

# Struktur, Vernetzung und Metallisierung duroplastischer Polymere

Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
der Technischen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität  
zu Kiel

vorgelegt von  
**Jörn Kanzow**

Kiel 2004

Referent: Prof. Dr. F. Faupel

Meinen Eltern

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen vernetzter Polymere</b>	<b>4</b>
2.1	Grundlagen der Polymere . . . . .	4
2.1.1	Freies Volumen . . . . .	5
2.1.2	Glasübergang . . . . .	8
2.2	Grundlagen der Epoxidharze . . . . .	10
2.3	Grundlagen der Polyurethane . . . . .	10
<b>3</b>	<b>Präparation der vernetzten Polymere</b>	<b>12</b>
3.1	Das Epoxidharzsystem DGEBA–DETA . . . . .	12
3.2	Das Polyurethan . . . . .	16
<b>4</b>	<b>Grundlagen der Metallisierung der Polymeroberflächen</b>	<b>19</b>
4.1	Metallkondensation aus der Gasphase . . . . .	21
4.2	Wachstum der Metallschichten . . . . .	24
4.3	Diffusion . . . . .	27
4.3.1	Grundlagen der Diffusion . . . . .	27
4.3.2	Oberflächendiffusion . . . . .	29
4.3.3	Metалldiffusion in Polymeren . . . . .	30
<b>5</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>32</b>
5.1	Positronenannihilationslebensdauerspektroskopie (PALS) . . . . .	32
5.1.1	Erzeugung der Positronen . . . . .	32
5.1.2	Positronen–Materie–Wechselwirkung . . . . .	33
5.1.3	Konventionelle PALS . . . . .	37
5.1.4	Tiefenaufgelöste PALS mittels Strahltechnik . . . . .	39
5.1.5	Auswertung der PALS–Spektren . . . . .	41

5.2	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) . . . . .	43
5.3	Weitere experimentelle Methoden . . . . .	49
5.3.1	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) . . . . .	49
5.3.2	Radiotracer-technik $^{110m}\text{Ag}$ . . . . .	51
5.3.3	Infrarotspektroskopie (IR) . . . . .	52
5.3.4	Rasterkraftmikroskopie (AFM) . . . . .	53
5.3.5	Differentialleistungskalorimetrie (DSC) . . . . .	54
5.3.6	Brillouinspektroskopie (BS) . . . . .	54
5.3.7	Dielektrische Spektroskopie (DES) . . . . .	55
5.3.8	Tiefenprofilierung mittels Ionenstrahlzerstäubung . . . . .	56
5.3.9	Bestimmung der Kondensationskoeffizienten . . . . .	59
<b>6</b>	<b>Untersuchungen der Vernetzungsreaktionen</b>	<b>61</b>
6.1	Vernetzung des Epoxidharzsystems DGEBA–DETA . . . . .	62
6.1.1	RT–Vernetzung des Standardepoxidharzsystems . . . . .	63
6.1.2	Nachvernetzung des Standardepoxidharzsystems . . . . .	68
6.1.3	Variation des Massenverhältnisses von DGEBA und DETA . . . . .	72
6.1.4	Zusammenfassung und Folgerungen . . . . .	80
6.2	Vernetzung des Polyurethans . . . . .	83
6.2.1	RT–Vernetzung des Polyurethans . . . . .	83
6.2.2	Nachvernetzung des Polyurethans . . . . .	90
6.2.3	Zusammenfassung und Folgerungen . . . . .	94
<b>7</b>	<b>Charakterisierung des vernetzten Standardepoxidharzsystems</b>	<b>96</b>
7.1	Oberflächeneigenschaften . . . . .	98
<b>8</b>	<b>Metallisierung des Epoxidharzsystems DGEBA–DETA</b>	<b>104</b>
8.1	Metallkondensation aus der Gasphase . . . . .	105
8.2	Chemische Wechselwirkung der Metalle mit den Epoxidharzober- flächen . . . . .	109
8.3	Wachstum der Metallschichten . . . . .	112
8.4	Volumendiffusion der Metalle . . . . .	117
8.5	Zusammenfassung und Folgerungen . . . . .	121

---

<b>9 Untersuchungen zum Glasübergang von Epoxidharzfilmen</b>	<b>123</b>
9.1 Der Glasübergang im Volumen . . . . .	125
9.2 Der Glasübergang in Oberflächennähe . . . . .	133
9.3 Erweichung der Oberfläche . . . . .	136
9.4 Zusammenfassung und Folgerungen . . . . .	143
<b>10 Alterungsuntersuchungen an Epoxidharzfilmen</b>	<b>146</b>
10.1 Ergebnisse der Alterungsuntersuchungen . . . . .	147
10.2 Zusammenfassung und Folgerungen . . . . .	156
<b>11 Zusammenfassung</b>	<b>158</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>162</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>174</b>
<b>Liste der während der Promotion entstandenen Publikationen</b>	<b>176</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Adhäsionsforschung ist ihrem Anspruch, Festigkeit und Beständigkeit von Polymer–Metall–Verbunden auf grundlegende Adhäsionsmechanismen zurückzuführen, bislang nur unzureichend gerecht geworden [1]. Denn häufig findet die Moleküldynamik der Polymere in den Verbunden keine Berücksichtigung, wenn das Verhalten adhäsiver Systeme beschrieben wird [2]. Zudem wird im Allgemeinen die Beobachtung unterschätzt, dass Verbunde in der Regel nicht *an*, sondern eher *nahe* der Grenzfläche versagen, wo strukturelle Eigenschaften Besonderheiten aufweisen können [2]. Unter praxisorientierten Gesichtspunkten ist auch das Bestreben zu sehen, im Falle der Skalierung adhäsiver Systeme, d.h. der Reduzierung ihrer räumlichen Ausmaße, quantitative und qualitative Änderungen fundamentaler Eigenschaften beschreiben zu können, da auch im Bereich der Beschichtungen der Submikrometerbereich an Bedeutung gewinnt. Zudem können dünne Klebstofffilme, deren Eigenschaften keiner Skalierung unterworfen sind, bei der Untersuchung der Adhäsionsmechanismen gute Dienste leisten, da sie den Zugang zur Grenzfläche für diverse analytische Methoden öffnen.

Im Rahmen eines interdisziplinären Pilotprojektes, gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung sowie den international ausgerichteten Unternehmen Sika (Schweiz), Dow Automotive (USA) und Kömmerling Kunststoff (Deutschland), wurden in den letzten drei Jahren von den Projektpartnern, einschließlich der Universität Kiel, Mechanismen erfasst und geklärt, die in dem Grenzflächenbereich zwischen technisch relevanten, vernetzten Polymeren und Metallen auftreten [2]. Das Projekt „Adhäsions- und Alterungsmechanismen von Polymer–Metall–Übergängen“ beinhaltet, im Einklang mit den Empfehlungen unserer industriellen Partner, als zu untersuchende adhäsive Systeme die technisch bedeutenden Polymerklassen der Epoxide bzw. der Polyurethane in Kombination mit mehreren technisch relevanten Metallen. Das gewählte Epoxid-

harzsystem stellt ein stark vernetztes, glasartiges, temperatur- und chemikalienbeständiges System dar, das Polyurethan hingegen ist bei Raumtemperatur flexibel.

Die Bearbeitung der genannten Ziele führte in dem als Verbundprojekt konzipierten Forschungsvorhaben zu Grundlagenwissen, das trotz zahlreicher zurückliegender Forschungsaktivitäten bisher nicht in ausreichender Form vorhanden war. Die gewonnenen Erkenntnisse können als Basis für signifikante technische Weiterentwicklungen auf innovativen Gebieten dienen, z.B. Kleb- und Beschichtungsverfahren, Herstellung organischer Funktionsschichten, Metallisierung von Kunststoffen, Mikroelektronik, Mikrosystemtechnik und Nanotechnologie. Neben der Gewinnung konkreter materialbezogener Aussagen wurden vor allem Strategien erarbeitet, die es erlauben, komplexe Grenzschichtsysteme mit experimentellen und theoretischen Mitteln zu charakterisieren.

Die vorliegende Doktorarbeit beschreibt die von mir im Rahmen dieses Projektes bearbeiteten Teilgebiete. Einige der Experimente wurden unter meiner Anleitung im Rahmen der Diplomarbeiten von P. Schulze Horn [3] und M. Kirschmann [4] durchgeführt. Wo es sinnvoll und für das Verständnis notwendig ist, werden in dieser Arbeit auch Forschungsergebnisse explizit genannter Projektpartner-Arbeitsgruppen präsentiert.

Die Arbeit beinhaltet insbesondere die

- In-situ-Untersuchung der Vernetzungsprozesse von Epoxidharz- und Polyurethansystemen mit komplementären Messmethoden zur Klärung der Mechanismen der Polymerdynamik während der Netzbildung. Hier zeigt sich die hervorragende Perspektive des Verbundprojektes, mit der Zusammenführung ihrer experimentellen Kompetenzen die verschiedenen Aspekte der Netzbildung und ihre gegenseitige Beeinflussung aufzudecken.
- Metallisierung von Epoxidharzoberflächen zur Aufdeckung der Strukturbildung eines Metall-Polymer-Verbundes. Hier wird die Lücke geschlossen, die in der Untersuchung des Aufwachsens von Metallschichten auf Polymeren für vernetzte Polymere noch bestand. Hinsichtlich Kondensation und Diffusion von Metallatomen warten die chemisch aktiven und stark vernetzten Klebstoffsysteme mit besonderen Eigenschaften auf, die sie von den meisten thermoplastischen Polymeren unterscheiden (vgl. z.B. [5, 6, 7, 8]).
- Untersuchung des Glasüberganges dünner Epoxidharzfilme mit zwei komplementären Analysemethoden. Hier wird mit einer Schlüsseleigenschaft auf



die Skalierungsproblematik eingegangen und erstmalig folgendes Methodenensemble zur Analyse dünner vernetzter Polymerfilme angewandt: Bei der ersten Methode handelt es sich um die Strahltechnik der Positronenannihilationslebensdauerspektroskopie [9, 10], mit der beispielsweise das freie Volumen dünner Polymerfilme oder der Oberflächenbereiche von Polymerproben analysiert werden kann. Die zweite Methode umfasst die Verfolgung des oberflächennahen thermischen Einbettens metallischer Nanocluster in die Epoxidharzmatrix mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie [11, 12].

- Erstmalige Untersuchung technisch gealterter dünner Epoxidharzfilme mit der Strahltechnik der Positronenannihilationslebensdauerspektroskopie. Ihre direkte Tiefenauflösung ermöglicht die Aufdeckung von Alterungsmechanismen, die gängigen Analysemethoden verborgen bleiben.

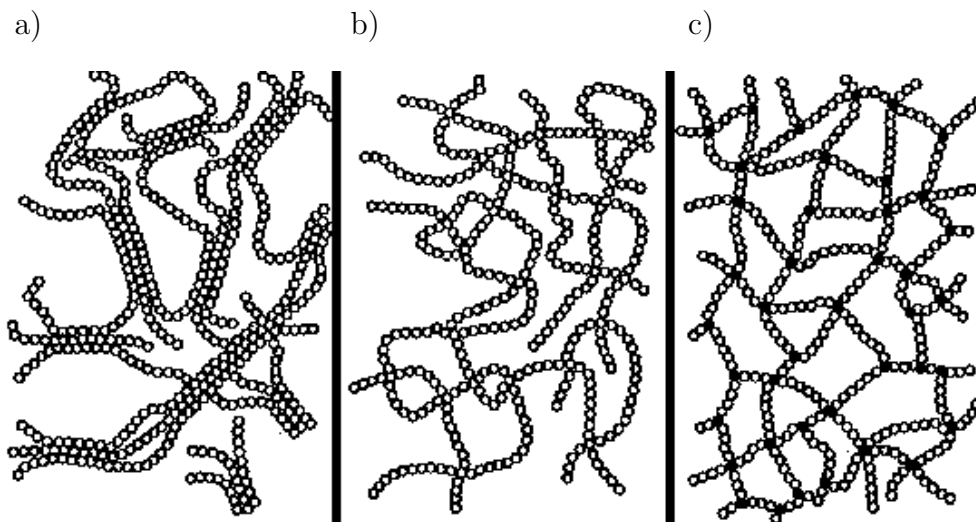
In dieser Arbeit werden zunächst in den Kapiteln 2, 3, 4 und 5 die Grundlagen vernetzter Polymere, ihre Präparation im Rahmen dieser Arbeit und die Grundlagen der Metallisierung von Polymeren dargestellt sowie die verwendeten experimentellen Methoden beschrieben. Die folgenden fünf Kapitel beinhalten die Untersuchungsergebnisse zu den bereits oben genannten Themengebieten sowie eine eingehendere Charakterisierung eines Epoxidharzsystems, welches einen Standard für viele der nachfolgenden Untersuchungen darstellt. In jedem experimentellen Kapitel werden die Untersuchungsergebnisse unmittelbar dort gedeutet, wo es notwendig und angemessen erschien. Dennoch werden die Ergebnisse am Ende der Kapitel stets zusammengefasst und in ergebnisübergreifenden Aussagen formuliert. Schließlich folgt eine Zusammenfassung der gewonnenen Erkenntnisse dieser Arbeit.

## Kapitel 2

# Grundlagen vernetzter Polymere

### 2.1 Grundlagen der Polymere

Ein Polymer ist eine Substanz, die aus Molekülen aufgebaut ist, in denen eine oder mehrere Arten von Atomgruppen wiederholt angeordnet sind (gemäß IUPAC — International Union of Pure and Applied Chemistry) [13]. Durch die fortgesetzte kovalente Bindung kleiner Moleküle (Monomere) entstehen lange Molekül- bzw. Polymerketten. Eine Vielzahl dieser Polymerketten bildet das Polymer [14]. Die Polymerketten sind aneinander nur über schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen gebunden.



**Abbildung 2.1:** Stark vereinfachte, schematische Darstellung von a) thermoplastisch teilkristallinem, b) thermoplastisch amorphem, c) vernetztem Polymer. Die Graphik wurde aus dem Buch von G. Menges entnommen [15].

Die einzelnen Polymerketten sind in der Regel sehr flexibel, so dass sie entropisch begünstigte Zustände großer Verknäuelung mit sich und weiteren Polymerketten einnehmen (siehe Abb. 2.1 b). Nicht alle Polymere sind vollständig amorph, sondern beinhalten mitunter kristalline Bereiche aus geordneten Polymerketten (siehe Abb. 2.1 a). Darüberhinaus können Polymerketten verzweigen bzw. über Verzweigungsäste kovalent aneinander gebunden sein (siehe Abb. 2.1 c). Dies geschieht vor allem dann, wenn einige der Monomere, aus denen die Polymerketten gebildet werden, über mindestens drei funktionelle Gruppen verfügen.

So können Polymere in die drei Klassen Thermoplaste, Elastomere und Duroplaste eingeteilt werden. Thermoplaste bestehen aus unvernetzten, im Extremfall mehrere 100.000 Monomereinheiten langen Polymerketten. Elastomere und Duroplaste sind vernetzte Makromoleküle, d.h. die Polymerketten sind über Verzweigungsäste mit kovalenten Bindungen verknüpft. Im Gegensatz zu Thermoplasten sind sie daher nicht ohne das Zersetzen kovalenter Bindungen schmelzbar oder löslich. Elastomere stellen bei Raumtemperatur gummiartige Polymere mit geringer Vernetzungsdichte dar. Duroplaste hingegen sind hochvernetzte Polymere und bei Raumtemperatur hart und spröde.

### 2.1.1 Freies Volumen

Eine wichtige Größe zur Beschreibung der Polymerstruktur stellt das freie Volumen dar. Es beschreibt die Differenz zwischen dem makroskopischen Volumen eines Polymers und dem darin von Molekülen besetzten Volumen. Der Begriff des freien Volumens wurde ursprünglich im Zusammenhang mit Flüssigkeiten eingeführt [16, 17].

Da das von Molekülen besetzte Volumen kein intuitiv klarer Begriff ist, wird das freie Volumen unterschiedlich definiert [18, 19].

Häufig spricht man von dem unbesetzten oder freien Volumen  $V_{FV}(T)$  als der Differenz zwischen dem Gesamtvolumen  $V(T)$  und dem Van–der–Waals–Volumen  $V_{vdW}$  der Substanz. Die den Raum besetzenden Moleküle können hierbei als überlappende Van–der–Waals–Kugeln angesehen werden. Das freie Volumen ist folglich der Raum außerhalb der Van–der–Waals–Radien der Moleküle:

$$V_{FV}(T) = V(T) - V_{vdW} \quad (2.1)$$

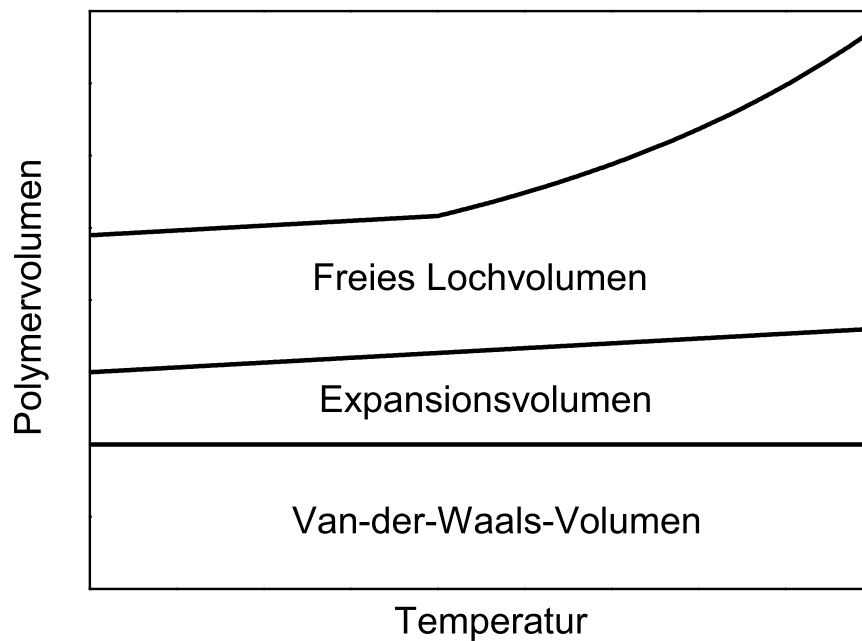
Basierend auf einem Konzept von Simha und Boyer [20], kann das freie Volumen in das interstitielle oder Expansionsvolumen  $V_E(T)$  und das freie Lochvolumen  $V_H(T)$  unterteilt werden (siehe Abbildung 2.2).  $V_E(T)$  kann als Differenz

zwischen dem Volumen  $V_C(T)$  eines vollständig kristallinen Polymers und dem Van-der-Waals-Volumen  $V_{vdW}$  angesehen werden:

$$V_E(T) = V_C(T) - V_{vdW} \quad (2.2)$$

Es beinhaltet damit auch Auswirkungen der thermischen Ausdehnung des Polymers.  $V_H(T)$  stellt die zusätzliche Differenz zum Gesamtvolumen  $V(T)$  des durchweg nicht vollständig kristallinen Polymers dar und beschreibt das Volumen der Hohlräume im Nanometer- bzw. Subnanometerbereich:

$$V(T) = V_{vdW} + V_E(T) + V_H(T) \quad (2.3)$$



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung der Bestandteile des Polymervolumens nach Vrentas [21], basierend auf einem Konzept von Simha und Boyer [20].

Einige Aspekte der Temperaturabhängigkeit des freien Volumens werden im nächsten Kapitel 2.1.2 angesprochen und in Abbildung 2.3 dargestellt.

Experimentelle Methoden zur direkten Bestimmung des freien Volumens sind die Photochromie, Elektrochromie,  $^{129}\text{Xe}$ -Kernspinresonanzspektroskopie und Positronenannihilationsspektroskopie. Bei der Photochromie werden Testmoleküle,

welche photoinduzierte strukturelle Übergänge haben, in die Polymerstruktur eingebracht. Gemessen wird die Absorption im UV-Bereich, die linear mit dem freien Volumen steigt [22]. Bei der Elektrochromie werden Testmoleküle mit einem elektrisch induzierten strukturellen Übergang in die Polymerstruktur eingebracht. Als Maß für das freie Volumen dient die Absorption im elektrischen Feld [23]. Die  $^{129}\text{Xe}$ -Kernspinresonanzspektroskopie wiederum nutzt das  $^{129}\text{Xe}$ -Isotop als Sonde, dessen chemische Verschiebungen der Kernspinresonanzen  $\delta$  als näherungsweise antiproportional zu den Hohlraumdurchmessern des freien Volumens angesehen werden können [24]. Bei der Positronenannihilationsspektroskopie werden Positronen als Sonden zur Bestimmung des freien Volumens eingesetzt. Die Empfindlichkeit der Methode beruht darauf, dass in Hohlräumen die Elektronendichte lokal erniedrigt ist [25, 26]. Insbesondere aufgrund der geringen Wechselwirkung der Positronen (und der besonderen quantenmechanischen Zustände der Positronen — siehe „Positronium“ in Kapitel 5.1.2) mit dem Polymer gilt die Positronenannihilationsspektroskopie als die geeignetste Methode zur Analyse der Größe von Hohlräumen im Subnanometerbereich [27]. Sie ist zudem die am weitesten verbreitete der eben genannten Methoden und wird in Kapitel 5.1 detailliert erläutert.

Allen diesen experimentellen Methoden gemein ist die Tatsache, dass sie vor allem für das freie Lochvolumen  $V_H(T)$  sensitiv sind und das Expansionsvolumen  $V_E(T)$  nur teilweise zugänglich ist. Im Allgemeinen ist  $V_H(T)$  auch der interessantere Anteil des freien Volumens, z.B. im Rahmen der Freie-Volumen-Theorien für die Moleküldiffusion in Polymeren [28].

