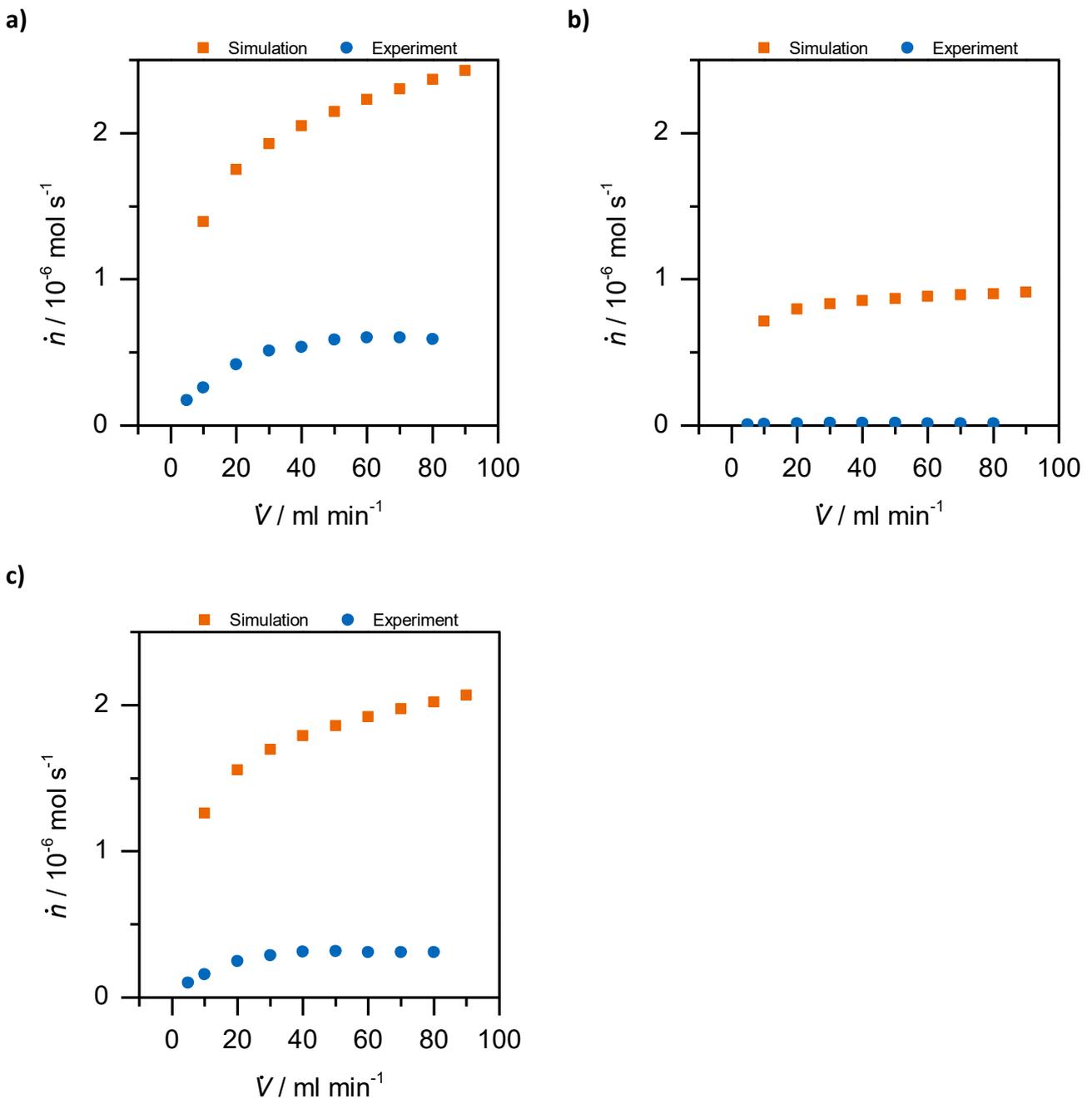


Abbildung 36: Vergleich zwischen Experiment und Simulation des WK-Experimentes für verschiedene Lochplatten. a) Lochplatte #1. b) Lochplatte #2. c) Lochplatte #3.

In Abbildung 36 ist zu sehen, dass vor allem bei den Lochplatten mit dem größeren Lochdurchmesser d_{Loch} von 1 mm die diffundierte Menge an Helium $\dot{n}_{\text{He,Exp}}$ in der Größenordnung der simulierten Heliummenge $\dot{n}_{\text{He,Exp}}$ liegt. Das Experiment mit Lochplatte #2 ($d_{\text{Loch}} = 0,5$ mm) weicht stärker von den simulierten Ergebnissen ab. Ein möglicher Grund kann in der niedrigen Menge an diffundiertem Helium liegen, wodurch diese näher an der Nachweisgrenze des verwendeten Massenspektrometers liegt und infolgedessen zu einer stärkeren Abweichung führen kann. Zudem ist zu beobachten, dass die Menge an Helium sowohl in der Simulation als auch im Experiment mit zunehmendem Eingangsvolumenstrom \dot{V}_0 ansteigt. Ein Grund könnte in der besseren Verteilung von Helium innerhalb der Messzelle liegen (vgl. Abschnitt 5.1.3). Das Experiment bestätigt bisher die Annahme, dass bei höheren Eingangsvolumenströmen \dot{V}_0 aussagekräftigere Ergebnisse erzielt werden können.

Bestimmung der Permeabilität von Polydimethylsiloxan gegenüber Kohlenstoffdioxid

Da im vorangegangenen Abschnitt ein Stofftransportmechanismus untersucht worden ist, der für die weiteren Experimente keine große Rolle spielt, wird in diesem Abschnitt zur Validierung der Messapparatur ein literaturbekanntes Material eingesetzt. Für Polydimethylsiloxan liegen eine Vielzahl an Permeabilitätswerten für die Permeation von Kohlenstoffdioxid durch dieses vor. Im Folgenden werden die in dieser Arbeit experimentell ermittelten Ergebnisse mit den Angaben des Vertriebs (Fa. SHIELDING SOLUTIONS LTD.) der Membran, der Arbeit von MERKEL *et al.*^[160] und HOUSTON *et al.*^[161] verglichen. Darüber hinaus ist aus der genannten Literatur bekannt, dass der Stofftransport von Kohlenstoffdioxid durch PDMS mit dem Lösungsdiffusionsmodell beschrieben werden kann. Anhand von Gleichung 4.3 und der Steigung m aus der linearen Regression von Gleichung 4.4 können die Permeabilitäten P_{CO_2} für die in Kapitel 4.4 beschriebenen Permeationsexperimente ermittelt werden. In Gleichung 5.3 ist der Ausdruck für die Steigung m der linearen Regression dargestellt:

$$m = \frac{P_{\text{CO}_2} A \cdot R_G \cdot T}{L (V + V_+)} \quad 5.3$$

Für die Permeationsexperimente wurde ein Differenzdruck von $\Delta p = 1$ bar eingestellt. Um aus dem WK-Experiment die Permeabilität P_{CO_2} bestimmen zu können, muss zunächst die in Gleichung 4.2 bestimmte Stoffmengenstromdichte j_{CO_2} mit dem für das Lösungsdiffusionsmodell geltende HENRY Gesetz (Gleichung 5.4) umgerechnet werden:

$$c_{\text{CO}_2} = S_{\text{H,CO}_2} p_{\text{CO}_2} \quad 5.4$$

$$j_{\text{CO}_2} = D_{\text{CO}_2} S_{\text{H,CO}_2} \frac{dp_{\text{CO}_2}}{dx} = P_{\text{CO}_2} \frac{dp_{\text{CO}_2}}{dx} \quad 5.5$$

Für die Diffusionsexperimente wurde neben Kohlenstoffdioxid Argon als Spülgas verwendet. Als interner Standard wurde Helium eingesetzt. Die Eingangsströme \dot{V} wurden für das Experiment zwischen 20 und 60 ml min⁻¹ eingestellt. Der Permeatvolumenstrom \dot{V}_{Perm} wurde mittels Blasensäule bestimmt.

In Abbildung 37 sind die Ergebnisse aus den verschiedenen Messungen mit den erwähnten Literaturangaben gegenübergestellt.

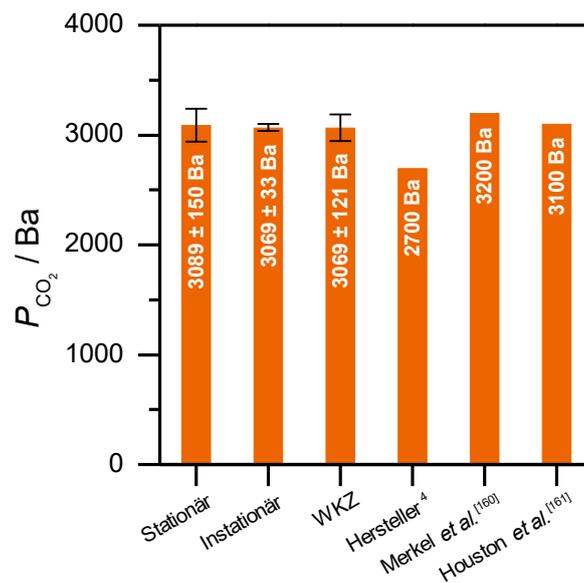


Abbildung 37: Vergleich der einzelnen Messmethoden für Kohlenstoffdioxid durch PDMS mit den Herstellerangaben⁴, den ermittelten Werten von MERKEL et al.^[160] und den Ergebnissen von HOUSTON et al.^[161].

Bei Betrachtung von Abbildung 37 wird deutlich, dass die Abweichung innerhalb der hier vorgestellten Experimente sehr gering ausfällt und zum Großteil auf Messungenauigkeiten zurückgeführt werden kann. Zusätzlich liegen die Messergebnisse im Bereich der gemessenen Permeabilitäten P_{CO_2} von MERKEL et al. und HOUSTON et al. Nur die Abweichung zu den Herstellerangaben fällt größer aus. Diese Versuchsreihe zeigt sehr gut, dass die entwickelten Experimente vergleichbar mit Ergebnissen anderer Forschungsgruppen sind.

Überprüfung der Gültigkeit des 1. Fick'schen Gesetzes anhand eines undurchlässigen Polymers

Da vor allem im nachfolgenden Kapitel 5.2 Materialien mit einer geringen Durchlässigkeit untersucht werden, ist es notwendig zu überprüfen, ob die Gültigkeit der Diffusionsgesetze noch gewährleistet ist. Daher wird in einem einfachen Experiment das antiproportionale Verhalten zwischen

⁴ Vertrieb durch SHIELDING SOLUTIONS LIMITED.

Stoffmengenstromdichte j und der Dicke der Probe L auf Basis des 1. FICK'schen Gesetzes untersucht. Als Material wird für dieses Experiment eine *Di-Acetat N30* Membran verwendet. Aus Vorversuchen ist bekannt, dass diese Membran im Vergleich zur PDMS-Membran eine deutlich geringere Durchlässigkeit aufweist. Zur Untersuchung wurden geringere Eingangsvolumenströme \dot{V} als in Abschnitt 5.1.4 empfohlen verwendet, da vor allem eine mehrlagige Schicht aus *Di-Acetat N30* eine hohe Sperrwirkung aufweist und somit die diffundierte Menge an Testgas nah an der Nachweisgrenze des verwendeten Massenspektrometers liegt. Bei höheren Volumenströmen \dot{V} würde diese geringe Menge noch stärker verdünnt werden. Die zur Überprüfung der Gültigkeit des 1. FICK'schen Gesetzes verwendeten Proben sind in Tabelle 7 aufgelistet.

Tabelle 7: Proben zur Überprüfung der Gültigkeit des 1. FICK'schen Gesetzes.

Probe	Probendicke $L / \mu\text{m}$
<i>Di-Acetat N30</i> - Einlagig	30
<i>Di-Acetat N30</i> - Zweilagig	60

Die Ergebnisse des Experiments sind in Abbildung 38 dargestellt:

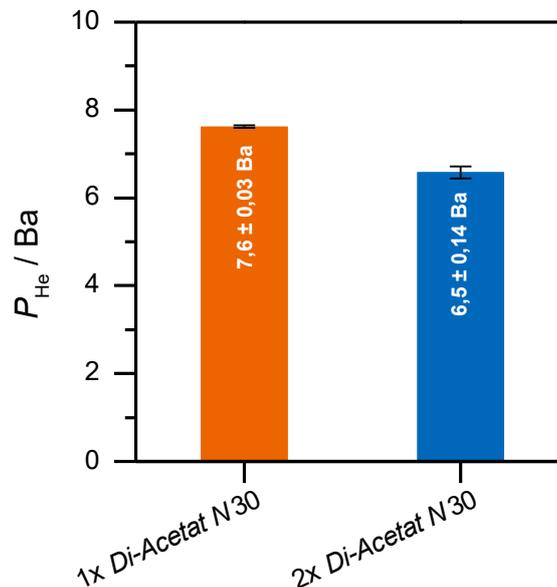


Abbildung 38: Vergleich der Heliumpermeabilitäten P_{He} einer einfachen *Di-Acetat N30* Folie mit einer doppellagigen.

Bei der Betrachtung der mittleren Stoffmengenstromdichten j_{He} von Helium durch die einlagige und die zweilagige Schicht an *Di-Acetat N30* lässt sich erkennen, dass die antiproportionale Abhängigkeit zwischen Schichtdicke L und dem Betrag der Stoffmengenstromdichte j_{He} gegeben ist. Dies bestätigt die Gültigkeit des 1. FICK'schen Gesetzes im benötigten Messbereich. Zwei Gründe können mögliche Schwankungen der Permeabilität P_{He} erklären: Einerseits liegt die gemessene Konzentration im

Vergleich zur 30 μm dicken bei der 60 μm dicken *Di-Acetat N30* Folie deutlich stärker am Detektionslimit. Zum anderen kann das Ergebnis durch das Verwenden von zwei Folien anstelle einer dickeren Folie beeinflusst worden sein.

Simulation des Wicke-Kallenbach-Experiments

Neben der validierten Simulation der Strömung in der Messzelle und des Verweilzeitverhaltens wurde zusätzlich der Diffusionsprozess während des WICKE-KALLENBACH-Experiments in *COMSOL Multiphysics* modelliert. In der Literatur finden sich wenige Arbeiten, die das Strömungsverhalten der Diffusionsmesszelle zusammen mit dem Diffusionsprozess auf einer simulativen Ebene untersucht haben^[165].

Neben dem in den vorherigen Abschnitten erwähnten „*laminar flow*“-Modul wird zusätzlich das bereits erwähnte „*Transport of Diluted Species*“-Modul verwendet (Auflistung aller verwendeten Gleichungen und Annahmen in Kapitel 7.2). Dadurch kann der Stofftransport durch die Membran auf simulativer Ebene dargestellt werden. Die eingebaute Polymermembran wird im Rahmen des Modells nicht als Volumenelement dargestellt, sondern nur als Wand zwischen beiden Messzellen, die durch einen spezifischen Transportkoeffizienten K_i beschrieben wird. Dieser beinhaltet bereits die Dicke L der Probe. Zur Modellierung der Diffusion ergibt sich dadurch folgende Gleichung:

$$j_i = \pm K_i (c_{i,1} - c_{i,2}) \quad 5.6$$

Mit:

$$K_i = \frac{D_i}{L} \quad 5.7$$

- j_i Stoffmengenstromdichte der Komponente i [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]
- K_i Transportkoeffizient der Komponente i [m s^{-1}]
- $c_{i,1}$ Konzentration der Komponente i in innerhalb eines finiten Elements an der Grenzfläche zwischen Zellenhälfte 1 und 2 in Zellenhälfte 1 [mol L^{-3}]
- $c_{i,2}$ Konzentration der Komponente i in innerhalb eines finiten Elements an der Grenzfläche zwischen Zellenhälfte 1 und 2 in Zellenhälfte 2 [mol L^{-3}]
- D_i Diffusionskoeffizient der Komponente i [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
- L Probendicke [m]

Gleichung 5.6 muss für beide Zellenhälften als Diffusionsgesetz vorgegeben werden. Je nachdem, ob ein Gas aus der Zellenhälfte raus oder hinein diffundiert, muss das Vorzeichen angepasst werden. Zum Vergleich zwischen Simulation und Messung wurden die Ergebnisse des Validierungsexperiments der

Kohlenstoffdioxiddiffusion durch PDMS hinzugezogen und in *COMSOL* modelliert. Dabei wurde der bis dato unbekannte Transportkoeffizient K_i mithilfe der Ergebnisse für verschieden eingestellte Eingangsvolumenströme \dot{V} durch das von *COMSOL* vorgegebene Optimierungswerkzeug ermittelt. In Abbildung 39 sind die ermittelten Transportkoeffizienten K_i gegen den eingestellten Eingangsvolumenstrom \dot{V} aufgetragen:

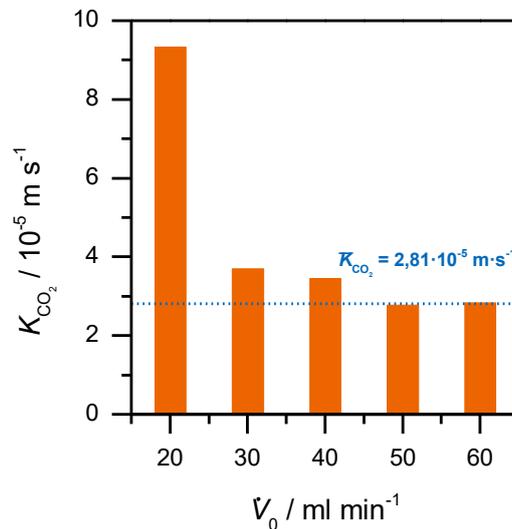


Abbildung 39: Simulativ ermittelte Transportkoeffizienten K_{CO_2} für einzelne Eingangsvolumenströme \dot{V} .

In Abbildung 39 sind die einzelnen Transportkoeffizienten K_i bei verschiedenen Eingangsvolumenströmen \dot{V}_0 dargestellt. Entgegen der Annahme, dass dieser einem konstanten Wert entsprechen muss, nimmt dieser mit steigendem Eingangsvolumenstrom \dot{V}_0 bis zu einem konstanten Wert ab. Dabei könnte auf den ersten Blick eine antiproportionale Abhängigkeit zwischen dem Transportkoeffizienten K und dem Eingangsvolumenstrom \dot{V}_0 bestehen. Aufgrund der Berücksichtigung verschiedener Charakteristika der Fluidynamik in *COMSOL* lässt sich solch eine Abhängigkeit physikalisch nicht erklären. Beispielsweise berücksichtigt *COMSOL* die Größe der Stoffübergangskoeffizienten β , welche antiproportional abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit u sind. Die in Abbildung 39 gezeigten Ergebnisse deuten zunächst auf eine ähnliche Abhängigkeit hin, was jedoch aufgrund der zuvor genannten Tatsache nicht die Erklärung der Ergebnisse bieten kann.

Durchaus wahrscheinlicher ist, dass die herausfordernde Geometrie der Messzelle und die Auflösung des Rastergitters, mit dem die Simulation durchgeführt worden ist, zu verfälschten Ergebnissen geführt hat. Diese Tatsache ließ sich durch Simulationen mit einem deutlich feineren Rastergitter nachweisen. Die ermittelten Transportkoeffizienten K näherten sich dabei bei geringen Eingangsvolumenströmen \dot{V}_0 dem konstanten Wert von $\bar{K} = 2,81 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ an, jedoch war es nicht möglich diesen zu erreichen. Ein weiterer Nachteil eines feineren Rastergitters ist der starke Anstieg der Rechenkapazität, welche die Simulation wenig praktikabel gestaltet.

Der aus Abbildung 39 ermittelte Grenzwert für den Transportkoeffizienten K_i kann nun über die bekannte Dicke der PDMS-Membran von $L = 125 \mu\text{m}$ in den Diffusionskoeffizienten D_{CO_2} durch Einsetzen der Werte in Gleichung 5.6 umgerechnet werden. In Tabelle 8 ist der in dieser Arbeit ermittelte Diffusionskoeffizient D_{CO_2} verschiedenen Literaturwerten gegenübergestellt.

Tabelle 8: Vergleich des ermittelten Diffusionskoeffizienten D aus der Simulation mit Literaturwerten.

Diffusionskoeffizient D_{CO_2} durch PDMS in $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	
Diese Arbeit	3,5
MERKEL <i>et al.</i>^[166]	$2,2 \pm 0,1$
SADRZADEH <i>et al.</i>^[167]	$2,0 \pm 0,1$

Der anhand der Simulation bestimmte Diffusionskoeffizient D_{CO_2} von Kohlenstoffdioxid durch PDMS liegt in der Größenordnung der bekannten Literaturwerte. Das Ergebnis zeigt, dass es möglich ist, anhand der Simulation einen Richtwert für den Diffusionskoeffizienten D einer dichten Membran in Anlehnung an das Lösungsdiffusionsmodell zu bestimmen, ohne dass eine weitere Apparatur zur Bestimmung der Löslichkeit S benötigt wird. Dennoch gerät das Modell schnell an seine Grenzen, da es die vor allem bei geringen Eingangsvolumenströmen \dot{V}_0 die experimentellen Ergebnisse nicht korrekt abbilden kann.

