

# **NIR-Spektroskopie zur Auftragsgewichtbestimmung für Silikonbeschichtungen**

Bettina Willinger, Frauke Groß, Ursula Witter, Antonio Delgado

Lehrstuhl für Strömungsmechanik  
Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg  
Cauerstraße 4; 91058 Erlangen

Beschichtungen, Silikon, nicht-invasive Messung, PLS-Analyse

## **Zusammenfassung**

Die Vorhersage von Silikonschichtdicken durch spektroskopische Analyse im nahen Infrarotbereich (NIR) wurde im Labormaßstab mittels multivariater Datenanalyse realisiert. Dazu wurde ein entsprechender Versuchsstand konzipiert mit dem der Einfluss zeitlicher Faktoren und des Aggregatzustands des Silikons untersucht werden konnten, um die Übertragbarkeit der manuell durchgeführten Beschichtungsexperimente auf industrielle Beschichtungsverfahren zur Schichtdickenprognose im Prozess zu prüfen. Die Modellierung mittels PLS-Analyse (*partial least squares*) ermöglicht die Erstellung einer quantitativen Beziehung zwischen Spektrum und Schichtdicke und damit die online-Messung sowie folglich die Steuerung des Beschichtungsprozesses.

## **Einleitung**

Silikonbeschichtete Oberflächen finden sich oft unbemerkt in unserem Alltag. Sie bilden die Unterlage für Etiketten, Pflaster oder selbstklebende Tapeten, werden aber auch in der Automobil- oder Flugzeugindustrie eingesetzt.

An diese Beschichtung werden bei sehr geringen Auftragsmengen höchste Anforderungen in Bezug auf Deckungseigenschaften und Homogenität gestellt. Die Messung des Auftragsgewichts im Prozess ermöglicht eine optimale Steuerung und damit ökonomische und durch geringeren Materialverbrauch auch ökologische Effizienz. Heutzutage bei der typischen Rollenbeschichtung eingesetzte Verfahren zur Bestimmung des Auftragsgewichts sind die, nicht online einsetzbare, Röntgenfluoreszenzmessung oder die online-fähige gravimetrische Bestimmung des Auftragsgewichts, die jedoch nicht lokal aufgelöst erfolgen kann. Demgegenüber bietet die in diesem Beitrag vorgestellte NIR-Spektroskopie gleichzeitig die Möglichkeit einer lokale Auflösung und der online-Einsatzbarkeit, sowie zusätzlich den Vorteil der nicht-invasiven Messtechnik. Möglich ist dies durch charakteristische Wechselwirkungen zwischen Strahlung und Materie, die ein eindeutiges Spektrum, spezifiziert durch Obertonschwingungen, erzeugen. Dieses Merkmalmuster kann durch nachgeschaltete Modellierung (Kalibrierung) mit dem charakteristischen Merkmalmuster, der Schichtdicke des Silikons, verknüpft werden. Dadurch ist eine Aussage über die quantitative Zusammensetzung der Probe möglich.

## **Grundlagen und experimenteller Aufbau**

Durch das verwendete Licht im Bereich des Nahinfrarot (NIR) werden Molekülschwingungen angeregt. Die ausgesendete elektromagnetische Strahlung im charakteristischen Frequenzbereich von  $3 \cdot 10^{11}$  -  $4 \cdot 10^{11}$  Hz wird von der Materie absorbiert. Über die Lage der Absorptionsbanden werden Aussagen möglich hinsichtlich der vorhandenen funktionellen Gruppen des Moleküls. Das für jede Verbindung einzigartige Absorptionsspektrum

ermöglicht darüber hinaus über die Stärke der auftretenden Absorption auch quantitative Aussagen über die Zusammensetzung. Eine Absorption der NIR-Strahlung erfolgt jedoch nur wenn die angeregte Schwingung zu einer Änderung des Dipolmoments des Moleküls führt. Bei linear gebauten Molekülen, wie  $\text{CO}_2$ , sind demnach sowohl detektierbare asymmetrische, aber auch symmetrische NIR-inaktive Schwingungen möglich. Zudem weisen Schwingungen, die mit einer starken Dipoländerung verbunden sind, eine starke Absorptionsbande auf und treten so deutlicher hervor als andere. Im Bereich des NIR finden sich viele Absorptionsbanden von Oberton- und Kombinationsschwingungen.