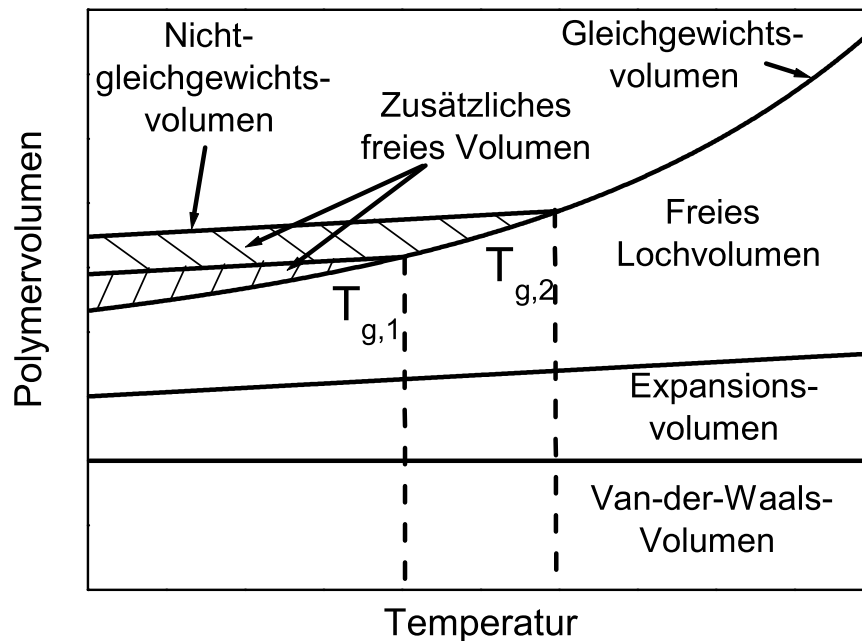
Zur Bestimmung des freien Volumens werden über die eben genannten Methoden hinaus auch Gasdiffusions- und -permeationsuntersuchungen durchgeführt. Die Abhängigkeit der Gasdiffusionskoeffizienten  $D$  (Definition siehe Kapitel 4.3) vom freien Volumen der Polymere ist häufig jedoch polymerspezifisch. Es scheinen dafür die Kettensteifigkeit und die Kohäsionsenergiedichte von Bedeutung zu sein [29, 30].

Es existieren auch modelltheoretische Ansätze zur Bestimmung des freien Volumens: Mit Hilfe molekular-dynamischer Modellrechnungen lassen sich Polymerstrukturen simulieren [31, 32]. Wird jedem Atom sein Van-der-Waals-Volumen als besetztes Volumen zugeordnet, wird nicht das gesamte Volumen des Polymers ausgefüllt. Die verbleibenden Hohlräume in diesen Strukturen werden mit einer Tracerkugel geeigneter Größe abgetastet, so dass Anzahl, Größe und Form der Hohlräume zugänglich werden [33, 34]. Thermische Fluktuationen der Polymer-

matrix können mit Hilfe dieser Simulationen nicht berücksichtigt werden, so dass nur ein „statisches freies Volumen“ bestimmt werden kann [35].

### 2.1.2 Glasübergang

Der Glasübergang stellt den Übergang eines amorphen Materials zwischen Festkörper und unterkühlter Schmelze dar. Liegt das Material in der Schmelze vor, so befindet es sich in einem thermodynamischen Gleichgewichtszustand, während es im Glaszustand in der Regel im Nichtgleichgewicht ist. Daher ist der Glasübergang kein thermodynamischer Phasenübergang im eigentlichen Sinne [18].



**Abbildung 2.3:** Auswirkung unterschiedlicher Kühlraten auf das freie Volumen eines Polymers (siehe z.B. [20] und [19]). Mit zunehmender Kühlrate wird ein höheres freies Lochvolumen unterhalb des Glasübergangs eingeschreckt, das über das thermodynamische Gleichgewicht hinausgeht. Zusätzlich erhöht sich die Glasübergangstemperatur ( $T_{g,1} < T_{g,2}$ ).

In neueren Untersuchungen wurde jedoch typisches Phasenübergangsverhalten für den Glasübergang gefunden. So wurde eine Diskontinuität in der Relaxationszeit der Kettensegmentbewegungen ( $\alpha$ -Relaxation) in Verbindung mit

einer diskontinuierlichen Änderung der akustischen Anharmonizität an der Glasübergangstemperatur eines unvernetzten Epoxidharzes erkannt [36].

Charakteristisch für den Glasübergang ist eine Änderung in der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens (siehe Abbildung 2.3). Üblicherweise nimmt das freie Volumen mit steigender Temperatur sehr gleichmäßig zu. Beim Glasübergang erfolgt jedoch eine scharfe Steigungsänderung. Oberhalb des Glasübergangs findet dann sprunghaft eine stärkere Zunahme des spezifischen Volumens statt [37]. Dies gilt gemäß der Modellvorstellung von Simha und Boyer [20] insbesondere für das freie Lochvolumen  $V_H(T)$ , welches oberhalb des Glasübergangs mit sinkender Temperatur stetig fällt. Unterhalb des Glasübergangs verbleibt es weitgehend unabhängig von der Temperatur und hängt in seiner Größe von der thermischen Vorbehandlung der Probe wie der Kühlrate oder den Polymerisationsbedingungen ab. Hohe Kühlraten bzw. rasche Polymerisationsverläufe führen zu einem größeren Einschrecken von freiem Lochvolumen  $V_H$ . Das Expansionsvolumen  $V_E(T)$  wird hingegen stetig mit steigender Temperatur größer, sein Ausdehnungsverhalten bleibt vom Glasübergang unbeeinflusst.

Die tatsächliche Temperatur des Glasübergangs  $T_g$  einer Probe ist ebenfalls stark von der thermischen Vorbehandlung und der Experimentführung abhängig. Kühlt man das Material von einer Temperatur oberhalb des Glasübergangs ab, so ist sie nur von der Abkühlrate abhängig. Da die Probe bei geringeren Kühlraten näher am Gleichgewicht ist, liegt der Glasübergang hier tiefer. Während eines Heizexperimentes beeinflusst dagegen neben der Heizrate die gesamte vorherige thermische Behandlung, wie z.B. die vorherigen Kühlraten und Auslagerungstemperaturen, den Glasübergang.

Eine gängige Definition der Glasübergangstemperatur  $T_g$  erfolgt über die Viskosität. Hier wird der Grenzwert von  $10^{12}$  Pa·s als Abgrenzung zwischen Festkörper und Schmelze definiert, da sich das Material bei Viskositäten oberhalb  $10^{12}$  Pa·s auf einer Zeitskala weniger Sekunden wie ein kristalliner Festkörper verhält [18,38]. Zum Vergleich von Glasübergangstemperaturen werden allerdings häufig Untersuchungen mittels Differentialleistungskalorimetrie (DSC) nach vorgeschriebener Norm durchgeführt [39], mit der die Änderung der spezifischen Wärmekapazität während des Glasübergangs detektiert wird. Solche mittels thermischer Analyse bestimmten Glasübergangstemperaturen werden als kalorisch bezeichnet.

## 2.2 Grundlagen der Epoxidharze

Epoxidharze werden durch die ihnen eigene Oxirangruppe charakterisiert, von denen jedes Molekül mehr als eine aufweist. Oxirangruppen sind sauerstoffhaltige „Dreieckstrukturen“, wie sie in Abbildung 3.1 an den Enden des dort dargestellten Epoxidharzes vorhanden sind. Epoxidharze liegen in der Regel bei Raumtemperatur hochviskos vor. Hochvernetzte Epoxidharzsysteme werden aus dem Epoxidharz selbst und Härtermolekülen gebildet, die sich unter Aufspaltung der Oxiranringe des Epoxidharzes chemisch verbinden. Mit Hilfe ausreichend vorhandener funktioneller Gruppen (mindestens drei pro Molekül einer der Komponenten) führen diese Reaktionen zu Vernetzungen.

Als Härter werden Amine, Amidoamine und Aminaddukte verwendet, deren primäre und sekundäre Amingruppen über Additionsreaktionen mit den Oxirangruppen reagieren (siehe z.B. Abbildungen 3.2 und 3.3). Daneben kommen als Härter auch Isocyanate und Anhydride zum Einsatz. Zusätzlich können auch andere Verbindungen wie Säuren oder sonstige wasserstoffaktive Verbindungen als Härter eingesetzt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit der bei einer Epoxidharzaushärtung ablaufenden Polyaddition hängt von der Reaktivität des Harz/Härter-Systems ab. Es können unter Variation der Komponenten und ihrer Konzentrationen schnell oder langsam härtende Systeme erstellt werden. Man gelangt so zu kalthärtenden, warmhärtenden oder heißhärtenden Epoxidharzen.

Ausgehärtete Epoxidharzsysteme sind in der Regel spröde Duroplaste, die weder löslich noch schmelzbar sind und kaum Quellungsverhalten unter Einbeziehung von Lösungsmitteln aufweisen [13]. Sie verfügen im Allgemeinen über eine hohe Temperaturbeständigkeit aufgrund ihrer hohen Vernetzungsdichte [15].

Technische Epoxidharzsysteme beinhalten zudem Füllstoffe und weitere Zusatzstoffe, die ihre Eigenschaften wie Härte und Chemikalienbeständigkeit stark verändern können [40]. Sie werden unter anderem zum Kleben, Vergießen, Laminierten und als Lackharze verwendet [13].

## 2.3 Grundlagen der Polyurethane

Polyurethane sind Polymere, die durch Additionsreaktionen von Polyalkoholen und Polyisocyanaten gebildet werden. Bei diesen Reaktionen entsteht die für Polyurethane charakteristische Urethangruppe (siehe Abbildung 3.9). Durch Verwendung mindestens trifunktioneller Isocyanate oder Polyole bilden sich vernetz-



---

te Polyurethane. Diese können abhängig von den Ausgangsmolekülen und der Vernetzungsstärke als Elastomere oder Duroplaste vorliegen.

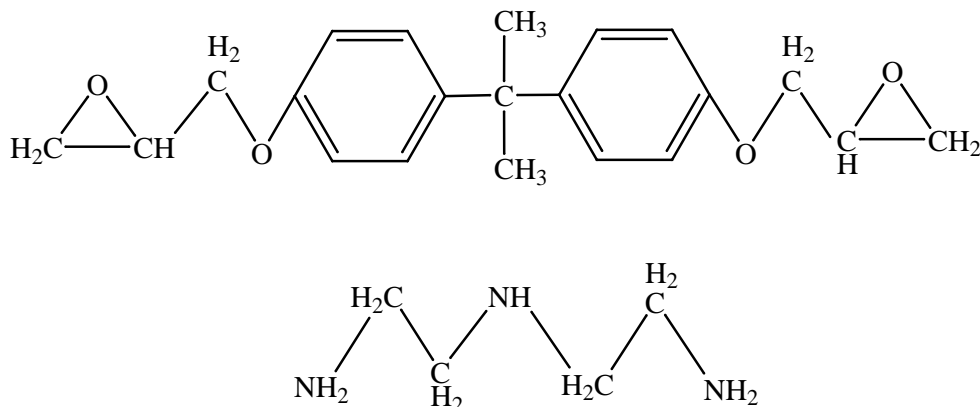
In der Technik werden Polyurethane aufgrund der Möglichkeiten, ihre Eigenschaften über sehr weite Bereiche durch entsprechende Wahl der Ausgangsmoleküle zu variieren, als harte und weiche Schaumstoffe, Fasern und Kautschuk eingesetzt [13]. In der Elektrotechnik dienen sie zudem als Verguss- und Imprägniermassen. Polyurethane haben verhältnismäßig geringe Dauergebrauchstemperaturen, da sie sich ab ca. 120 °C zu zersetzen beginnen [13].

## Kapitel 3

# Präparation der vernetzten Polymere

### 3.1 Das Epoxidharzsystem DGEBA–DETA

An das in dieser Arbeit verwendete Epoxidharzsystem werden mehrere Forderungen bezüglich seiner Eigenschaften gestellt: Es soll hochvernetzt, glasartig, temperatur- und chemikalienbeständig sein. Zudem soll es über eine einfache Struktur verfügen, um als Modellsystem eine Analyse seiner Struktur sowie der Adhäsions- und Alterungsmechanismen zu ermöglichen. Dazu muss bei dem System auf die Zugabe von technisch relevanten Additiven verzichtet werden, die Zahl seiner Ausgangskomponenten soll minimal sein. Zudem möge die Zahl der Vernetzungsreaktionen gering sein, so dass auch seine molekulare Struktur möglichst einfach bleibt.



**Abbildung 3.1:** Strukturformeln des Epoxidharzes Diglycidylether des Bisphenol A (DGEBA) und des Epoxidharzhärters Diethylentriamin (DETA).

Das Epoxidharz Diglycidylether des Bisphenol A (DGEBA) kann von dem Hersteller Dow Chemical unter dem Namen DER 332 erworben werden. Chemisch reines DGEBA besitzt eine Molmasse von 340 g und hat somit aufgrund seiner zwei Epoxidgruppen (= Oxirangruppen) ein „Epoxidäquivalentgewicht“ von 170 g/mol (siehe Abbildung 3.1). Dow Chemical gibt für das Produkt DER 332 ein Epoxidäquivalentgewicht von maximal 176 g/mol an, so dass von einem chemisch reinen Ausgangszustand auszugehen ist.

DGEBA ist im Anlieferungszustand bei Raumtemperatur eine trübe, viskose Flüssigkeit mit kristallinen Bestandteilen. Der Schmelzpunkt der Kristallite des DGEBA liegt bei ca. 42 °C [41]. Erhitzt man das Epoxidharz über seinen Schmelzpunkt, liegt es als klare, niedrigviskose Flüssigkeit vor, die auch nach dem Abkühlen erst nach Tagen wieder (teilweise) zu kristallisieren beginnt.

Der Epoxidharzhärter Diethylentriamin (DETA) gehört zur Gruppe der Ethylenamine, die häufig als Härter in Epoxidharzsystemen eingesetzt werden. Wie aus Abbildung 3.1 ersichtlich ist, besitzt er zwei primäre und eine sekundäre Amingruppe. DETA wird von der Firma FLUKA mit einer Reinheit höher als 97 % bezogen. DETA wird über einem Molsieb gelagert, da Ethylenamine hygroskopisch sind [42].

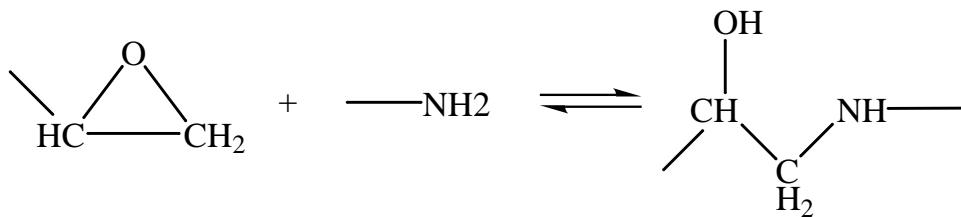
Das Epoxidnetzwerk wird durch Polyaddition gebildet. Zur Herstellung von Volumenepoxidharzproben der Dicke ca. 1 mm werden die Komponenten bei 55 °C (Schmelzpunkt des DGEBA 42 °C) 5 Minuten lang vermengt und gerührt. Nach raschem Herunterkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktivgemisch weitere 15 bis 20 Minuten stark gerührt. Abhängig von dem Mischungsverhältnis zwischen DGEBA und DETA ist das Reaktivgemisch zu diesem Zeitpunkt bereits deutlich zähflüssiger geworden. Nun wird das Gemisch auf die Substrate gegossen, die für die entsprechenden Experimente vorgesehen sind. Anschließend wird es bei 23 °C in einer trockenen CO<sub>2</sub>-freien Atmosphäre für mindestens 48 h gehalten.

Zur Präparation dünner Epoxidharzfilme wird das Epoxidharzreaktivgemisch nach fünfminütiger Anvernetzung bei 55 °C ebenfalls rasch auf Raumtemperatur heruntergekühlt. Dort wird es weitere 60 Minuten stark verrührt. Erst dann wird der Reaktionsansatz mit dem Lösungsmittel Methylethylketon (MEK) stark verdünnt. Diese Lösung wird in einem sehr feinen Filter filtriert. Anschließend wird die Lösung mittels Spin-Coating auf die entsprechenden Substrate (Al, Cu oder Au) aufgebracht. Dies geschieht in trockener, MEK-gesättigter Atmosphäre, um eine Reaktion des hygroskopischen DETA mit Luftfeuchte zu verhindern. Eine vollständige Bedeckung des Substrats mit der Lösung aus dem Epoxidharzreak-

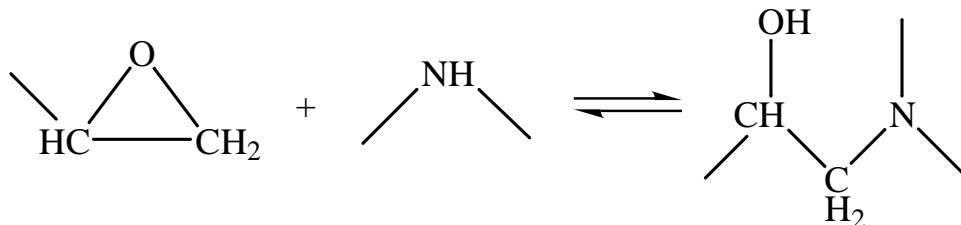
tivgemisch und dem Lösungsmittel MEK ist in einem einzigen Pipettierschritt zu erreichen. Anschließend wird die Lösung vom Substrat abgeschleudert. Abhängig vom Lösungsmittelgehalt der Lösung und der Parameter des Spin-Coating werden die gewünschten Filmdicken der Epoxidharze erreicht. Das MEK verdunstet restlos innerhalb weniger Minuten und ist im Falle dünner Filme (unter ca.  $1 \mu\text{m}$ ) nach der Präparation nicht mehr im Epoxidharzfilm nachweisbar. Der weitere Raumtemperaturvernetzungsprozess erfolgt weiterhin in trockener Atmosphäre.

Die Präparation der dünnen Epoxidharzfilme für die vorliegende Arbeit erfolgte am Lehrstuhl für Polymere und Thermodynamik der Werkstoffe der Universität des Saarlandes von Herrn Prof. Dr. W. Possart [43, 44].

Während der Härtungsdauer bei Raumtemperatur werden die mit dem Vernetzungsprozess einhergehenden Änderungen der strukturellen Eigenschaften des Epoxidharzsystems gegebenenfalls durch unterschiedliche Experimente in situ untersucht. Die Raumtemperaturhärtung wird von den primären Vernetzungsreaktionen zwischen den Oxiranringen des DGEBA und dem aminischen Wasserstoff des DETA dominiert (siehe Reaktionsgleichungen 3.2 und 3.3 sowie Kapitel 6.1.1).



**Abbildung 3.2:** Reaktionsgleichung der primären Vernetzungsreaktion des Epoxidharzsystems DGEBA–DETA über primäre Amingruppen.

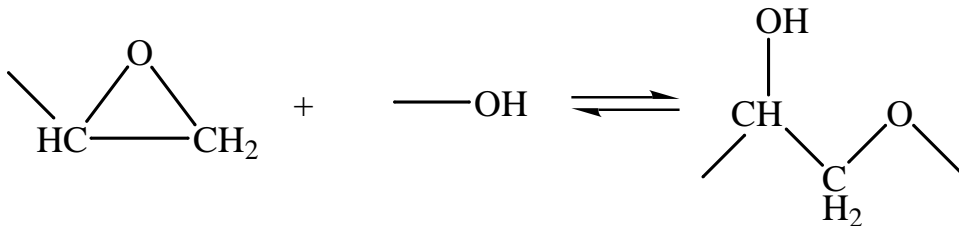


**Abbildung 3.3:** Reaktionsgleichung der primären Vernetzungsreaktion des Epoxidharzsystems DGEBA–DETA über sekundäre Amingruppen.

Das in der Regel gewählte Massenverhältnis  $m_{DGEBA} : m_{DETA}$  von 100:14 liefert einen leichten Überschuss aminischen Wasserstoffs im Vergleich zur An-

zahl Oxirangruppen, wie es vielfach in technischen Systemen gewählt wird. Ein Massenverhältnis von 100:12,1 würde einer gleichen Anzahl an aminischem Wasserstoff und Oxirangruppen entsprechen. Obwohl das Epoxidharzsystem mit dem Massenverhältnis 100:14 sich nach 48 h Raumtemperaturhärtung in einem glasartigen, stark vernetzten Zustand mit einer Glasübergangstemperatur von  $(53 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_g$  „midpoint“ DSC bei einer Heizrate von 10 K/min) befindet, ist der Oxiranumsatz bei Weitem nicht vollständig.