5.2. Untersuchung der Sperrwirkung von PECVD-abgeschiedenen Schichten zum Schutz von Leiterplatten

Im folgenden Kapitel wird basierend auf den Vorversuchen aus Kapitel 5.1 die Untersuchung von PECVD-abgeschiedenen Schichten zum Schutz von Leiterplatten dargelegt. Die erste Herausforderung dabei ist die geeignete Substratwahl (Abschnitt 5.2.1). Dabei sind neben der Kenntnis der Durchlässigkeit des Substrates auch der Einfluss der Temperatur oder der relativen Feuchtigkeit relevant. In Abschnitt 5.2.2 werden anschließend auf dem gewählten Substrat abgeschiedene Silikaschichten untersucht, die von der Fa. SIEMENS zur Verfügung gestellt wurden.

5.2.1. Auswahl des Substratmaterials

Für die Auswahl des Substratmaterials wurden von der Fa. PÜTZ GmbH und der Fa. MITSUBISHI POLYESTER FILM GmbH zur Verfügung gestellt, welche teilweise bereits für ähnliche Aufgabenstellungen^[78] verwendet wurden. Eine Auflistung aller Materialien befindet sich in Tabelle 9.

Tabelle 9: Auflistung der möglichen Substratmaterialien für den PECVD-Beschichtungsprozess.

Name	Polymer	Dicke $L / \mu\text{m}$
<i>Mylar</i> [®] 50	Biaxial orientierter Polyester	50
<i>Natureflex</i> [™] NP	Cellulose	42
<i>OPP-Foil</i> SFT-NT	Biaxial orientiertes Polypropylen	40
<i>Di-Acetat N30</i>	Cellulosediacetat	30
<i>Di-Acetat N50</i>	Cellulosediacetat	50
<i>Hostaphan</i> RNK	Polyester	12
<i>Hostaphan</i> RD23	Polyester	23

Für den Vergleich der einzelnen möglichen Substratmaterialien untereinander wird das WK-Experiment durchgeführt. Um möglichst geringe Konzentrationen an diffundiertem Helium messen zu können, werden entgegen der Empfehlung aus Abschnitt 5.1.4 deutlich geringere Volumenströme zwischen 5 und 10 ml min⁻¹ eingesetzt. Da die absolute Menge an diffundiertem Helium relevant für die Beurteilung der möglichen Substratmaterialien ist, werden die einzelnen Permeanzen $\frac{P}{L}$ bestimmt. Diese sind in Abbildung 40 dargestellt.

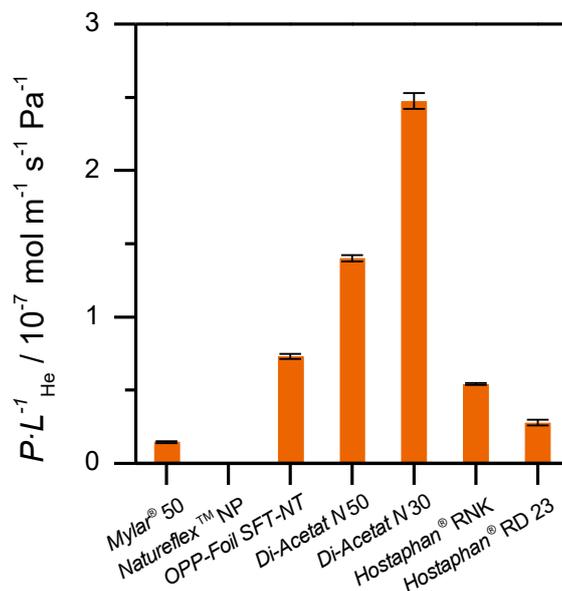


Abbildung 40: Vergleich der Heliumpermeanzen $\frac{P_{\text{He}}}{L}$ der unterschiedlichen möglichen Substratmaterialien.

Im Vergleich zu den weiteren möglichen Substraten zeigt *Di-Acetat N30* die höchste Permeanz $\frac{P_{\text{He}}}{L}$ gegenüber Helium. Dies bedeutet, dass in diesem Vergleich *Di-Acetat N30* in dieser Hinsicht am geeignetsten als mögliches Substratmaterial ist.

In Folgenden werden weitere Eigenschaften des *Di-Acetat N30* untersucht, um die Eignung als Substratmaterial tiefergehend zu überprüfen. Zusätzlich werden weitere Parameter wie das

Einlaufverhalten für weitere Messungen genauer geprüft. Außerdem werden die Diffusions- und Permeationseigenschaften vertieft analysiert.

Anpassung der Methodik für die Verwendung von *Di-Acetat N30* als Substratmaterial

Wie bereits in Kapitel 5.1.4 erwähnt, muss zunächst für die Untersuchung von *Di-Acetat N30* die Methodik angepasst werden. Hierzu werden bei den Diffusions- und Permeationsexperimenten zunächst die jeweiligen Einlaufzeiten bestimmt.

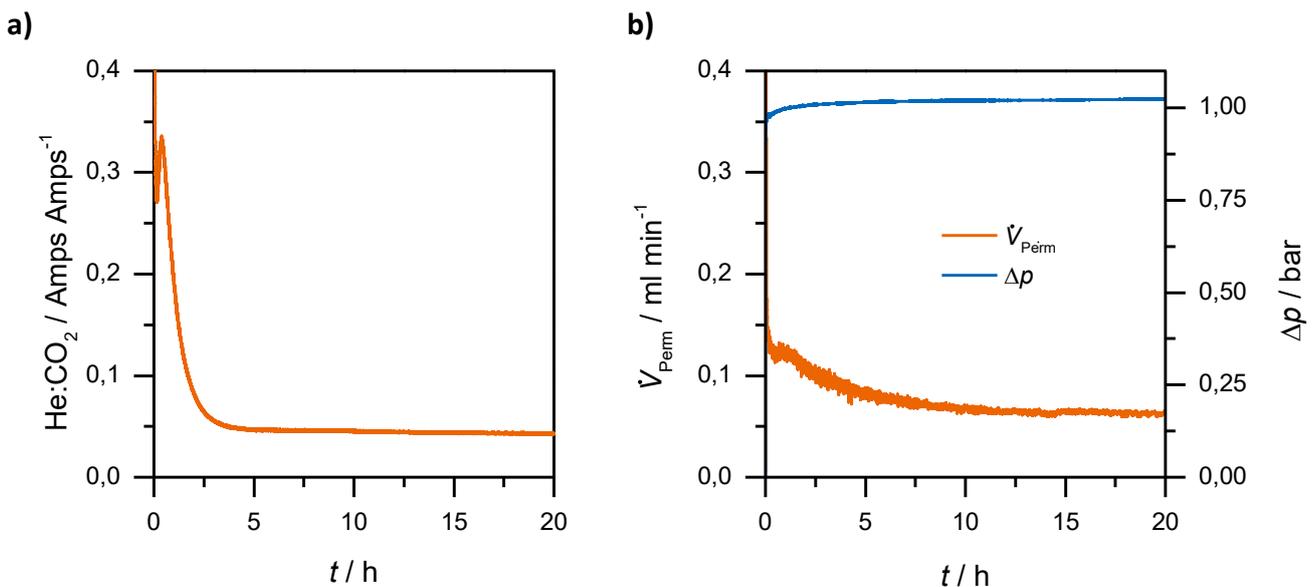


Abbildung 41: Untersuchung des Einlaufverhaltens für *Di-Acetat N30*. a) Auftragung des zeitabhängigen Verhältnisses zwischen Helium (Prüfgas) und Kohlenstoffdioxid (interner Standard) im Rahmen des WICKE-KALLENBACH-Experiments. b) Auftragung des zeitabhängigen Einstellens des konstanten Differenzdruckes Δp (blau) und des Permeatstroms \dot{V}_{Perm} im Rahmen der stationären Permeationsmessung.

Aus den in Abbildung 41 dargestellten Messungen zur Untersuchung des Einlaufverhaltens lässt sich ableiten, dass für Diffusions- und Permeationsexperimente eine Mindesteinlaufzeit von 10 h bzw. 20 h nötig ist, um Stationarität zu erreichen. Jedoch ist bei beiden Messungen ersichtlich, dass die Mindesteinlaufzeit knapp gewählt ist. Dadurch wird für weitere Messungen eine Einlaufzeit von 24 h gewählt, um den stationären Zustand zu Beginn der Messung gewährleisten zu können. Das nötige Zeitintervall zwischen verschiedenen Messungen während des WK-Experiments (nach Variieren der Eingangsvolumenströme \dot{V}_0) wurde analog ermittelt und resultierte in einer Einstellzeit von $t = 8$ h.

Einfluss der Temperatur auf die Diffusivität und Permeabilität von *Di-Acetat N30*

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Temperatur auf die Diffusivität und Permeabilität von *Di-Acetat N30* untersucht. Dies ist für die weiteren Experimente von großer Bedeutung, da die Proben im Rahmen der Beschichtung durch die Fa. SIEMENS auf bis zu $T \approx 80 \text{ °C}$ aufgewärmt werden können. Für die Untersuchung wurde eine *Di-Acetat N30* Folie zunächst ohne Temperaturbehandlung vermessen, anschließend bei $T = 100 \text{ °C}$ im Vakuumofen 24 h ausgelagert und danach erneut im WK-Experiment vermessen. Zum Vergleich wurde das gleiche Experiment mit einer PDMS-Membran durchgeführt. Die WK-Experimente für *Di-Acetat N30* wurden wie in Kapitel 4.3 beschrieben durchgeführt. Für das Experiment mit PDMS wurde Kohlenstoffdioxid als Testgas, Argon als Spülgas und Helium als interner Standard eingesetzt. In Abbildung 42 sind die Ergebnisse des Experiments dargestellt:

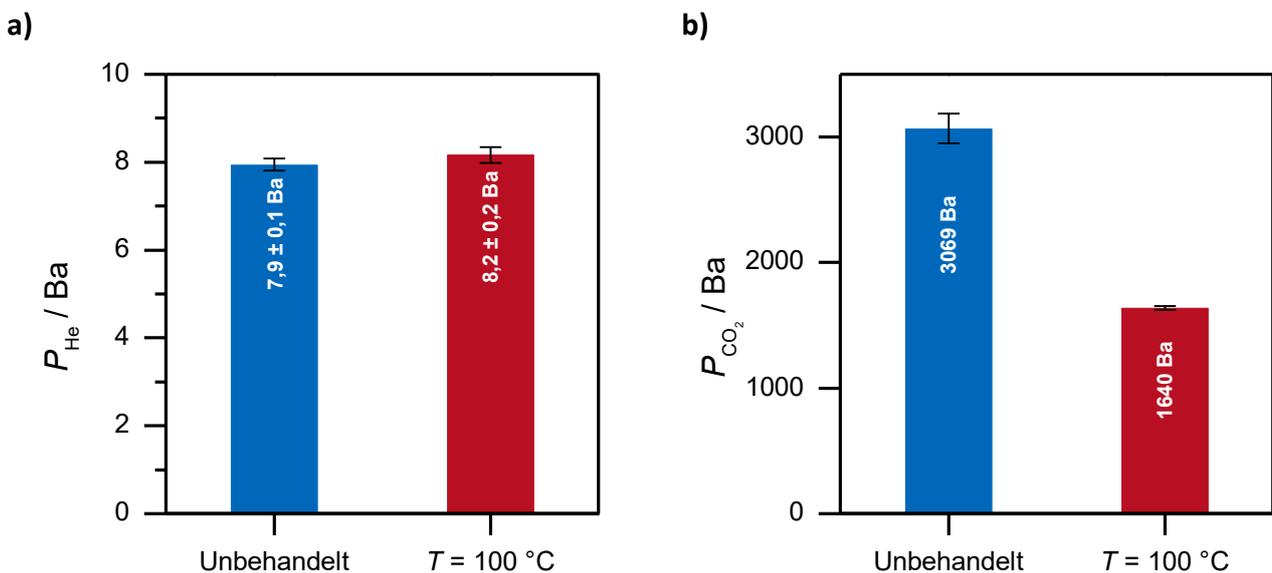


Abbildung 42: Ergebnisse zur Untersuchung des Einflusses der Temperaturbehandlung auf *Di-Acetat N30* (a) und PDMS (b).

Bei *Di-Acetat N30* ist festzustellen, dass die resultierende Permeabilität P nahezu unverändert nach der Temperaturbehandlung bleibt. Für die PDMS-Membran ist dies nicht der Fall. Die dort gemessene Permeabilität P_{CO_2} reduziert sich um ca. die Hälfte. Dies liegt aller Voraussicht nach in der Beschaffenheit der jeweiligen Polymere. Bei PDMS liegt die Glasübergangstemperatur T_G bei -123 °C , während sie für verschiedene Celluloseacetate im Bereich von $185\text{-}212 \text{ °C}$ liegt^[168]. Unterhalb der Glasübergangstemperatur T_G liegen die einzelnen Polymerstränge starr innerhalb des Materials vor. Dadurch ist der Stofftransport durch das Material deutlich stärker gehemmt als oberhalb der Glasübergangstemperatur T_G ^[169]. Zudem spielt die Temperaturabhängigkeit bei Materialien oberhalb der Glasübergangstemperatur T_G eine deutlich stärkere Rolle, wodurch sich diese nicht als geeignetes

Substrat für die in dieser Arbeit behandelten pp-Schichten eignen. *Di-Acetat N30* dagegen weist im relevanten Temperaturbereich keine Schwankungen in der Permeabilität P auf, was für die Verwendung des Materials spricht.

Einfluss des Wassergehaltes auf die Diffusivität und Permeabilität von *Di-Acetat N30*

Ein weiterer wichtiger Parameter für die Eigenschaften von *Di-Acetat N30* ist der Wassergehalt der Probe. Es ist für viele Polymere bekannt, dass der Wassergehalt einen erheblichen Einfluss auf die Diffusivität der Probe haben kann (bspw. *Nafion N117*^[170]). Um diesen Einfluss zu messen, wurden *Di-Acetat N30* Proben mittels WK-Experiments zunächst vermessen. Im Anschluss wurde die Probe 24 h in destilliertem Wasser ausgelagert und anschließend erneut vermessen. Zusätzlich wurde das Verhältnis des Wassersignals im Massenspektrometer gegenüber dem Signal des internen Standards über einen längeren Zeitraum ($t = 11$ d) aufgezeichnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 43 dargestellt.

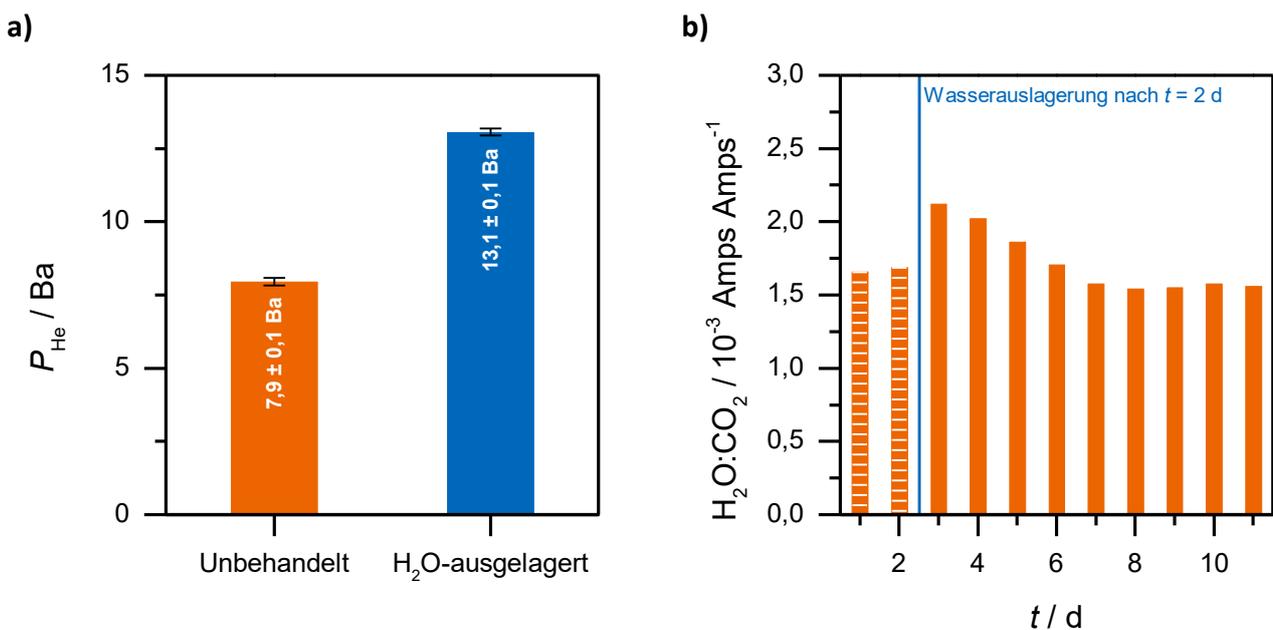


Abbildung 43: Ergebnisse zur Untersuchung des Einflusses von Feuchtigkeit auf die Durchlässigkeit. a) Vergleich zwischen unbehandeltem und H₂O-ausgelagertem *Di-Acetat N30*. b) Verlauf des Signalverhältnisses von Wasser zu Kohlenstoffdioxid (interner Standard) über die Zeit t .

Beim Vergleich zwischen unbehandelter und in Wasser ausgelagerter Probe ist deutlich zu beobachten, dass die Permeabilität und damit die Durchlässigkeit mit steigendem Wassergehalt zugenommen hat. Beim zeitlichen Verlauf des Verhältnisses zwischen Wassersignal und Signal des internen Standards (CO₂) ist zu beobachten, dass sich dieses nach ca. sechs Tagen erneut dem Ausgangswert annähert.

Dies zeigt, dass auch eine Probe mit einem hohen Wassergehalt bei Raumtemperatur durch Spülen mit wasserfreiem Gas getrocknet werden kann.

Um einen genaueren Einfluss von eingelagertem Wasser auf das Material untersuchen zu können, wurden zusätzlich dynamische Differenzkalorimetrie-Messungen durchgeführt (vgl. Abschnitt 4.7). Dazu wurden im Vergleich eine unbehandelte und eine in Wasser ausgelagerte *Di-Acetat N30* Probe untersucht ($t_{\text{Auslagerung}} = 1 \text{ d}$). Dazu wurden die Proben in einem $40 \mu\text{L}$ Aluminiumtiegel mit Perforation im Deckel bei einer Heizrate von $\beta = 10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ untersucht. Der Verlauf des Wärmeflusses \dot{Q} ist in Abbildung 44 dargestellt.

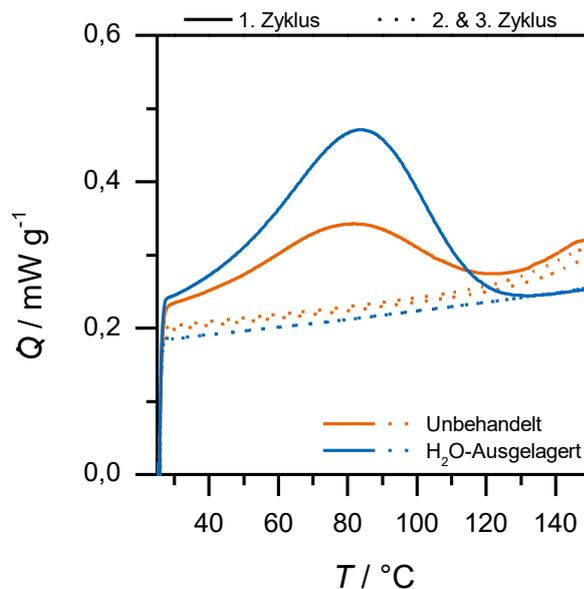


Abbildung 44: DSC-Messung von in Wasser ausgelagertem und unbehandeltem *Di-Acetat N30*.

Bei Betrachtung des Wärmestromverlaufs fällt auf, dass während des ersten Aufheizens ein endothermer Prozess zu beobachten ist. Dieser tritt in den darauffolgenden Aufheiz- und Abkühlzyklen nicht mehr auf. Da die Maxima beider Wärmestromverläufe bei nahezu der gleichen Temperatur auftreten, ist davon auszugehen, dass im Verlauf der Messung beider Proben der gleiche Prozess abläuft. Da sich beide Proben nur aufgrund der Wasserauslagerung unterscheiden, lassen sich die gemessenen Flächen jeweils der Verdampfungsenthalpie des Wassers zuschreiben. Die Irreversibilität spricht für ein Verdampfen und einen Verlust des Wassers durch den perforierten Deckel des Tiegels. Anhand der molaren Verdampfungsenthalpie von Wasser $\Delta H_{m,\text{vap},\text{H}_2\text{O}} = 44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ kann die Menge an Wasser bestimmt werden, welche aus den jeweiligen Proben austritt^[171]. Die Fläche unter den jeweiligen Kurven entspricht dabei der spezifischen massenabhängigen Verdampfungsenthalpie $\Delta H_{\text{vap},\text{H}_2\text{O}}$:

$$m_{\text{H}_2\text{O,vap,rel}} = \frac{\Delta H_{\text{vap,H}_2\text{O}}}{\Delta H_{m,\text{vap,H}_2\text{O}}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} \quad 5.8$$

$\Delta H_{\text{vap,H}_2\text{O}}$	Spezifische massenabhängige Verdampfungsenthalpie von Wasser [$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$]
$\Delta H_{m,\text{vap,H}_2\text{O}}$	Molare Verdampfungsenthalpie von Wasser bei STP ($44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$M_{\text{H}_2\text{O}}$	Molare Masse von Wasser ($18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$m_{\text{H}_2\text{O,vap,rel}}$	Verhältnis der Masse des austretenden Wassers der Probe im Vergleich zur Gesamtmasse der eingesetzten Probe [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$]

In Tabelle 10 sind die ermittelten Flächen unterhalb der DSC-Kurven sowie die daraus resultierenden Mengen an verdampftem Wasser in Bezug auf die Probenmasse $m_{\text{H}_2\text{O,vap,rel}}$ aufgelistet.