Für die durchgeführten Messungen wurde ein Spektrometer „Polytec PSS-M Polychromator PSS 2120“ (Polytec GmbH, Waldbronn) verwendet, dessen Messsonde eine Kombination aus Strahlungssender und -empfänger ist. Abbildung 1 zeigt den verwendeten Versuchsaufbau. Um starke Reflexion der Messstrahlung zu vermeiden und damit die Messung zu erschweren diente ein mit Schwarzlack beschichtetes Papier als Probenunterlage. Der Abstand Probe-Sonde betrug 15 cm im Lot und ein Messwinkel von  $10^\circ$  zum Lot wurde festgelegt. Für die Messung ist ein kleiner Winkel notwendig um die Messstelle exakt zu lokalisieren. Die Zeit der Messung ist im Hinblick auf die industrielle Übertragbarkeit klein zu wählen. Durch die ermittelte Integrationszeit von 10 ms und eine Akkumulationszeit von 100 Integrationen konnte dies realisiert werden.

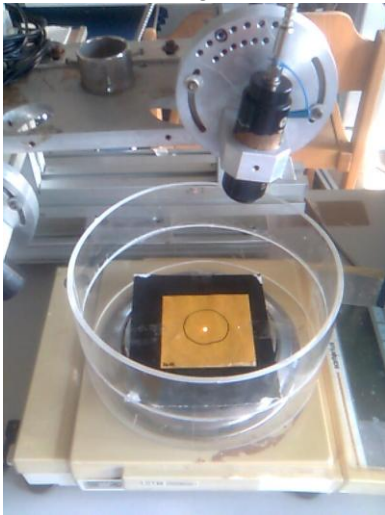


Abbildung 1: Messaufbau

### Charakteristisches Absorptionsspektrum

Gemäß den ermittelten Einstellungen des Versuchsstandes konnten charakteristische Spektren von Silikon auf Papier erzeugt werden (Abbildung 2). Im Wellenlängenbereich von etwa 1300 nm - 2000 nm ist der spezifische Verlauf der Absorption mit unterschiedlich deutlich ausgeprägten Absorptionsbanden zu sehen.

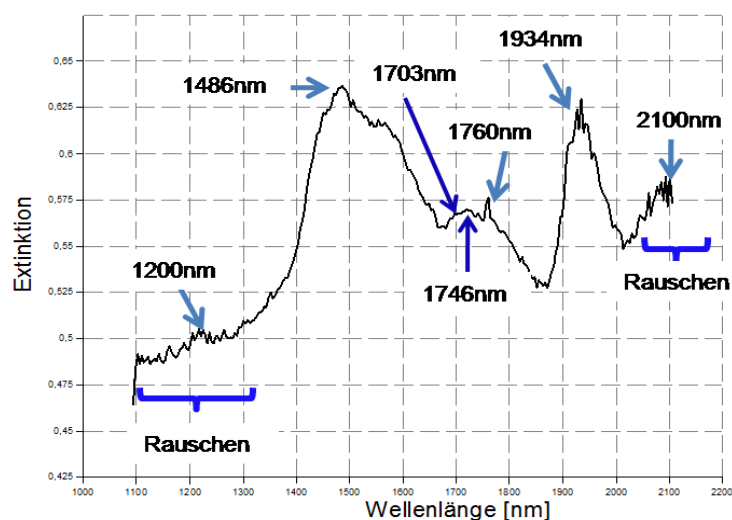


Abbildung 2: Allgemeines Absorptionsspektrums von Silikon auf Papier

Die für die untersuchte Probe charakteristischen Peaks treten etwa bei den Wellenlängen 1200 nm, 1486 nm, im Bereich zwischen 1700 und 1760 nm sowie bei 1934 nm und 2100 nm auf (siehe auch Tabelle 1). Der Peak bei 1934nm entsteht durch die asymmetrische

Ausdehnung der im Papier enthalten Wassermoleküle. Außerdem sind die Maxima bei 1200nm und 2100nm charakteristisch für die Streck- und Deformationsschwingungen von Wasser. Bei 1200nm liegt eine schwach ausgedehnte Kombinationsbande vor. Der Peak bei 1760nm verdeutlicht die C-H Valenzschwingung der Methylgruppe von Silikon. Das Maximum bei 1486nm weist ebenfalls auf Silikon hin, da hier Si-OH lokalisiert ist. Außerdem sind schwach die CH<sub>3</sub>-Gruppenschwingungen bei 1703nm und 1746nm vorhanden [1, 2].