Im nächsten Präparationsschritt werden die Proben auf  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  bei einer Heizrate von 10 K/min aufgeheizt und 1 h auf dieser Temperatur zur Nachvernetzung gehalten. In der Literatur findet man sekundäre Vernetzungsreaktionen, die nun eine größere Rolle spielen könnten, wie z.B. zwischen Oxiranringen des DGEBA und den Hydroxidgruppen, die bereits durch die primären Vernetzungsreaktionen 3.2 und 3.3 entstanden sind:

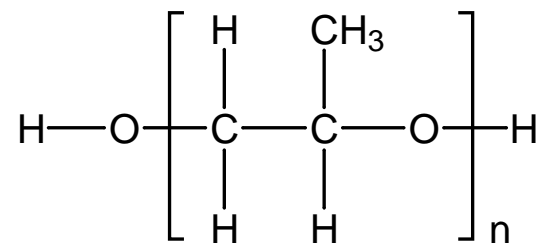


**Abbildung 3.4:** Reaktionsgleichung einer möglichen sekundären Vernetzungsreaktion des Epoxidharzsystems DGEBA–DETA.

Diese Reaktion läuft nämlich verstärkt erst nach thermischer Aktivierung oder im Beisein geeigneter Katalysatoren ab [13]. Sind jedoch weiterhin reaktive Amingruppen vorhanden, sollten diese auch die Nachvernetzung dominieren. Die Nachvernetzung resultiert in einem ziemlich spröden Zustand mit einer Glastemperatur von  $(131 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_g$  „midpoint“ DSC bei einer Heizrate von 10 K/min). Das Epoxidnetzwerk ist vollständig ausgehärtet und erhält für dieses Epoxidharzsystem eine maximale Beständigkeit und mechanische Festigkeit. Das so präparierte Epoxidharzsystem im Massenverhältnis  $m_{DGEBA} : m_{DETA}$  von 100:14 nach erfolgter Raumtemperaturvernetzung und Nachvernetzung wird im weiteren Text als Standardepoxidharzsystem bezeichnet.

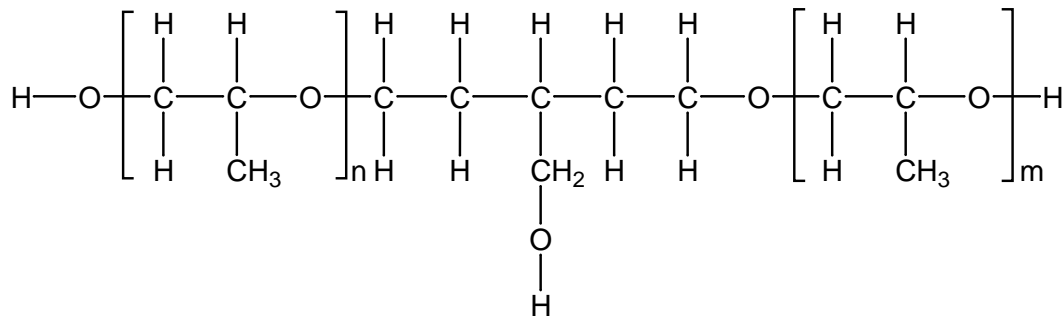
## 3.2 Das Polyurethan

Auch an das Polyurethan werden Anforderungen bezüglich seiner Eigenschaften gestellt: Es soll möglichst vollständig vernetzen und eine akzeptable Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit aufweisen. Allerdings möge es im Gegensatz zu dem Epoxidharzsystem bei Raumtemperatur flexibel sein, d.h. während der Vernetzung nicht verglasen. Auch das Polyurethan soll über eine einfache Struktur verfügen. Wie bei dem Epoxidharzsystem wird bei dem Polyurethan auf die Zugabe von technisch relevanten Additiven verzichtet. Auch die Zahl der Vernetzungsreaktionen soll möglichst gering sein. Um die geforderte Flexibilität des Polyurethans zu gewährleisten, dieses sich aber gleichzeitig auf vertretbaren Zeitskalen auch ohne Zugabe von Additiven verfestigen soll, muss bei der Wahl der Ausgangskomponenten eine Testphase vorangehen. Das nun beschriebene System ist das Ergebnis der in dieser Arbeit nicht beschriebenen Testphase.

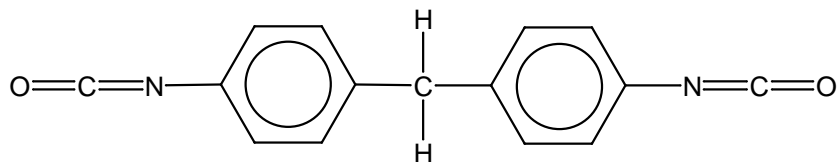


**Abbildung 3.5:** Strukturformel des linearen Polypropylenetherdiol, welches im Handel als Desmophen 2060BD bezogen werden kann. Es stellt eine Komponente des alkoholischen Harzes des Polyurethans dar. Die Anzahl der Monomereinheiten  $n$  liegt bei durchschnittlich 34,2.

Das in dieser Arbeit untersuchte Polyurethan wird durch Polyaddition des Desmodur CD (modifiziertes Diphenylmethan 4,4'-Diisocyanat mit einem Triisocyanatadditiv; siehe Abbildungen 3.7 und 3.8) mit einem Gemisch aus Desmophen 2060BD (lineares Polypropylenetherdiol = „Diol“; siehe Abbildung 3.5) und Desmophen 1380BT (trifunktionales Polypropylenetherpolyol = „Triol“; siehe Abbildung 3.6; Massenverhältnis von Diol und Triol 1 : 4) im stöchiometrischen Verhältnis von Isocyanatgruppen (NCO) and Hydroxidgruppen (OH) gebildet. Die Polyurethankomponenten werden zur Herstellung ca. 1 mm dicker Volumenproben bei Raumtemperatur (RT, 23 °C) für 5 Minuten in einer trockenen CO<sub>2</sub>-freien Atmosphäre vermengt und gerührt. Durch die Präparation in trockener Umgebung werden parasitäre Reaktionen unter Einfluss von H<sub>2</sub>O oder CO<sub>2</sub> ver-



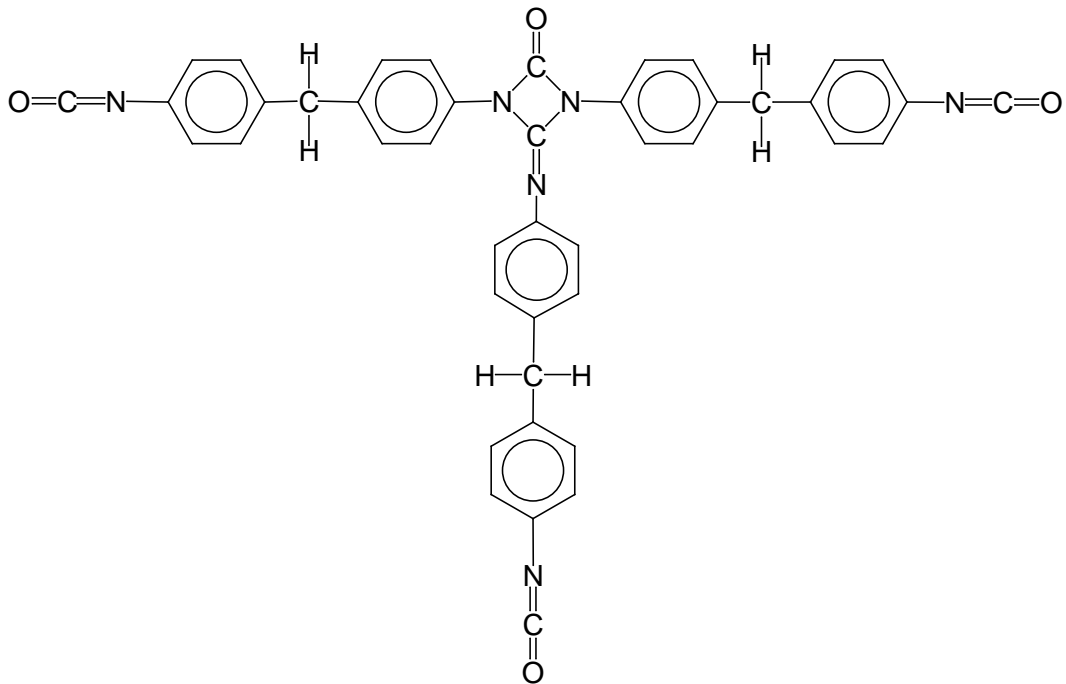
**Abbildung 3.6:** Strukturformel eines trifunktionalen Polypropylenetherpolyol, welches im Handel als Desmophen 1380BT bezogen werden kann. Es stellt eine Komponente des alkoholischen Harzes des Polyurethans dar. Für die durchschnittliche Moleküllänge gilt dabei  $n + m \approx 5,34$ .



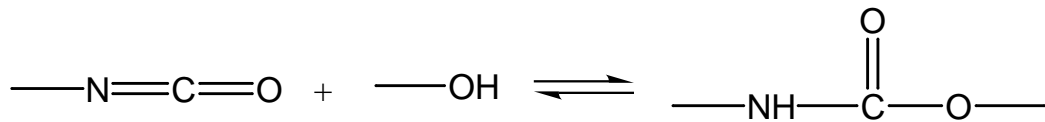
**Abbildung 3.7:** Strukturformel des Diphenylmethan 4,4'-Diisocyanat als Hauptkomponente des Isocyanatgemisches Desmodur CD. Desmodur CD stellt die Härterkomponente des Polyurethans dar.

mieden sowie reproduzierbare Eigenschaften des Polymernetzwerks garantiert. Nun wird das Reaktivgemisch auf die Substrate gegossen, die für die entsprechenden Experimente vorgesehen sind. Anschließend wird es bei 23 °C in einer trockenen CO<sub>2</sub>-freien Atmosphäre für mindestens 72 h gehalten. Während dieser Härtungsdauer werden die mit dem Vernetzungsprozess einhergehenden Änderungen der strukturellen Eigenschaften des Polyurethans gegebenenfalls durch unterschiedliche Experimente in situ untersucht. Die Raumtemperaturhärtung wird von der Vernetzungsreaktion zwischen den Isocyanatgruppen des Desmodur CD und den Hydroxidgruppen des Diol bzw. Triol dominiert (siehe Reaktionsgleichung 3.9 sowie Kapitel 6.2.1).

Das Polyurethan erreicht nach der Raumtemperaturhärtung einen flexiblen, hochvernetzten Zustand mit einer Glasübergangstemperatur von  $(-7 \pm 3) \text{ } ^\circ\text{C}$  ( $T_g$  „midpoint“ DSC bei einer Heizrate von 10 K/min). Anschließend werden die Proben bei einer Rate von 10 K/min auf 90 °C aufgeheizt. Dies markiert den Startpunkt einer Nachvernetzung. Diese dauert in der Regel 4 h mit dem Resultat



**Abbildung 3.8:** Strukturformel eines Triisocyanat als Nebenkomponente des Isocyanatgemisches Desmodur CD. Desmodur CD stellt die Härterkomponente des Polyurethans dar.



**Abbildung 3.9:** Reaktionsgleichung der Vernetzungsreaktion des Polyurethans über eine Isocyanat- und Hydroxidgruppe zu Urethan.

eines weiterhin flexiblen Zustandes mit einer Glasübergangstemperatur von nun  $(-4 \pm 3) \text{ } ^\circ\text{C}$  ( $T_g$  „midpoint“ DSC bei einer Heizrate von 10 K/min).



## Kapitel 4

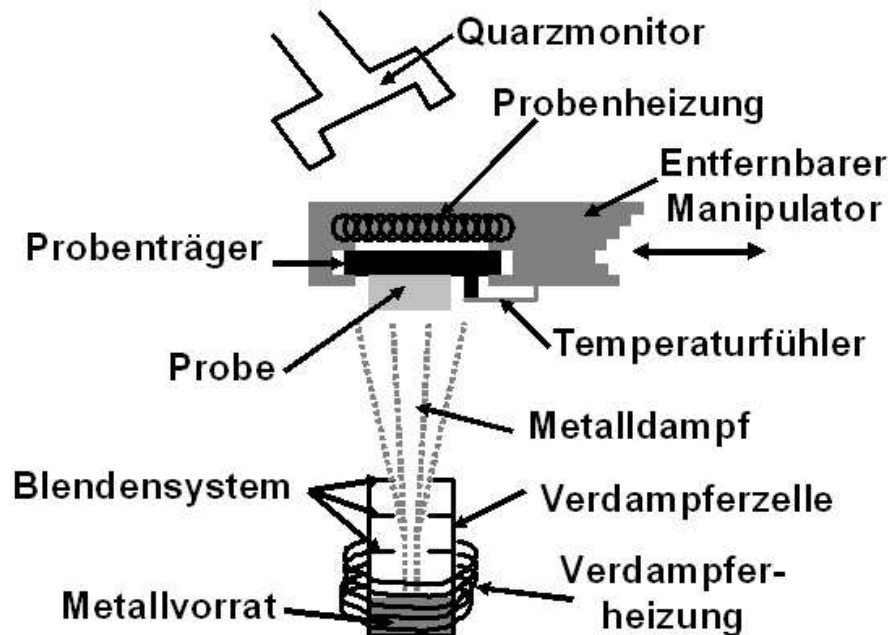
# Grundlagen der Metallisierung der Polymeroberflächen

Durch den Einsatz von Metall/Polymer-Verbunden eröffnet sich nicht nur ein interessantes Forschungsgebiet der Materialwissenschaft, sondern es wurden bereits viele technische Entwicklungen in den Markt eingeführt. Metallbeschichtung von Polymer substraten findet ihren Einsatz bei handelsüblichen CDs und DVDs, Verpackungen, bei hochwertigen Sensor- und Elektronikgehäusen und als thermischer Schutz gegen lokale Wärmeeinwirkung [4]. Die Metallabscheidung auf Polymer substraten hält bereits auch Einzug in die Nanotechnologie. So finden Zwischenebenenisolatoren auf Polymerbasis in der Halbleitertechnologie als Alternative zu den bisher eingesetzten anorganischen Siliziumoxiden u.ä. ein ständig wachsendes Interesse. Zudem sind für Metall/Polymer-Kompositfilme viele weitere neue Anwendungen Gegenstand der aktuellen Forschung, bei der die neuartigen optischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften entscheidend sind. Beispiele sind die Ausnutzung des sprunghaften Anstiegs der Leitfähigkeit bei Metall/Polymer-Kompositen im Bereich der Perkolationsschwelle [45] oder weichmagnetische [46] bzw. optische [47] Eigenschaften voneinander isolierter magnetischer Partikel bzw. Edelmetallcluster im Nanometerbereich.

Neben nasschemischen Verfahren sind chemische Verfahren (chemical vapour deposition – CVD) [48, 49] und physikalische Methoden der Metallabscheidung (physical vapour deposition – PVD) wie die Schichtabscheidung durch Magnetronenzerstäubung [50] bzw. die Metallisierung aus der Gasphase (vapour phase deposition – VPD) [51] gebräuchlich.

Durch das letztgenannte Verfahren der VPD wird das Aufbringen von Metall auf eine chemisch möglichst intakte Polymeroberfläche gewährleistet. Zudem ermöglichen die sehr geringen und gut kontrollierbaren Abscheideraten ein in-

tensives Studium der Wechselwirkung zwischen den Metallatomen und der Polymeroberfläche und -matrix sowie des Wachstumsverhaltens der Metallschicht im Anfangsstadium [52,53]. Diese Methode zur Metallisierung von Polymersubstraten wird in dieser Arbeit verwendet.



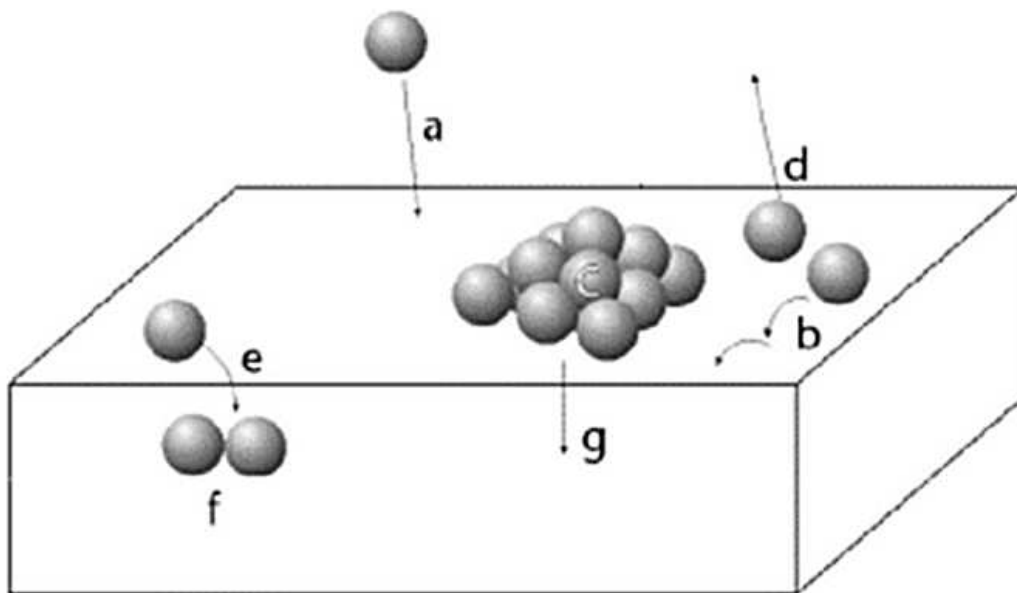
**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung der am Häufigsten verwendeten Metallisierungsanlage.

Hierzu werden hochreine elementare Metalle wie Au, Ag, Al oder Cu in hochtemperaturstabilen Tiegelchen (Molybdän, Aluminiumoxid oder Bornitrid) erhitzt. Die Erwärmung der Tiegelchen erfolgt über Wärmestrahlung einer Wolframglühwendel. Die Metalle Au, Ag, Al und Cu erreichen bereits weit unterhalb ihrer Schmelztemperaturen nennenswerte Verdampfungsraten. Die Metallverdampfung erfolgt im Wesentlichen über Metallatome und nicht über größere Metallpartikel (Cluster) [54,55], insbesondere wenn sich die Temperatur des Verdampfungsgutes noch deutlich unterhalb des Schmelzpunktes befindet. Durch ein geeignetes Blendensystem kann auf ein in Linie befindliches Substrat auf einer durch das Blendensystem festgelegten Fläche Metall abgeschieden werden (siehe Abbildung 4.1). Die Abscheiderate kann mit Hilfe eines ebenfalls fast in Linie des Verdampfers befindlichen Quarzmonitors direkt bestimmt werden. Dies geschieht in der Regel unmittelbar vor und nach dem eigentlichen Abscheidvorgang, da zu diesen Zeitpunkten der Probenhalter aus dem Einflussbereich des

Metallstrahls entfernt werden kann und so den Quarzmonitor nicht mehr teilweise verdeckt. Es muss bei dem Vergleich der Abscheideraten auf dem Quarzmonitor und den Substraten ein Geometriefaktor berücksichtigt werden. Die Temperatur der zu bedampfenden Substrate wird bei den meisten Metallisierungsvorgängen mit Hilfe eines Strahlungsofens und eines in unmittelbarer Nähe zu dem Substrat gelegenen Thermoelements, das über guten thermischen Kontakt zu dem Substrat verfügt, reguliert. In einigen Fällen werden die Probenträger mit exzellentem thermischen Kontakt in heizbare Kupferträger montiert, insbesondere wenn eine höhere Trägheit hinsichtlich der Heizvorgänge hinnehmbar war. Eine zusätzliche Erwärmung der Substratoberflächen durch Wärmestrahlung des Verdampfers wird mit Hilfe des mehrstufigen Blendensystems des Verdampfers weitgehend vermieden.

## 4.1 Metallkondensation aus der Gasphase

Die schematische Darstellung in Abbildung 4.2 stellt die bei der Adsorption von Atomen aus der Gasphase an der Polymeroberfläche ablaufenden Prozesse dar.



**Abbildung 4.2:** Schematische Darstellung der weiteren Prozesse bei Adsorption von Atomen aus der Gasphase an der Polymeroberfläche. Die Abbildung wurde beispielsweise von Faupel et al. [53] bereits verwendet.

- a) Ein Atom, welches die Oberfläche erreicht, adsorbiert an dieser. Im weiteren Verlauf kann es durch energetische und kinetische Gründe bedingt zu verschiedenen Prozessen kommen:
- b) Durch Oberflächendiffusion wechselt das Atom seinen Platz an der Oberfläche. Es kann seinen Diffusionsvorgang beenden, falls es an effektiven Einfangstellen kondensiert und dadurch immobil wird.
- c) Es agglomeriert mit anderen Atomen zu Clustern. Diese haben gegenüber Atomen eine deutlich eingeschränkte Mobilität.
- d) Das Atom desorbiert, da es während des Prozesses der Oberflächendiffusion keine Kondensation an effektiven Einfangstellen eingehen bzw. mit weiteren Atomen agglomerieren konnte.
- e) Das Atom diffundiert in das Volumen des Polymers.
- f) In das Volumen des Polymers diffundierte Atome bilden dort über Agglomeration Cluster. Selbstverständlich können Atome auch in der Polymermatrix ohne Beteiligung weiterer Metallatome an reaktiven Gruppen des Polymers kondensieren und ihre Mobilität einbüßen.
- g) Um die Ober- und Grenzflächenenergie zu minimieren, kann ein Cluster ganz oder teilweise in die Polymermatrix eingebettet werden.