Tabelle 10: Übersicht der Ergebnisse der DSC-Messungen einer unbehandelten sowie einer wasserausgelagerten *Di-Acetat N30* Folie.

	<i>Di-Acetat N30</i> unbehandelt	<i>Di-Acetat N30</i> wasserausgelagert
$\Delta H_{\text{vap,H}_2\text{O}} / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	69,33	98,61
$m_{\text{H}_2\text{O,vap,rel}} / \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	28,35	40,33

Beim Vergleich der Flächen unter den jeweiligen Kurven fällt auf, dass die Fläche der wasserausgelagerten Probe um ca. 50 % im Gegensatz zur unbehandelten Probe größer ist. Mit 28,35 mg bzw. 40,33 mg Wasser auf 1 g *Di-Acetat N30* ist die Menge an aufgenommenem Wasser verschwindend gering. Dennoch zeigt der vorangegangene Vergleich zwischen unbehandelter und wasserausgelagerter Probe im WK-Experiment, wie groß der Einfluss des aufgenommenen Wassers ist. Daher ergeben sich drei mögliche Optionen zur Vorbehandlung der Probe: Als erstes kann die Probe im Vakuumexsikkator getrocknet werden. Dies erweist sich jedoch als sehr langwierig. Deutlich besser eignet sich dazu die Vorbehandlung mittels Vakuumofen. Dadurch läuft der Trocknungsvorgang deutlich schneller ab, jedoch kann dieser zusätzlich einen Einfluss auf die zu untersuchende Schutzschicht haben. Eine einfachere Methode liegt in einer längeren Vortrocknung der Probe durch die Gasströme in der Messzelle. Einerseits wird hierdurch die Probe schonend getrocknet und andererseits kann sich bereits das für die Messung nötige Gleichgewicht der Diffusionsströme einstellen. Aus diesem Grund wurde eine längere Vortrocknungsperiode von ($t > 24 \text{ h}$) für die nachfolgenden Messreihen angewandt.

Diffusions- und Permeationsuntersuchungen an *Di-Acetat N30*

Nachdem die Eigenschaften von *Di-Acetat N30* eine Nutzung als Substratmaterial ermöglichen, werden die charakteristischen Werte für den Gastransport detaillierter untersucht. Dazu werden die bisherigen Erkenntnisse in die bereits im Vorfeld aufgestellte Messroutine implementiert (vgl. Abschnitt 5.1.4).

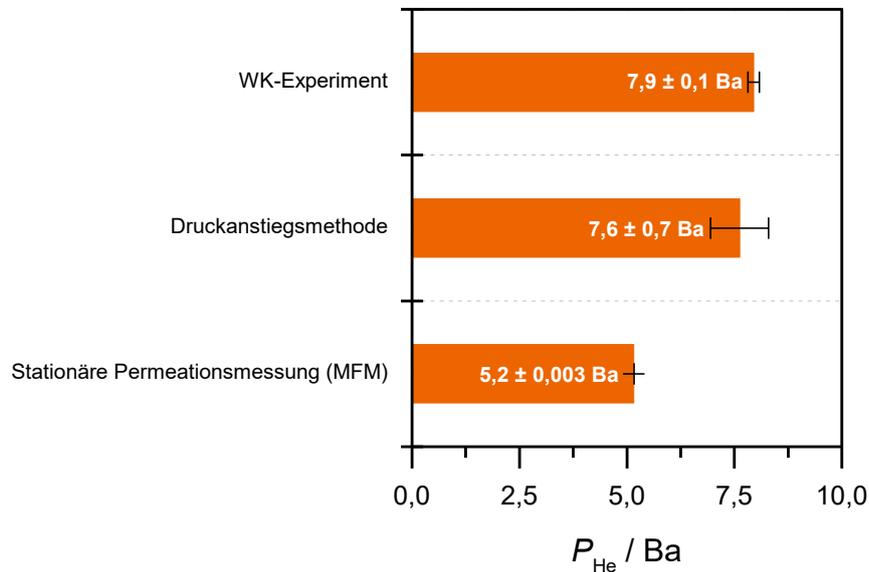


Abbildung 45: Vergleich der Heliumpermeabilitäten P_{He} für *Di-Acetat N30* anhand der unterschiedlichen vorgestellten Messmethoden.

Bei Betrachtung der Ergebnisse fällt auf, dass vor allem die mittels MFM bestimmte Heliumpermeabilität P_{He} deutlich von den anderen Größen abweicht. Eine mögliche Erklärung liegt darin, dass aufgrund des Stützgitters und des konstant wirkenden Druckes der *Di-Acetat N30* Folie auf die Membranfläche die reale Austauschfläche nicht vollständig der angenommenen Austauschfläche entspricht. Die prozentuale Abweichung entspricht jedoch auch nicht der relativen freien Austauschfläche A_0 der verwendeten Lochplatte (vgl. Kapitel 5.1.2). Dadurch lässt sich keine finale Aussage über den Grund der Abweichung treffen.

5.2.2. Anwendung der Methodik

In diesem Kapitel werden nun die verschiedenen in Kapitel 4.8 beschriebenen Silikaschichten auf ihre Schutzwirkung gegenüber Gasen untersucht. Als Substratmaterial wurde die in den vorangegangenen Kapiteln ausgewählte *Di-Acetat N30* Folie verwendet. Der Beschichtungsprozess erfolgte dabei durch die Fa. SIEMENS. Die Diffusions- und Permeationsexperimente wurden wie in Kapitel 4.3 und 4.4 beschrieben durchgeführt. Für einen Vergleich der Schutzwirkung wird anstelle der Permeabilität P der Transportwiderstand R anhand der Ergebnisse berechnet. Dieser kann analog zu einer Reihenschaltung an Widerständen R_{EI} (vgl. Abbildung 46) dargestellt werden.

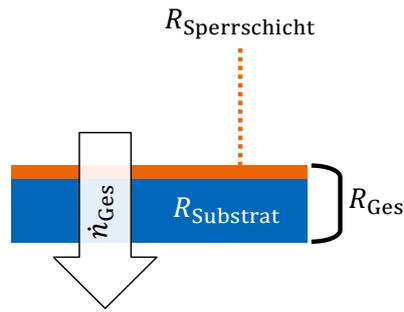


Abbildung 46: Modell zur Beschreibung des Transportwiderstandes R von einem Mehrkomponentensystem bestehend aus Substratmaterial und der PECVD-abgeschiedenen Silikaschicht.

Aufgrund der geltenden Analogie zum elektrischen Widerstand R_{El} kann nun der Transportwiderstand R für die jeweilige Sperrschicht bestimmt werden^[78,172]:

$$R_{\text{Gesamt}} = R_{\text{Substrat}} + R_{\text{Sperrschicht}} \quad 5.9$$

j_i Diffusionsstrom der Komponente i entlang des Konzentrationsgradienten [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]

D_i Diffusionskoeffizient für die Komponente i [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]

$\frac{dc_i}{dx}$ Konzentrationsgradient entlang der Diffusionsrichtung der Komponente i [mol m^{-4}]

Für den Transportwiderstand R erfolgt folgende Definition:

$$R_i = \frac{L_i}{P_i} \quad 5.10$$

Theoretisch kann als Transportwiderstand R auch der Kehrwert der Permeabilität P_i verwendet werden, jedoch sind im Rahmen dieser Experimente die absolute Menge an permeiertem Probengas für die Beurteilung der Sperrwirkung aussagekräftiger. Daher wird der Kehrwert der Permeanzen $\frac{P_i}{L_i}$ in Gleichung 5.9 eingesetzt:

$$\frac{L_{\text{Gesamt}}}{P_{\text{Gesamt}}} = \frac{L_{\text{Substrat}}}{P_{\text{Substrat}}} + \frac{L_{\text{Sperrschicht}}}{P_{\text{Sperrschicht}}} \quad 5.11$$

Für den Vergleich der einzelnen Schichten wurden die Sperrwirkungen R_{He} gegenüber Helium untersucht. Einerseits ist das ausgewählte Substratmaterial deutlich durchlässiger gegenüber Helium und andererseits kann Helium durch seinen geringen Atomradius ($r = 31 \text{ pm}$) auch sehr kleine Defektstellen der Schutzschicht durchdringen^[173].

Stationäre Differenzdruckmessungen

In Abbildung 47 sind die Permeanzen $\frac{P_{\text{He}}}{L_i}$ und die daraus resultierenden Transportwiderstände R_{He} dargestellt, welche mittels stationärer Differenzdruckmessung bestimmt worden sind:

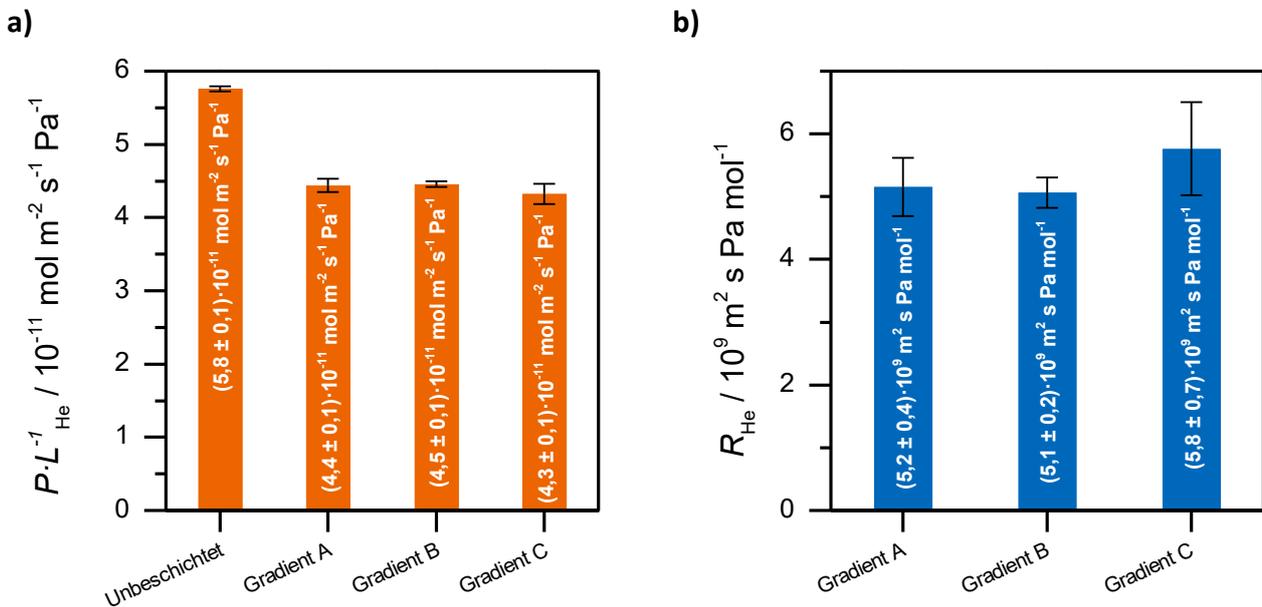


Abbildung 47: Vergleich der Heliumpermeanzen $\frac{P_{\text{He}}}{L}$ (a) und Transportwiderstände R_{He} (b) von unbeschichteter und pp-beschichteter Di-Acetat N30 Folie anhand von stationären Differenzdruckmessungen.

Bei Betrachtung der Ergebnisse der stationären Permeationsmessung lassen sich zwei Aussagen ableiten. Einerseits fällt bei der Betrachtung der Permeanzen $\frac{P_{\text{He}}}{L}$ auf (Abbildung 47a), dass die Abweichungen der jeweiligen gemessenen Werte untereinander im Rahmen der Standardabweichung liegen. Andererseits liegen alle gemessenen Permeanzen $\frac{P_{\text{He}}}{L}$ deutlich unterhalb der Permeanz $\frac{P_{\text{He}}}{L}$ einer unbeschichteten Di-Acetat N30 Folie. Dadurch lässt sich ableiten, dass eine grundlegende Sperrwirkung durch die Beschichtung mit allen drei Gradientenschichten entsteht. Deutlichere Unterschiede sind beim Umstellen der gemessenen Permeanzen $\frac{P_{\text{He}}}{L}$ in den jeweiligen Transportwiderstand R_{He} der Sperrschicht zu beobachten (Abbildung 47b). Die Gradientenschicht C weist hierbei einen leicht höheren Transportwiderstand R_{He} als die beiden anderen Gradientenschichten auf.

Instationäre Differenzdruckmessung

In Abbildung 48 sind die Permeanzen $\frac{P_{\text{He}}}{L_i}$ und die daraus resultierenden Transportwiderstände R_{He} dargestellt, welche mittels Druckanstiegsmethode bestimmt worden sind:

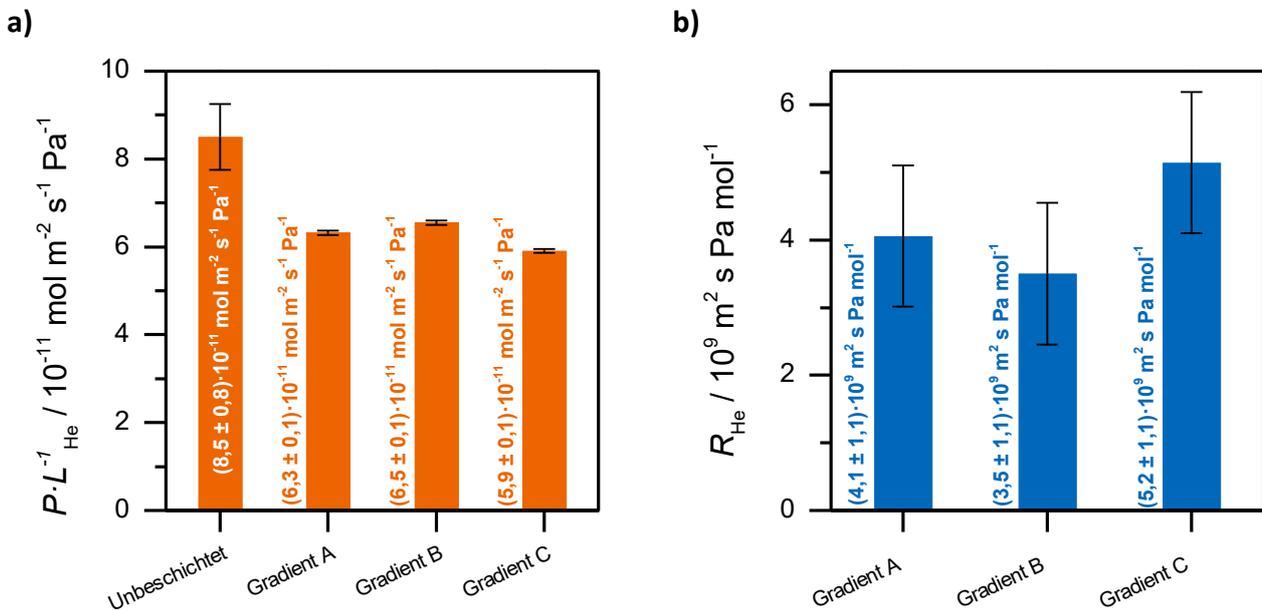


Abbildung 48 Vergleich der Heliumpermeanzen $\frac{P_{\text{He}}}{L}$ (a) und Transportwiderstände R_{He} (b) von unbeschichteter und pp-beschichteter Di-Acetat N30 Folie anhand von instationären Differenzdruckmessungen.

Beim Vergleich zwischen stationärer Differenzdruckmethode (Abbildung 47) und Druckanstiegsmethode (Abbildung 48) lassen sich ähnliche Tendenzen der Sperrwirkungen der unterschiedlichen Gradientenschichten erkennen. Deutlich ist jedoch, dass die Unterschiede zwischen den einzelnen Transportwiderständen R_{He} im Rahmen der Druckanstiegsmethode größer sind als im Rahmen der stationären Differenzdruckmessungen. Allerdings liegen bei den Messergebnissen aus der Druckanstiegsmethode größere Fehlerbalken vor. Die gleiche Tendenz der Ergebnisse beider Differenzdruckmessungen spricht für die Aussage, dass die Gradientenschicht C im Vergleich die beste Schutzwirkung aufweist. Zudem indiziert diese Tatsache, dass beide Differenzdruckmessungen sich gegenseitig stützen.

Stationäre Diffusionsmessung

Einen Vorteil gegenüber den Differenzdruckmessmethoden bietet das WICKE-KALLENBACH-Experiment. Hierbei wird zur Konzentrationsmessung ein Massenspektrometer verwendet, welches eine höhere Sensitivität des Experiments ermöglichen kann. Zusätzlich zu der verbesserten Genauigkeit wird im

Rahmen dieser Messung die beschichtete *Di-Acetat N30* Folie nicht aufgrund eines Überdruckes p in einer Zellenhälfte mechanisch beansprucht.

Die Ergebnisse des WK-Experiments sind in Abbildung 49 abgebildet:

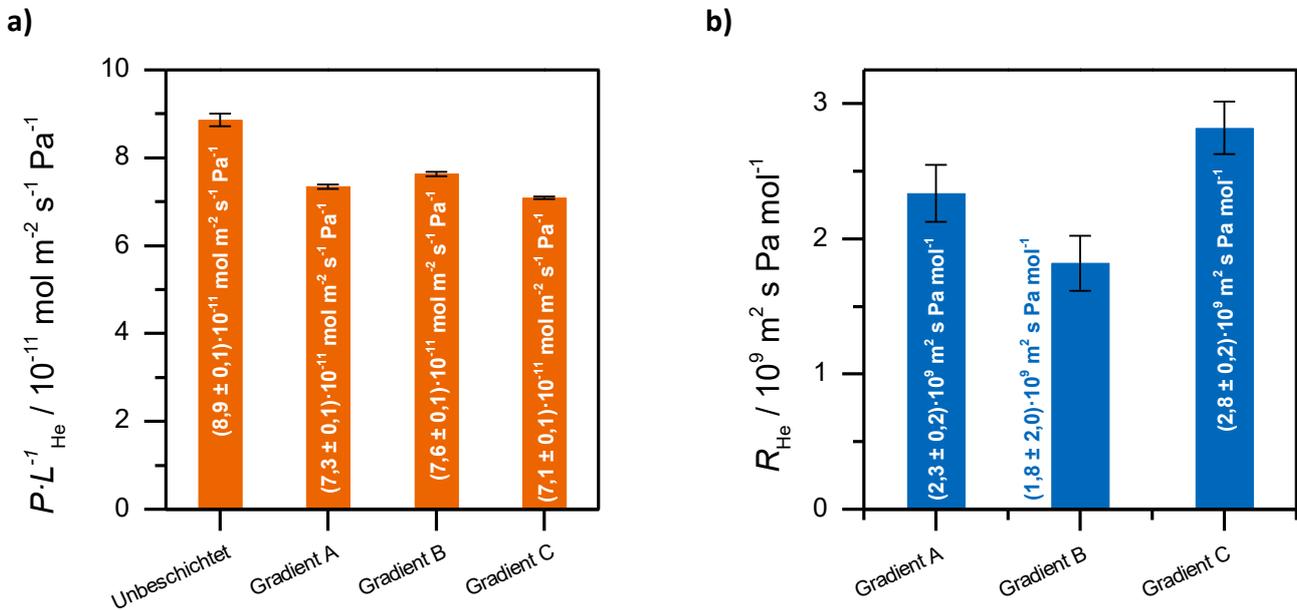


Abbildung 49: Vergleich der Heliumpermeanzen $\frac{P_{\text{He}}}{L}$ (a) und Transportwiderstände R_{He} (b) von unbeschichteter und pp-beschichteter *Di-Acetat N30* Folie anhand von stationären Diffusionsmessungen.

Im Vergleich zu den vorangegangenen Permeationsexperimenten können deutlichere Unterschiede zwischen den Schutzwirkungen der verschiedenen Gradientenschichten ausgemacht werden. Wie schon bei den Differenzdruckexperimenten weist die Gradientenschicht C die größte Sperrwirkung auf. Danach folgt die Gradientenschicht A und zuletzt die Gradientenschicht B. Im Vergleich der drei durchgeführten Messmethoden weisen die Ergebnisse aus der stationären Diffusionsmessung die höchste Genauigkeit auf.