**Tabelle 1: Zuordnung der charakteristische Schwingungen von silikonbeschichtetem Papier (=Schwingung der Molekülen) bei unterschiedlichen Wellenlängen  $\lambda$  [1,2]**

$\lambda$ [nm]	Molekül	Charakteristik
1200	Wasser	schwach ausgedehnte Kombinationsbande
1486	Silikon	Si-OH Gruppenschwingung
1703	Silikon	CH <sub>3</sub> -Gruppenschwingung
1746	Silikon	CH <sub>3</sub> -Gruppenschwingung
1760	Silikon	C-H Methylgruppenschwingung
1934	Wasser	asymmetrische Molekülausdehnung
2100	Wasser	gebundene Form

### **Einflussfaktoren auf Spektren**

Die NIR - Spektroskopie bzw. die damit aufgenommenen charakteristischen Absorptionsspektren sollen genutzt werden, um die online-Messung der Schichtdicke in industriellen Beschichtungsprozessen zu ermöglichen und damit auch eine automatisierte Steuerung des Prozesses zu zulassen. Um eine schnelle Nachregelung zu ermöglichen, ist eine Messung der Nassfilmdicke, direkt nach der Auftragung, im Prozess notwendig. Die Schichtdickenmesswerte, die für die Verknüpfung zwischen Schichtdicke und Spektrum notwendig sind, lassen sich experimentell jedoch nur an trockneten Proben ermitteln. Daher wurden einige Einflussparameter untersucht um die Übertragbarkeit von Nassfilmmessungen auf Trockenmessungen zu garantieren.

Zunächst wurde der Einfluss der Zeit bis zur Trocknung des Silikons im Ofen untersucht. Es zeigte sich, dass je länger das Papier mit dem beschichteten Silikon an der Luft verweilt, desto mehr Silikon dringt von der Oberfläche des Papiers in seine Poren ein. Anhand eines Vergleichs der auftretenden Absorptionsbanden und deren Ausprägung über eine Zeit von vier Minuten in der jeweils im Abstand von zehn Sekunden gemessen wurde, ließ sich deutlich erkennen, dass keine nennenswerten Veränderung mit der Zeit eintreten. Die gesamte Menge an Silikon kann somit auch bei teilweisem Eindringen von Silikon in die Oberfläche detektiert werden.

Ein weiterer untersuchter potentieller Einflussfaktor ist der Aggregatzustand des Beschichtungsmaterials. Vor der Trocknung liegt das Silikon in flüssiger, unverbundener Form vor. Danach besitzt es seinen ausgehärteten, festen Aggregatzustand. In Abbildung 3 sind beide Spektren (schwarz vor der Trocknung, grau nach der Trocknung) mit Basislinienkorrektur aufgetragen. Es stellte sich heraus, dass die Trocknung kaum Einfluss auf die relevanten Peaks des Silikons hat. Die charakteristischen Peaks bei  $\lambda = 1703$  nm und  $\lambda = 1746$  nm zeigen ebenfalls eine leicht erhöhte Absorption, sind jedoch in beiden Fällen deutlich identifizierbar und nur geringfügig unterschiedlich. Hauptsächlich ist eine starke

Reduzierung des Wasserpeaks mit Maximalwert bei 1934 nm zu erkennen. Da Papier jedoch einen Wassergehalt zwischen 3,5 und 10 % aufweist, lässt sich die Veränderung des Spektrums durch den bei der Trocknung auftretenden Wasserverlust des Papiers zurückführen. Als Ursache für den nahezu identischen Verlauf beider Spektren kann gesehen werden, dass bei der Vernetzung des Silikons keines seiner Bestandteile entweicht und offensichtlich eine Polymerisation die Schwingungsanregung nicht behindert. Somit ist es möglich für eine Analyse der Schichtdicke beide Aggregatzustände gleichermaßen heranzuziehen.