Zur quantitativen Erfassung der Kondensationsneigung von Metallatomen an Polymeroberflächen eignet sich der Kondensationskoeffizient  $C$ .

$$C = \frac{\text{Anzahl auf der Oberfläche verbleibender Atome}}{\text{Anzahl auf die Oberfläche treffender Atome}} \quad (4.1)$$

Durch den Kondensationskoeffizienten wird berücksichtigt, dass der Anteil der wieder desorbierten Atome nicht für das Schichtwachstum zu Verfügung steht. Im Anfangsstadium der Metallisierung wird  $C$  durch die Wechselwirkungsenergie zwischen Metall und Polymer, die Dichte der für die betreffenden Metallatome effektiven Einfangstellen auf der Polymeroberfläche und die kinetische Energie der adsorbierten Atome und damit auch durch die Substrattemperatur bestimmt. Thran et al. fanden, dass durch VPD verdampfte Metallatome, welche auf eine Polymeroberfläche treffen, nicht direkt reflektiert werden [56], sondern ein an der Oberfläche adsorbiertes Metallatom führt in der Regel eine Diffusionsbewegung

an der Oberfläche durch, während der es den größten Teil seiner kinetischen Energie an das Substrat abgibt (siehe Abschnitt 4.3). An jedem Diffusionsschritt ist die Möglichkeit der Desorption sowie der Kondensation an Einfangstellen und damit der Unterbindung weiterer Diffusion gegeben. Für kleine Kondensationskoeffizienten gilt folgende Abhängigkeit der Kondensationswahrscheinlichkeit, im Falle der heterogenen Keimbildung an effektiven Einfangstellen, von der Substrattemperatur  $T$  (gemäß [30] nach [57]):

$$C \propto \exp\left(\frac{E_A - E_D}{kT}\right) \quad (4.2)$$

Hierin stellen  $E_D$  die Anregungsenergie für die Oberflächendiffusion und  $E_A$  die Adsorptionsenergie dar.

Ein durch allgemeine Gesetze schwer zu erfassendes Phänomen ist jedoch die Dichte der für Metallkondensation effektiven Einfangstellen. Für konstante Substrattemperaturen wurde der direkte Zusammenhang zwischen dem Kondensationskoeffizienten  $C$  und der Dichte der effektiven Einfangstellen bereits festgestellt [58], indem die Zahl der Kondensationskeime an der Polymeroberfläche durch Ar-Ionenbeschuss gezielt variiert wurde. Die Abhängigkeit der effektiven Einfangstellen von der Substrattemperatur ist hingegen sehr komplex und von der Wahl des Polymers und des Metalls abhängig. Die Gesetzmäßigkeiten der Metallkondensation werden des Weiteren deutlich komplizierter, wenn ein wesentlicher Teil der adsorbierten Metallatome in das Volumen des Polymers eindiffundiert (siehe auch Abschnitt 4.3). Abhängig von der Messmethode zur Bestimmung des Kondensationskoeffizienten könnten diese eindiffundierten Atome unberücksichtigt bleiben (siehe Abschnitt 5.3.9).

Kondensationskoeffizienten  $C$  für das Frühstadium der Metallisierung aus der Gasphase wurde für mehrere *Thermoplaste* in Kombination mit Ag und einigen anderen Metallen bereits bestimmt. Liegt das Polymersubstrat bei Raumtemperatur während der Metallisierung vor, so variieren demnach die Ag-Kondensationskoeffizienten zwischen nahezu 100 % für das Polyimid PMDA-ODA, ca. 10 % für TMC-Polykarbonat und Polystyrol sowie 0,2 % für Teflon AF [56, 5]. Au und Cu kondensieren mit höherer Wahrscheinlichkeit an diesen Substraten [5]. Al wiederum kondensiert mit einer Wahrscheinlichkeit nahe Eins unter Chemisorption an Teflon AF [59].

Oberflächendiffusion von Metallatomen kann erheblich erschwert werden, wenn diese an der Polymeroberfläche nicht mit geringem Wechselwirkungspotential physisorbieren, sondern einer Chemisorption unterliegen. Unter dem Einfluss nass-

chemischer Abscheidung von Trimethylaluminium auf Fluorpolymeren wurde die Ausbildung stabiler Al–O–Schichten festgestellt, wobei diese über Al–C–Bindungen mit dem Polymersubstrat wechselwirken [60]. VPD–Abscheidung von Al auf Corona–behandelte Substrate aus Polyethylenterephthalat (Polyester) führte zu Reaktionen des Aluminium mit (C=O)– und (C–O)–Gruppen der Polymeroberfläche und der Formierung zyklischer AlOC–Komplexe [61].

Für Edelmetalle wie Ag und Cu kann von weit überwiegender Physisorption auch an polaren Polymeroberflächen ausgegangen werden — ein klarer Nachweis für Chemisorption fehlt [62].

## 4.2 Wachstum der Metallschichten

Man unterscheidet beim Schichtwachstum auf Substraten zwischen verschiedenen Wachstumsmechanismen [63]. Das reine Lagenwachstum, bei dem sich jede Lage vollständig schließt, bevor eine weitere aufwächst, wird Frank–van der Merwe–Wachstum genannt. Hingegen nennt sich das reine Inselwachstum, bei dem von Beginn an dreidimensionale Strukturen aufwachsen, Volmer–Weber–Wachstum. Diese Einteilung geht von rein thermodynamischen Argumenten für das Filmwachstum aus [55, 4]. Solange keine kinetischen Parameter berücksichtigt werden müssen, sich die Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, kann der Wachstumsmodus allein mit Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergien erklärt werden. Es gilt dabei folgende Gesetzmäßigkeit [55]:

$$\delta = -\sigma_s + \sigma_a + \sigma_g \quad (4.3)$$

Darin sind  $\sigma_s$  die Oberflächenenergie des Substrats,  $\sigma_a$  die Oberflächenenergie des Adsorbats sowie  $\sigma_g$  die Grenzflächenenergie. Ist der Wachstumsparameter  $\delta \leq 0$ , so erfolgt Lagenwachstum, andernfalls Volmer–Weber–Wachstum.

Eine Besonderheit stellt das Stranski–Krastanov–Wachstum dar, bei dem nach anfänglichem Lagenwachstum dreidimensionale Inseln entstehen. Spontane Rissbildungen aufgrund der mit zunehmender Schichtdicke aufgebauten Spannungen, die in einer Fehlanpassung der Gitterstrukturen von Substrat und Beschichtungsmaterial begründet liegen, werden hier durch entsprechendes Inselwachstum vermieden [54].

Für ein Lagenwachstum muss  $\delta$  für jede neue Schicht die Bedingung  $\delta \leq 0$  erfüllen. Dies ist z.B. sicher für homoepitaktische Systeme der Fall. Das Metallwachstum auf einer Polymeroberfläche erfolgt jedoch bei *Edelmetallen* in der Regel über ein Volmer–Weber–Wachstum in Form von nahezu sphärischen Clustern

(siehe Abbildung 4.2) [64]. Dieses Wachstumsverhalten liegt in der sehr hohen Oberflächenenergie des Metalls gegenüber dem Polymer begründet.

Nanoskalige Cluster aus Atomen oder Molekülen sind mitunter nicht temperaturstabil und können spontan zerfallen [55,65]. So liegt der kritische Durchmesser für Wassercluster, d.h. die Clustergröße, ab der Temperaturstabilität gegeben ist, oberhalb von 5 nm [55]. Metallcluster mit ihren starken kovalenten Bindungen verfügen über eine hohe Stabilität, so dass bereits Cluster aus wenigen Atomen die Stabilitätsgrenze überschreiten. Gemäß experimenteller Untersuchungen von Zaporozhchenko et al. [5,53] und der Anwendung einer Nukleationstheorie nach Venables [66] auf diese Daten sind bereits Metallcluster aus zwei Atomen stabil. Dies ist angesichts z.B. einer  $\text{Ag}_2$ -Bindungsenergie von 1,69 eV [67] nicht verwunderlich. Das weitere Wachstum kann von Zerfallsprozessen unbeeinflusst fortschreiten.

Für das Metallwachstum auf einer Polymeroberfläche sind kinetische Gesetzmäßigkeiten zu berücksichtigen. Deshalb ist die Art des Wachstums der Metallfilme auch stark von der Substrattemperatur abhängig. Bei sehr niedrigen Temperaturen wird die Oberflächendiffusion (siehe Kapitel 4.3) zunehmend behindert, die aber notwendig für ein Clusterwachstum ist. Ein reines Volmer-Weber-Wachstum wird somit durch niedrige Substrattemperaturen verhindert. Die Oberflächendiffusion *solcher* Metallatome ist auch stark behindert, die an Polymeroberflächen chemisorbieren (siehe Kapitel 4.1). Jedoch können auch metallische Nanocluster über eine nicht zu vernachlässigende Mobilität auf Oberflächen verfügen. Dies wurde in einer Veröffentlichung für Goldcluster auf *Graphitoberflächen* (Temperatur der Oberfläche 130 °C) mit Clusterdurchmessern bis zu 9 nm vorhergesagt [68]. Yang et al. haben zudem Mobilität von Cu-Nanoclustern auf Dow Cycloten-Oberflächen nachgewiesen, die durch vorherige Oberflächenbehandlung nahezu unterbunden werden konnte [69]. Dieses Verhalten der Clustermobilität führt zu Clusterkoaleszenzen, wie es direkt mittels Transmissionselektronenmikroskopie für eine thermische Behandlung von goldbedeckten Graphitoberflächen bereits experimentell bestimmt wurde [12,70]. Bereits für metallische Nanocluster mit mittleren Durchmessern von 2–3 nm auf Polystyroloberflächen wurde jedoch unter Erwärmung von Raumtemperatur auf 123 °C und anschließender Auslagerung auf dieser Temperatur für knapp 4 h trotz typischer Clusterabstände von nur 5–10 nm keine signifikante Änderung der Clustergrößen festgestellt [12,70], so dass von vernachlässigbarer Clustermobilität und stärkerer Bindung an das Substrat in diesem Fall auszugehen ist.

Da Oberflächendiffusion von neu an der Polymeroberfläche adsorbierten Metallatomen im weiteren Verlauf des Metallwachstums in der Regel zu einem Wachstum bereits existierender Metallcluster führt, werden die größer werden, benachbarten Metallcluster auch ohne eigene Mobilität koaleszieren. Dieses Verhalten der Clusterkoaleszenz ist bereits für Goldcluster auf Graphit- und Polystyroloberflächen in situ mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht worden [71,12,70]. Hier führt Clusterkoaleszenz für Goldclusterdurchmesser im Bereich von 10 nm auf Graphitoberflächen und von 5 nm auf Polystyroloberflächen zu keiner erneuten Bildung der Kugelform möglichst nahe kommender Cluster, sondern zur ansatzweisen Ausbildung verzweigter Metallstrukturen. Deutlich kleinere Cluster (auf Polystyroloberflächen) koaleszieren jedoch unter erneuter Formierung annähernd sphärischer Cluster.

Sehr kleine Metallcluster können im Zustand der Schmelze sogar bei Raumtemperatur vorliegen [72]. Während z.B. Goldcluster mit einem Durchmesser von bis zu 2 nm sich bei Raumtemperatur im Schmelzezustand befinden, erhöht sich die Schmelztemperatur auf über 300 °C bereits für Goldcluster mit Durchmessern von ca. 3 nm [72, 73]. Schmelztemperaturen für Silbercluster liegen etwas höher [74]. Als Ursache für die Schmelztemperatureniedrigung kleiner Goldcluster wird im Allgemeinen gesehen, dass die Oberflächen-Freie Energie einer Flüssigkeit geringer als die der Kristallstruktur an der Schmelztemperatur des Goldeinkristalls von 1065 °C sei [73]. Auch oberhalb der Schmelztemperatur kleiner Metallcluster unterscheiden sich deren Strukturen deutlich von der eines Einkristalls: Ajayan et al. schlugen den Zustand der Quasischmelze vor [75], in dem die Cluster kontinuierlich zwischen unterschiedlichen Strukturen fluktuieren, besonders zwischen einer einkristallinen und Zwillingsstrukturen. Auch Ergebnisse zu hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopieuntersuchungen an Goldclustern wurden durch Quasischmelzen der kleinen Cluster erklärt [76]. Metallcluster im Bereich der Schmelze oder Quasischmelze neigen zur Einnahme einer annähernd kugelförmigen Struktur, die mit ihrer verringerten Oberfläche einer minimalen Freien Energie entspricht.

Außerdem kann eine Erhöhung der Substrattemperatur bei hinreichend kleinen Clustern dazu führen, dass diese ganz oder teilweise in die Polymermatrix eingebettet werden, um die Summe aus Ober- und Grenzflächenenergie zu minimieren [11,12]. Dieses Verhalten findet in der Regel oberhalb der Glasübergangstemperatur des Polymers statt, da hier kinetische Hemmnisse für das Einbetten der Cluster abgebaut werden. Es lässt sich als zweistufiger Prozess auffassen [77].



Der erste Abschnitt des Einbettvorganges betrifft die Ummantelung des Metallclusters mit Polymer. Hier ändert sich die freie Energie um:

$$\Delta F \propto A \cdot (\gamma_{MP} - \gamma_M) \quad (4.4)$$

$A$  stellt die Oberfläche des Metallclusters dar,  $\gamma_{MP}$  die Grenzflächenspannung der Metall–Polymer–Grenzfläche und  $\gamma_M$  die Oberflächenspannung des Metalls.

Nach der Ummantelung der Metallcluster mit Polymer wird die Änderung der freien Energie im Falle einer weiteren Einbettung folgendermaßen beschrieben:

$$\Delta F = \Delta U_{vdW} - T\Delta S \quad (4.5)$$

$U_{vdW}$  beschreibt den Anteil, der von van der Waals–Kräften herrührt,  $\Delta S$  stellt die Änderung der Entropie der Kettenstruktur des Polymers dar. Nach [78] fällt  $U_{vdW}$  mit steigender Tiefe monoton, so dass dies eine treibende Kraft in die Polymermatrix zur Folge hat. Der Entropieterm  $T\Delta S$  wirkt zwar dieser treibenden Kraft entgegen, ist aber in der Regel bis in Einbettiefen des vielfachen Clusterdurchmessers vernachlässigbar [70]. Nichtsdestotrotz stellt sich für große Eindringtiefen schließlich ein Gleichgewichtszustand bezüglich der Einbetttiefe ein, falls die in Konkurrenz stehende Diffusion der Metallcluster in der Polymermatrix nicht all zu stark überwiegt (vgl. Kapitel 4.3.3).

## 4.3 Diffusion

### 4.3.1 Grundlagen der Diffusion

Als Diffusion bezeichnet man ungeordnete, irreversible Platzwechselforgänge von Atomen, Ionen oder Molekülen in einer (in der Regel festen) Matrix. Diffusion sorgt häufig für den Abbau eines Konzentrationsgradienten in der Diffusionsmatrix [79].

Einen mathematisch einfach zu beschreibenden Sonderfall stellt die Ficksche Diffusion dar. Herrschen keine äußeren Kräfte und liegt die Matrix homogen und isotrop vor, so sind die Bedingungen der Fickschen Diffusion erfüllt. In differentieller Form lautet das erste Ficksche Gesetz:

$$\vec{j} = -D(c) \cdot \vec{\nabla}c \quad (4.6)$$

Darin stellen  $j$  die Teilchenstromdichte,  $c$  die Konzentration der diffundierenden Teilchen und  $D$  den Diffusionskoeffizienten dar. Findet zusätzlich keine

Materievernichtung z.B. in Form chemischer Reaktionen statt, so gilt die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j} \quad (4.7)$$

Es folgt unmittelbar das zweite Ficksche Gesetz:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (D(c) \cdot \vec{\nabla} c) \quad (4.8)$$

Ist der Diffusionskoeffizient  $D$  unabhängig von der Konzentration der diffundierenden Teilchen, so vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \vec{\nabla}^2 c \quad (4.9)$$

Diese Differentialgleichung lässt sich für einige Spezialfälle sehr einfach lösen. Ein Beispiel stellt eine (beliebig) dünne Schicht der diffundierenden Spezies zu Beginn des Diffusionsvorgangs auf der Oberfläche einer halbunendlichen Diffusionsmatrix dar, d.h.

$$c(x, 0) = N \cdot \delta(x) \quad (4.10)$$

Hierin ist  $c(x, 0)$  die Konzentration der diffundierenden Spezies zum Zeitpunkt 0, wobei  $x$  die Tiefe in der Diffusionsmatrix wiedergibt. Als Lösung des zweiten Fickschen Gesetzes ergibt sich dann:

$$c(x, t) = \frac{N}{\sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (4.11)$$

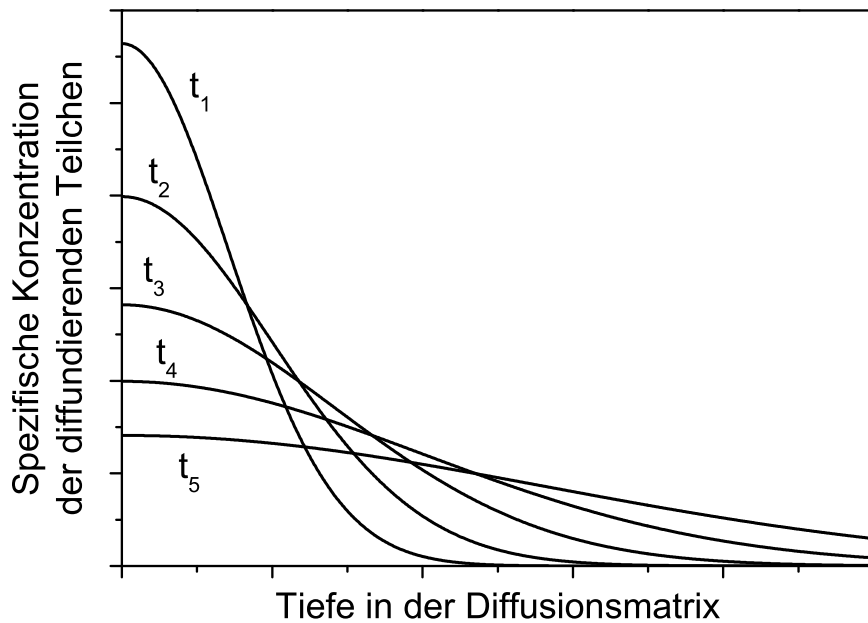
Mit ihrer Hilfe kann berechnet werden, wie sich in einem Festkörper vorhandene „Ficksche“ Konzentrationsprofile im Laufe der Zeit ändern (siehe Abbildung 4.3). Entsprechend ist auch die mittlere Diffusionslänge  $\bar{x}$  der Teilchen zeitabhängig. Sie wird im Allgemeinen in folgender Weise berechnet:

$$\bar{x} = \sqrt{\int x^2 c(x, t) dx} = \sqrt{2Dt} \quad (4.12)$$

Die Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  der Diffusionsmatrix des Diffusionskoeffizienten lässt sich im Falle kristalliner Materialien häufig durch eine Arrhenius-Beziehung darstellen:

$$D \propto \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \quad (4.13)$$

Darin stellt die Aktivierungsenthalpie  $H$  einen Indikator für den Diffusionsmechanismus dar. Im Falle der Selbstdiffusion oder der Diffusion substitutioneller Moleküle in einem einkristallinen Medium beinhaltet sie sowohl die Lehrstellenbildung als auch die Migrationsenthalpie des diffundierenden Teilchens.



**Abbildung 4.3:** Darstellung der zeitlichen Entwicklung ( $t_1$  bis  $t_5$ ) des Konzentrationsverlaufs für die Dünnschichtlösung der Fickschen Diffusion.

### 4.3.2 Oberflächendiffusion

Die Oberflächendiffusion von schwach gebundenen Adsorbateilchen stellt den fundamentalen Prozess für das Schicht- und Clusterwachstum auf einer Oberfläche dar. Man unterscheidet zunächst zwischen zwei Mechanismen der Atombewegung. Nach dem Auftreffen der Teilchen besitzen die Adsorbataatome zunächst eine transiente Energie, welche aus der Adsorptionsenergie und der kinetischen Energie besteht. Dieser Zustand wird transiente Mobilität genannt. Die Energieabgabe an das Substrat erfolgt im Allgemeinen innerhalb weniger Sprünge auf der Oberfläche [80, 81].

Danach sind die Teilchen jedoch nicht streng lokalisiert, sondern bewegen sich zwischen benachbarten Adsorptionsplätzen, sofern ihre nun nur noch thermische Energie ausreicht, um die Potentialbarrieren des Oberflächenpotentials zu überwinden. Häufig beträgt die Aktivierungsenergie für die thermisch aktivierte Oberflächendiffusion ungefähr 10 % der Adsorptionsenergie [82, 83].

### 4.3.3 Metaldiffusion in Polymeren

Aufgrund ihrer besonderen Struktur und Eigenschaften gelten für Polymere besondere Gesetzmäßigkeiten der Diffusion. Man unterscheidet grundsätzlich zwischen zwei Arten von Erklärungsmodellen für die Diffusion in Polymeren: den Molekularen Theorien und den Freie-Volumen-Theorien.

Zur Erklärung der Diffusion einzelner Atome oder kleinerer Moleküle in Polymeren sind die Molekularen Theorien gebräuchlicher. Bei diesen Theorien wird die Aktivierungsenergie als geschwindigkeitsbestimmende Größe der Diffusion angesehen. Bei dem Modell von Pace und Datyner wird die Diffusion von Teilchen in Polymeren sowohl als eine Bewegung innerhalb eines Bündels von vier parallelen Kettensegmenten als auch senkrecht dazu beschrieben [84, 85].

Zur Beschreibung der Diffusion größerer Moleküle kann das Diffusionsverhalten am besten durch die Freie-Volumen-Theorien erklärt werden. Die Freie-Volumen-Theorien für die Selbst- und Fremddiffusion in Polymeren besagen im Wesentlichen, dass die Diffusionsgeschwindigkeit überwiegend vom freien Volumen des Polymers bestimmt wird [86, 87, 88]. Der Diffusionskoeffizient lässt sich nach Vrentas und Duda wie folgt darstellen [28]:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{\gamma V^*}{V_f}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (4.14)$$

Darin sind  $V_f$  das freie Volumen pro Molekül,  $V^*$  die kritische Holraumgröße für einen Diffusionssprung,  $\gamma$  ein Überlappfaktor mit  $0,5 < \gamma < 1$  und  $E$  die Aktivierungsenergie eines Diffusionssprungs. Aufgrund des stark zunehmenden freien Volumens  $V_f$  oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  ergibt sich dort eine starke Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Unterhalb  $T_g$  kommt die Diffusion größerer Moleküle, z.B. bei der Selbstdiffusion, fast vollständig zum Erliegen. Mit einigen Modifikationen lässt sich die Freie-Volumen-Theorie nach Vrentas und Duda dennoch auch unterhalb  $T_g$  erhalten.