5.2.3. Diskussion der Ergebnisse

Die Messergebnisse der drei genannten Methoden entsprechen zum Teil den Untersuchungen zur Sperrwirkung von F. UTMANN^[1]. In der genannten Arbeit wiesen Testleiterplatten, welche mit der Gradientenschicht C beschichtet worden sind, die beste Schutzwirkung auf. Im Gegensatz zu der genannten Arbeit wird hier die Gradientenschicht A mit einer besseren Sperrwirkung identifiziert als die Gradientenschicht B. Um mögliche Gründe für dieses Verhalten zu bestimmen, ist es sinnvoll, die Beschaffenheit jeder Gradientenschicht zu betrachten (vgl. Kapitel 4.8). Eine grundlegende Hypothese für die beste Sperrwirkung von Gradientenschicht C liegt in der Tatsache, dass die Abscheidendauer

anstelle von 3 min pro Lage 5 min pro Lage betragen hat. Dadurch konnte eine deutlich größere Schichtdicke erreicht und im Vergleich die Anzahl der Defekte verringert werden. Die Annahme, dass die erhöhte Abscheidedauer zu größeren Schichtdicken führt, wurde in F. UTZMANN'S Arbeit bereits belegt. Interessanter sind die Unterschiede zwischen Gradientenschicht A und B. Hierbei liegt der Unterschied darin, dass zwischen jeder abgeschiedenen Lage im Mehrschichtsystem bei der Herstellung der Gradientenschicht A ein Homogenisierungsprozess eingeführt worden ist, bei dem ein Gasaustausch innerhalb des Fertigungsreaktors erfolgte. Bei Gradientenschicht B und C wurde dieser Schritt ausgelassen, um die Beschichtungszeit zu reduzieren. Die Frage, die sich hierbei stellt, ist, inwiefern sich der Homogenisierungsprozess auf die Schichtzusammensetzung auswirkt. Für weitere Experimente gilt zu untersuchen, inwiefern der Homogenisierungsprozess die Schutzwirkung gegenüber Gasen verbessert und in Schadgasexperimenten dagegen zu schlechteren Resultaten führt. Andererseits kann der Unterschied zwischen den Sperrwirkungen R_{He} beider Schichten durch einen Messfehler hervorgerufen worden sein. Dies gilt vor allem für die Ergebnisse aus den Differenzdruckmessungen. Zum aktuellen Zeitpunkt ist mit der bekannten Datenlage daher keine weitere tiefgehendere Analyse möglich.

Als Vergleich zu den in F. UTZMANN'S durchgeführten Schadgasuntersuchungen wurden im Rahmen dieser Arbeit zusätzliche elektrochemische Untersuchungen eingeführt, welche im Vergleich zu den Diffusions- und Permeationsmessungen eine anwendungsnähere Alternative darstellen sollen.

5.3. Elektrochemische Charakterisierung

Anhand der elektrochemischen Untersuchungen sollen Beschädigungen der Schutzschicht ermittelt werden. Diese äußern sich während der elektrochemischen Charakterisierung durch auftretende Korrosionsströme. In Abbildung 50 ist beispielhaft ein TAFEL-Plot eines unbeschichteten Testboards in NaCl-Lösung gezeigt:

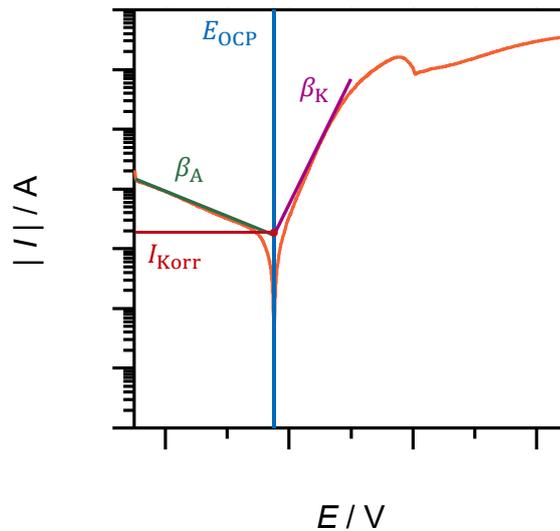


Abbildung 50: Typischer Verlauf einer LSV-Messung von einem kupferbedruckten Testboard in NaCl inklusive der wichtigsten Größen der TAFEL-Analyse (Korrosionsstrom I_{Korr} , Betrag der Leerlaufspannung E_{OCP} und den TAFEL-Steigungen $\beta_{A,K}$).

Durch Defektstellen in der Schutzschicht kann der Stromkreis im elektrochemischen Aufbau geschlossen werden. Dadurch ist eine eintretende Cu-Oxidation messbar. In Abbildung 50b ist der typische Verlauf einer LSV-Messung dargestellt. Dabei wird der Messverlauf logarithmisch aufgetragen. Das Minimum entspricht dem Wert der Leerlaufspannung (OCP). Darüber hinaus lässt sich ein Strommaximum im anodischen Ast erkennen, auf das bei höheren Potentialen E ein weiterer Stromanstieg folgt. Anhand der Literatur lassen sich beide Phänomene folgenden Reaktionen zuordnen^[174,175]:

1. $\text{Cu} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl} + \text{e}^-$
2. $\text{CuCl} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_2^-$

Zum Vergleich verschiedener Beschichtungen und des unbeschichteten Testboardes werden verschiedene Größen herangezogen: Zum einen wird die Größenordnung der Polarisationskurve verglichen, um vor allem im Rahmen der Parameteroptimierung (Kapitel 5.3.1) einen einfachen Vergleich zwischen den einzelnen Messungen ziehen zu können. Zum anderen können anhand der TAFEL-Analyse (vgl. Kapitel 2.2.3) neben den Polarisationswiderständen R_p und den Korrosionsraten CR auch die Korrosionsströme I_{Korr} und die Schutzeffektivitäten Eff ermittelt werden. Dabei stehen letztere und die Korrosionsströme I_{Korr} im Vordergrund der weiteren Untersuchung. Die TAFEL-Analyse wurde mithilfe der in *IviumSoft* implementierten Regressionsfunktion durchgeführt.

In den nachfolgenden Kapiteln wird zunächst die Optimierung der Messparameter betrachtet. Anschließend werden Messungen an Testboards gezeigt, die mit konventionell eingesetzten Lacken auf

Polymerbasis geschützt sind (Kapitel 5.3.2). Diese Messungen gelten als Referenz zu den Messergebnissen der bereits erwähnten Silikaschichten und werden in Kapitel 5.3.3 behandelt.

5.3.1. Parameteroptimierung

In diesem Abschnitt wird die Optimierung verschiedener Messparameter dargestellt, mit denen die in Abschnitt 5.3.2 und 5.3.3 dargestellten Ergebnisse bestimmt worden sind. Zu den wichtigsten Parametern zählen die Konzentration des Elektrolyten c_{El} , die Geschwindigkeit des Rührers f_{Rot} und die Vorschubspannung v . Für die Parameteroptimierung werden Testboards verwendet, die im Vorfeld durch einminütiges Auslagern in 0,5 M H_2SO_4 -Lösung und anschließendes Abwischen sowie Abspülen mit destilliertem Wasser und Aceton vorbehandelt wurden.

Variation der Elektrolytkonzentration c_{El}

Als erstes wurde der Einfluss der Konzentration an Natriumchlorid in der Elektrolytlösung c_{NaCl} untersucht. Dazu wurden verschiedene Natriumchloridlösungen mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen w_{NaCl} angesetzt ($w_{\text{NaCl}} = 0,05 \text{ wt\%}$, 3 wt%, 10 wt% und 30 wt%). Für die weiteren Messungen ist eine optimale Elektrolytkonzentration c_{NaCl} nötig. Die Konzentration des Elektrolyten muss dabei einerseits ausreichend hoch sein, damit die Reaktion ohne Limitierung ablaufen kann. Andererseits verringert sich bei steigender Elektrolytkonzentration c_{NaCl} die Leitfähigkeit Λ der Lösung. Wie in Kapitel 4.6 beschrieben, wurden für die verschiedenen Elektrolytkonzentrationen c_{NaCl} im Anschluss an Impedanzspektroskopie und dem Einstellen der Leerlaufspannung die LSV-Messungen durchgeführt. Die aufgezeichneten Stromverläufe sind in Abbildung 51 dargestellt.

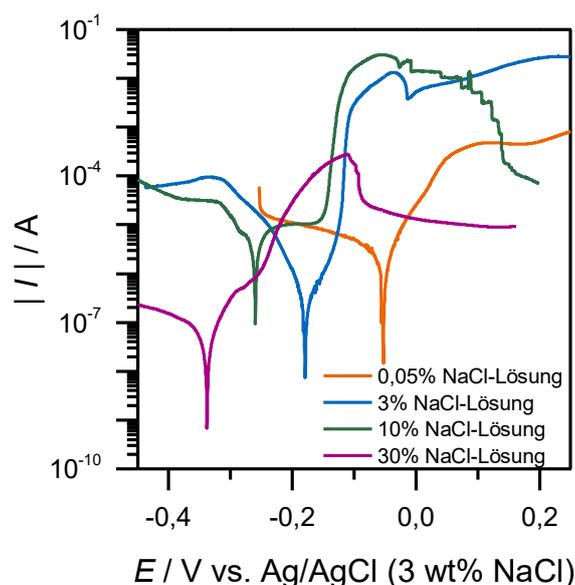


Abbildung 51: Auftragung des Stromverlaufs bei LSV-Messungen von unbeschichteten, vorbehandelten Testboards in Elektrolytlösungen mit unterschiedlichem Massenanteil an Natriumchlorid w_{NaCl} .

Abbildung 51 zeigt, dass bei den beiden Grenzfällen ($w_{\text{NaCl}} = 0,05 \text{ wt\%}$ und 30 wt\%) der aufgezeichnete Stromverlauf um ein Vielfaches geringer ist als bei den anderen Messungen. Beim Vergleich der Messungen mit einem Massenanteil von Natriumchlorid im Elektrolyten von $w_{\text{NaCl}} = 3 \text{ wt\%}$ und 10 wt\% sind ähnliche Größenordnungen der resultierenden Ströme $|I|$ zu beobachten. Jedoch wurde bei einem eingesetzten Massenanteil von Natriumchlorid von $w_{\text{NaCl}} = 10 \text{ wt\%}$ bei höheren Potentialen E ein abrupter Einbruch des Stroms $|I|$ festgestellt. Dies kann auf eine Totaloxidation des auf dem Testboard aufgetragenen Kupfers hinweisen, da die verwendete Testleiterplatte eine möglichst realitätsnahe Abbildung einer realen Leiterplatte sein soll. Die Dicke der einzelnen Kupferbahnen liegt im μm -Bereich, wodurch die geringe Menge an Kupfer (ca. 20 mg) ^[153,176] ein zusätzlicher limitierender Faktor für die Untersuchung ist. Wegen der detektierten sprunghaften Abnahme des gemessenen Stroms I bei einem Massenanteil an $w_{\text{NaCl}} = 10 \text{ wt\%}$ ist diese Konzentration ungeeignet für weitere Messungen. Aufgrund der Ergebnisse wurde bei allen folgenden Experimenten ein Massenanteil von $w_{\text{NaCl}} = 3 \text{ wt\%}$ an Natriumchlorid in der Elektrolytlösung eingesetzt. Darüber hinaus werden auch in mehreren Arbeiten Natriumchloridlösungen mit einem Massenanteil von $w_{\text{NaCl}} = 3 \text{ wt\%}$ verwendet^[118].

Variation der Vorschubspannung ν

Neben der Wahl der Elektrolytkonzentration spielt auch die Vorschubspannung ν eine wichtige Rolle. Wie im vorherigen Abschnitt muss auch hier das Optimum zwischen maximaler Genauigkeit bei geringeren und Verhinderung der Totaloxidation von Kupfer bei höheren Vorschubspannungen ν gefunden werden. Die aufgezeichneten Stromverläufe der jeweiligen LSV-Messungen bei unterschiedlichen Vorschubspannungen von $\nu = 0,2$ bis $0,8 \text{ mV s}^{-1}$ sind in Abbildung 52 dargestellt.

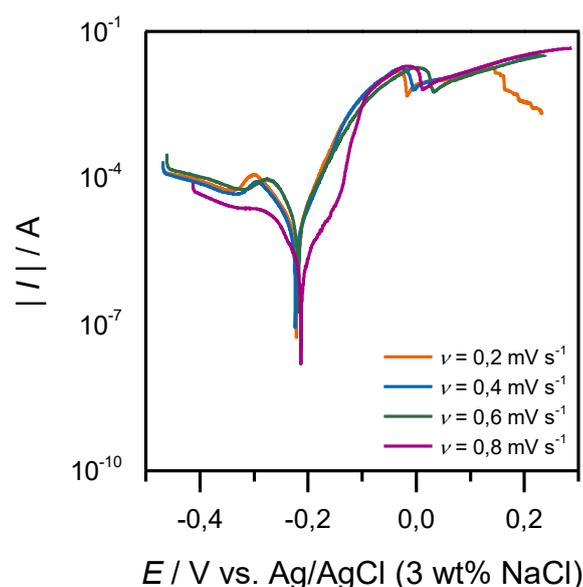


Abbildung 52: Auftragung des Stromverlaufs bei LSV-Messungen mit unterschiedlichen Vorschubspannungen ν von unbeschichteten, vorbehandelten Testboards.

In Abbildung 52 ist zu erkennen, dass bei einer Vorschubspannung von $\nu = 0,2 \text{ mV s}^{-1}$ der gemessene Strom $|I|$ bei höheren Potentialen deutlich abnimmt. Dies weist auf eine mögliche Totaloxidation des Kupfers auf dem Testboard hin. Bei höheren Vorschubspannungen ν ist dieser Effekt nicht zu beobachten. Beim Vergleich der Stromverläufe der weiteren Messungen fällt auf, dass bei einer Vorschubspannung von $\nu = 0,8 \text{ mV s}^{-1}$ der Verlauf deutlich von den anderen Messungen abweicht. Durch die deutlich höhere Vorschubspannung ν steigt der Grad der Ungenauigkeit der Messung. Der Verlauf des Stroms $|I|$ bei einer Vorschubspannung von $\nu = 0,4 \text{ mV s}^{-1}$ und $\nu = 0,6 \text{ mV s}^{-1}$ ähnelt stark dem Verlauf der Messung bei $\nu = 0,2 \text{ mV s}^{-1}$. Jedoch findet hier keine Verringerung des Stroms $|I|$ bei höheren Potentialen E statt. Somit können mit beiden genannten Vorschubspannungen ν valide Resultate erzielt werden. Angesichts der geringfügig höheren Genauigkeit bei niedrigeren Vorschubspannungen ν wird diese deshalb bei allen weiteren Messungen auf $\nu = 0,4 \text{ mV s}^{-1}$ eingestellt.

Variation der Rührgeschwindigkeit f_{Rot}

Eine weitere relevante Größe innerhalb des vorgestellten Messaufbaus ist die Rührgeschwindigkeit f_{Rot} des Magnetrührers. Ähnlich zu Messungen mit einer rotierenden Elektrode (engl. rotating disc electrode, kurz RDE) hat die Rührgeschwindigkeit f_{Rot} einen Einfluss auf den Stofftransport innerhalb der Elektrolytlösung. Für den Fall, dass die Rührgeschwindigkeit zu niedrig ist, wird das Messergebnis aufgrund der Diffusionslimitierung verfälscht. Bei höheren Rührgeschwindigkeiten kann wie bereits erwähnt die vollständige Oxidation des Kupfers vor dem Ende der Messung auftreten, wodurch das Messergebnis beeinflusst werden kann. Darüber hinaus kann bei höheren Rührgeschwindigkeiten f_{Rot} auf dem Testleiterboard auch Blasenbildung auftreten, die das Messergebnis beeinträchtigt. Wie in den vorherigen Variationen wird auch hier das Optimum zwischen ausreichend hoher Kontrolle des Stofftransportes und Vermeidung von Totaloxidation des auf dem Testboard aufgetragenen Kupfers gesucht. Die Rührgeschwindigkeit wurde in einem Bereich zwischen $f_{\text{Rot}} = 0$ bis 1200 rpm variiert. Eine Auswahl an resultierenden Stromverläufen ist in Abbildung 53 abgebildet.

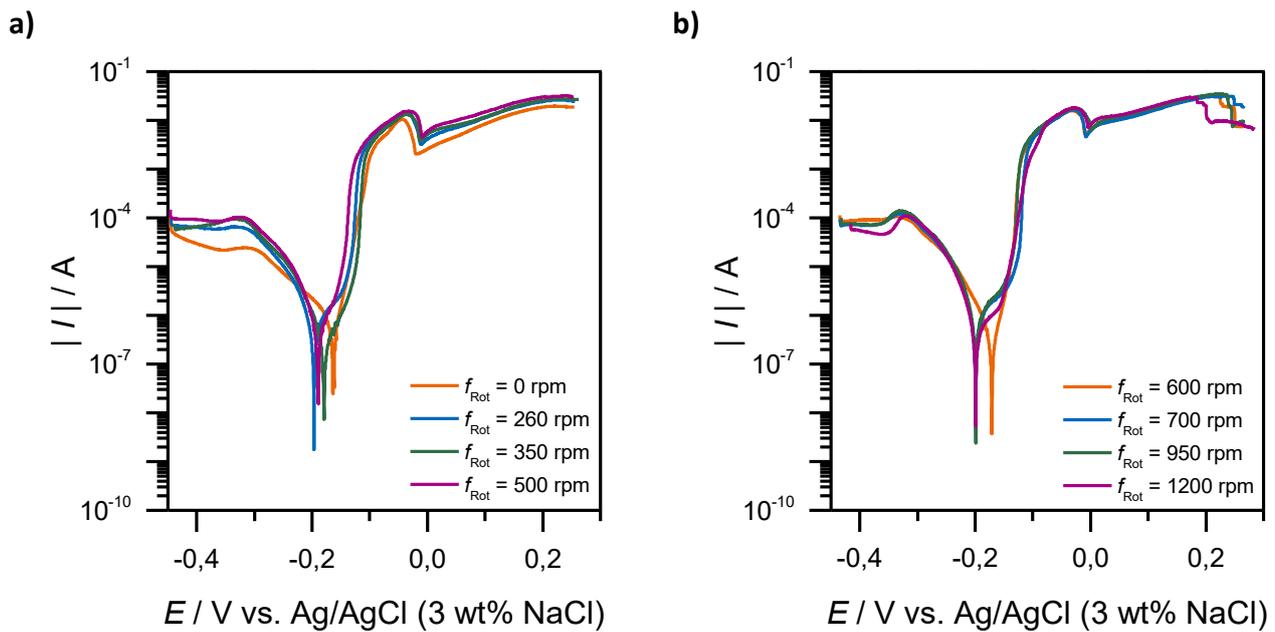


Abbildung 53: Auftragung des Stromverlaufs bei LSV-Messungen mit unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten f_{Rot} von unbeschichteten, vorbehandelten Testboards. a) Rührgeschwindigkeiten von $f_{\text{Rot}} = 0$ bis 500 rpm. b) Rührgeschwindigkeiten von $f_{\text{Rot}} = 600$ bis 1200 rpm.

Bei Betrachtung von Abbildung 53 können zwei Tendenzen beobachtet werden. Zum einen ändert sich der OCP-Wert bei steigender Rührgeschwindigkeit f_{Rot} bis zu einem Wert von $E_{\text{OCP}} = -0,2$ V gegen die Ag/AgCl-Referenzelektrode. Zum anderen erhöht sich der resultierende Strom $|I|$ bei steigender Rührgeschwindigkeit f_{Rot} . Dieser Effekt weist auf den verbesserten Stofftransport durch eine höhere Durchmischung hin. Dadurch nimmt die Stofftransportlimitierung ab. Allerdings ist auch zu beobachten, dass bei Rührgeschwindigkeiten ab $f_{\text{Rot}} = 600$ rpm der gemessene Strom $|I|$ bei höheren Potentialen E einbricht. Bei einer Rührgeschwindigkeit von $f_{\text{Rot}} = 0$ rpm liegt der gemessene Strom $|I|$ deutlich unterhalb der Stromwerte der anderen Messungen. Als Optimum wurde deshalb eine Rührgeschwindigkeit von $f_{\text{Rot}} = 350$ rpm für alle weiteren Messungen gewählt.

Vergleichsparameter Testboard

Mit den im Vorfeld eingestellten Parametern konnte anschließend der Referenzwert des Korrosionsstroms I_{Korr} mittels TAFEL-Analyse ermittelt werden. Dieser ist nötig, um die Qualität der Schutzschicht einschätzen und mit bereits etablierten Schutzlacken vergleichen zu können.

Für die unbeschichtete Testleiterplatte ergibt sich aus fünf Messungen ein Mittelwert des Korrosionsstroms von $I_{\text{Korr}} = (2,14 \pm 1,09) \cdot 10^{-5}$ A.