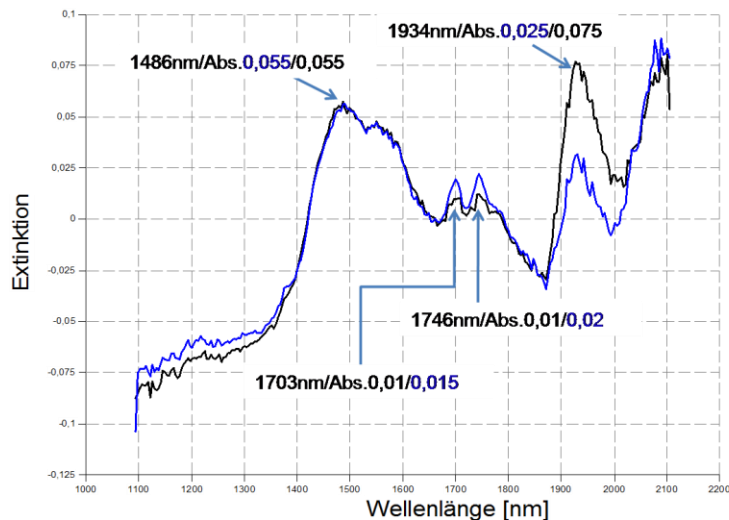


Abbildung 3: NIR-Spektrum einer Probe vor (schwarz) und nach (grau) durchgeführter Trocknung

Die Trocknungsdauer stellt ebenfalls eine zeitliche Variationsgröße und damit einen möglichen Einflussfaktor dar. Die Untersuchung der manuell beschichteten Proben für unterschiedliche Trocknungszeiten zwischen 1 und 5 Minuten, zeigte ebenfalls geringfügige Änderungen, die jedoch nicht nur im Bereich von 1934 nm lagen und damit dem unterschiedlichen Wasserverlust bei der Trocknung zugeschrieben werden können, sondern auch Veränderung im Vergleich der Silikonabsorptionsbanden. Die auftretenden Veränderungen lassen sich jedoch auf Ungenauigkeiten der Laborbeschichtung zurückführen. Die experimentelle Ermittlung der Schichtdicke ergab im Mittel eine Standardabweichung für die Schichtdicke von 17 % für die im Labor beschichteten Proben, die sich demnach auch auf die Spektren auswirken sollte. Daher wird davon ausgegangen, dass die Länge der Trocknung irrelevant für die Absorptionsspektren ist.

Zuletzt wird eine Gegenüberstellung von manuellen und industriellen Beschichtungen durchgeführt, um für eine mögliche industrielle Anwendung sicher zu stellen, dass keine Unterschiede im Verhalten des Spektrums zu erwarten sind. In Abbildung 4 sind Beschichtungen mit ähnlicher Schichtdicke und Basislinienkorrektur aufgezeigt, wobei die graue Kurve die der manuellen Beschichtung und die schwarze die der industriellen ist. Deutliche Unterschiede sind nur im Bereich des charakteristischen Wasserpeaks um  $\lambda=1934\text{nm}$  zu erkennen. Die Abweichung lässt sich dabei erneut über die Trocknung erklären, da der industrielle Prozess sich von der Trocknung im Laborofen unterscheidet.

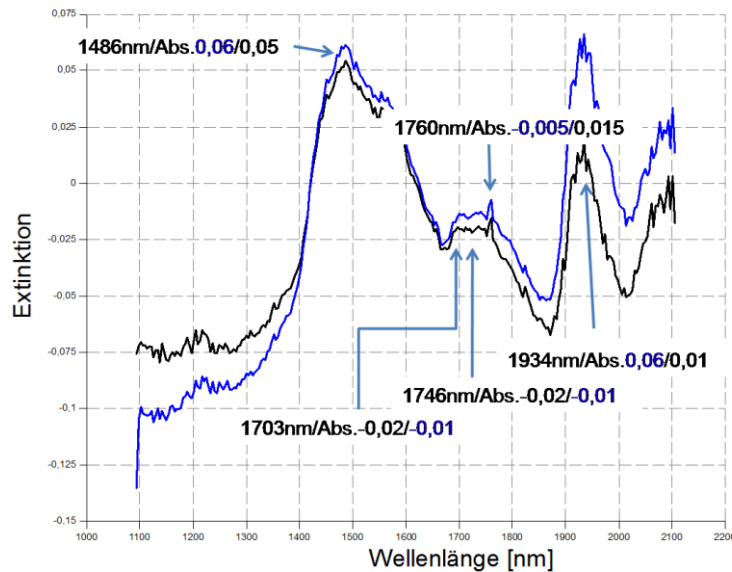


Abbildung 4: Vergleich manuell (blau) und industrielle (schwarz) Beschichtung

Folglich lässt sich feststellen, dass weder unterschiedliche Trocknungszeiten noch der Aggregatzustand des Silikons das gemessene Absorptionsspektrum beeinflussen und dass zudem eine Übertragbarkeit von Laborergebnissen auf den industriellen Prozess durch diese Untersuchungen garantiert werden kann.