Die Diffusion von *Metallatomen* in Polymeren zeigt jedoch noch weitere Besonderheiten, die durch die Modelle von Pace und Datyner sowie Vrentas und Duda nicht abgedeckt werden. Dies ist insbesondere im Falle der Metallisierung aus der Gasphase der Fall: Wie bereits in Kapitel 4.2 erläutert, erfolgt das Wachstum von Edelmetallen auf Polymeren in Folge der starken Oberflächendiffusion primär in Form von Clustern auf der Polymeroberfläche, sofern keine kinetische Hinderung des Prozesses vorliegt (siehe Abbildung 4.2). Mit fortlaufender Metallablagerung bilden sich dabei immer größere Cluster aus. Die an der Oberfläche

entstehenden Clusteransammlungen wirken zunehmend als natürliche Volumendiffusionsbarriere für neu auftreffende Atome. Diese treffen entweder sofort auf die Metallcluster oder kondensieren an diesen im Zuge ihrer Oberflächendiffusion kurz nach dem Adsorbieren an der Polymeroberfläche. Eine Diffusion in tiefere Schichten der Polymermatrix wird damit mit zunehmender Zeitdauer der Metallisierung immer unwahrscheinlicher.

Ein ähnlicher Prozess läuft im Polymersubstrat ab. Bereits eindiffundierte Metallatome können innerhalb der Matrix zu kleinen Clustern agglomerieren. Die Beweglichkeit der entstandenen Atomansammlungen wird mit zunehmender Größe eingeschränkt. Wenn eine bestimmte Mindestgröße erreicht ist, werden die Cluster unbeweglich und nehmen am Diffusionsprozess zumindest in Temperaturbereichen unterhalb  $T_g$  nicht mehr teil. Die Zeitabhängigkeit der Diffusion entspricht nicht mehr dem parabolischen Wachstumsgesetz aus Gleichung 4.12.

In der Literatur sind einige Untersuchungen zur Metaldiffusion in thermoplastischen Polymeren bekannt. So wurde Diffusion von Edelmetallatomen in unterschiedlichen Polymeren bereits unterhalb  $T_g$  nachgewiesen [8, 89, 7]. Die Ergebnisse zu Diffusionsuntersuchungen von Silber in TMC–Polycarbonat wurde zudem durch die zusätzliche Diffusion kleiner Silbercluster erklärt [7]. Gleiches gilt für die Analyse der Diffusionsuntersuchungen von Ag und Cu in dem Polyimid PMDA–ODA [90, 91] durch Duda et al. [92].

## Kapitel 5

# Experimentelle Methoden

### 5.1 Positronenannihilationslebensdauerspektroskopie (PALS)

Die Positronenannihilationslebensdauerspektroskopie ist eine experimentelle Methode der nuklearen Festkörperphysik zur Strukturuntersuchung sehr unterschiedlicher Materialklassen. Im Bereich der Polymere eignet sie sich insbesondere zur quantitativen Analyse des freien Volumens [93] und damit einhergehender Strukturparameter wie der Glasübergangstemperatur  $T_g$ . Zusätzlich hat sie eine hohe Sensitivität gegenüber Elektronenakzeptorgruppen [26]. Durch Verwendung mono- und niederenergetischer Positronen lassen sich auch dünne Filme und Oberflächenbereiche tiefenaufgelöst analysieren [10].

#### 5.1.1 Erzeugung der Positronen

Als Antiteilchen zu Elektronen sind Positronen nur als sehr kurzlebige Teilchen auf der Erde vorhanden, die durch Kernprozesse ständig neu gebildet werden. Das am häufigsten als Positronenemitter verwendete Isotop ist  $^{22}\text{Na}$ . Es kann durch unterschiedliche Kernreaktionen hergestellt werden, z.B. durch den Kernprozess  $^{24}\text{Mg}(d,\alpha)^{22}\text{Na}$ . Seine Halbwertszeit beträgt 2,6 Jahre mit einer Positronenübergangsrate von über 90 %. Der  $\beta^+$ -Zerfall des  $^{22}\text{Na}$  führt in über 99,9 % der Fälle zu einem angeregten Zustand des  $^{22}\text{Ne}$ :



Dieses geht unter Aussendung eines  $\gamma$ -Quants der Energie 1275 keV innerhalb einer Halbwertszeit von 3,7 ps [94] in den Grundzustand über:



Dieses  $\gamma$ -Quant wird als Startsignal für konventionelle Untersuchungen der Positronenlebensdauer genutzt (siehe Kapitel 5.1.3), wie sie an der Technischen Fakultät der Universität Kiel durchgeführt werden. Das  $\gamma$ -Quant wird nämlich näherungsweise zum Zeitpunkt der Implantation des Positrons in die Probe emittiert (siehe z.B. [95]), falls die radioaktive Quelle direkten Kontakt zur Probe hat.

### 5.1.2 Positronen–Materie–Wechselwirkung

Hochenergetische Positronen im Energieintervall zwischen 1 keV und 1 MeV verlieren ihre kinetische Energie über inelastische Wechselwirkungen mit Materie vor allem durch Bildung von Elektron–Loch–Paaren und Phononenstreuung [96]. Der Weg des Positrons in Materie, auf dem es fast seine gesamte kinetische Energie verliert, wird als Thermalisierungspfad bezeichnet. Seine Eindringtiefe in Materie kann bis zu 1 mm betragen. Dabei folgt die Eindringtiefenverteilung  $P(z, E)$  von Positronen einer komplexen Gesetzmäßigkeit, die erstmals von Mills und Wilson [97] in folgender Weise bestimmt wurde:

$$P(z, E) = \frac{mz^{m-1}}{z_0^m} \exp \left[ - \left( \frac{z}{z_0} \right)^m \right] \quad (5.3)$$

mit

$$z_0 = \frac{AE^n}{\rho \cdot \Gamma \left( 1 + \frac{1}{m} \right)} \quad (5.4)$$

bzw. der mittleren Eindringtiefe der Positronen  $z_{1/2}$

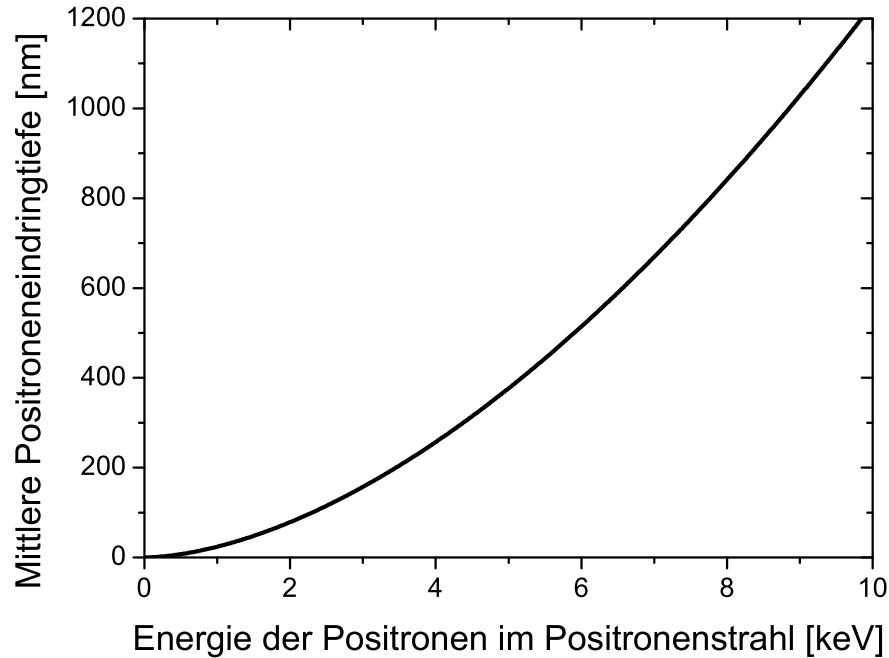
$$z_{1/2} = \frac{AE^n}{\rho}. \quad (5.5)$$

Dabei ist  $\rho$  die Dichte des Materials,  $\Gamma$  die Gammafunktion und  $m$  ein Parameter mit dem Wert zwischen 2,0 und 2,3. Die Positronenenergie  $E$  ist als Zahlenwert bezüglich der Einheit [keV] einzusetzen. Die empirischen Parameter  $n$  und  $A$  wurden kürzlich von Algers et al. [10] für die Eindringtiefen in Polymere in folgender Weise bestimmt:

$$A = (2,81 \pm 0,20) \frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2} \quad (5.6)$$

$$n = 1,71 \pm 0,05 \quad (5.7)$$

Abbildung 5.2 zeigt die Eindringtiefenverteilung der Positronen für unterschiedliche Positronenenergien bei konstanter Dichte des durchdrungenen Materials von  $1 \text{ g/cm}^3$ . Es ergibt sich eine Tiefensensitivität mit einer Verteilungsbreite („half width at half maximum“) von ca. der halben mittleren Eindringtiefe.

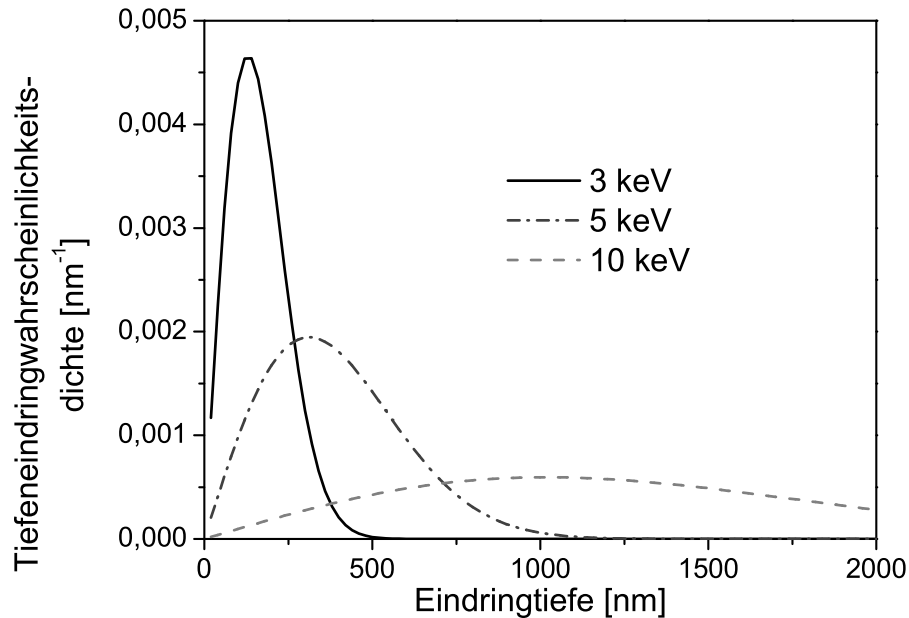


**Abbildung 5.1:** *Mittlere Eindringtiefen der Positronen in Abhängigkeit der Positronenenergien bei konstanter Dichte des durchdrungenen Materials von  $1 \text{ g/cm}^3$ .*

Verfügt das Positron nur noch über eine kinetische Energie im Bereich einiger 100 eV, wird die Bewegung des Positrons ungerichtet und so stark verlangsamt, dass es den Diffusionsbereich der von ihm in seinem Thermalisierungspfad (seiner „Spur“) gebildeten freien Elektronen nicht verlassen kann [26]. Dies ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn diese Elektronen nur sehr langsam wieder in einen gebundenen Zustand übergehen, wie es in Isolatoren der Fall ist.

Nach Erreichen thermischer bzw. epithermischer kinetischer Energien im Bereich von maximal einigen eV verliert das Positron die Fähigkeit zur Ionisation und Bildung ungebundener Elektronen, da es die zur Überwindung der Bindungsenergie der Elektronen nötige Energie nicht aufbringen kann. Es führt eine Diffusionsbewegung mit einer mittleren Diffusionslänge von wenigen Nanometern durch, bevor es mit einem in der Regel schwach gebundenen Elektron zu mindestens zwei  $\gamma$ -Quanten zerstrahlt. Die Zeitdauer bis zum Zerstrahlungsprozess folgt exponentiellen Zerfallsstatistiken. In Metallen liegt die mittlere Lebensdauer dieser Positronen in der Regel unter 200 ps, in nicht leitfähigen kristallinen





**Abbildung 5.2:** Eindringtiefenverteilung der Positronen für verschiedene Positronenenergien bei konstanter Dichte des durchdrungenen Materials von  $1 \text{ g/cm}^3$ .

Materialien wie NaCl mit seinen stärker gebundenen Elektronen bei bis zu 400 ps.

Eine Besonderheit der Positron–Elektron–Wechselwirkung stellt die Bildung des Positroniums dar, eines metastabilen wasserstoffähnlichen Zustandes aus einem Positron und einem Elektron. Der „mittlere Abstand“ der beiden Fermionen entspricht hierbei dem doppelten Bohrschen Radius. Man unterscheidet je nach wechselseitiger Spinorientierung Para–Positronium (P–Ps) und Ortho–Positronium (O–Ps), deren Bildungswahrscheinlichkeiten aufgrund der quantenmechanischen Auswahlregeln (Triplettzustand des O–Ps) im Verhältnis 1:3 stehen. Die Bindungsenergie des Positroniums beträgt nur ca. 6 eV [26], so dass nur sehr schwach gebundene oder freie Elektronen aus der Spur des Positrons an der Positroniumbildung beteiligt sein können, falls das Positron nicht selbst noch über eine ausreichende Restenergie verfügt. Während in Metallen die Positroniumentstehung durch ein ständig vorhandenes Abschirmpotential am Ort des Positrons vollständig unterdrückt wird, unterliegt in Polymeren häufig jedes dritte Positron der Positroniumbildung unter „Verwendung“ eines Spurelektrons.

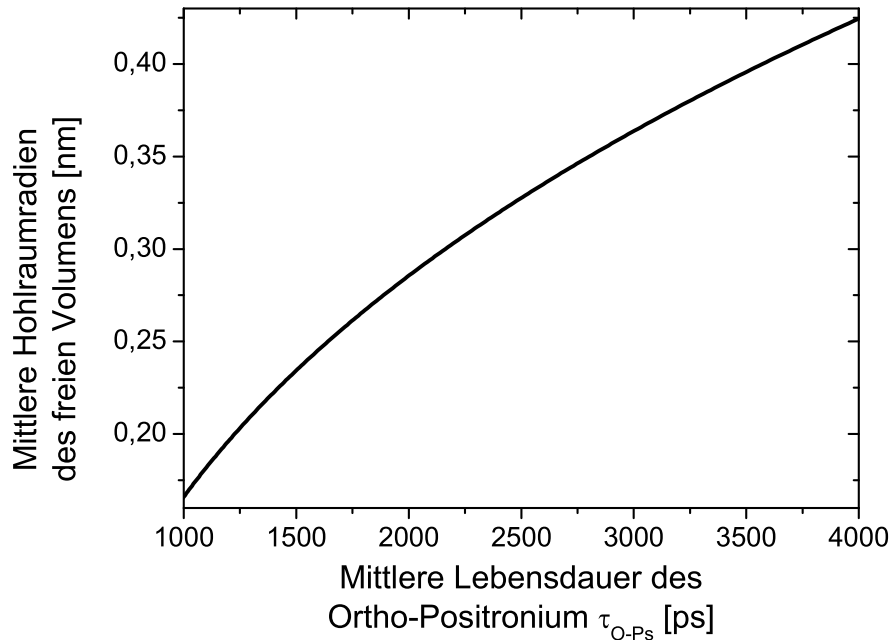
Weil das P-Ps aufgrund der antiparallelen Spinstellung ohne Mitwirkung eines weiteren Teilchens in zwei  $\gamma$ -Quanten zerstrahlen kann, hat es eine verhältnismäßig geringe mittlere Lebensdauer von 125 ps. Das O-Ps mit einer parallelen Spinstellung kann aufgrund der Spinerhaltung selbst nur in einem verhältnismäßig langlebigen 3  $\gamma$ -Prozess mit einer mittleren Lebensdauer von 142 ns zerstrahlen. In Materie jedoch reduziert sich seine Lebensdauer auf 1 bis 10 ns durch die Möglichkeit der „Pick-off annihilation“ [98], d.h. der Umwandlung des O-Ps in P-Ps durch Austausch des Positronium-Elektrons mit einem weiteren schwach gebundenen Elektron mit antiparallelem Spin und anschließender Zerstrahlung nach durchschnittlich 125 ps.

Die Zeit für einen solchen „Pick-off-Prozess“ hängt stark von der Struktur des Festkörpers ab. In Polymeren haben die Hohlraumgrößen des freien Volumens wesentlichen Einfluss. Solche Hohlräume der geometrischen Ausmaße unter 1 nm verfügen über eine niedrige Elektronendichte und erlauben dem O-Ps die Einnahme des energetisch begünstigten Grundzustands. Die Wahrscheinlichkeit für einen Pick-off-Prozess steigt mit größerem Überlapp der Wellenfunktionen des Positronium und der Elektronen im Bereich der Hohlraumwandungen. Dieser Überlapp verringert sich jedoch mit der Zunahme der Hohlraumgröße. Das Standardmodell von Tao und Eldrup [99, 100] sagt einen direkten, streng monotonen Zusammenhang zwischen dem mittleren Hohlraumradius  $R_h$  sphärischer Hohlräume und der mittleren Lebensdauer des O-Ps  $\tau_{O-Ps}$  voraus:

$$\tau_{O-Ps} = \lambda_0^{-1} \cdot \left( 1 - \frac{R_h}{R_h + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \cdot \sin \left( \frac{2\pi R_h}{R_h + \Delta R} \right) \right)^{-1} \quad (5.8)$$

$\lambda_0^{-1}$  ist die reziproke spingemittelte Positroniumzerfallsrate, die nach [101] der Zerfallsrate des einfach negativ geladenen Positronium, d.h. eines Positronium-Ions bestehend aus einem Positron und zwei Elektronen, entspricht, deren Wert ca. 0,500 ns beträgt.  $\Delta R$  stellt einen Fitparameter dar, der als die effektive Dicke einer Elektronenschicht der Hohlraumwand angesehen werden kann. Jean [93] bestimmte diesen Parameter durch Experimente an Zeolithen und Polymeren mit bekannten Hohlraumgrößen als im Wesentlichen materialunabhängig zu  $(1,66 \pm 0,03)$  Å. Die Grenzen des Standardmodells liegen vor allem in den im Allgemeinen stark nichtsphärischen Hohlräumen, so dass sich die Formel 5.8 für die Angabe einer effektiven mittleren Hohlraumgröße eignet. Zudem bevorzugt das O-Ps größere Hohlräume [102].

Die Bildungswahrscheinlichkeit des Positroniums in dielektrischer Materie hängt vor allem von der Menge an freien Elektronen im Diffusionsbereich des



**Abbildung 5.3:** Mittlere Hohlraumgrößen des freien Volumens in Abhängigkeit der mittleren Lebensdauer des Ortho-Positronium  $\tau_{O-Ps}$  gemäß Gleichung 5.8.

Positrons ab, die zuvor in der Spur des Positrons gebildet worden sind. Elektronenakzeptorgruppen in der Materiematrix können somit die Positroniumbildung hemmen [26]. In dieser Arbeit stellt die Bildungswahrscheinlichkeit des O-Ps einen wichtigen Parameter zur Charakterisierung von Polymereigenschaften dar. Diese Bildungswahrscheinlichkeit wird auch relative Intensität des Ortho-Positronium  $I_{O-Ps}$  genannt.

### 5.1.3 Konventionelle PALS

Mit der konventionellen PALS lassen sich Spektren von Positronenlebensdauern in Volumenproben aufnehmen. Verwendet man  $^{22}\text{Na}$  als Positronenquelle, so lässt sich die Lebensdauer eines Positrons bei geeignetem Detektorsystem näherungsweise als Zeit zwischen der Detektion des 1,27 MeV  $\gamma$ -Quants, das kurz nach dem Zerfall des  $^{22}\text{Na}$  entsteht, („Startsignal“) und der Detektion eines der 511 keV  $\gamma$ -Quanten, die bei der Positronenannihilation im Festkörper entstehen, („Stopp-

signal“) auffassen.

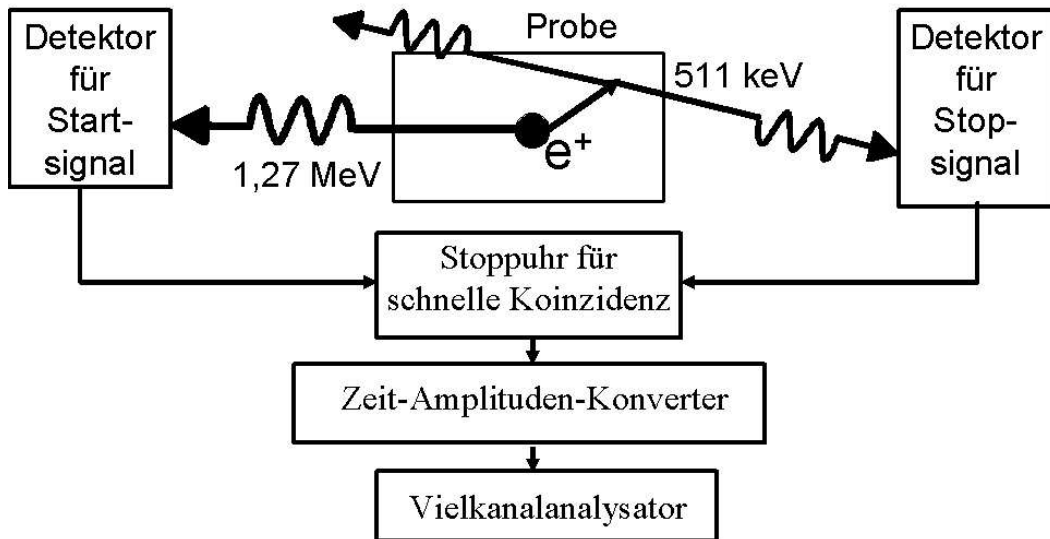


Abbildung 5.4: Prinzipieller Aufbau der konventionellen PALS.