5.3.2. Elektrochemische Untersuchung konventioneller Lackschichten

Als Referenzmaterial zu den beschriebenen Silikaschichten werden konventionelle Schutzlacke auf Polymerbasis untersucht (vgl. Abschnitt 4.8). Dazu wurden die Lackschichten nach Herstellerangaben auf den Testleiterplatten aufgebracht. Im Anschluss wurden die einzelnen beschichteten Testleiterplatten wie in Kapitel 4.6 beschrieben elektrochemisch untersucht. Zum Vergleich der Schutzwirkung der einzelnen Lackschichten wurde der Wert des gemessenen Korrosionsstroms I_{Korr} aus der TAFEL-Analyse der einzelnen Lackschichten bestimmt und in Abbildung 54 dargestellt:

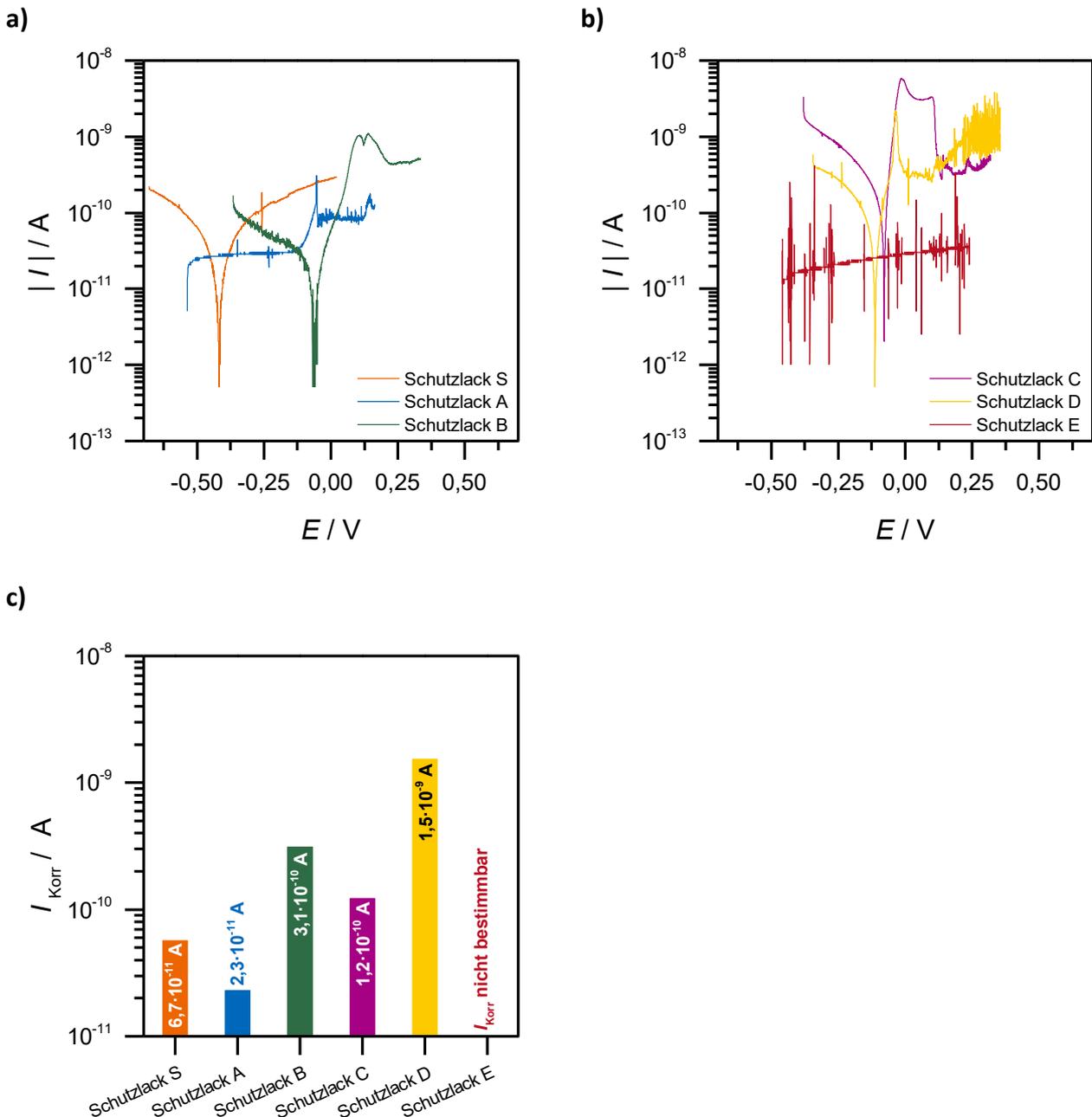


Abbildung 54: a) Verlauf der Strom-Spannungs-Kurven der vermessenen lackierten Testboards (Schutzlack S, A und B). b) Verlauf der Strom-Spannungs-Kurven der vermessenen lackierten Testboards (Schutzlack C, D und E). c) Gemessener Korrosionsstrom I_{Korr} der unterschiedlichen Lackschichten.

Beim Vergleich der gemessenen Korrosionsströme I_{Korr} sind deutliche Unterschiede zwischen allen konventionellen Lackschichten zu beobachten. So war das Potential E für den Schutzlack E nicht messbar. Bei den anderen Schutzlacken betragen die Unterschiede im gemessenen Korrosionsstrom I_{Korr} ungefähr zwei Größenordnungen, wobei Schutzlack D mit dem größten gemessenen Korrosionsstrom I_{Korr} im Rahmen dieser Messreihe die schlechteste Schutzwirkung zuzuschreiben ist. Darüber hinaus war vor allem zu beobachten, dass bei Wiederholungsmessungen der lackierten Testboards deutliche Unterschiede auftreten konnten. Die in Abbildung 54a dargestellten Verläufe zeigen den jeweils schlechtesten Verlauf aller Messungen. Ein Grund für die Abweichungen kann die deutlich größere Schichtdicke der Schutzlacke spielen, wodurch der Widerstand R der Schicht einen stärkeren Einfluss auf die Messung hat. In zukünftigen Messungen wäre es daher sinnvoll, von den Beschichtungsvorgaben der Hersteller abzuweichen, um eine sinnvolle LSV-Messung ermöglichen zu können. Außerdem kann die Beschaffenheit der Oberfläche einen Einfluss auf die ablaufenden Mechanismen haben: Im Rahmen der Untersuchung der pp-Schutzschichten kann die Methode verwendet werden, um auftretende Defektstellen aufzuzeigen. Für die Korrosion unter dichten Schutzlacken ist vielmehr der Mechanismus durch die Lackschicht von Relevanz. Die von F. UTZMANN durchgeführten Schadgasauslagerungstests zeigen für diese Herausforderung einen deutlich praktikableren Einsatz^[1]. Die Schutzeffektivität aller herkömmlichen Lacke beträgt $Eff > 99,99\%$.

5.3.3. Elektrochemische Untersuchung plasmaabgeschiedener Silikaschichten

In diesem Kapitel werden die in Kapitel 4.8 beschriebenen Silikaschichten elektrochemisch untersucht. Dazu wurden mehrere Testleiterplatten im bereits vorgestellten Fertigungsreaktor mit den drei verschiedenen pp-Gradientenschichten (A, B, C) beschichtet. Die Testleiterplatten wurden im Anschluss wie in Kapitel 4.6 beschrieben elektrochemisch untersucht. Zur Beurteilung der Gradientenschichten sind mittels TAFEL-Analyse zunächst der Korrosionsstrom I_{Korr} und damit einhergehend die Schutzeffektivität Eff anhand von Gleichung 2.33 bestimmt worden:

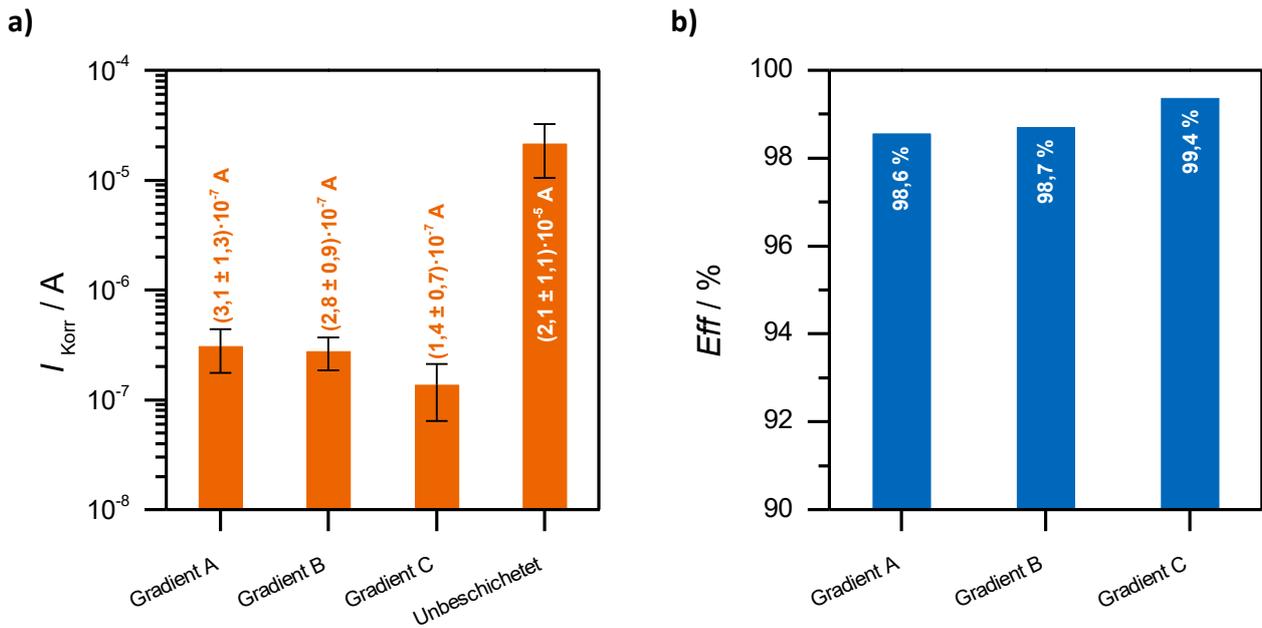


Abbildung 55: a) Korrosionsströme I_{Korr} der LSV-Messungen verschiedener Gradientenschichten auf Testleiterplatten beim Vergleich zum Korrosionsstrom I_{Korr} der LSV-Messungen einer vorgereinigten und unbeschichteten Testleiterplatte. b) Effektivitäten Eff der unterschiedlichen Gradientenschichten.

Anhand von Abbildung 55a ist zu erkennen, dass die mit der Gradientenschicht C beschichtete Testleiterplatte den geringsten Korrosionsstrom I_{Korr} aufweist und somit im Vergleich der drei Gradientenschichten am besten schützt. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Resultaten, die F. UTZMANN in seiner Arbeit anhand unterschiedlicher Auslagerungstests erzielen konnte^[1]. Im Vergleich mit der unbeschichteten Testleiterplatte reduzieren alle drei Gradientenschichten den Korrosionsstrom I_{Korr} um mehrere Größenordnungen. Dies spiegelt sich auch in den ermittelten Schutzeffektivitäten Eff wider, die in Abbildung 55b dargestellt sind. Alle gemessenen Gradientenschichten weisen eine Schutzeffektivität Eff von über 98 % auf, wobei die Schutzeffektivität von Gradientenschicht C den höchsten Wert von $\text{Eff} = 99,4 \%$ besitzt.

Neben der quantitativen Analyse über die LSV-Messung können die beschichteten und unbeschichteten Testleiterplatten auch optisch miteinander verglichen werden:

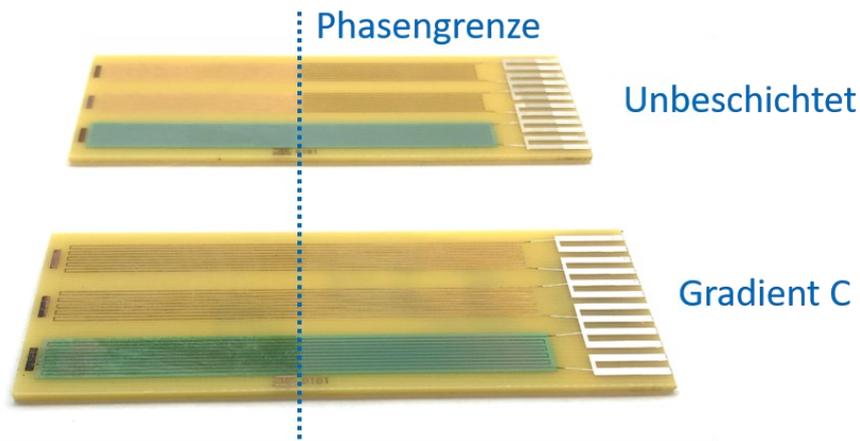


Abbildung 56: Optischer Vergleich zwischen einem unbeschichteten und einem beschichteten Testleiterboard (Gradient C).

In Abbildung 56 sind zwei Testleiterplatten nach der LSV-Messung gezeigt. Auf der oberen unbeschichteten Testleiterplatte ist deutlich zu sehen, wo im Rahmen der Messung die Phasengrenze der Elektrolytlösung verlief. Der Teil, der in Kontakt mit der Lösung stand, wurde deutlich verändert. Zudem konnte während der Messung zusätzlich ein grüner Niederschlag beobachtet werden, der für ein Ausfallen von Kupferchlorid spricht. Dies war bei den mit den Silikaschichten behandelten Testleiterplatten nicht zu beobachten.

Untersuchung von H₂S-ausgelagerten silikabeschichteten Testleiterplatten

Zusätzlich zu den elektrochemischen Untersuchungen mit silikabeschichteten Testleiterplatten werden weitere dieser Testleiterplatten zunächst in Schwefelwasserstoff ausgelagert^[1] und im Anschluss elektrochemisch untersucht. Dadurch soll festgestellt werden, ob die Silikaschichten der Beanspruchung durch H₂S standhalten. Die elektrochemische Untersuchung erfolgte wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln der Vorschrift aus Kapitel 4.6. Die Ergebnisse sind in Abbildung 57 zusammengestellt:

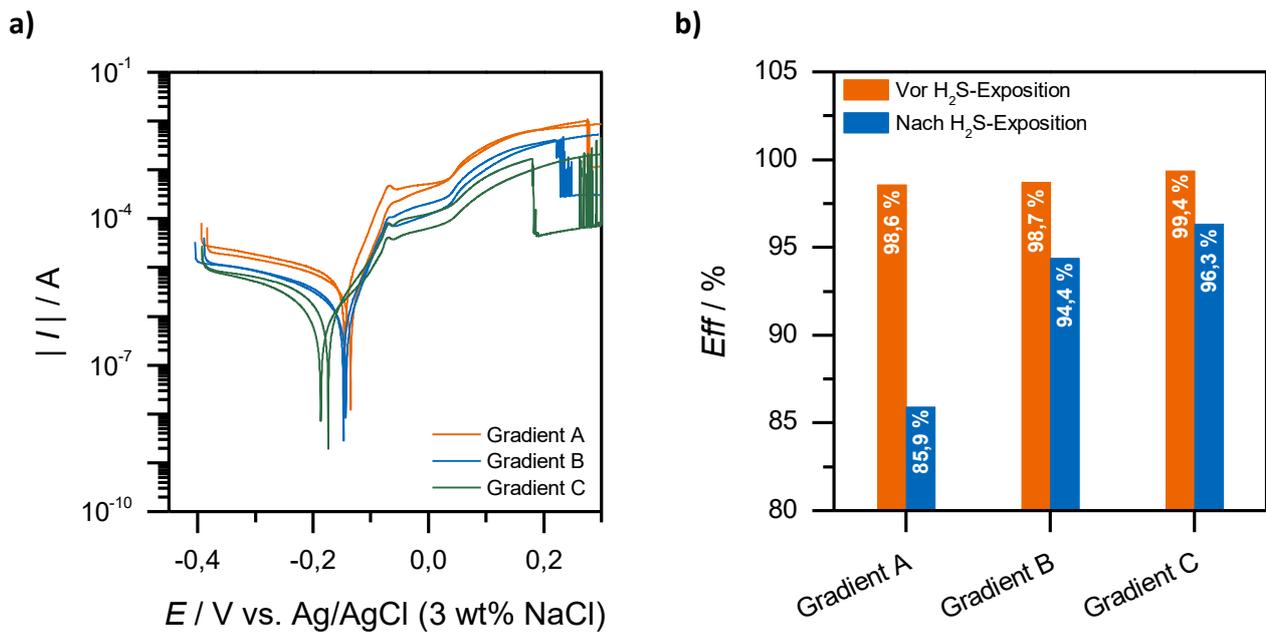


Abbildung 57: Ergebnisse der H₂S-behandelten silikabeschichteten Testleiterplatten im Vergleich zu unbehandelten mit Silika beschichteten Testleiterplatten. a) Verläufe der Strom-Spannungs-Kurve während der LSV-Messung. b) Vergleich der Schutzeffektivitäten Eff zwischen unbehandelten und H₂S-behandelten beschichteten Testleiterplatten.

Abbildung 57a zeigt die Stromverläufe I der mit Schadgas behandelten pp-beschichteten Testboards aus der LSV-Messung. Im Vergleich zu den im Vorfeld gemessenen Strom-Spannungs-Kurven unbeschichteter Testboards (vgl. Kapitel 5.3.1) fällt auf, dass die gemessenen Ströme I erst bei höheren Potentialen E sprunghaft abnehmen. Dies kann ein Indiz für eine stärkere Beschädigung der Kupfermäander auf der Testleiterplatte sein, welche durch die harschen Bedingungen während der H₂S-Auslagerung hervorgerufen worden sein kann. Dieser Effekt kann auch in Abbildung 57b in der TAFEL-Analyse beobachtet werden, bei der nach der H₂S-Behandlung um ein Vielfaches geringere Schutzeffektivitäten Eff bestimmt wurden als davor. Aufgrund der H₂S-Behandlung können verschiedene Nebenreaktionen ablaufen, wie der Austrag von Kupfer oder die Bildung unterschiedlicher Passivschichten. Auch hier weist die Gradientenschicht C den geringsten Korrosionsstrom I_{Korr} auf und zeigt die beste Schutzwirkung im Vergleich mit den beiden anderen Gradientenschichten. Dennoch ist zu berücksichtigen, dass die Messergebnisse durch unterschiedliche Einflussfaktoren verfälscht und somit nicht direkt mit den Untersuchungen der unbeschichteten pp-beschichteten Testleiterplatten verglichen werden können.

5.3.4. Vergleich der Schutzwirkung verschiedener Schutzschichten

Um eine zusammenfassende Aussage über die Schutzwirkung der PECVD-abgeschiedenen Silikaschichten treffen zu können, werden in diesem Abschnitt die Schutzwirkung der

Gradientenschicht C, welche die beste Schutzwirkung zeigte, mit der Schutzwirkung der Lackschicht D verglichen, welche den höchsten Korrosionsstrom I_{Korr} und somit die schlechteste Schutzwirkung der klassischen Polymerlacke besitzt. Dazu werden erneut die Korrosionsströme I_{Korr} und Schutzeffektivitäten Eff herangezogen. In Abbildung 58 sind die Ergebnisse abgebildet:

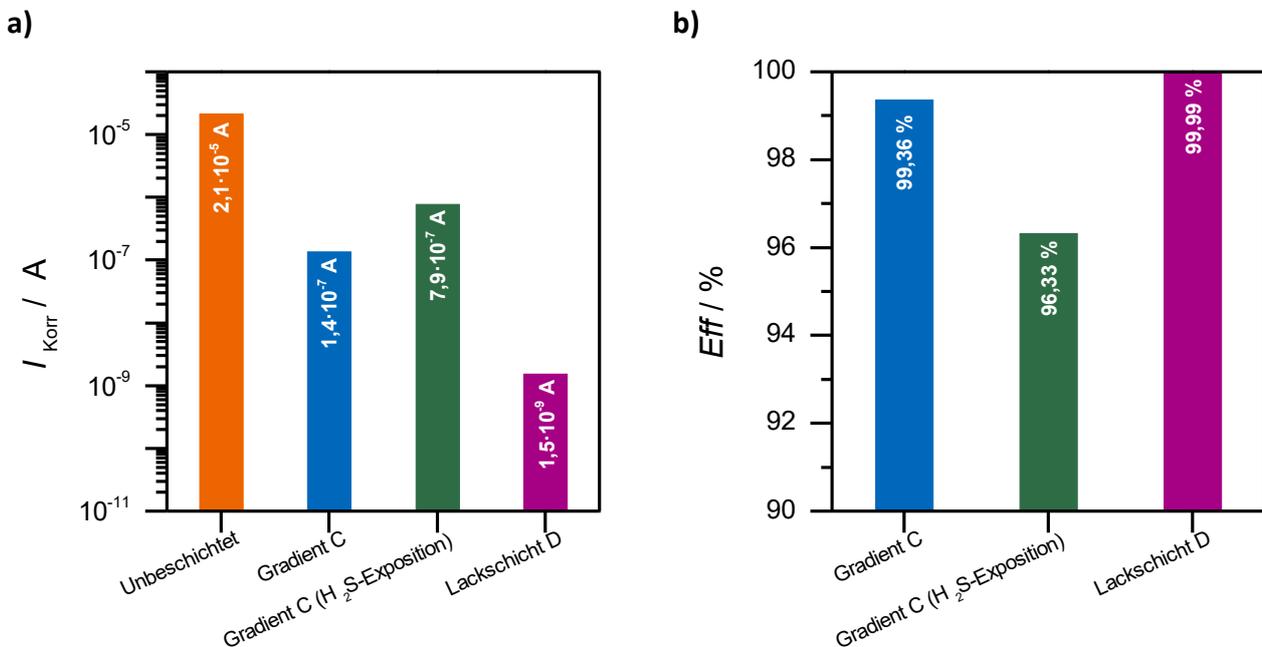


Abbildung 58: Vergleich zwischen unbeschichtetem Testboard, dem am besten bewerteten Gradientenschicht C (unbehandelt und H_2S -behandelt) sowie dem am schlechtesten bewerteten Schutzlack D. a) Korrosionsströme I_{Korr} aus den jeweiligen Untersuchungen. b) Schutzeffektivität Eff der unterschiedlichen Beschichtungen.

Bei Betrachtung von Abbildung 58a ist klar zu sehen, dass zwischen den Korrosionsströmen I_{Korr} der jeweiligen Beschichtungen und der unbeschichteten Testleiterplatte mehrere Größenordnungen liegen. Dabei fällt auf, dass die im Test am schlechtesten abgeschnittene Lackschicht D immer noch einen deutlich geringeren Korrosionsstrom I_{Korr} aufweist als die effektivste Gradientenschicht C. Beim Vergleich der Schutzeffektivitäten Eff (Abbildung 58b) wird deutlich, dass auch die Gradientenschicht C die Testleiterplatte nahezu vollständig vor Korrosion schützen kann. Selbst nach der Behandlung mit H_2S -liegt dieser Schutz noch bei 96 %. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Gradientenschicht C eine gute Alternative zu herkömmlichen Lacken zum Schutz von Leiterplatten darstellt. Zusätzlich erweist sich die Herstellung der Gradientenschichten als deutlich nachhaltiger als die Herstellung der Lackschichten auf Polymerbasis, welche meistens zum Auftragen einen Zusatz an Lösemittel benötigen (vgl. Kapitel 2.1.1).

