

Diss. ETH No. 19023

DIFFUSION BARRIER COATINGS FOR POLYMER
CONTAINERS PROCESSED BY PLASMA
ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

Lutz Körner

Dipl.-Ing. Universität Stuttgart

born on May 25, 1978

in Stuttgart (Germany)

citizen of

Federal Republic of Germany

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Philipp Rudolf von Rohr (ETH Zurich), examiner

Prof. Dr. Nicholas Spencer (ETH Zurich), co-examiner

2010

Abstract

Plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) of silicon oxide (SiO_x) films is widely used for several applications. These films are particularly well suited as gas diffusion barriers for food and pharmaceutical packaging applications due to their optical transparency, recyclability, and suitability for microwaving. The material properties of the substrate play a major role for the deposition process. The deposition of SiO_x on polyesters, e.g. polyethylene terephthalate (PET), is extensively explored. More than PET, however, polypropylene (PP) shows interesting properties for packaging applications, such as a high mechanical strength at elevated temperatures, an inherent water vapor barrier, and a low density at extremely low costs. Other properties of PP, its low glass transition temperature and its high thermal expansion, pose a challenge for the deposition process.

In this work, the fundamentals for PECVD of diffusion barrier coatings on injection molded PP containers with sufficiently low oxygen transmission rate (OTR) for food packaging applications and temperature durability to sustain retort cycling are investigated. As a first step, the PECVD process is explored on PP foil in a wide range of process parameters applying oxygen-hexamethyldisiloxane (HMDSO) mixtures. It is found that PP is much more temperature-sensitive than PET. At high power conditions, high temperatures, measured by a fiber-optical temperature measurement system, deteriorate diffusion barrier performance of SiO_x on PP. If the temperature is not the limiting factor, the applied power per mass of monomer (HMDSO) and the oxygen to monomer flow rate ratio are identified as most important process parameters. The influence of these parameters on the structural and (thermo)mechanical

properties of the coatings is investigated more in detail by means of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), dynamic mechanical analysis (DMA), differential scanning calorimetry (DSC), fragmentation tests, and internal stress measurements. For both of the parameters a similar effect on the coating properties is observed. Carbon-rich, polymer-like coatings from pure HMDSO, i.e. plasma polymerized HMDSO (pp-HMDSO), show promising mechanical properties (low internal stress, excellent adhesion and cohesion) at the expense of barrier performance. The residual oxygen permeation through coatings with a low OTR is ascribed to defects in the SiO_x coating. Defect densities, determined by a chemical etching technique, can be related to the OTR by means of a simple approximate correlation. Both the defect density and the OTR drop by more than one order of magnitude, if a critical coating thickness of approximately 12 nm is exceeded. Further insight into the permeation mechanisms is gained by the activated rate theory.

In a second step, multilayer coatings, comprising layers of good mechanical properties and layers providing barrier performance, are explored. Dry heat and sterilization tests show that the temperature durability of the composites is considerably improved by a pp-HMDSO layer between the PP substrate and a SiO_x barrier layer. Alternatively, carbon-rich films (a-C:N:H and a-Si:C:O:N:H) are promising if the interlayer exceeds a certain thickness. This suggests that these layers act as buffer reducing the high thermal expansion mismatch of the PP substrate and the brittle SiO_x barrier layer. If no interlayer is present, cracks are evidenced in the brittle SiO_x coatings after exposure to elevated temperatures. These cracks cause a severe loss of barrier performance, while no such cracks are found in the multilayer coatings. XPS depth profiles give information about the chemical composition of the multilayer coatings.

Lastly, these findings are employed for the coating of injection molded PP containers. Further process optimization, adaptation of the electrode geometry to the form of the substrate container, and the application of an additional protective lacquer layer results in a composite with sufficiently low OTR for most food packaging applications of $1.7 \pm 0.5 \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{d} = 0.017 \text{ cm}^3/\text{pack}/\text{d}$, which withstands standard thermal sterilization cycling at 121°C with only minor deterioration in OTR.

Zusammenfassung

Die Plasmagasphasenabscheidung (PECVD) siliziumoxidischer Schichten kommt in vielen Anwendungsbereichen zum Einsatz. Besonders gut eignen sich diese Schichten als Diffusionsbarriereschichten auf Verpackungen von Lebensmitteln und pharmazeutischen Produkten aufgrund ihrer optischen Transparenz, ihrer Wiederverwertbarkeit und ihrer Durchlässigkeit für Mikrowellen. Die Materialeigenschaften des Substrates spielen eine wichtige Rolle für den Beschichtungsprozess. Die Abscheidung von SiO_x auf Polyester, wie z. B. Polyethylenterephthalat (PET), ist umfassend untersucht. Für die Verwendung als Verpackungsmaterial weist jedoch Polypropylen (PP) viele Vorteile auf, wie z. B. eine hohe mechanische Beanspruchbarkeit bei erhöhten Temperaturen, eine inhärente Wasserdampfbarriere und eine geringe Dichte bei sehr geringen Kosten. Andere Eigenschaften von PP, wie die tiefe Glassübergangstemperatur und die hohe thermische Ausdehnung, stellen eine Herausforderung an den Beschichtungsprozess dar.