Die sehr kurzen Positronenlebensdauern in der Größenordnung von  $1\text{ ns}$  stellen besondere Anforderungen an das Detektorsystem für diese  $\gamma$ -Quanten, wie in Abbildung 5.4 dargestellt. Zur Erzeugung der Start- und Stoppsignale dienen schnelle Plastiksintillatoren (Bicron-420) mit angesetzten Photomultipliern der Firma Hamamatsu. Geeignete Fenster selektieren die Strompulse der Photomultiplier, um das Detektorrauschen, aber auch eine fälschliche Interpretation des Start- als Stoppsignal und umgekehrt, zu unterbinden. Dazwischen ist die Probe inklusive radioaktiver NaCl-Quelle zur Positronenerzeugung angeordnet. Eine schnelle Koinzidenzschaltung registriert die zusammengehörigen Signale, die an einen Zeit-Amplituden-Wandler weitergegeben werden. Die Höhe der Ausgangsspannung desselben ist proportional zur verstrichenen Zeit zwischen Start- und Stoppsignal. In unserem Labor wird ein maximales Zeitintervall zwischen der Detektion des Start- und Stoppquants von ca.  $30\text{ ns}$  zugelassen. Die Häufigkeitsverteilung der Spannungen, das heißt der Positronenlebensdauern, wird schließlich durch einen Vielkanalanalysator sichtbar gemacht. Diese Elektronikkomponenten stammen von der Firma Ortec.

Aufgrund der geringen Effizienz der Plastiksintillatoren für  $\gamma$ -Strahlung ergeben sich bei den von uns verwendeten Aktivitäten der radioaktiven Quellen meistens nur Zählraten zwischen 50 und 500 detektierter Koinzidenzen pro Se-

kunde, was zu langen Zählzeiten im Bereich einiger Stunden pro Spektrum von ca.  $10^6$  registrierten Koinzidenzen führt.

Die am Lehrstuhl für Materialverbunde der Technischen Fakultät Kiel verwendete Apparatur zur konventionellen PALS ist detailliert in der Dissertationsschrift von C. Nagel beschrieben [35].

#### 5.1.4 Tiefenaufgelöste PALS mittels Strahltechnik

Die konventionelle PALS eignet sich aufgrund der hohen Positronenenergien und der breiten Energieverteilung allein zur Untersuchung von Volumeneigenschaften der Probenmaterialien. Durch Verwendung mono- und niederenergetischer Positronen lassen sich jedoch auch dünne Filme und Oberflächenbereiche tiefenaufgelöst analysieren [9]. Dazu ist die Verwendung einer PALS-Strahltechnik unumgänglich.

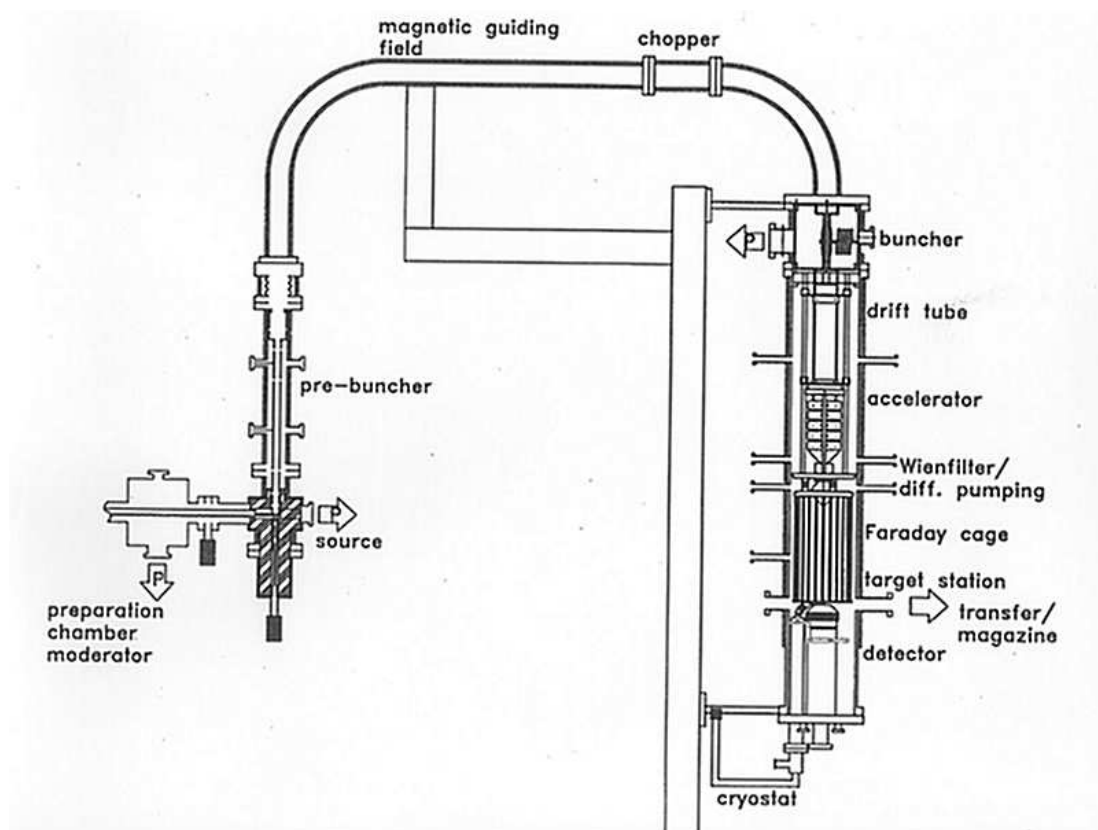
Im Gegensatz zur konventionellen Positronenlebensdauerermessung, bei der als Startzeitpunkt das annähernd gleichzeitig mit dem Positron emittierte 1275 keV  $\gamma$ -Quant verwendet wird, steht dieses Ereignis bei der Verwendung niederenergetischer Positronen der PALS-Strahltechnik nicht mehr zur Verfügung. Durch Kernprozesse erzeugte Positronen müssen hier nämlich zunächst moderiert und anschließend definiert beschleunigt werden, um monoenergetische und gleichzeitig langsame Positronen zu erzeugen. Die Zeitkorrelation geht dann beim Moderationsprozess und durch die lange Driftzeit des Positrons im Vakuumsystem verloren.

Der Zeitpunkt der Positronenimplantation in die zu untersuchende Probe kann über die Verwendung von Hochfrequenzfeldern zugänglich gemacht werden, indem diese dem Positronenstrahl eine Zeitstruktur aufprägen. Bei diesem „Bunchen“ wird der Strahl durch das Anlegen einer Modulationsspannung zeitlich komprimiert, so dass Positronenpulse mit definierten Zeitabständen entstehen. Um zusätzlich die Intensität des Strahls zwischen zwei Pulsen zu minimieren, kann ein „Chopper“ im phasenrichtigen Betrieb verwendet werden. Das Positronenstrahlssystem PLEPS (Pulsed Low Energy Positron System) an der Universität der Bundeswehr München (siehe Abbildung 5.5) verwendet einen Sägezahnvorbuncher zur Vorkomprimierung des kontinuierlichen Positronenstrahls einer hochaktiven  $^{22}\text{Na}$ -Quelle. Ein magnetisches Führungsfeld führt die Positronen dem Chopper und schließlich dem Hauptbuncher zu. In einem Beschleunigerfeld werden die Positronen auf die kinetische Energie beschleunigt, mit der sie schließlich auf die Probe auftreffen. Ein Wienfilter sorgt für die weitgehende Unterdrückung

von Sekundärstrukturen im Spektrum, die durch den nicht zu vernachlässigenden Anteil der an der Probenoberfläche reflektierten Positronen vor allem bei niedrigen Implantationsenergien entstehen können.

Die zeitliche Auflösung des Spektrometers (Spektrometerfunktion  $S$ ) entspricht näherungsweise einer Gaußkurve mit einer leicht implantationsenergie-abhängigen Halbwertsbreite (full width at half maximum) von ca. 230 ps, bestimmt mit Hilfe einer p-dotierten SiC-Eichprobe. Als Szintillatormaterial wird kristallines BaF<sub>2</sub> verwendet.

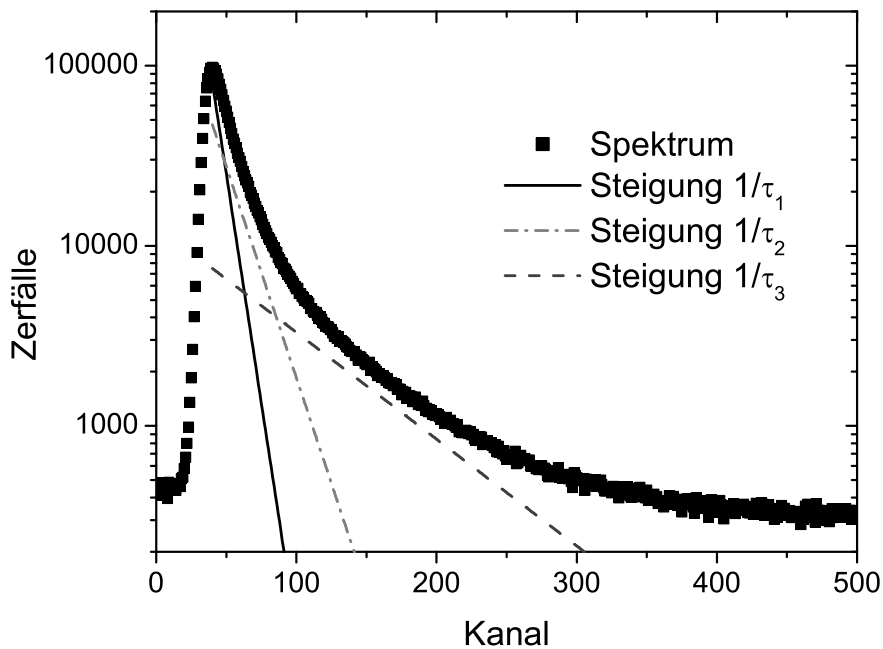
Näheres zu dem Positronenstrahlssystem PLEPS findet sich in der Dissertation von W. Bauer-Kugelman [103].



**Abbildung 5.5:** Prinzipieller Aufbau des Positronenstrahlsystems PLEPS an der Universität der Bundeswehr München [103].

### 5.1.5 Auswertung der PALS-Spektren

Mit Hilfe der PALS wird die Verteilung der Lebensdauern der in die Probe geschossenen Positronen bestimmt. Positronenlebensdauern liegen üblicherweise im Bereich zwischen 0 und einigen ns. Sie folgen einer statistischen Verteilung, so dass Lebensdauerspektren zur Ermöglichung einer aussagekräftigen Analyse aus mindestens ca.  $10^6$  registrierten Positronenlebensdauern bestehen. In einem Spektrum werden Häufigkeiten über diskreten Zeitintervallen (Kanäle) aufgetragen. Abbildung 5.6 zeigt ein typisches Lebensdauerspektrum.



**Abbildung 5.6:** Darstellung eines typischen PALS-Spektrums. Mit Zerfällen ist die Anzahl detektierter Zerfälle gemeint, während die Kanalachse sich linear zu der Lebensdauer des Positrons verhält. Die eingezeichneten Geraden entsprechen den mittels Näherungsverfahren [104] angepassten exponentiellen Zerfallstermen mit den zugehörigen Zeitkonstanten  $\tau_i$ , die als mittlere Positronenlebensdauern verschiedener Zerfallsarten interpretiert werden.

Die PALS-Spektren  $P(t)$  bestehen im Wesentlichen aus der Summe eines konstanten Untergrundes  $U$  und der Faltung der Spektrometerfunktion  $S(t)$  mit dem Messsignal  $F(t)$  der registrierten Koinzidenzen in den  $\gamma$ -Detektoren (siehe Gleichung 5.1.1).

chung 5.9).

$$P(t) = F(t) * S(t) + U \quad (5.9)$$

Die näherungsweise gaußförmige Spektrometerfunktion  $S$  besitzt in der Regel eine Halbwertsbreite (full width at half maximum) von 200 ps bis 300 ps. Das Messsignal  $F$  gestaltet sich im Allgemeinen recht komplex. Vernachlässigt man die Thermalisierungszeit des Positrons und nimmt man ferner an, dass das Positron bis zur Zerstrahlung mit einem Elektron zeitlich unabhängigen Potential- und Elektronendichteverteilungen ausgesetzt ist, so entspräche  $F$  einem exponentiellen Zerfallsgesetz. Im Allgemeinen stellt sich eine Summe solcher exponentieller Zerfallsgesetze als gute Näherung heraus (siehe Gleichung 5.10).

$$F(t) = \sum_j \frac{I_j}{\tau_j} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_j}\right) \quad (5.10)$$

Darin stellen  $\tau_j$  die jeweiligen mittleren Lebensdauern und  $I_j$  die zugehörigen relativen Intensitäten, mit denen die zugehörigen Zerfallsarten mit mittleren Lebensdauern  $\tau_j$  zum Spektrum beitragen, dar. Intensitäten  $I_j$  werden stets so angegeben, dass die Summe der Einzelintensitäten Eins ergibt. Die Parameter  $\tau_j$  und  $I_j$  werden aus dem Spektrum durch Anpassung des Terms aus Gleichung 5.9 gewonnen [104]. Während der Untergrund  $U$  eine zusätzliche Fitgröße darstellt, wird die Spektrometerfunktion  $S$  mit Hilfe einer Aluminium- oder SiC-Referenzprobe bestimmt.

Positronen zerfallen in Polymeren auf unterschiedliche Weise:

- Das Positron verbleibt während seiner Lebensdauer in einem freien Zustand und zerstrahlt mit einem geeigneten Elektron der Probe. Seine mittlere Lebensdauer liegt im Bereich von 200 bis 300 ps.
- Das Positron wird an einem Ort unterdurchschnittlicher Atomdichte (und damit auch unterdurchschnittlicher Elektronendichte) in einer Potentialmulde eingefangen. Die mittlere Lebensdauer erhöht sich dadurch auf ca. 300 bis 500 ps.
- Das Positron bildet mit einem Elektron aus seiner Spur (vergleiche Kapitel 5.1.2) Positronium, und zwar im Verhältnis 3:1 das O-Ps bzw. P-Ps. Dies ist im Allgemeinen nur in Isolatoren, z.B. Polymeren, der Fall. Während das P-Ps im Mittel bereits nach 125 ps zerstrahlt, liegt die mittlere Lebensdauer des O-Ps bei 1 bis 10 ns abhängig z.B. von der Struktur des freien Volumens des untersuchten Polymers.



Zur Untersuchung von Polymeren werden meistens drei Zerfallsarten angepasst (siehe Abbildung 5.6). Die längste Lebensdauer  $\tau_3$  wird der Lebensdauer  $\tau_{O-Ps}$  des O-Ps zugeschrieben (siehe dazu auch Kapitel 5.1.2).

## 5.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Eine Methode zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung sowie der Stärke der chemischen Bindungen in einem oberflächennahen Bereich eines Festkörpers stellt die Röntgenphotoelektronenspektroskopie dar. Sie beruht auf dem Prinzip der Photoemission (*Photoeffekt*), das Hertz [105] und Hallwachs [106] Ende des 19. Jahrhunderts entdeckten. Für die quantentheoretische Deutung im Jahr 1905 erhielt A. Einstein 1921 den Nobelpreis [107].

Abbildung 5.7 zeigt den prinzipiellen Vorgang der Photoelektronenspektroskopie. Ein Photon der Energie  $h\nu$  trifft auf eine Festkörperoberfläche und regt ein Elektron an, das mit der Bindungsenergie  $E_B$  im Festkörper gebunden ist. Ist die Photonenenergie hinreichend groß, so stellt sich die kinetische Energie  $E_{kin}$ , mit der das Elektron den Festkörper verlässt, folgendermaßen dar:

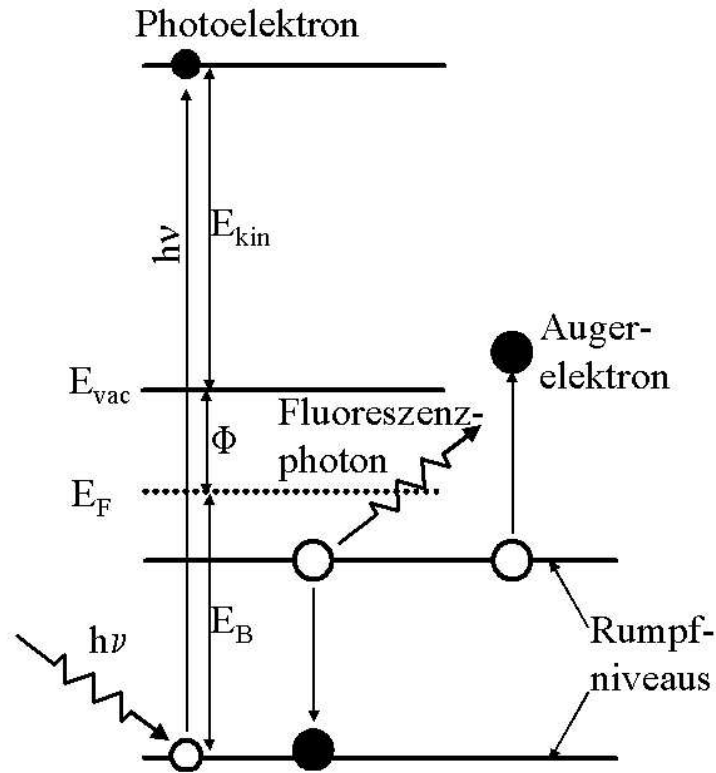
$$E_{kin} = h\nu - \Phi - E_B \quad (5.11)$$

$\Phi$  bezeichnet hierbei die Austrittsarbeit des Festkörpers.

Ein Elektron einer äußeren Schale füllt den entstandenen unbesetzten Elektronenzustand der inneren Schale wieder auf. Die dabei frei werdende Energie kann in Form eines Fluoreszenzphotons oder auch strahlungslos abgegeben werden. Beim strahlungslosen Übergang wird ein zweites Elektron, das sogenannte Augerelektron, emittiert.

Während die Photonen einige  $\mu\text{m}$  tief in Materie eindringen können, beträgt die Ausdringtiefe der Elektronen im Bereich der weichen Röntgenstrahlung im Energiebereich 1 bis 2 keV materialabhängig ungefähr 2 nm bis 10 nm [64].

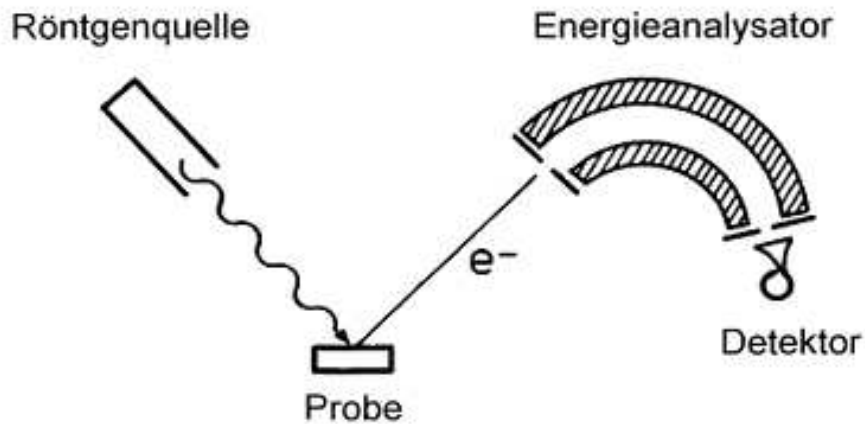
Photoelektronenspektroskopie mit diesen hohen Anregungsenergien ermöglicht die Untersuchung elektronischer Rumpfniveaus. Die Lage der Rumpfniveaus, d.h. der Bindungsenergien  $E_B$  der Photoelektronen, gibt Aufschluss über die lokale elektronische Struktur am Ort des emittierten Photoelektrons. Mit dieser Energie lassen sich somit Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung und auf die chemischen Bindungsverhältnisse ziehen. Die Photoelektronenspektrosko-



**Abbildung 5.7:** Darstellung der Photoabsorption, die zur Erzeugung eines Photoelektrons führt. In einem zweiten Schritt wird der unbesetzte Elektronenzustand mit einem Elektron einer äußeren Schale aufgefüllt. Dabei kann entweder ein Fluoreszenzphoton abgegeben oder ein Augerelektron emittiert werden. Es sind  $E_{vac}$  das Vakuumenergieniveau,  $E_F$  das Fermienergielevel,  $E_B$  die Bindungsenergie des Photoelektrons,  $E_{kin}$  die kinetische Energie des Photoelektrons sowie  $\Phi$  die Austrittsarbeit der Probe.

pie mit solch hohen Anregungsenergien nennt man Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).