6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zum einen eine Messapparatur und ein Messprotokoll entwickelt, mit der die Gasdiffusion- und -permeation durch plasmapolymersierte Silikaschichten untersucht werden konnte. Zum anderen wurde darüber hinaus eine elektrochemische Methode ausgearbeitet, mit der der Korrosionsschutz der Beschichtungen untersucht und anschließend mit den vorangegangenen Ergebnissen verglichen werden konnte.

Im ersten Schritt wurde die Messapparatur zur Untersuchung der Gasdiffusion und -permeation anhand von Vorversuchen geplant. Zunächst wurden mögliche Parameter für eine geeignete Messzelle anhand der vorliegenden Daten ermittelt. Aufgrund der zu erwartenden hohen Sperrwirkung der im weiteren Verlauf untersuchten Schutzschichten wurde die entsprechende Messzelle mit einer möglichst großen Austauschfläche ausgelegt. Im weiteren Verlauf spielte vor allem die Fluidströmung für die Diffusionsmessungen innerhalb der Messzelle eine wichtige Rolle, da diese möglichst gleich verteilt sein sollte. Um diesen Umstand genauer untersuchen zu können, wurden Verweilzeitexperimente bei niedrigen und höheren Volumenströmen ($\dot{V} = 10 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ bzw. $\dot{V} = 80 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) durchgeführt, wobei bei höheren Volumenströmen eine nahezu ideale Verteilung gewährleistet werden kann. Als Nachteil dieser hohen Volumenströme spielt jedoch die niedrigere Konzentration an diffundiertem Probegas eine wichtige Rolle, da diese somit näher an das Detektionslimit des ausgewählten Massenspektrometers reicht. Zur Validierung der Messapparatur wurden verschiedene Experimente mit Lochplatten mit definiertem Durchmesser, mit gleichen Materialien unterschiedlicher Stärke L und mit bekannten Materialien (PDMS) durchgeführt. In Summe erwiesen sich alle drei entwickelten Diffusions- und Permeationsmessmethoden als geeignet für die Untersuchung an plasmapolymersierten Silikaschichten.

Im zweiten Schritt wurden die bereits erwähnten Schutzschichten anhand der drei entwickelten Methoden untersucht. Als Prüfgas wurde dazu Helium gewählt, da es aufgrund seines geringen Atomradius auch durch kleine Defekte hindurchdiffundieren kann. Zunächst war es dafür nötig, ein geeignetes durchlässiges Material zu finden, auf dem die Schichten abgeschieden werden können. Dabei darf dieses Material nicht porös sein (da sonst die Qualität der Schutzschicht nicht gewährleistet werden kann). Darüber hinaus wurde der Einfluss von Temperatur und Feuchtigkeit auf das ausgewählte Substratmaterial untersucht, da es vor allem Ersterer während des Beschichtungsprozesses ausgesetzt ist. Aufgrund der Inertheit gegenüber erhöhten Temperaturen und des geringen Einflusses durch Feuchtigkeit (welcher sich primär auf eine längere Einlaufphase ausgewirkt hatte) wurde eine *Di-Acetat N30* Folie als Substratmaterial ausgewählt und im Anschluss mit drei unterschiedlichen Typen an Silikaschichten überzogen. Im Rahmen der Gasdiffusions- und -permeationsexperimente zeigten vor allem die Diffusionsmessungen eindeutige Ergebnisse, welche zum Großteil Ergebnissen der Experimente von F. UTMANN an den gleichen Schutzschichten

entsprachen^[1]. Bei den Permeationsergebnissen zeichneten die gleichen Tendenzen ab, jedoch waren hier die Abweichungen der Ergebnisse deutlich geringer.

Für weitere Untersuchungen, welche die Realität näher abbilden sollen, wurden zusätzlich Methoden zur elektrochemischen Untersuchung entwickelt. Hierbei war es wie bereits bei den anderen Experimenten nötig, geeignete Messparameter zu entwickeln. Als Ausgangsmethode wurde eine LSV-Messung verwendet, welche nach Einstellen der Leerlaufspannung durchgeführt wurde. Die jeweiligen Schutzschichten wurden auf einer Testleiterplatte^[153] aufgetragen. Der Vorteil dieser Experimente ist, dass neben den neuartigen Beschichtungen auch herkömmliche Schutzlacke untersucht werden konnten. Die *Di-Acetat N30* Folie konnte hierfür aufgrund der nicht vorhandenen Haftung der Schutzlacke nicht verwendet werden. Die Experimente bestätigten die gleichen Einschätzungen der Schutzwirkung der Beschichtungen, die auch F. UTZMANN in seiner Arbeit bestimmt hat.

Im Vergleich beider Methoden konnte eine hohe Übereinstimmung der Tendenzen der Schutzwirkung der untersuchten Schichten ermittelt werden. Interessant dabei ist vor allem, dass elektrochemische und physikochemische Mechanismen nicht grundlegend dieselben Ergebnisse erzielen müssen.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Analysemethoden erlauben eine minimalinvasive Untersuchung an Testleiterplatten und können daher ressourcenschonend zu deren Weiterentwicklung beitragen.

7. Anhang

7.1. Übersicht über verwendete Geräte, Chemikalien und Software

Tabelle 11: Geräteliste

Gerät	Hersteller	Seriennummer
SRS Universal Gas Analyzer 300	STANFORD RESEARCH SYSTEMS	
Massendurchflussregler: 180 ml _N min ⁻¹ He, Produkt-Nr.: F-201-CV-100-RAD-33-V	BRONKHORST HIGH-TECH B.V.	M8208636A
Massendurchflussregler: 90 ml _N min ⁻¹ He, Produkt-Nr.: F-201-CV-050-RAD-33-V	BRONKHORST HIGH-TECH B.V.	M8208636B
Massendurchflussregler: 300 ml _N min ⁻¹ N ₂ , Produkt-Nr.: FG-201CV-RGD-33-V-DA-000	BRONKHORST HIGH-TECH B.V.	M20206778A
Massendurchmesser: 0,7 ml _N min ⁻¹ N ₂ , Produkt-Nr.: FG-110C-RGD-AA-V-DA-000	BRONKHORST HIGH-TECH B.V.	M20206778B
Massendurchflussregler: 15 ml _N min ⁻¹ CH ₄ , Produkt-Nr.: F-201-CV-020-RAD-33-V	BRONKHORST HIGH-TECH B.V.	M8208636D
Massendurchflussregler: 20 ml _N min ⁻¹ CH ₃ Cl, Produkt-Nr.: F-201D-AAA-050-11-V	BRONKHORST HIGH-TECH B.V.	M6203323A
2/2-Wege-Magnetventill	BÜRKERT GMBH & CO. KG	
Differenzdruckmesser 692.911001102	HUBA CONTROL	
A/D-Wandler: LabJack U3-LV	LABJACK CORPORATION	
Thermologger TC-08 AV108/158	PICO TECHNOLOGY	
Thermoelemente Typ K	TEMPERATUR MESSELEMENTE HETTSTEDT GMBH	
DSC 1 STARe System	METTLER TOLEDO	
<i>OctoStat5000</i>	IVIUM TECHNOLOGIES B. V.	

Tabelle 12: Softwareliste

Software	Hersteller
MS-Office 2016	MICROSOFT
FlowDDE	BRONKHORST HIGH-TECH B.V.
FlowView	BRONKHORST HIGH-TECH B.V.
LabVIEW 14.0.1f11 (32-Bit)	NATIONAL INSTRUMENTS
RI-CAD 2.2.0	HiTEC ZHANG GMBH
Autodesk Inventor Professional 2021	AUTODESK, INC.
COMSOL Multiphysics 4.3a	COMSOL, INC.
OriginPro 8.6	ORIGINLAB CORPORATION
IviumSoft 4.960 [3] (942/2140)	IVIUM TECHNOLOGIES B. V.
SRS UGA 3.213.0062	STANFORD RESEARCH SYSTEMS
SRS RGA 3.213.006	STANFORD RESEARCH SYSTEMS
PicoLog 6	PICO TECHNOLOGY

Tabelle 13: Quellen für nicht eigens erstellte CAD-Modelle

Modell	Quelle
Schnellkupplungskörper & - stecker	SWAGELOK COMPANY
Thermoelement Typ K	www.traceparts.com , bereitgestellt von RS COMPONENTS GMBH

Tabelle 14: Chemikalienliste

Chemikalien	Hersteller / Vertrieb
Helium 5.0	WESTFALEN AG
Argon 5.0	WESTFALEN AG
Kohlenstoffdioxid QQ	WESTFALEN AG
Natriumchlorid (99,5 – 100,50 %)	VWR INTERNATIONAL LLC
Wasser Ph. Eur., USP, JP, gereinigt	VWR INTERNATIONAL LLC

Tabelle 15: Untersuchte Folien

Name	Hersteller / Vertrieb
<i>Mylar</i> [®] 50	PÜTZ GmbH
<i>Natureflex</i> [™] NP	PÜTZ GmbH
<i>OPP-Foil</i> SFT-NT	PÜTZ GmbH
<i>Di-Acetat</i> N30	PÜTZ GmbH
<i>Di-Acetat</i> N50	PÜTZ GmbH
<i>Hostaphan</i> RNK	PÜTZ GmbH
<i>Hostaphan</i> RD23	MITSUBISHI POLYESTER FILM GmbH
PDMS-Membran	SHIELDING SOLUTIONS LIMITED

7.2. Ergänzende Informationen zum Messaufbau, -durchführung und -ergebnissen

Maße der verwendeten Fluidgeometrien im Rahmen der Strömungssimulationen

In Abbildung 59 bis Abbildung 61 befinden sich die Maße der jeweiligen Fluidgeometrien der in Abbildung 22 vorgestellten Zellengeometrien.

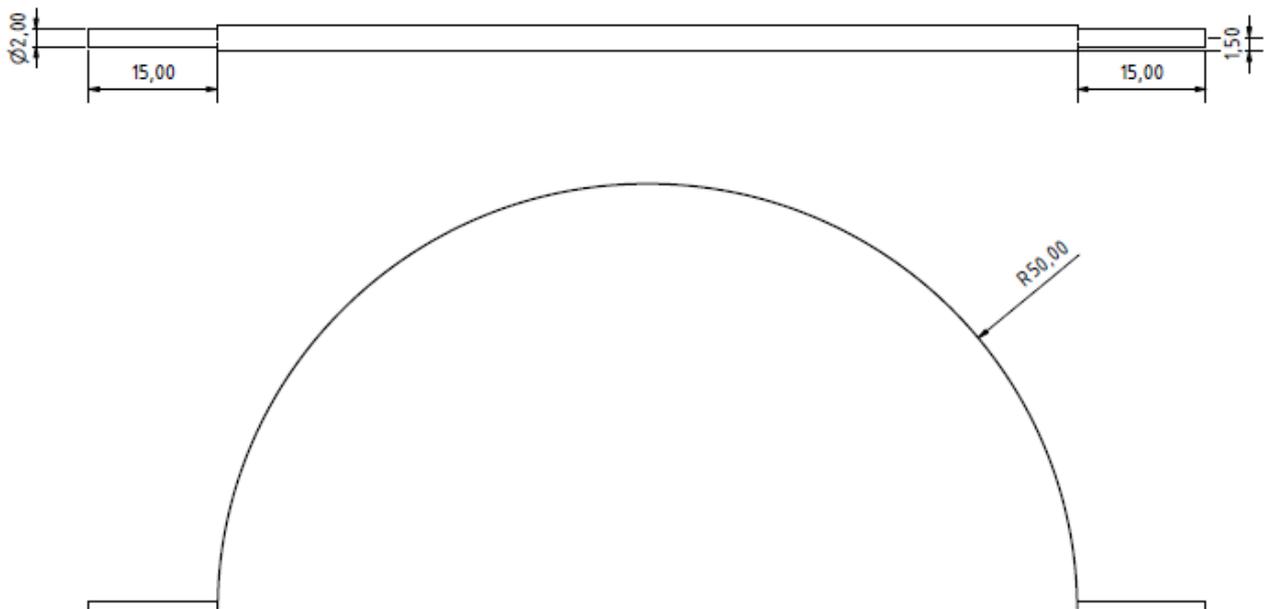


Abbildung 59: Maße der einfachen Fluidgeometrie für den Zellenentwurf aus Abbildung 22a.

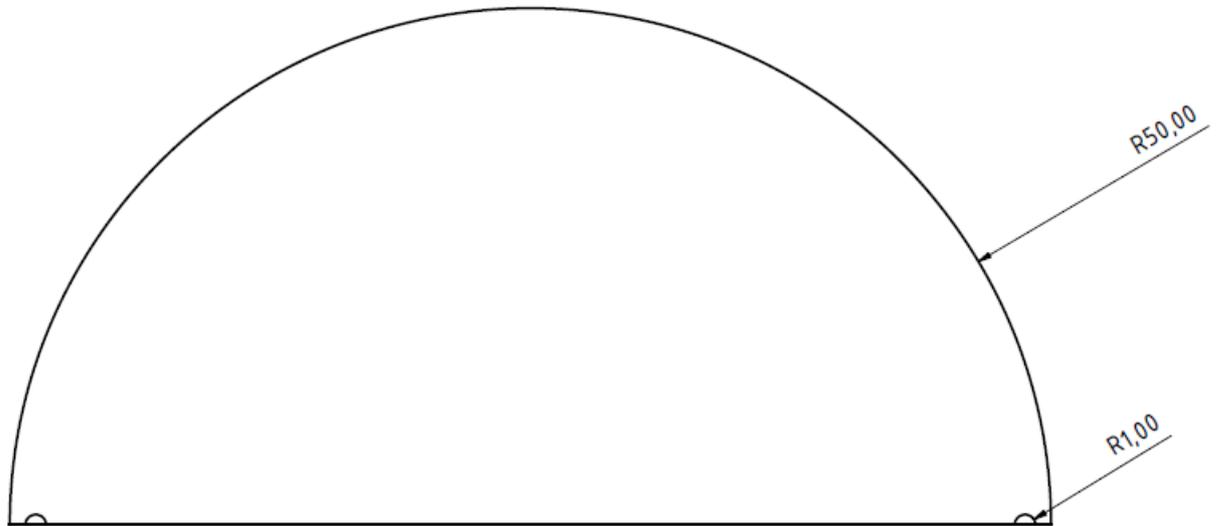
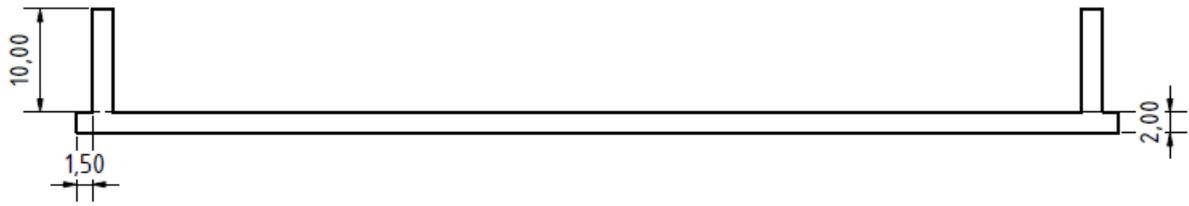


Abbildung 60: Maße der einfachen Fluidgeometrie für den Zellenentwurf aus Abbildung 22b.

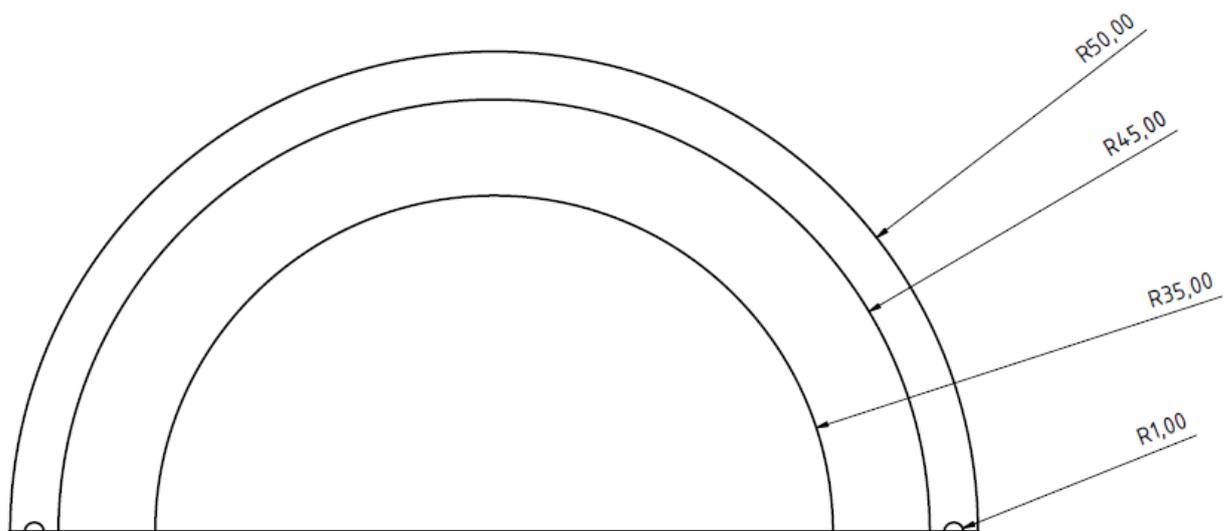


Abbildung 61: Maße der einfachen Fluidgeometrie für den Zellenentwurf aus Abbildung 22c.

Maße der gefertigten Messzelle

In Abbildung 62 bis Abbildung 65 befinden sich die Maße der angefertigten Messzelle für die durchgeführten Gasdiffusions- und -permeationsexperimente.

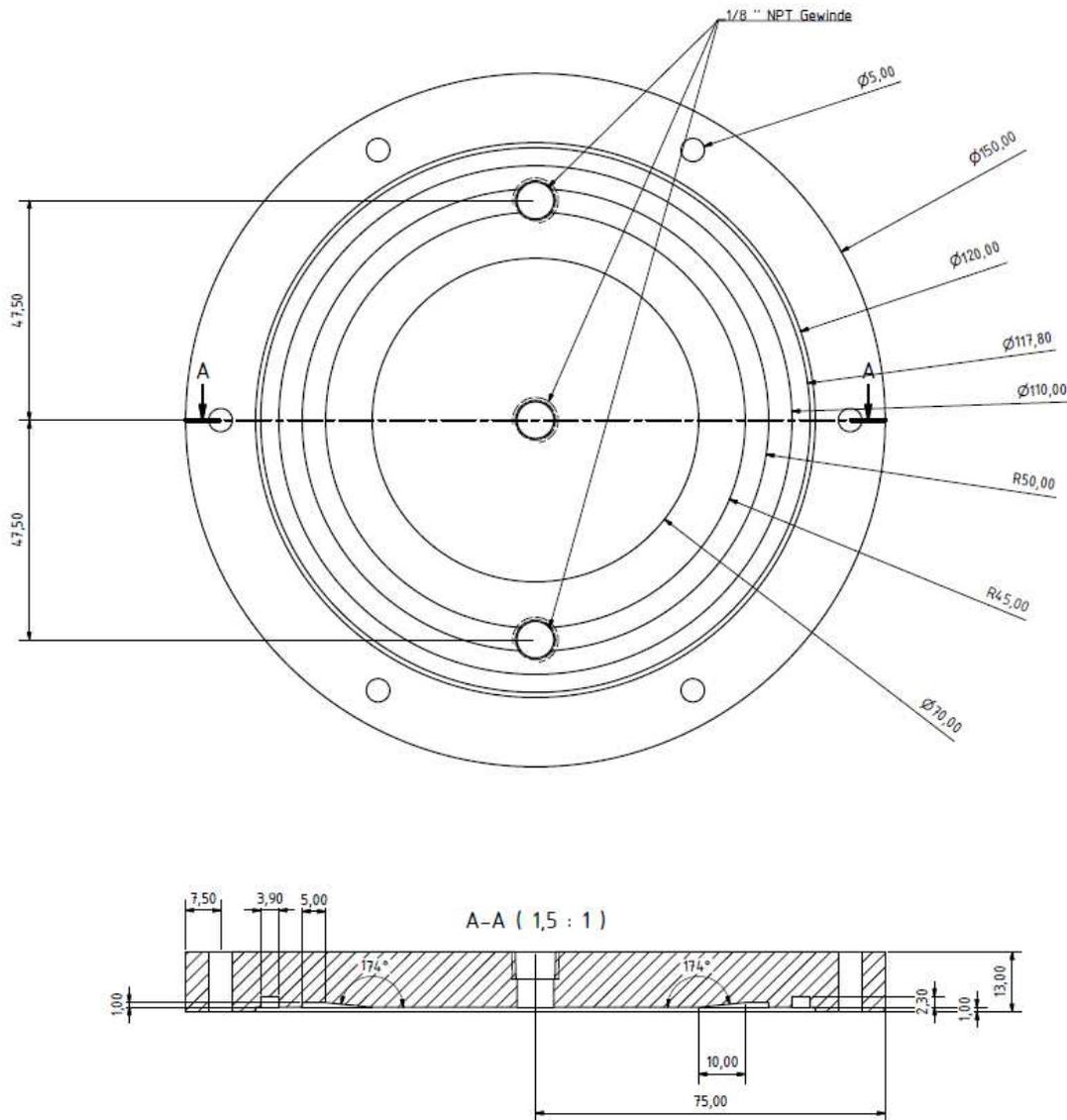


Abbildung 62: Maße der oberen Zellenhälfte. Neben Gasein- und -auslass befinden sich hier zusätzlich ein Gewinde für die Verschraubung des Thermoelementes sowie eine Nut, in der die Probe eingelegt wird.