**Prognose der Schichtdicke mittels Absorptionsspektren**

Zur Verknüpfung von Spektrum zu Schichtdicke wurden industriell beschichtete Papiere im Bereich von 0,48 bis 3,37 µm Schichtdicke herangezogen, da sich unterschiedliche Beschichtungsstärken mit einer deutlich verminderten Standardabweichung erzeugen ließen. Die experimentelle Vermessung der Schichtdicken der Proben, die notwendig ist, um eine Verknüpfung zwischen Spektren und Schichtdicke herzustellen wurde mit Röntgenfluoreszenz durchgeführt. Die, mittels geeigneter Modellierung, erzeugte Verknüpfung dient zur online-Messung der Schichtdicke mittels NIR-Spektroskopie, da ein direkter Abgleich der Absorptionsspektren von dünnen (0,92 nm), mittleren (1,82 nm) und dicken (3,37 nm) Schichtdicken keine Rückschlüsse zulässt.

**Modellierung der multivariaten Datensätze**

Die Modellierung zur Verknüpfung von Schichtdicke und Spektren wurde mit Hilfe der PLS-Toolbox von Matlab durchgeführt. Die durchgeführte partial least square Analyse (PLS-Analyse) ermöglicht die effektive Erstellung eines Zusammenhangs zwischen den unabhängigen Werten der Spektren und den abhängigen Werten der Schichtdicken. Die das System beschreibenden Komponenten, die *latent variables*, sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Ergebnisse der PLS-Analyse: Auflistung der *latent variables* (LVs) prozentual bezogen auf die Möglichkeit Spektrum (X-Block LV) und Schichtdicke (Y-Block LV) zu beschreiben, sowie deren Kumulierungen

X Block LV	X Block Cumulative	Y Block LV	Y Block Cumulative
100,00	100,00	76,84	76,84
0,00	100,00	2,71	79,55

0,00	100,00	12,80	92,35
0,00	100,00	5,62	97,97
0,00	100,00	1,17	99,13

Die Analyse zeigt deutlich, dass die NIR-Spektroskopie für die Online-Messung der Schichtdicke eine geeignete Methode darstellt, da sich das System mit fünf *latent variables* mit hoher Genauigkeit beschreiben lässt. Da die beschreibenden Komponenten nicht gemäß ihrer Relevanz (absteigende prozentuale Beschreibung des Systems) bei den Schichtdicken (Y Block LV) geordnet sind, ist zusätzlich eine Filteranwendung nötig.

Abbildung 5 zeigt eine Auftragung der *latent variables* über der Wellenlänge, die eine Zuordnung dieser zu charakteristischen Absorptionsbanden ermöglicht und damit die Güte der physikalischen Beschreibung des Systems beschreibt.

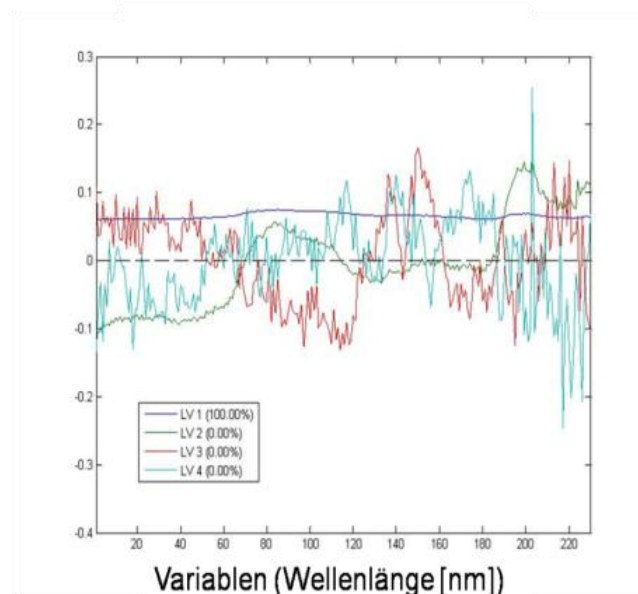


Abbildung 5: Auftragung der ersten vier beschreibenden Komponenten des untersuchten Systems, den *latent variables* über der Wellenlänge.