In dieser Arbeit werden Grundlagen für die Plasmagasphasenabscheidung von Diffusionssperrschichten auf Spritzgussbehältern aus PP mit für Nahrungsmittelverpackungen ausreichend geringer Sauerstofftransmissionsrate (OTR) bei gleichzeitiger Temperaturbeständigkeit für die Sterilisation im Autoklaven erarbeitet. Als erster Schritt wurde der Beschichtungsprozess auf PP-Folie unter Anwendung von Sauerstoff-Hexamethyldisiloxan (HMDSO) Gemischen in einem grossen Prozessparameterbereich untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass PP deutlich temperaturempfindlicher ist als PET. Bei hohem Leistungseintrag verursachen die hohen auftretenden Temperaturen, die mittels eines Glassfaser-Temperaturmesssystems erfasst wurden, eine deutliche Be-

einträchtigung der Barriereigenschaften siliziumoxidischer Schichten auf PP. Für den Fall, dass die Temperatur nicht den limitierenden Faktor darstellt, wurden die eingetragene Leistung bezogen auf die Masse an zugeführtem Monomer (HMDSO) und das Volumenstromverhältnis von Sauerstoff zu HMDSO als massgebliche Prozessparameter identifiziert. Der Einfluss dieser Parameter auf die chemischen und (thermo)mechanischen Eigenschaften der Schichten wurde mittels Fourier-Transformations Infrarot-Spektroskopie (FTIR), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), dynamisch-mechanischer Analyse (DMA), Differentialrasterkalorimetrie (DSC), Zugversuchen und Messungen der Eigenspannungen in den Schichten untersucht. Für beide Parameter wurde ein sehr ähnlicher Effekt auf die Schichteigenschaften beobachtet und die beiden Parameter können nicht als voneinander unabhängig erachtet werden. Kohlenstoffreiche, polymer-ähnliche Schichten, die ohne Zugabe von Sauerstoff in einem HMDSO Plasma abgeschieden wurden (pp-HMDSO), zeigen gute mechanische Eigenschaften (geringe Eigenspannungen, ausgezeichnete adhäsive und kohäsive Eigenschaften) auf Kosten ihrer Diffusionsbarriereigenschaften. Die verbleibende Sauerstoffpermeation durch Schichten, die eine tiefe OTR aufweisen, ist auf Fehlstellen in der SiO_x -Schicht zurückzuführen. Von der (flächenbezogenen) Dichte an Fehlstellen, die durch ein chemisches Ätzverfahren bestimmt werden kann, kann über eine einfache Korrelation auf die OTR geschlossen werden. Sowohl die Dichte an Fehlstellen als auch die OTR nehmen um mehr als eine Größenordnung ab, wenn eine kritische Schichtdicke von ca. 12 nm überschritten wird. Weitere Schlüsse auf die Mechanismen, die der Permeation zugrunde liegen, können von der „activated rate theory“ abgeleitet werden.

Als zweiter Schritt wurden mehrlagige Schichten untersucht, die aus Schichten mit guten mechanischen Eigenschaften und aus solchen mit guten Barriereigenschaften bestehen. Temperatur- und Sterilisationstests zeigen, dass die Temperaturbeständigkeit der Lamine durch eine pp-HMDSO Schicht zwischen dem PP Substrat und der SiO_x -Barrierschicht deutlich verbessert wird. Alternativ zeigen auch kohlenstoffreiche Schichten (a-C:N:H und a-Si:C:O:N:H) vielversprechende Ergebnisse, wenn die Zwischenschicht eine Mindestschichtdicke überschreitet. Das weist darauf hin, dass diese Schichten als Puffer für die unterschiedliche thermische Ausdehnung zwischen dem PP Sub-

strat und der spröden SiO_x -Barrierschicht wirken. Wenn spröde SiO_x -Barrierschichten ohne eine Zwischenschicht hohen Temperaturen ausgesetzt werden, zeigen sich Risse in der Schicht, die eine gravierende Beeinträchtigung der Barriereigenschaften zur Folge haben. In den mehrlagigen Schichten können dagegen keine Risse beobachtet werden. XPS Tiefenprofile geben Aufschluss über die chemische Zusammensetzung der mehrlagigen Schichten.

Schliesslich wurden die gesammelten Erkenntnisse auf die Beschichtung von Spritzgussbehältern aus PP übertragen. Durch weitere Prozessoptimierung, die Anpassung der Elektrodengeometrie an die Behälterform und die Aufbringung einer zusätzlichen Schutzlackschicht kann eine für die meisten Lebensmittelverpackungen ausreichend tiefe OTR von $1.7 \pm 0.5 \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{d} = 0.017 \text{ cm}^3/\text{pack}/\text{d}$ erzielt werden, die durch Sterilisation im Autoklaven bei 121°C nur geringfügig beeinträchtigt wird.