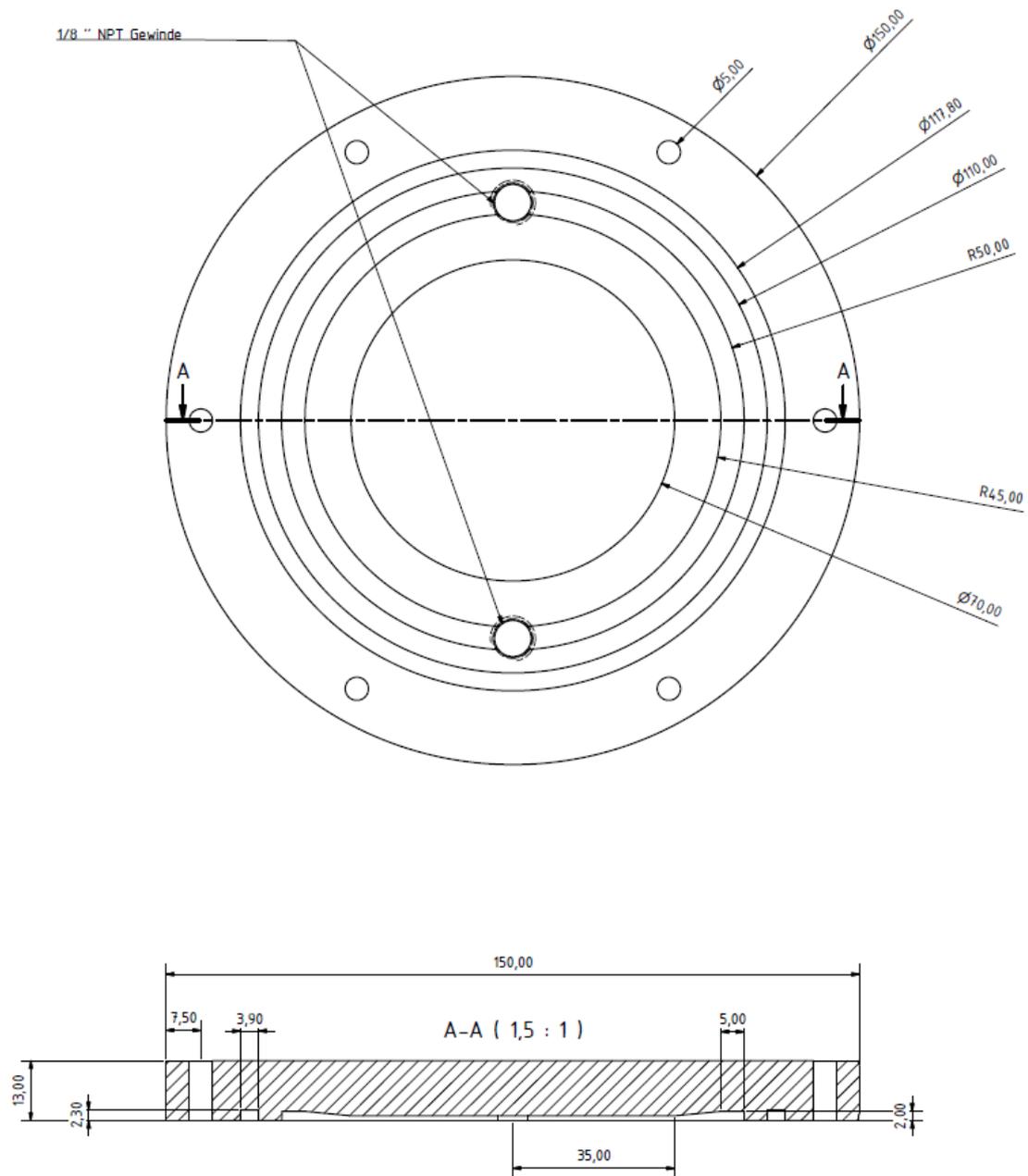


Abbildung 63: Maße der unteren Zellenhälfte.

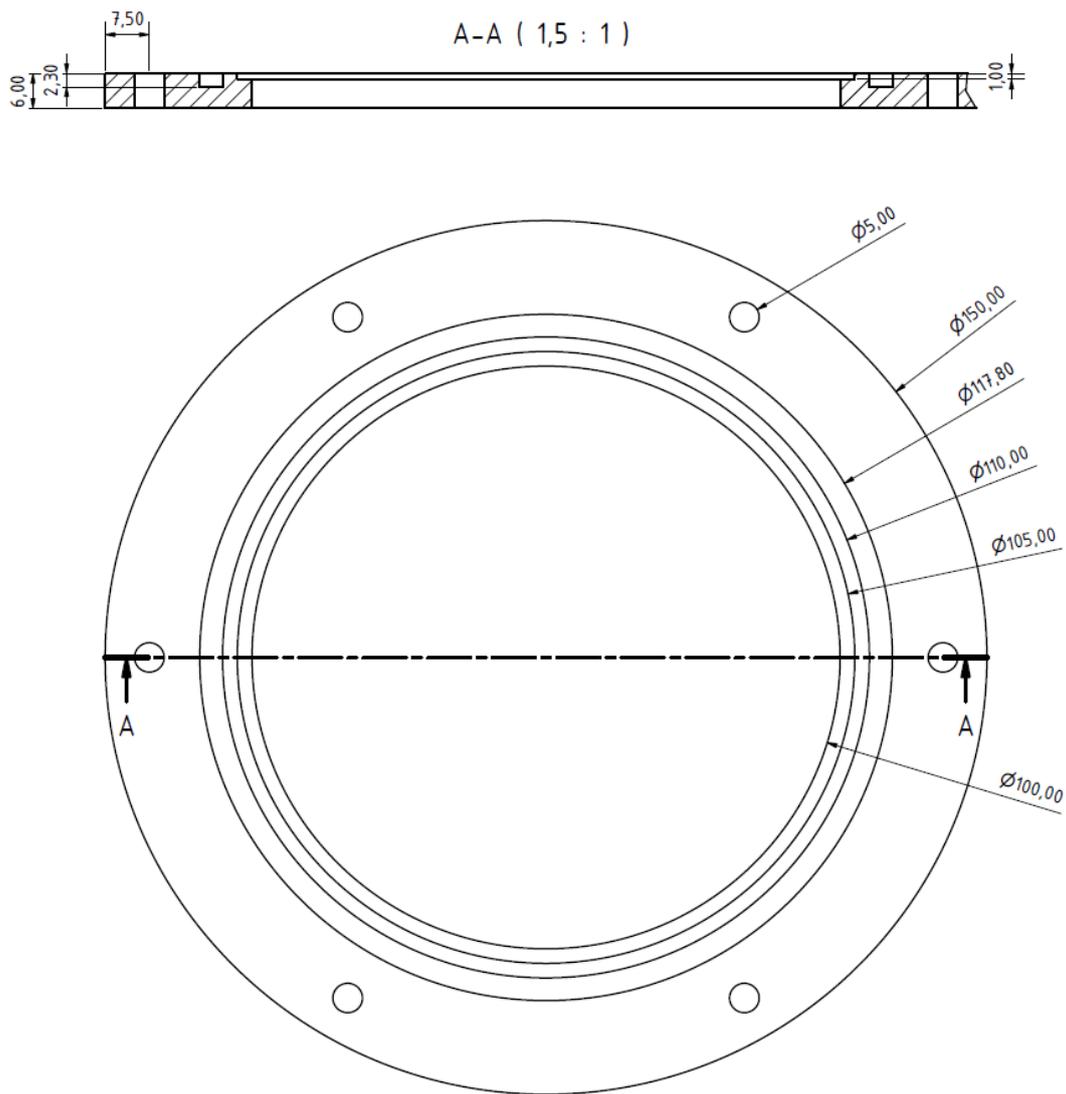


Abbildung 64: Maße des Stützelements für Permeationsmessungen in dem eines der vorgestellten Stützgitter (vgl. Abbildung 27) eingesetzt werden kann.

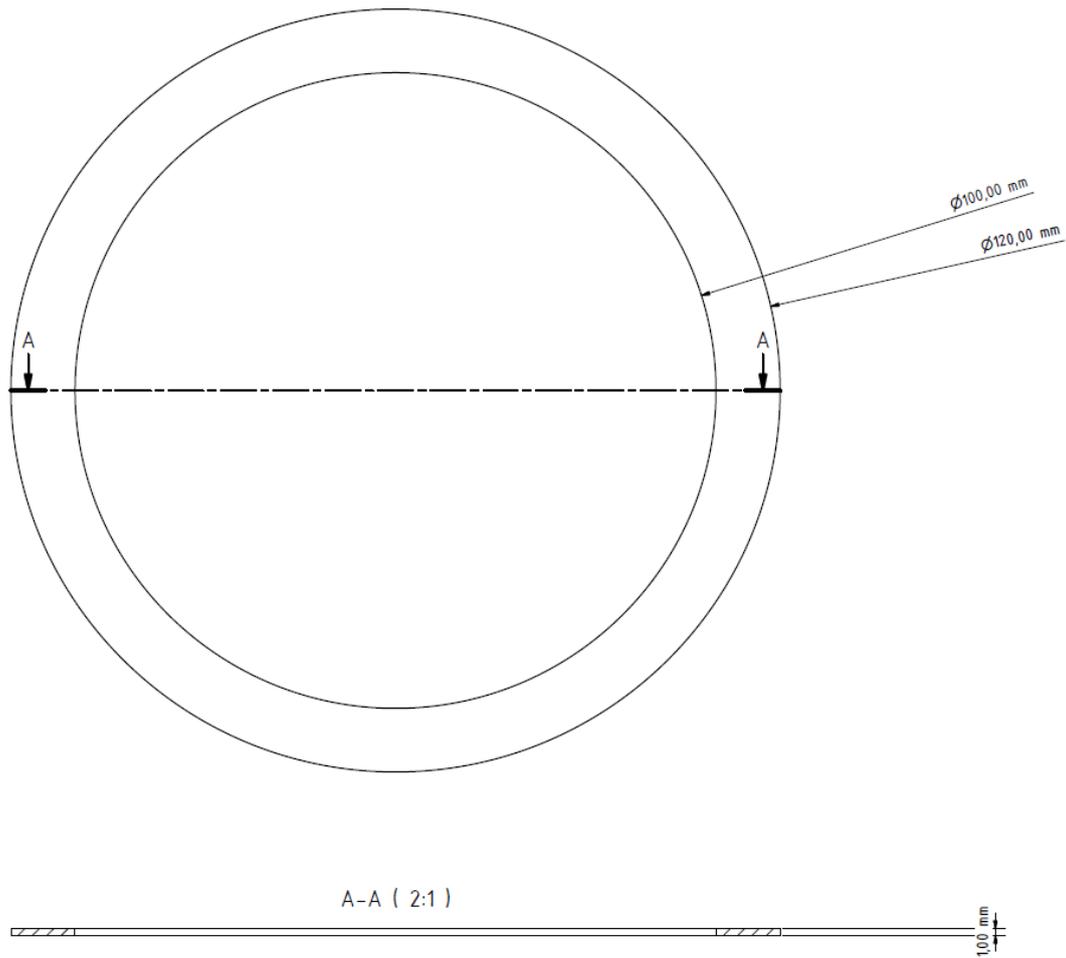


Abbildung 65: Maße des Probenrings auf dem die jeweilige zu untersuchende Probe aufgeklebt werden kann.

Übersicht weiterer Messparameter

Tabelle 16: Eingestellte Temperaturen am Massenspektrometer.

Bauteil	Temperatur / °C
Elbow	90
Kammer	90
Sample Line	90
Kapillare	60

Tabelle 17: Eingestellte Masse-zu-Ladungsverhältnisse zur Detektion der jeweiligen Moleküle.

Detektiertes Molekül	Ausgewähltes Masse-zu-Ladungsverhältnis m/z in $u \cdot e^{-1}$
Stickstoff	28
Wasser	18
Helium	4
Argon	40
Kohlenstoffdioxid	44

Kalibrierungen

Tabelle 18: Verwendete Regressionsfunktionen

	Regressionsfunktion
Differenzdruckmesser (Spannung E in Druck p)	$0,51371 \frac{bar}{V} \cdot E_{LabJack} + 0,01774 bar$

Die Regressionsfunktion zur Kalibrierung des Massenspektrometers wurde kontinuierlich durch erneute Kalibrierung aufgestellt und war demnach nicht konstant. Darüber hinaus wurden in regelmäßigem Intervall die Kalibrierungen der verwendeten Massendurchflussregler wiederholt und angepasst.

Auflistung der mittels *COMSOL* gelösten Gleichungen und aufgestellten Bedingungen

Die in Kapitel 4.5 beschriebenen und in Kapitel 5.1 verwendeten Simulationen der Strömung sowie des Stofftransportes wurden mit den in *COMSOL* vorliegenden Modellen „*Laminar Flow*“ und „*Transport of Diluted Species*“ realisiert. Folgende Annahmen und Gleichungen wurden im Rahmen dieser Modelle getroffen und gelöst:

Laminar-Flow-Modul

Eingangstemperatur	25 °C
Ausgangsdruck	1 atm
„no-slip“ Bedingung	$u_{\text{Wand}}, v_{\text{Wand}}, w_{\text{Wand}} = 0 \frac{\text{m}}{\text{s}}$
Eingangsströmungsgeschwindigkeit u_0	$u_0 = \dot{V}_0 / A_{\text{Einlass}}$
NAVIER-STOKES-Gleichung für inkompressible Fluide	$\delta \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} \right) = -\nabla p + \mu \Delta \vec{u} + \vec{f}$

Transport-of-Diluted-Species-Modul

Binäre Diffusionskoeffizienten mittels Kollisionsintegral berechnet und konstant während der Simulation	Vgl. Gleichung 2.13 in Kapitel 2.2.2
Eingangskonzentration an Gas	$c_{0,i} = \frac{1 \text{ atm}}{R_G \cdot T}$
Abgeführter Diffusionsstrom j_i	$j_i = -K_i (c_{i,\text{Hälfte 1}} - c_{i,\text{Hälfte 2}})$
Zugeführter Diffusionsstrom j_i	$j_i = +K_i (c_{i,\text{Hälfte 1}} - c_{i,\text{Hälfte 2}})$

Materialparameter

Helium	
Dynamische Viskosität η / Pa·s	Temperaturbereich: 144 bis 900 K $3,7251756 \cdot 10^6 + 6,83450863 \cdot 10^{-8} \cdot T - 5,07299333 \cdot 10^{-11} \cdot T^2 + 2,36688744 \cdot 10^{-14} \cdot T^3$
Wärmekapazität c_p / J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	Temperaturbereich: 144 bis 900 K $c_p = 5200 \frac{J}{kg \cdot K}$
Dichte ρ \ kg·m ⁻³	$\rho = p_A \cdot \frac{0,004003}{R_G \cdot T}$ Mit: $d\left(p_A \cdot \frac{0,004003}{R_G \cdot T}, p_A\right)$ $d\left(p_A \cdot \frac{0,004003}{R_G \cdot T}, T\right)$
Wärmeleitfähigkeit k \ W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	$k = 0,0294900023 + 5,07655059 \cdot 10^{-4} \cdot T - 4,22501605 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 2,1209438 \cdot 10^{-10} \cdot T^3$
Kohlenstoffdioxid	
Dynamische Viskosität η / Pa·s	Temperaturbereich: 220 bis 600 K $\eta = -1,4850259 \cdot 10^{-6} + 6,146786388 \cdot 10^{-8} \cdot T - 3,66170537 \cdot 10^{-11} \cdot T^2 + 1,24501217 \cdot 10^{-14} \cdot T^3$
Wärmekapazität c_p / J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	Temperaturbereich: 220 bis 600 K $c_p = 459,913258 + 1,86487996 \cdot T - 0,00212921519 \cdot T^2 + 1,22488004 \cdot 10^{-6} \cdot T^3$
Dichte ρ \ kg·m ⁻³	$\rho = p_A \cdot \frac{0,04401}{R_G \cdot T}$ Mit: $d\left(p_A \cdot \frac{0,04401}{R_G \cdot T}, p_A\right)$ $d\left(p_A \cdot \frac{0,04401}{R_G \cdot T}, T\right)$
Wärmeleitfähigkeit k \ W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	Temperaturbereich: 220 bis 600 K $k = -0,00132472616 + 4,13956923 \cdot 10^{-5} \cdot T + 6,70889081 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 - 2,11083153 \cdot 10^{-11} \cdot T^3$

Argon	
Dynamische Viskosität η / Pa·s	Temperaturbereich: 50 bis 313 K $\eta = 1,543468 \cdot 10^{-6} + 4,229844 \cdot 10^{-8} \cdot T + 3,1415939 \cdot 10^{-10} \cdot T^2 - 1,058698 \cdot 10^{-12} \cdot T^3 + 1,095469 \cdot 10^{-15} \cdot T^4$ Temperaturbereich: 313 bis 3273 K $\eta = 2,823345 \cdot 10^{-6} + 7,51229 \cdot 10^{-8} \cdot T - 3,008134 \cdot 10^{-11} \cdot T^2 + 8,881353 \cdot 10^{-15} \cdot T^3 - 1,007569 \cdot 10^{-18} \cdot T^4$
Wärmekapazität c_p / J·kg⁻¹·K⁻¹	Temperaturbereich: 100 bis 6800 K $c_p = 520,3264 \frac{J}{kg \cdot K}$
Dichte ρ / kg·m⁻³	$\rho = 522,2077 \cdot T^{-1}$
Wärmeleitfähigkeit k \ W·m⁻¹·K⁻¹	Temperaturbereich: 88 bis 340 K $k = -2,420719 \cdot 10^{-4} + 7,2338646 \cdot 10^{-5} \cdot T - 5,020862 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 + 2,864443 \cdot 10^{-11} \cdot T^3$ Temperaturbereich: 340 bis 690 K $k = -2,46709 \cdot 10^{-4} + 7,367416 \cdot 10^{-5} \cdot T - 5,22509 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 + 2,297758 \cdot 10^{-11} \cdot T^3$

7.3. Literaturverzeichnis

- [1] F. Utzmann, *Plasmapolymerisation siliziumbasierter Schichten zum Korrosionsschutz von Leiterplatten: Schicht- und Prozessentwicklung an einem Reaktorkonzept für die industrielle Elektronikfertigung*, Darmstadt **2020**.
- [2] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., *Graphische Symbole und Kennbuchstaben für die Prozeßleittechnik: Darstellung von Aufgaben* **1993**.
- [3] K. Dohnke, *Die Lack-Story: 100 Jahre Farbigkeit zwischen Schutz, Schönheit und Umwelt ; herausgegeben vom Verband der Lackindustrie e.V. aus Anlass seines 100-jährigen Bestehens*, Dölling und Galitz, Hamburg **2000**.
- [4] H.-J. Streitberger, H. Kittel (Eds.), *Anwendung von Lacken und sonstigen Beschichtungen*, Hirzel, Stuttgart **2008**.
- [5] W. Barthlott, C. Neinhuis, *Planta* **1997**, 202, 1.
- [6] F. Müller, K. Aßmann, A. Locher, *elements45*, Essen **2013**.
- [7] Y. Hoshiyama, T. Miyazaki, H. Miyake, *Surf. Coat. Technol.* **2013**, 228, S7-S10.
- [8] Y. Hoshiyama, K. Yamaguchi, H. Miyake, *MSF* **2017**, 891, 565.
- [9] G. Fox-Rabinovich, I. S. Gershman, K. Yamamoto, J. Dosbaeva, S. C. Veldhuis, *Nanomaterials (Basel, Switzerland)* **2020**, 10, 2489.
- [10] L. W. Reolon, M. H. Aguirre, K. Yamamoto, Q. Zhao, I. Zhitomirsky, G. Fox-Rabinovich, S. C. Veldhuis, *Coatings* **2021**, 11, 723.
- [11] K. Bobzin, N. Bagcivan, S. Theiß, R. Weiß, U. Depner, T. Troßmann, J. Ellermeier, M. Oechsner, *Int. J. Mater. Res.* **2012**, 103, 774.
- [12] H. Hoche, C. Pusch, M. Oechsner, *Surf. Coat. Technol.* **2020**, 391, 125659.
- [13] K. Köster, P. Kaestner, G. Bräuer, H. Hoche, T. Troßmann, M. Oechsner, *Surf. Coat. Technol.* **2013**, 228, S615-S618.
- [14] H. Hoche, J. Schmidt, S. Groß, T. Troßmann, C. Berger, *Surf. Coat. Technol.* **2011**, 205, S145-S150.
- [15] C. Rovera, M. Ghaani, S. Farris, *Trends Food Sci. Technol.* **2020**, 97, 210.
- [16] A. Bieder, A. S. Grüniger, R. von Rohr, *Surf. Coat. Technol.* **2005**, 200, 928.
- [17] M. Hummel, *Einführung in die Leiterplattentechnologie: Eine Beschreibung der wichtigsten Herstellverfahren*, Leuze, Saulgau/Württ. **1991**.
- [18] U. Gramberg, *Mater. Corros.* **1996**, 47, 139.
- [19] W. Hübner, *Mitt. - Ges. Dtsch. Chem., Fachgruppe Gesch. Chem.* **2010**.
- [20] J. Weyer, *Geschichte der Chemie Band 1 - Altertum, Mittelalter, 16. bis 18. Jahrhundert*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg **2018**.
- [21] G. Spur, *Handbuch Wärmebehandeln und Beschichten*, Carl Hanser Fachbuchverlag, s.l. **2015**.
- [22] P. M. Martin, *Handbook of deposition technologies for films and coatings: Science, applications and technology*, William Andrew; Elsevier Science, Norwich, N.Y., Oxford **2009**.
- [23] R. Förster, A. Förster, *Einführung in die Fertigungstechnik: Lehrbuch für Studenten ohne Vorpraktikum*, Springer Vieweg, Berlin **2018**.
- [24] H. Hofmann, J. Spindler, *Verfahren in der Beschichtungs- und Oberflächentechnik: Mit 69 Tabellen*, Hanser, München **2015**.
- [25] J. R. Davis (Ed.), *Aluminum and Aluminum Alloys*, ASM International, Materials Park, OH **1993**.
- [26] H.-J. Bargel, G. Schulze (Eds.), *Werkstoffkunde*, Springer Vieweg, Berlin **2018**.
- [27] G. H. Vogel, G. Kaibel, *Verfahrensentwicklung: Von der ersten Idee zur chemischen Produktionsanlage*, Wiley-VCH, Weinheim **2002**.
- [28] ASM International, *Surface cleaning, finishing and coating*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio **1990**.
- [29] P. J. Martin, *J. Mater. Sci.* **1986**, 21, 1.
- [30] L. J. Mathias, S. Lee, J. R. Wright, S. C. Warren, *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, 42, 55.