Die LV mit der größten Relevanz weist über die Wellenlänge keine charakteristischen Peaks auf und auch die anderen beschreibenden Komponenten weisen eine große Unschärfe auf und lassen keine Zuordnung zu den charakteristischen Absorptionsbanden, wie in Tabelle 1 aufgelistet zu. Der Einsatz eines Smoothing low pass Filter sowie eines Derivative high pass Filter ermöglicht eine Glättung und Spezifizierung des Spektrums und steigert damit die Qualität der Modellierung bzw. die Prognosegenauigkeit des Modells. Abbildung 6 zeigt die fünf beschreibenden latent variables über der Wellenlänge nach Anwendung der Filter.

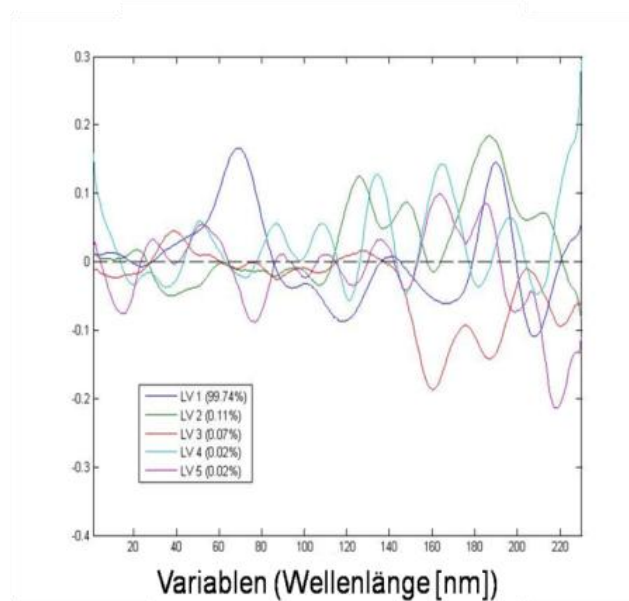


Abbildung 5: Auftragung der ersten fünf beschreibenden Komponenten des untersuchten Systems, den *latent variables* über die Wellenlänge nach Filteranwendung

Die Glättung der beschreibenden Kurven ist deutlich zu erkennen. Das Ergebnis der Analyse zeigt, dass die *latent variable* mit der höchsten Relevanz (LV 1) die im Spektrum am deutlichsten hervortretenden Absorptionsbanden bei etwa 1460 nm und 1930 nm beschreibt.

### Qualität der Modellierung

Mit der durchgeführten Modellierung der multivariaten Datensätze wurde ein beschreibendes System mit fünf *latent variables* erhalten (siehe Tabelle 4). LV 1 charakterisiert das Modell zu 99,74% für Spektren und zu 77,67% für Schichtdicken. LV 2 beschreibt die Spektren zu 0,11%, die Schichtdicke zu 7,87%. LV 3 spiegelt die X-Werte zu 0,07%, die Y-Werte zu 6,56% wider. LV 4 und LV 5 geben die Beschreibung der Spektren zu 0,02% an, die der Schichtdicken zu 5,45% und 0,50%. Für die Charakterisierung des gesamten Modells zeigt sich eine Übereinstimmung von 99,95% der Spektren und 98,05% der Schichtdicken.

Tabelle 4: Ergebnisse der End-PLS-Analyse; Auflistung der *latent variables* (LVs) prozentual bezogen auf die Möglichkeit Spektrum (X-Block LV) und Schichtdicke (Y-Block LV) zu beschreiben, sowie deren Kummulierungen

<i>X Block LV</i>	<i>X Block Cumulative</i>	<i>Y Block LV</i>	<i>Y Block Cumulative</i>
99,74	99,74	77,67	77,67
0,11	99,85	7,87	85,54
0,07	99,91	6,56	92,10
0,02	99,93	5,45	97,55
0,02	<b>99,95</b>	0,50	<b>98,05</b>

Die Anordnung der *latent variables* gemäß ihrer Relevanz zeugt dabei von der physikalischen Güte des Modells und damit von der zu erwartenden Qualität bei einer Prognose der Schichtdicke auf Basis der im Prozess gemessenen Spektren.