In Abbildung 5.8 wird eine schematische Darstellung der experimentellen Anordnung bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie gezeigt. Bei der XPS-Analyse werden zur Erzeugung von weichem Röntgenlicht am häufigsten Anodenmaterialien aus Magnesium und Aluminium verwendet. Deren Quantenenergien betragen für Mg- $K_\alpha$  1253,6 eV bzw. Al- $K_\alpha$  1486,6 eV. Beide Anodenmaterialien zeichnen sich durch eine niedrige Halbwertsbreite (full width at half maximum) für die nicht monochromatisierte Röntgenstrahlung aus (0,70 eV für Mg- $K_\alpha$  und



**Abbildung 5.8:** Prinzipieller Aufbau für die XPS-Analyse. Mittels Röntgenstrahlung wird ein Rumpfelektron der Probe angeregt, dessen kinetische Energie mit einem geeigneten Detektorsystem analysiert wird.

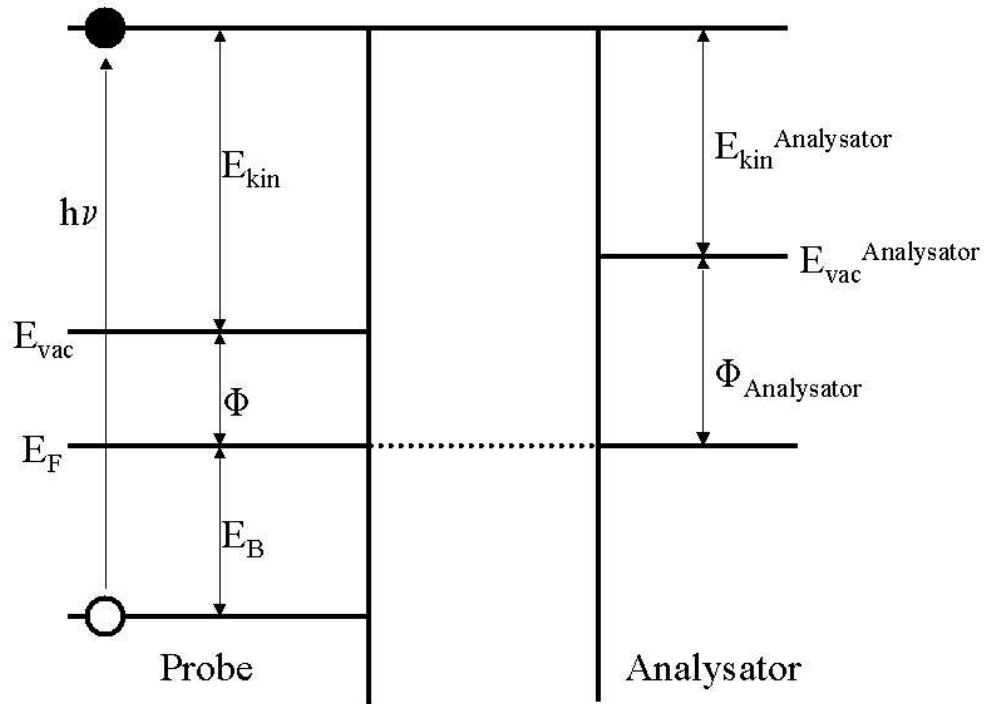
0,85 eV für Al- $K_{\alpha}$ ). Es lassen sich mittels XPS alle chemischen Elemente mit einer Kernladungszahl  $Z > 2$  nachweisen. Nachdem die emittierten Photoelektronen den Festkörper verlassen haben, werden sie im Energieanalysator in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie detektiert.

Beim Transport zur Oberfläche kann das Elektron durch Wechselwirkung mit Plasmonen, Phononen und anderen Elektronen inelastisch gestreut werden. Dies bewirkt einerseits einen zu niedrigen Energien ansteigenden Untergrund in den gemessenen Photoelektronenspektren. Andererseits beschränken die Streuprozesse die Ausdringtiefe  $\lambda$  der Elektronen und begründen somit die Oberflächenempfindlichkeit der Photoelektronenspektroskopie.

In Abbildung 5.9 ist zu erkennen, dass die im Analysator bestimmte kinetische Energie zusätzlich von der Austrittsarbeit des Spektrometers  $\Phi_{\text{Analytator}}$  abhängt. Zudem wird angenommen, dass die Bindungsenergie des Zustandes, in dem sich das Photoelektron befindet, vor und nach der Anregung gleich ist und dass auch alle anderen Elektronen im System unverändert ihren Zustand beibehalten (Koopmannsches Theorem). Es ergibt sich damit folgende Beziehung:

$$E_{kin}^{\text{Analytator}} = h\nu - \Phi_{\text{Analytator}} - E_B \quad (5.12)$$

Hierin sind  $E_{kin}^{\text{Analytator}}$  die im Analysator bestimmte kinetische Energie der Elektronen,  $h\nu$  die Energie der absorbierten Photonen,  $\Phi_{\text{Analytator}}$  die Austrittsarbeit des Spektrometers sowie  $E_B$  die auf das Fermi-niveau bezogene Bindungsenergie der Elektronen.



**Abbildung 5.9:** Schematisches Energiediagramm der XPS-Analyse. Die Elektronen verlassen die Probe mit der kinetischen Energie  $E_{kin}$  und werden im Detektor nachgewiesen. Durch elektrischen Kontakt über die gemeinsame Spektrometermasse sind die Fermienergieniveaus von Probe und Analysator angeglichen. Im Einzelnen sind  $E_{vac}$  das Vakuumenergieniveau,  $E_F$  das gemeinsame Fermienergie von Probe und Analysator,  $E_B$  die Bindungsenergie des Photoelektrons,  $E_{kin}$  die kinetische Energie des Photoelektrons,  $\Phi$  die Austrittsarbeit der Probe,  $E_{kin}^{Analysator}$  die kinetische Energie des Photoelektrons im Analysator,  $\Phi_{Analysator}$  die Austrittsarbeit des Analysators sowie  $E_{vac}^{Analysator}$  das Vakuumenergieniveau des Analysators.

Letztlich unterscheidet sich die im Analysator bestimmte kinetische Energie  $E_{kin}^{Analysator}$  von der tatsächlichen kinetischen Energie  $E_{kin}$  in Gleichung 5.11 um das Kontaktpotential (Differenz der Austrittsarbeiten zwischen Probe  $\Phi$  und Analysator  $\Phi_{Analysator}$ ) [108].

Durch Kalibrierung des Spektrometers bestimmt man die Austrittsarbeit des Analysators. Dazu wird die Oberfläche einer gut leitenden Probe mit genau be-

kannter Referenzbindungsenergie analysiert.

Die Bestimmung der Energieverteilung der von den Proben emittierten Elektronen erfolgt mit Hilfe des Energieanalysators. Dieser hat die Form einer Hemisphäre und lässt durch ein verstellbares angelegtes elektrisches Feld nur Elektronen eines kleinen Energieintervalls passieren. In sogenannten „Channeltrons“ werden die Elektronen schließlich registriert. Rechnergestützt wird die Intensität, üblicherweise angegeben in CPS (counts per second), in Abhängigkeit von der kinetischen Energie (bzw. der Bindungsenergie) der Elektronen registriert. Jedes elektronische Rumpfniveaum der im Oberflächenbereich der untersuchten Probe befindlichen Elemente, mit Ausnahme von Helium und Wasserstoff, führt zu einer „Profilstruktur“ (Peakstruktur) im gemessenen Energiespektrum. Selbst bei vollständiger Energieerhaltung gemäß Gleichung 5.12 kann die Peakstruktur sehr komplex ausfallen, da die elektronischen Bindungsverhältnisse am Ort des angeregten Atomes die Bindungsenergie  $E_B$  des Photoelektrons direkt beeinflussen. Die Energieauflösung des Detektors und die Halbwertsbreite der Röntgenstrahlung sorgen für eine Peakverbreiterung.

Neben dem adiabatischen Messpeak werden in XPS-Spektren weitere Peaks beobachtet. So können sogenannte Shake-up- und Shake-off-Linien auftreten, die sich als Satellitenpeaks einige eV neben dem Primärpeak (hin zu niedrigeren kinetischen Energien) befinden. Diese Linien entstehen durch Zweielektronenprozesse, bei denen zusätzlich zur Emission eines Photoelektrons gleichzeitig ein anderes Elektron angeregt wird. Dieser Vorgang führt dazu, dass das Photoelektron mit geringerer Energie emittiert wird. Bei Shake-up-Prozessen bleibt das zweite angeregte Elektron gebunden, während bei Shake-off-Prozessen das zweite angeregte Elektron ebenfalls emittiert wird. Auch die relativen Intensitäten und Verschiebungen dieser Shake-up-Satellitenpeaks können zur Charakterisierung des chemischen Zustandes eines Elements benutzt werden.

Zusätzlich zu den Photoelektronenlinien treten auch Augerlinien auf, da der Augerprozess in Konkurrenz zur Aussendung charakteristischer Röntgenstrahlung bei der Wiederauffüllung von Rumpfniveaus als Folgeprozess der Photoemission stattfindet (siehe Abbildung 5.7). Je nach verwendeter Röntgenanode sind diese beobachtbaren Augerlinien um die Energiedifferenz der Anregungsenergien verschoben, wenn die Spektren gegen die Bindungsenergie aufgetragen werden. Photoelektronen, die auf ihrem Weg zur Probenoberfläche in Folge inelastischer Stöße einen Teil ihrer kinetischen Energie einbüßen, tragen zum Untergrund der XPS-Spektren bei. Der Untergrund steigt zu niedrigeren kinetischen Energien an.

Für die Auswertung der Spektren ist es zweckmäßig das Untergrundsignal rechnerisch zu beseitigen. Dies wird in der Regel nach der Methode von Shirley [109] durchgeführt. Die so erhaltenen untergrundkorrigierten Spektren enthalten die notwendige Information für eine quantitative Analyse der untersuchten Probe:

Bei einem homogen in der Matrix verteilten Element können durch einfache mathematische Beziehungen die untergrundkorrigierten integralen Intensitäten direkt in Elementgehalte  $x_a$  bzw. Atomprozent des enthaltenen Elements a umgerechnet werden. Dazu wird zunächst die experimentelle Intensität  $I_{a,n}$  eines Rumpfniveaus (hier des n-ten) des Elementes a durch den signalspezifischen Photoionisationsquerschnitt  $\sigma_{a,n}$  und die mittlere Ausdringtiefe  $\lambda_{a,n}$  der Photoelektronen mit der kinetischen Energie  $E_{kin,a,n}$  dividiert:

$$I_{korr,a,n} = \frac{I_{a,n}}{\sigma_{a,n} \cdot \lambda_{a,n}} \quad (5.13)$$

Man erhält die korrigierte Intensität  $I_{korr,a,n}$ . Die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  ist der durchschnittliche Weg, den ein angeregtes Elektron zurücklegt, bis es einen Zusammenstoß mit Matrixatomen oder -elektronen erfährt. In Gleichung 5.13 wird durch die mittlere Ausdringtiefe die Intensitätsminderung der experimentell bestimmten Intensität aufgrund inelastischer Stöße der Photoelektronen in der Matrix berücksichtigt. Genauer wird die sogenannte Schwächungslänge („attenuation length“) anstatt der inelastischen freien Weglänge verwendet. Diese berücksichtigt Effekte elastischer Streuung, durch welche im Analysator detektierte Photoelektronen in der Probe durchschnittlich einen längeren Weg zurücklegen als das zurückgelassene Ion von der Oberfläche entfernt ist. Daher ist die Schwächungslänge im Allgemeinen 10 % bis 20 % kleiner als die inelastische freie Weglänge.

Der Photoionisationsquerschnitt  $\sigma$  stellt einen Wahrscheinlichkeitsfaktor für das Ionisieren eines Energieniveaus dar. Je größer  $\sigma$  ist, desto leichter wird ein Elektron emittiert. Die Intensität wird somit größer.

Alle korrigierten Intensitäten  $I_{korr,a,n}$  eines Elementes a sind bei idealer und zeitlich beliebig ausgedehnter Experimentführung gleich und können somit als  $I_{korr,a}$  angegeben werden. Die Division der jeweiligen untergrundsubtrahierten Intensitäten durch die Summe der korrigierten Intensitäten aller enthaltenen Elemente liefert den anteiligen Gehalt  $x_a$  eines Elementes a:

$$x_a = \frac{I_{korr,a}}{\sum_j I_{korr,j}} \quad (5.14)$$

In vielen Fällen weicht die Elementverteilung jedoch von einer idealen homogenen Verteilung in der Matrix ab. Ein Beispiel stellt die Untersuchung von Kompositmaterialien dar. Ist ein Substratmaterial von einer gleichmäßigen Schicht bedeckt, so kommt es zur Wechselwirkung der Photoelektronen mit Schichtatomen oder -elektronen. Das Signal des Substratelements ist durch die darüberliegende Schicht gedämpft.

Die Intensitätsminderung wird sehr gut durch die Lambert–Beer Gleichung wiedergegeben:

$$I_{Substrat} = I_{Substrat}^{\infty} \cdot \exp\left(-\frac{d_{Schicht}}{\lambda_{Schicht}}\right) \quad (5.15)$$

Darin sind  $\lambda_{Schicht}$  die mittlere Ausdringtiefe der angeregten Elektronen in der Schicht,  $d_{Schicht}$  die Schichtdicke,  $I_{Substrat}$  die Intensität des durch die darüberliegende Schicht abgeschwächten Substratsignals sowie  $I_{Substrat}^{\infty}$  die Intensität des Substratsignals ohne Abschwächung durch eine darüberliegende Schicht. Mit Hilfe der Gleichung 5.15 kann direkt die Schichtdicke bestimmt werden:

$$d_{Schicht} = -\lambda_{Schicht} \cdot \ln\left(\frac{I_{Substrat}}{I_{Substrat}^{\infty}}\right) \quad (5.16)$$

Die Intensität des Schichtsignals hängt in folgender Weise von der Schichtdicke  $d_{Schicht}$  ab:

$$I_{Schicht} = I_{Schicht}^{\infty} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{d_{Schicht}}{\lambda_{Schicht}}\right)\right) \quad (5.17)$$

Hier sind  $I_{Schicht}$  die Intensität des Schichtsignals sowie  $I_{Schicht}^{\infty}$  die Intensität einer unendlich dicken Schicht.

## 5.3 Weitere experimentelle Methoden

### 5.3.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie dient der Untersuchung der mikroskopischen Struktur eines Festkörpers. Dazu wird ein Durchlichtelektronenbild einer in der Regel maximal einige 100 nm dicken Probe mit einer Vergrößerung bis zu 500.000 erzeugt. Physikalische Grundlagen, Aufbau und Funktionsweise eines Transmissionselektronenmikroskops sind in [110], [111] und [112] detailliert dargestellt. Die Bilderzeugung erfolgt über ein geeignetes Elektronenlinsensystem, denen inhomogene Magnetfelder zur Fokussierung der Elektronenstrahlen zu Grunde liegen [113]. Die von einer Heißkathode emittierten Elektronen werden in einem Hochspannungsfeld auf ihre hohe kinetische Energie beschleunigt

und von in der Regel zwei Kondensorlinsen auf das zu untersuchende Objekt fokussiert. Ein dreistufiges Abbildungslinsensystem inklusive Blenden sorgt für die gewünschte Vergrößerung. Als Bildspeichereinheit dient eine Photoplatte oder, wie in dieser Arbeit geschehen, eine CCD-Kamera, da sie eine digitale Bearbeitung der Bilder ermöglicht.

Das bestenfalls erreichbare Auflösungsvermögen  $g$  wird über die Abbé-Beziehung bestimmt:

$$g = 0,61 \frac{\lambda}{n \cdot \sin \alpha} \quad (5.18)$$

Hierin sind  $\lambda$  die Wellenlänge der Elektronen sowie  $n \cdot \sin \alpha$  die numerische Apertur. Das theoretisch erreichbare Auflösungsvermögen kann somit durch Verwendung hochenergetischer Elektronen optimiert werden, wie im Rahmen dieser Arbeit mit einem Philips CM30 Elektronenmikroskop mit einer Elektronenenergie von bis zu 300 kV geschehen. Das Auflösungsvermögen eines Elektronenmikroskops wird insbesondere durch sphärische Aberration, d.h. kleinere Brennweiten der äußeren Linsenbereiche, beeinträchtigt [113]. Es wird daher in der Regel nur ein kleiner Öffnungswinkel mit der Folge einer numerischen Apertur  $n \cdot \sin \alpha$  von ca. 0,01 zugelassen, wodurch das theoretische Auflösungsvermögen  $g$  „nur noch“ in dem Bereich atomarer Größenordnung liegt.

Im Rahmen dieser Arbeit diente die Transmissionselektronenmikroskopie zur Untersuchung von Form, Größe und Verteilung metallischer Nanocluster auf Oberflächen dünner Epoxidharzschnitte. Daher ist der Streukontrast  $K$  entscheidend für die Qualität der TEM-Aufnahmen, der im Wesentlichen proportional mit dem Dichteunterschied  $\rho$  der Materialien zunimmt [114]. Der Streukontrast verringert sich zudem mit steigender Dicke der Epoxidharzschnitte.

Neben dem häufig niedrigen Streukontrast können Strahlungsschäden während der TEM-Analyse und die Unmöglichkeit, alle drei räumlichen Dimensionen (gleichzeitig) analysieren zu können, eine Analyse der Metallclustergrößen und -formen erschweren [115]. Gemäß Sanders [116] können sehr kleine Clusterdurchmesser unterhalb 1 nm mit direkter TEM-Analyse aufgrund der Fokussierungsbedingungen nicht zuverlässig analysiert werden. Für etwas größere Cluster wird die Verwendung des Scherzer-Fokus empfohlen, durch den ein Punktauflösungsvermögen von ca. 0,2 nm (im Falle des Philips CM30 Elektronenmikroskop) erzielt werden kann [115]. Die Auswirkungen der Defokussierung sind auf der einen Seite ein scharfer Kontrast der Metallcluster gegenüber der Polymermatrix. Auf der anderen Seite verhindern Beugungserscheinungen zwischen Objekten unterschiedlicher Struktur, z.B. zwischen Metallcluster und Polymermatrix, eine exak-



te Größenbestimmung der Metallcluster. Zusätzlich führen hohe Raumfrequenzen häufig zu einer starken Delokalisierung der Elektronenwellen (siehe z.B. [117] und [118]), deren Auswirkungen jedoch zumindest in den Untersuchungen dieser Arbeit gegenüber dem eben genannten Problem vernachlässigbar scheinen.

### 5.3.2 Radiotracer-technik $^{110m}\text{Ag}$

In der Radiotracer-technik wird teilweise radioaktives Metall zur Metallisierung der Polymeroberflächen verwendet. Die Radioaktivität einer so metallisierten Probe gibt Aufschluss über die lokale Metallmenge dieser Probe.

In dieser Arbeit werden Experimente präsentiert, in denen teilweise radioaktives Ag für die Metallisierung verwendet wurde. Die dazu durchgeführte Neutronenaktivierung am Hahn–Meitner–Institut Berlin sorgte für einen radioaktiven Gesamtanteil von 0,01 %  $^{110m}\text{Ag}$ . Die Reinheit des Silbers sinkt durch die Neutronenaktivierung auf ca. 99,75 %, da dabei ca. 0,25 % stabiles Cd entsteht.  $^{110m}\text{Ag}$  besitzt eine Halbwertszeit von 250 Tagen und setzt bei seinem  $\beta$ -Zerfall neben einem Elektron  $\gamma$ -Quanten unterschiedlicher Energie frei.

Die  $\gamma$ -Aktivität der Proben mit radioaktivem  $^{110m}\text{Ag}$  wurde mit Hilfe von Germaniumsperrschichtdetektoren bestimmt. Diese bestehen aus mit flüssigem Stickstoff gekühlten Germaniumeinkristallen, an die eine Hochspannung angelegt wird. Germanium stellt bei diesen Temperaturen einen Isolator selbst gegenüber der angelegten Hochspannung dar. Dringen  $\gamma$ -Quanten in den Kristall ein, regen diese auf ihrem Weg Ladungsträger in das Leitungsband an. Es entsteht ein messbarer Strompuls, dessen Intensität Aufschluss über die Energie des eingefallenen  $\gamma$ -Quants gibt, sofern dieses im Wesentlichen seine gesamte Energie an den Germaniumeinkristall abgegeben hat.

Die hohe Energieauflösung der Germaniumsperrschichtdetektoren ermöglicht neben einer Identifizierung der radioaktiven Substanz über seine charakteristischen Energien der emittierten  $\gamma$ -Quanten zudem eine zusätzliche Untergrundunterdrückung des ohnehin schon günstigen Signal–Rausch–Verhältnisses. Eine quantitative Analyse selbst kleinster Mengen an radioaktivem Material ist dadurch möglich.

Die Radiotracer-technik kam in dieser Arbeit sowohl bei der Ermittlung der Kondensationskoeffizienten bei der Metallisierung der Epoxidharze (vergleiche Kapitel 5.3.9) als auch bei der Untersuchung der Volumendiffusion von Ag in Epoxidharz (vergleiche Kapitel 5.3.8) zum Einsatz.

### 5.3.3 Infrarotspektroskopie (IR)

Die Infrarotspektroskopie ist eine der wenigen Techniken, durch die Informationen über chemische Bindungen in einem Material gewonnen werden können [119]. Sie ist besonders geeignet für die zerstörungsfreie Analyse von Festkörpern und dünnen Filmen. Die Sensitivität der Infrarotspektroskopie variiert stark mit der Art der chemischen Bindungen.