- [31] C. Christodoulou, C. I. Goodier, S. A. Austin, J. Webb, G. K. Glass, *Constr. Build. Mater.* **2013**, *48*, 708.
- [32] M. L. W. Knetsch, L. H. Koole, *Polymers (Basel, Switz.)* **2011**, *3*, 340.
- [33] M. Riool, A. de Breij, J. W. Drijfhout, P. H. Nibbering, S. A. J. Zaat, *Front. Chem. (Lausanne, Switz.)* **2017**, *5*, 63.
- [34] M. G. Faga, L. Settineri, *Surf. Coat. Technol.* **2006**, *201*, 3002.
- [35] P. C. Wo, P. R. Munroe, Z.-T. Jiang, Z. Zhou, K. Y. Li, Z. Xie, *Mater. Sci. Eng., A* **2014**, *596*, 264.
- [36] J. A. Barish, J. M. Goddard, *Food Bioprod. Process.* **2013**, *91*, 352.
- [37] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., *Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen, 13.220.50; 91.100.01* **1998**.
- [38] C.-S. Chou, S.-H. Lin, C.-I. Wang, *Adv. Powder Technol.* **2009**, *20*, 169.
- [39] G. Wang, J. Yang, *Surf. Coat. Technol.* **2012**, *206*, 2146.
- [40] F. Carosio, F. Cuttica, L. Medina, L. A. Berglund, *Mater. Des.* **2016**, *93*, 357.
- [41] J.-M. Tarascon, M. Armand, in *Materials for sustainable energy: A collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group* (Ed.: V. Dusastre), World Scientific, Singapore **2011**, p. 171.
- [42] Y. Kim, D. Koo, S. Ha, S. C. Jung, T. Yim, H. Kim, S. K. Oh, D.-M. Kim, A. Choi, Y. Kang, K. H. Ryu, M. Jang, Y.-K. Han, S. M. Oh, K. T. Lee, *ACS Nano* **2018**, *12*, 4419.
- [43] Y. Sun, Y. Zhao, J. Wang, J. Liang, C. Wang, Q. Sun, X. Lin, K. R. Adair, J. Luo, D. Wang, R. Li, M. Cai, T.-K. Sham, X. Sun, *Adv. Mater. (Weinheim, Germany)* **2019**, *31*, e1806541.
- [44] P. Fernandez-Saiz, J. M. Lagaron, P. Hernandez-Muñoz, M. J. Ocio, *Int. J. Food Microbiol.* **2008**, *124*, 13.
- [45] X. Trier, K. Granby, J. H. Christensen, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2011**, *18*, 1108.
- [46] A. Hogg, T. Aellen, S. Uhl, B. Graf, H. Keppner, Y. Tardy, J. Burger, *J. Micromech. Microeng.* **2013**, *23*, 75001.
- [47] N. Buchner, *Verpackung von Lebensmitteln: Lebensmitteltechnologische, verpackungstechnische und mikrobiologische Grundlagen ; mit 66 Tabellen*, Springer, Berlin **1999**.
- [48] M. Deilmann, M. Grabowski, S. Theiß, N. Bibinov, P. Awakowicz, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, *41*, 135207.
- [49] J. Yu, K. Ruengkajorn, D.-G. Crivoi, C. Chen, J.-C. Buffet, D. O'Hare, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2398.
- [50] J.-S. Park, H. Chae, H. K. Chung, S. in Lee, *Semicond. Sci. Technol.* **2011**, *26*, 34001.
- [51] A. A. Dameron, S. D. Davidson, B. B. Burton, P. F. Garcia, R. S. McLean, S. M. George, *J. Phys. Chem.* **2008**, *112*, 4573.
- [52] L. Mishnaevsky, *Wind Energy* **2019**, *22*, 1636.
- [53] P. Vandenabeele, *Practical Raman spectroscopy: An introduction*, Wiley, Chichester **2013**.
- [54] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott, D. C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer New York, New York, NY **2018**.
- [55] J. M. Zuo, J. C. Spence, *Advanced Transmission Electron Microscopy: Imaging and Diffraction in Nanoscience*, Springer New York, New York, NY, s.l. **2017**.
- [56] J. H. Gross, *Massenspektrometrie: Ein Lehrbuch*, Springer, Berlin, Heidelberg **2013**.
- [57] Binnig, Quate, Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930.
- [58] Tersoff, C. H. Hamann, *Phys. Rev. B Condens. Matter.* **1985**, *31*, 805.
- [59] D. Briggs, M. P. Seah, *Auger and x-ray photoelectron spectroscopy*, Wiley, Chichester **1990**.
- [60] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., *Beschichtungsstoffe – Bestimmung der Schichtdicke, 87.040* **2019**.
- [61] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., *Metall- und Oxidschichten – Schichtdickenmessung – Mikroskopisches Verfahren* **2020**.
- [62] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., *Messen der Schichtdicke – Profilometrisches Verfahren* **2020**.
- [63] D. Y. Kwok, A. W. Neumann, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1999**, *81*, 167.
- [64] W. Funke, in *Polymeric materials for corrosion control: Developed from a symposium, sponsored by the Division of Polymeric Materials Science and Engineering at the 190th Meeting of the American*

Chemical Society, Chicago, Illinois, September 8 - 13, 1985, Vol. 322 (Ed.: R. A. Dickie), American Chemical Soc. Washington, DC **1986**, p. 222.

- [65] A. Kalendová, D. Veselý, J. Stejskal, *Prog. Org. Coat.* **2008**, 62, 105.
- [66] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., *Beschichtungsstoffe – Pendeldämpfungsprüfung* **2007**.
- [67] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., *Beschichtungsstoffe – Gitterschnittprüfung, 87.040* **2020**.
- [68] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., *Beschichtungsstoffe – Tiefungsprüfung, 87.040* **2007**.
- [69] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., *Beschichtungsstoffe – T-Biegeprüfung, 87.040* **2008**.
- [70] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., *Beschichtungsstoffe – Dornbiegeversuch, 87.040* **2011**.
- [71] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., *Beschichtungsstoffe – Prüfung der Widerstandsfähigkeit bei schlagartiger Verformung, 87.040* **2011**.
- [72] M. J. Fabra, A. Lopez-Rubio, J. M. Lagaron, *Food Hydrocolloids* **2013**, 32, 106.
- [73] American Society fo Testing Materials, *Standard Test Method for Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting* **2015**.
- [74] J. G. Wijmans, R. W. Baker, *J. Membr. Sci.* **1995**, 107, 1.
- [75] W. Henry, *Phil. Trans. R. Soc.* **1803**, 93, 29.
- [76] A. Fick, *Ann. Phys. Chem.* **1855**, 170, 59.
- [77] L. W. McKeen, *Permeability Properties of Plastics and Elastomers*, Elsevier professional, s.l. **2011**.
- [78] R. Dahlmann, C. Hopmann, M. Jaritz, D. Kirchheim, *Vak. Forsch. Prax.* **2016**, 28, 36.
- [79] J.-G. Choi, D. D. Do, H. D. Do, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 4005.
- [80] G. Emig, E. Klemm, *Chemische Reaktionstechnik*, Springer Vieweg, Berlin **2017**.
- [81] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, *Molecular theory of gases and liquids*, Wiley, New York, NY **1954**.
- [82] W. Sutherland, *Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag.* **1893**, 36, 507.
- [83] F. J. Keil, *Diffusion und chemische Reaktionen in der Gas/Feststoff-Katalyse*, Springer, Berlin **1999**.
- [84] E. R. Gilliland, R. F. Baddour, G. P. Perkinson, K. J. Sladek, *Ind. Eng. Chem. Fund.* **1974**, 13, 95.
- [85] C. Maes, M. t. Molder, W. Luyten, G. Herremans, N. Winckelmans, R. Peeters, R. Carleer, M. Buntinx, *Polym. Test.* **2021**, 93, 106979.
- [86] American Society fo Testing Materials, *Test Method for Oxygen Gas Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Coulometric Sensor*, ASTM International, West Conshohocken, PA **2017**.
- [87] American Society fo Testing Materials, *Test Method for Water Vapor Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Modulated Infrared Sensor*, ASTM International, West Conshohocken, PA **2020**.
- [88] American Society fo Testing Materials, *Test Method for the Determination of Carbon Dioxide Gas Transmission Rate (CO₂TR) Through Barrier Materials Using An Infrared Detector*, ASTM International, West Conshohocken, PA **2020**.
- [89] E. Wicke, R. Kallenbach, *Kolloid-Z.* **1941**, 97, 135.
- [90] MOCON, Inc., *ASTM D3985 vs. ASTM F2622: Choosing the right ASTM Method for your OTR Application* **2017**, <https://www.ametekmocon.com/landingpages/astm-d3985-vs-astm-f2622-choosing-the-right-method-for-your-otr-application>.
- [91] R. Sala, I. Tomka, *Angew. Makromol. Chemie* **1993**, 204, 161.
- [92] A. Apicella, P. Scarfato, L. D'Arienzo, E. Garofalo, L. Di Maio, L. Incarnato (Eds.), *Antimicrobial biodegradable coatings based on LAE for food packaging applications* **2018**.
- [93] S. Nagai, *J. Appl. Phys. (Melville, NY, U. S.)* **2013**, 114, 174302.
- [94] American Society fo Testing Materials, *Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials*, ASTM International, West Conshohocken, PA **2016**.
- [95] X. Li, C. Qiu, N. Ji, C. Sun, L. Xiong, Q. Sun, *Carbohydr. Polym.* **2015**, 121, 155.
- [96] R. Paetzold, A. Winnacker, D. Henseler, V. Cesari, K. Heuser, *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, 74, 5147.
- [97] C.-Y. Chang, K.-T. Lee, W.-K. Huang, H.-Y. Siao, Y.-C. Chang, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 5122.
- [98] G. Nisato, M. Kuilder, P. Bouten, L. Moro, O. Philips, N. Rutherford, *Dig. Tech. Pap. - Soc. Inf. Disp. Int. Symp.* **2003**, 34, 550.
- [99] W. Keuning, P. van de Weijer, H. Lifka, W. M. M. Kessels, M. Creatore, *J. Vac. Sci. Technol., A* **2012**, 30, 01A131.

-
- [100] A.-M. Andringa, A. Perrotta, K. de Peuter, H. C. M. Knoop, W. M. M. Kessels, M. Creatore, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 22525.
- [101] D. Liu, X. Ma, H. Xi, Y. S. Lin, *J. Membr. Sci.* **2014**, *451*, 85.
- [102] S. R. Venna, M. Zhu, S. Li, M. A. Carreon, *J. Porous Mater.* **2014**, *21*, 235.
- [103] G. L. Graff, R. E. Williford, P. E. Burrows, *J. Appl. Phys. (Melville, NY, U. S.)* **2004**, *96*, 1840.
- [104] J. Yu, J.-C. Buffet, D. O'Hare, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 10973.
- [105] Q. Zhu, X. Wang, X. Chen, C. Yu, Q. Yin, H. Yan, Q. Lin, *RSC Adv.* **2021**, *11*, 14295.
- [106] M. Nakaya, A. Uedono, A. Hotta, *Coatings* **2015**, *5*, 987.
- [107] S. De, J. L. Lutkenhaus, *Green Chem.* **2018**, *20*, 506.
- [108] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., *Korrosion von Metallen und Legierungen – Grundbegriffe, 01.040.77; 77.060* **2020**.
- [109] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH-Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2005**.
- [110] N. Kanani, *Galvanotechnik: Grundlagen, Verfahren und Praxis einer Schlüsseltechnologie*, Hanser, München **2020**.
- [111] D. Prasai, J. C. Tuberquia, R. R. Harl, G. K. Jennings, B. R. Rogers, K. I. Bolotin, *ACS Nano* **2012**, *6*, 1102.
- [112] M. Shabani-Nooshabadi, M. Mollahoseiny, Y. Jafari, *Surf. Interface Anal.* **2014**, *46*, 472.
- [113] J. Creus, H. Mazille, H. Idrissi, *Surf. Coat. Technol.* **2000**, *130*, 224.
- [114] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, Wiley, Hoboken, NJ **2001**.
- [115] S. Munir, M. H. Pelletier, W. R. Walsh, *J. Visualized Exp.* **2016**.
- [116] M. Stern, A. L. Geary, *J. Electrochem. Soc.* **1957**, *104*, 56.
- [117] R. Ananthakumar, B. Subramanian, A. Kobayashi, M. Jayachandran, *Ceram. Int.* **2012**, *38*, 477.
- [118] J. P. Vega Triana, *Application and development of electrochemical methods to investigate the permeability of PVD coatings*, Shaker, Aachen **2019**.
- [119] K. Aramaki, *Corros. Sci.* **1999**, *41*, 1715.
- [120] American Society for Testing Materials, *Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements* **2015**.
- [121] E. Barsoukov, J. R. Macdonald (Eds.), *Impedance spectroscopy: Theory, experiment, and applications*, Wiley, Hoboken, NJ **2018**.
- [122] M. E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, John Wiley & Sons Inc, Hoboken, New Jersey **2017**.
- [123] V. F. Lvovich, *Impedance spectroscopy: Applications to electrochemical and dielectric phenomena*, Wiley, Hoboken, N.J **2012**.
- [124] D. U. Sauer, *Tech. Mitt.* **2006**, *99*, 7.
- [125] V. K. William Grips, H. C. Barshilia, V. E. Selvi, Kalavati, K. S. Rajam, *Thin Solid Films* **2006**, *514*, 204.
- [126] Gamry Instruments, *EIS of Organic Coatings and Paints* **2019**, <https://www.gamry.com/assets/Uploads/EIS-of-Organic-Coatings-and-Paints-rev-2.pdf>.
- [127] A. Amirudin, D. Thieny, *Prog. Org. Coat.* **1995**, *26*, 1.
- [128] F. Pastorek, M. Štrbák, D. Kajánek, M. Jacková, J. Pastorková, Z. Florková, *Communications* **2021**, *23*, B76-B88.
- [129] I. Dehri, M. Erbil, *Corros. Sci.* **2000**, *42*, 969.
- [130] S. Ahn, J. Lee, H. Kim, J. Kim, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *233*, 105.
- [131] G. J. Brug, A. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1984**, *176*, 275.
- [132] K. Jüttner, *Electrochim. Acta* **1990**, *35*, 1501.
- [133] S. M. Ghoreishi, M. Shabani-Nooshabadi, M. Behpour, Y. Jafari, *Prog. Org. Coat.* **2012**, *74*, 502.
- [134] R. S. Lillard, P. J. Moran, H. S. Isaacs, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 1007.
- [135] H. Ma, Y. Gu, S. Liu, J. Che, D. Yang, *Surf. Coat. Technol.* **2017**, *331*, 179.
- [136] F. Zou, D. Thierry, *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 3293.

- [137] A. K. Yagati, J. Min, J.-W. Choi, in *Modern Electrochemical Methods in Nano, Surface and Corrosion Science* (Ed.: M. Aliofkhazraei), InTech **2014**.
- [138] K. Itaya, S. Sugawara, K. Higaki, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6714.
- [139] L. A. Kibler, D. M. Kolb, in *Handbook of fuel cells: Fundamentals, technology and applications* (Eds.: W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger), Wiley. Chichester **2003**.
- [140] W. Zahn, A. Zösch, H. D. Schnabel, *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, *375*, 871.
- [141] T. Kouzeki, S. Tatezono, H. Yanagi, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 20097.
- [142] M. Reggente, D. Passeri, M. Rossi, E. Tamburri, M. L. Terranova, Author(s) **2017**, p. 20009.
- [143] A. M. Simões, A. C. Bastos, M. G. Ferreira, Y. González-García, S. González, R. M. Souto, *Corros. Sci.* **2007**, *49*, 726.
- [144] I. Plettenberg, *Anwendungspotential von Rastersondenmethoden zur elektrochemischen Charakterisierung von technischen Elektroden*, Oldenburg **2017**.
- [145] P. Marcus, F. Mansfeld, *Analytical methods in corrosion science and technology*, CRC Press, Boca Raton **2006**.
- [146] A. C. Bastos, M. C. Quevedo, O. V. Karavai, M. G. S. Ferreira, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, C973-C990.
- [147] C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, A. Matthews, *Corros. Sci.* **2003**, *45*, 1257.
- [148] A. J. Bard, F. R. F. Fan, J. Kwak, O. Lev, *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 132.
- [149] D. Polcari, P. Dauphin-Ducharme, J. Mauzeroll, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2016**, *116*, 13234.
- [150] J. R. Xavier, R. Nallaiyan, *J. Fail. Anal. and Preven.* **2016**, *16*, 1082.
- [151] J. R. Xavier, *J. Mater. Eng. Perform.* **2021**, *30*, 1554.
- [152] S. P. Vinodhini, J. R. Xavier, *J. Mater. Sci.* **2021**, *56*, 7094.
- [153] G. Vogel, *Die Korrosion von Kupfer durch verschiedene Schadgase und Schadgas-Gemische* **2012**.
- [154] R. P. Edavan, R. Kopinski, *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 2429.
- [155] American Society fo Testing Materials, *Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus*, ASTM International, West Conshohocken, PA **2019**.
- [156] H. Bux, F. Liang, Y. Li, J. Cravillon, M. Wiebcke, J. Caro, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16000.
- [157] D. Arnošt, P. Schneider, *Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J.* **1995**, *57*, 91.
- [158] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., *Fluidtechnik - O-Ringe: Teil 1: Innendurchmesser, Schnurstärken, Toleranzen, Bezeichnungen*, 23.100.60 **2013**.
- [159] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., *Lochbleche - Maße*, 19.120 **2021**.
- [160] T. C. Merkel, *J. Membr. Sci.* **2001**, *191*, 85.
- [161] K. Houston, *J. Membr. Sci.* **2002**, *205*, 103.
- [162] J. C. Diniz da Costa, G. Q. Lu, V. Rudolph, Y. S. Lin, *J. Membr. Sci.* **2002**, *198*, 9.
- [163] A. Burghardt, J. Rogut, J. Gotkowska, *Chem. Eng. Sci.* **1988**, *43*, 2463.
- [164] G. Doğu, J. M. Smith, *AIChE J.* **1975**, *21*, 58.
- [165] I. Perdana, B. W. Tyoso, I. M. Bendiyasa, Rochmadi, S. K. Wirawan, D. Creaser, *Chem. Eng. Res. Des.* **2009**, *87*, 1438.
- [166] T. C. Merkel, V. I. Bondar, K. Nagai, B. D. Freeman, I. Pinnau, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2000**, *38*, 415.
- [167] M. Sadrzadeh, K. Shahidi, T. Mohammadi, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *26*, NA-NA.
- [168] S. A. Stern, J. R. Fried, in *Physical Properties of Polymers Handbook* (Ed.: J. E. Mark), Springer New York. New York, NY **2007**, p. 1033.
- [169] P. M. Bungay, H. K. Lonsdale, M. N. de Pinho, *Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications*, Springer, Dordrecht **1986**.
- [170] J. S. Chiou, D. R. Paul, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, *27*, 2161.
- [171] P. W. Atkins, C. A. Trapp, A. Höpfner, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim **2001**.
- [172] Kerkhof, Piet J. A. M., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 915.
- [173] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**.
- [174] J.-P. Crousier, L. Pardessus, *Electrochim. Acta* **1988**, *33*, 1039.
- [175] H. Otmačić, J. Telegdi, K. Papp, E. Stupnišek-Lisac, *J. Appl. Electrochem.* **2004**, *34*, 545.

[176] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim 1990.