Abbildung 7 veranschaulicht die Vorhersagemöglichkeit der Modellierung, indem die vorhergesagte Schichtdicke gegen die experimentell vermessene Schichtdicke aufgetragen wird. Die schwarzen Punkte stellen die Modellierungswerte, die grauen Dreiecke die Validierungswerte dar. Die Winkelhalbierende gibt eine 1:1 Verknüpfung von Spektrum zu Schichtdicke an. Die Gerade gibt die durch die multivariate Datenanalyse ermittelte Abbildvorschrift wieder. Die geringe Abweichung der Geraden von der Winkelhalbierenden ist dabei ein Maß für die Güte mit der das Modell die Schichtdicken anhand von gemessenen Spektren wiedergeben kann.

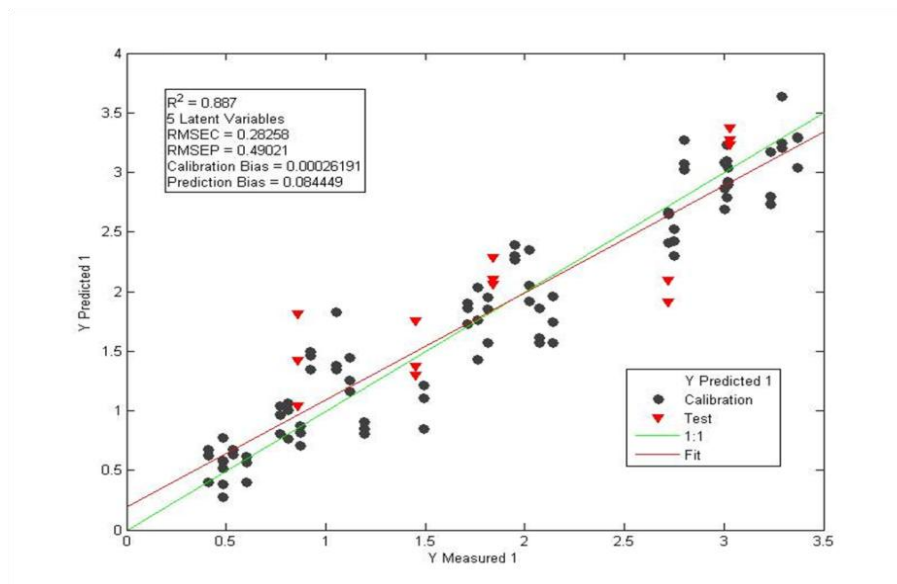


Abbildung 6: Endergebnis, systemberechnete Schichtdicke aufgetragen gegen real vermessene Schichtdicke

Die Qualität lässt sich an mathematischen Größen ablesen. So zeigen der *Calibration BIAS* (0,00026) und der *Prediction BIAS* (0,0844) nur geringfügige Abweichungen vom Idealwert Null. Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  zu 0,887 liegt ebenfalls nahe am Wert 1 für eine ideale Abbildung.

### Ausblick

Die durchgeführten Untersuchungen und die erfolgte Modellierung zeigen, dass eine Vorhersage der Schichtdicke und damit eine online-Messung der Schichtdicke im Prozess auf Basis von computergestützten Analysen von NIR-Spektren möglich ist. Die erreichte Güte der Modellierung ist dabei hoch und bildet so die Basis für die nicht-invasive Messung und die dadurch mögliche Steuerung des industriellen Beschichtungsprozesses von Silikonpapieren. Dabei stellen die Silikonzusammensetzung (Bestandteile, Zusatzharze, ...) sowie das Trägermaterial (Papier oder Folie) beeinflussende Variationsgrößen dar, deren Einfluss noch weiter zu untersuchen ist.

- [1] Workman, J.; Weyer, L.; Practical Guide to Interpretive Near Infrared Spectroscopy, 2008, Taylor and Francis Groupe, LCC
- [2] Cai, D.K.; Neyer, A.; Kuckuk, R.; Heise, H.M.; Optical absorption in transparent PDMS materials applied for multimode waveguides fabrication; Optical Materials, 30, 2008, S. 1157-1161