Das Ziel der Infrarotspektroskopie ist die Detektion der Intensitätsänderungen von Infrarotstrahlung im Wellenzahlbereich  $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$  nach Wechselwirkung mit Materie. Zentraler Bestandteil ist meistens ein Spektrophotometer, das die Intensität der Infrarotstrahlung wellenzahlabhängig auflöst. Das im Spektrophotometer enthaltene Michelson-Interferometer bewirkt eine Strahlteilung. Die Teilstrahlen werden nach Durchlaufen leicht verschiedener optischer Wege vereinigt. So wird die Abhängigkeit der Intensität des vereinigten Strahls von der Differenz der optischen Wege der geteilten Strahlen analysiert. Mittels Fouriertransformation wird schließlich die Intensität-Wellenzahl-Kurve generiert, die die Bezeichnung „Fourier Transform Infrared Spectroscopy“ (FTIR-Spektroskopie) rechtfertigt (siehe z.B. [120]). Das Verhältnis der Intensitäten vor und nach Wechselwirkung mit Materie in Abhängigkeit der Wellenzahl stellt das Infrarotspektrum dar. Drei Arten von Infrarotspektren können gewonnen werden: Transmittanz, Reflektanz und Absorbanz.

Die IR-Spektroskopie stellt eine Standardmethode zur Untersuchung von Polymeren dar. In IR-Spektren organischer Verbindungen werden Profile („Peaks“) molekularen Eigenschwingungen zugeordnet, welche in einigen Fällen an bestimmten Atomgruppen in dem Molekül lokalisiert sind. In Absorbanzspektren im Fall geringer Absorbanz (d.h. hoher Reflektanz oder Transmittanz) verhalten sich die Intensitäten und Höhen der IR-Banden in erster Näherung linear zu den Konzentrationen der zugehörigen chemischen Gruppen. Man muss jedoch festhalten, dass eine exakte Konzentrationsbestimmung und damit auch die Bestimmung eines chemischen Umsatzes nicht ohne komplizierte Kalibrierungen möglich ist. Für viele Banden ist zudem die Superposition zahlreicher Eigenschwingungen für die Peakformen und Intensitäten verantwortlich.

Die in dieser Arbeit vorgestellten IR-Experimente wurden zum größten Teil am Lehrstuhl für Polymere und Thermodynamik der Werkstoffe der Universität des Saarlandes von Herrn Prof. Dr. W. Possart durchgeführt [121, 122]. Es kam dort ein Bruker IFS66v/S FTIR-Spektrometer zum Einsatz, das mit einer Harrick Seagull Reflektionseinheit ausgerüstet ist. So wurde die Methode der

„abgeschwächten Totalreflexion“ (ATR) verwendet. Als internes Reflexionselement wurde ZnSe mit einem Brechungsindex von  $n = 2,43$  bei einer Wellenzahl von  $2000 \text{ cm}^{-1}$  verwendet, während ein Einfallswinkel von  $60^\circ - 65^\circ$  für das s-polarisierte bzw. p-polarisierte Licht gewählt wurde, um eine Eindringtiefe einiger  $\mu\text{m}$  zu erhalten. Der Einfallswinkel von  $60^\circ$  ist zwar verhältnismäßig gering, aber deutlich größer als der kritische Winkel der Totalreflexion.

Die so gewonnenen IR-Spektren liefern also Volumeneigenschaften der Polymerproben. Für die In-situ-Experimente bei Raumtemperatur (siehe Kapitel 6) wurde ein optimaler optischer Kontakt zu der ebenen Grenzfläche des hemisphärischen internen Reflexionselementes für das zunächst flüssige Epoxidpräpolymer gewährleistet, welches sorgsam in ein PTFE-Röhrchen (Dicke des Epoxids: 1 mm) unter dem internen Reflexionselement ZnSe gefüllt und anschließend verschlossen wurde.

Eigene IR-Experimente wurden während meines kurzen Forschungsaufenthaltes in unserer Partnergruppe der Universität Kobe, Japan, am Lehrstuhl von Prof. S. Deki, durchgeführt. Die Probenpräparation für die IR-Messungen wurde ex situ durchgeführt. Anschließend wurden die Proben cryo-gemörsert und mit Kaliumbromidpulver vermengt, um Presspillen für die Untersuchung in Transmissionsgeometrie zu erzeugen. Es wurde somit die IR-Absorption dieser Presspillen bestimmt, in denen das IR-transparente Kaliumbromid keine Auswirkungen auf die IR-Spektren hat.

### 5.3.4 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

In der Rasterkraftmikroskopie (AFM) wird die Kraftwirkung einer Probenoberfläche auf eine extrem feine Tastspitze aus Siliziumnitrid, die auf einem freitragenden Arm montiert ist, bestimmt [119]. Durch Kontrolle mit piezoelektrischer Steuerung wird die Methode zum Rastern von Oberflächen verwendet. Wird die Kraftwirkung in Abhängigkeit der Probenposition bestimmt, kann die Oberflächentopographie ermittelt werden [123]. Moderne Rasterkraftmikroskope halten die Kraftwirkung konstant und regeln sie mit hoher Zeitauflösung über die Höhe des freitragenden Arms der Tastspitze. Die Ortsauflösung der Methode kann je nach Rasterparametern im Bereich atomarer Größen liegen.

Der Kontaktmodus ist der gängigste AFM-Modus. Hier bleiben Spitze und Probenoberfläche in so engem Kontakt während des Rasterns, dass der Abstand zwischen Spitze und Probe im Bereich der repulsiven Wechselwirkung der zwischenmolekularen Kraftkurve liegt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Rasterkraftmikroskop „Autoprobe cp“ von Park Scientific Instruments verwendet, um die Oberflächenmorphologie von Polymeroberflächen zu untersuchen.

### 5.3.5 Differentialleistungskalorimetrie (DSC)

Bei der Differentialleistungskalorimetrie (DSC) wird die Wärmeaufnahme einer Probe in Abhängigkeit ihrer Temperaturänderung bestimmt. Eine ausreichende Probenmasse und eine genügend schnelle Heiz- bzw. Kühlrate sind für die Sensitivität der Messmethode ausschlaggebend. Ist zudem noch die Probenmasse bekannt, kann temperaturabhängig die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  der Probe bestimmt werden. Die DSC eignet sich u.a. hervorragend zur Bestimmung von Glasübergangstemperaturen  $T_g$ , da die Wärmekapazität bei Überschreiten von  $T_g$  aufgrund des Zugewinns an molekularer Beweglichkeit stark zunimmt. Da der Temperaturbereich des Glasübergangs einer Heizratenabhängigkeit unterliegt (vgl. Kapitel 2.1.2) und DSC–Untersuchungen im Allgemeinen mit recht hoher Heizrate durchgeführt werden (z.B. 20 K/min), ist die Vergleichbarkeit der Messergebnisse mit denen anderer Methoden, die mit kleineren Heizraten auskommen, eingeschränkt.

Die temperaturmodulierte DSC (TMDSC) [124] überlagert dem im Allgemeinen linearen Temperaturprogramm der DSC eine häufig sinusförmige Modulation. Sie liefert als Messgrößen daher neben dem Wärmefluss in die Probe auch den Betrag der komplexen spezifischen Wärmekapazität  $|c_p|$  sowie den Phasenwinkel zwischen der Modulation der Ofentemperatur und der des Wärmeflusses. Unter Wegfall des linearen Anteils des Temperaturprogramms sind quasiisotherme Untersuchungen möglich, z.B. zur Untersuchung langsam ablaufender chemischer Reaktionen.

Die TMDSC–Experimente für die vorliegende Arbeit erfolgten in der Arbeitsgruppe Festkörperspektroskopie der Universität des Saarlandes von Herrn Prof. Dr. J.K. Krüger (siehe z.B. [125]).

### 5.3.6 Brillouinspektroskopie (BS)

Die Brillouinspektroskopie ist eine optische Methode zur zerstörungsfreien Bestimmung elastischer Eigenschaften von Materie. Bei der Brillouinstreuung handelt es sich um inelastische Lichtstreuung an thermisch angeregten Dichtefluktuationen [125]. Die meisten Photonen werden an der Materie elastisch gestreut

(sogenannte Rayleighstreuung). Ein Teil der Photonen erzeugt bzw. vernichtet ein Phonon der untersuchten Materie, so dass in geeigneten Spektrometern neben der Rayleighlinie auch Stokes- und Anti-Stokes-Linien mit positiver bzw. negativer Frequenzverschiebung detektiert werden, wobei die sich entsprechenden Stokes- und Anti-Stokes-Linien symmetrisch um die Rayleighlinie angeordnet sind.

Ein homogener anisotroper Festkörper besitzt im Allgemeinen drei akustische Zweige, einen longitudinalen und zwei transversale. Bei fester Anregungsfrequenz sind daher drei Stokes-Linien (und ebenso viele Anti-Stokes-Linien) in einem Brillouinspektrum zu erwarten. Bei homogenen isotropen Systemen sind die transversalen Zweige entartet, so dass bloß eine longitudinale und eine transversale Anregung beobachtet wird.

Mit Hilfe des Betrages des eingestellten Phononenwellenvektors  $q$  und der gemessenen Phononenfrequenz  $\omega$  lässt sich die Schallgeschwindigkeit berechnen:

$$v = \frac{\omega}{q}. \quad (5.19)$$

Der longitudinale Modul  $c_{11}$  sowie der Schermodul  $c_{44}$  lassen sich dann bei bekannter Massendichte  $\rho$  berechnen:

$$c_{11} = \rho \cdot v_L^2 \quad (5.20)$$

$$c_{44} = \rho \cdot v_T^2 \quad (5.21)$$

Die unterschiedlichen Schallgeschwindigkeiten bzw. Module sind charakteristische mechanische Eigenschaften von Festkörpern und geben Aufschluss über die Elastizität bzw. Steifigkeit und ihr Verformungsverhalten aufgrund äußerer Kräfte.

Die BS-Experimente für die vorliegende Arbeit erfolgten in der Arbeitsgruppe Festkörperspektroskopie der Universität des Saarlandes von Herrn Prof. Dr. J.K. Krüger (siehe z.B. [125]).

### 5.3.7 Dielektrische Spektroskopie (DES)

Dielektrische Eigenschaften beschreiben die Fähigkeiten von Materie, unter dem Einfluss eines elektromagnetischen Feldes zu polarisieren. Die Polarisierbarkeit von Materie hängt von der Struktur und molekularen Eigenschaften ab, so dass dielektrische Messungen Informationen über diese Eigenschaften liefern können. Die betreffende Messmethode wird als Dielektrische Spektroskopie (DES) bezeichnet. DES kann in der Regel über einen sehr weiten Frequenzbereich des äußeren elektromagnetischen Feldes (mHz–GHz) durchgeführt werden.

Dielektrische Breitbandmessungen wurden am Lehrstuhl für Polymere und Thermodynamik der Werkstoffe der Universität Saarbrücken von Herrn Prof. Dr. W. Possart mit einem Novocontrol High Resolution Dielectric Alpha Analyser durchgeführt. Es wurden Klebstoffproben in Sandwichgeometrie untersucht, indem zwei Metallsubstrate mit dem Klebstoff verbunden wurden. Die Dicke der Klebstoffschicht wurde mit einer Tefloneinlage auf  $250 \mu\text{m}$  eingestellt. Die Proben temperatur wurde mit einer Unsicherheit von  $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$  durch temperiertes Reinigungsgas (Stickstoff) mit Hilfe eines Novocontrol Quatro Kryosystems kontrolliert. Während des Vernetzungsprozesses bei Raumtemperatur und des Nachvernetzungsprozesses wurden alle 10 Minuten Untersuchungen im Frequenzbereich  $1 \text{ Hz} - 10 \text{ MHz}$  aufgezeichnet, welche die frequenz- und vernetzungsdauerabhängigen komplexen dielektrischen Spektren  $\epsilon(\omega, t_{cure})$  repräsentieren. Aus ihnen kann die spezifische (Gleichstrom-)Leitfähigkeit  $\sigma_{DC}$  und die  $\alpha$ -Relaxationszeit  $\tau_{max}$  gewonnen werden [126].

Die Leitfähigkeit ist eine unter Anwendungsgesichtspunkten äußerst bedeutende Eigenschaft von Polymeren (und anderen Festkörpern). Dagegen stellt die  $\alpha$ -Relaxationszeit eine Kenngröße für die nanoskalige Dynamik der Polymerketten dar.

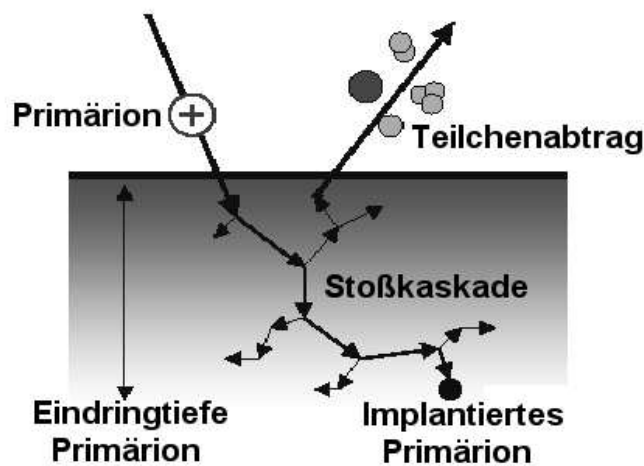
Die in dieser Arbeit vorgestellten DES-Experimente wurden am Lehrstuhl für Polymere und Thermodynamik der Werkstoffe der Universität des Saarlandes von Herrn Prof. Dr. W. Possart durchgeführt [126].

### 5.3.8 Tiefenprofilierung mittels Ionenstrahlzerstäubung

Zur Untersuchung der Diffusion von Metallen in Epoxidharz wurden Konzentrations-Tiefen-Profile des Metalls aufgenommen. Kern dieser Experimente ist die Schichtenteilung, die mit Hilfe der Ionenstrahlzerstäubung („Sputtern“) durchgeführt wird. Dabei werden Ionen in einem elektrischen Feld auf hohe kinetische Energien beschleunigt, bevor sie auf die zu profilierende Probe treffen. Dies hat einen Materialabtrag von der Oberfläche zur Folge. Häufig werden Edelgasionen wie  $\text{Ar}^+$  und  $\text{Kr}^+$  verwendet, die an die Polymeroberfläche chemisch kaum gebunden werden können. Zudem lässt sich mit ihnen eine höhere Sputterausbeute erzielen als für die meisten anderen Ionen [127].

Schnelle Edelgasionen gehen komplexe Wechselwirkungsprozesse mit dem Polymer nach Auftreffen auf seine Oberfläche ein. Das Ion kann in den Festkörper eindringen, so dass es zu inelastischen Stößen mit den Polymerketten im Poly-

mervolumen kommt. Die angeregten Atome verursachen nun ihrerseits eine Reihe weiterer Kollisionen. Eine Stoßkaskade ist die Folge (siehe Abbildung 5.10) [128].



**Abbildung 5.10:** Schematische Darstellung der Wechselwirkung eines schnellen Edelgasions mit dem Polymer während des Sputterprozesses (aus [4]).

Im Zuge der Stoßkaskaden werden chemische (oder physikalische) Bindungen aufgebrochen und Atome oder kleinere Moleküle ändern ihre Position im Oberflächenbereich des Polymers („Mixing-Effekt“). Dies kann auch dazu führen, dass metallische Adsorbatteilchen während des Sputterns in die Polymermatrix eindringen und entsprechend verzögert durch Edelgasbeschuss abgetragen werden (vergleiche [4]). Weitere Sputtereffekte führen gegebenenfalls zu einem inhomogenen Materialabtrag:

- Kontamination der Probenoberfläche durch bereits gesputterte Teilchen
- Bevorzugtes Sputtern von Komponenten bei Mehrkomponentenproben [129] oder aufgrund unterschiedlicher Oberflächenbeschaffenheit (selektives Sputtern)
- Zeitabhängigkeit der Sputterrate durch sputterinduzierte Änderung der chemischen Struktur der Polymeroberfläche [58]
- Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf den Materialabtrag

- Probenaufladung bei schlecht leitenden Probenmaterialien

Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher vorwiegend zwei Sputterquellen der Firma Veeco mit einem Neutralisatorfilament zur Vermeidung der Probenaufladung verwendet. Der Mixing-Effekt wurde durch Verwendung einer sehr niedrigen Primärionenenergie von 160 eV stark unterdrückt, da die Eindringtiefe dieser niederenergetischen Ionen gering ist.

Entscheidender Parameter des Sputterprozesses ist die Sputterrate, welche die Geschwindigkeit des Materialabtrags von der Probe angibt. Von ihr kann direkt auf die erreichte Probentiefe in Abhängigkeit von der Sputterzeit geschlossen werden. In der Praxis wird jedoch der umgekehrte Weg verfolgt: Um die Gesamtsputtertiefe und damit bei konstanten Sputterparametern auch die Sputterrate bestimmen zu können, wird das in der Dissertationsschrift von A. Thran [30] beschriebene Verfahren verwendet. Auf die Probenoberfläche wird ein maximal 1 mm breiter Metall- oder Polymerstreifen einer ausreichenden Dicke geklebt. Nach dem Sputterprozess verbleibt unter dem Streifen ein Steg in der Höhe der Gesamtsputtertiefe, die mit Hilfe eines Profilometers vom Typ Dektak8000 (Veeco Instruments) bestimmt wird. Die Messunsicherheit für einen Materialabtrag von 300 nm liegt bei ca. 10 %.

Im Fall metallisierter Polymeroberflächen kann ein Teil des Metalls in das Volumen des Polymers diffundieren (vergleiche Kapitel 4.1 und 4.3). Zur Aufnahme eines Konzentrations-Tiefen-Profiles des Metalls werden jeweils abwechselnd ein Sputterschritt und eine Metallkonzentrationsanalyse vorgenommen, ohne dass die Proben das Hochvakuum verlassen müssen und einer weiteren Kontamination ausgesetzt wären. Hier kamen im Rahmen dieser Arbeit zwei unterschiedliche Analysetechniken zur Anwendung:

Einerseits wurde die Methode der XPS (siehe Kapitel 5.2) an den durch das Sputtern frisch erzeugten Polymeroberflächen angewandt. Diese Analysetechnik kann für beliebige Metalle angewendet werden. Ihre Empfindlichkeit ist jedoch begrenzt, so dass kleine Spuren an Metaldiffusion nur schwer nachgewiesen werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurden unter starker Beteiligung von S. Rehders und M. Kirschmann eine Apparatur zum Sputtern der Polymeroberflächen neu installiert. Die filamentbetriebene Sputterquelle selbst stammt von der Firma IonTech. Der Ar-Ionenstrahl trifft in einem flachen Winkel von ca. 80° zur Normalen auf die rotierende Probe. Mit einem Neutralisatorfilament wird eine Aufladung der Probe während des Sputterns verhindert. Mit Hilfe eines Al-Plättchens neben der Probe kann der Probenstrom kontrolliert werden. Der



Materialabtrag von der Probe erfolgt örtlich sehr homogen, die Außenbereiche einer 1 cm durchmessenden Probe werden um ca. 3 % langsamer abgetragen als im Zentrum der Probe. Weitere Details zu der Apparatur finden sich in der Diplomarbeit von M. Kirschmann [4].

Andererseits kam die Radiotracer-technik mit  $^{110m}\text{Ag}$  als Tracer zum Einsatz (siehe Kapitel 5.3.2). Dazu wird ein bestimmter Teil des gesputterten Probenmaterials auf einem mit Aluminium beschichteten Mylarfilm aufgefangen. Nach jeweils festgelegten Zeitintervallen wird der Mylarfilm mit Hilfe eines Schrittmotors weitergefahren, so dass ein frischer Abschnitt des Films das Probenmaterial auffängt [3]. Die  $^{110m}\text{Ag}$ -Konzentrationen der Filmabschnitte werden anschließend mit  $\gamma$ -Detektoren ausgewertet. Nicht jedes Element verfügt über ein Isotop mit technisch handhabbarer Zerfalls-Halbwertszeit, welches die wesentliche Voraussetzung für die Anwendung der Radiotracer-technik darstellt. Dafür jedoch ist sie äußerst empfindlich und auch zum Nachweis sehr kleiner Metallkonzentrationen geeignet. Die Radiotracer-technik zur Untersuchung von Metaldiffusion in Polymeren wurde in der Dissertationsschrift von R. Willecke [130] detailliert beschrieben und war Grundlegendes Experiment für mehrere wissenschaftliche Veröffentlichungen [89, 7].

### 5.3.9 Bestimmung der Kondensationskoeffizienten

Metallatome, die aus der Gasphase auf Polymersubstrate abgeschieden werden, kondensieren nur zu einem Teil. Ein anderer Teil der Atome desorbiert wieder, nachdem diese Atome in der Regel einen Oberflächendifusionsprozess durchlaufen haben. Der Anteil der kondensierten Atome im Verhältnis zu allen auf die Probe treffenden Atome stellt den Kondensationskoeffizienten  $C$  dar (vgl. Kapitel 4.1). Zu seiner Bestimmung wird ein Metall (Cu, Au, Al oder Ag) kontrolliert auf entsprechende Polymersubstrate mit bekannter und einstellbarer Substrattemperatur abgeschieden und anschließend die Metallkonzentration auf der Probe mit Hilfe der XPS (siehe Kapitel 5.2) bzw. im Fall des  $\text{Ag}^{110m}$  mittels Radiotracer-technik (siehe Kapitel 5.3.2) bestimmt. Die Radiotracer-technik zur Bestimmung der Kondensationskoeffizienten wurde bereits ausführlich in der Dissertationsschrift von A. Thran [30] beschrieben und war Grundlegendes Experiment für mehrere wissenschaftliche Veröffentlichungen [56]. Die Methode der XPS kam bereits mehrfach erfolgreich zur Bestimmung von Kondensationskoeffizienten auf thermoplastischen Polymeren zum Einsatz [5].

Der Kondensationskoeffizient kann aber nur zuverlässig durch Vergleich mit

Referenzproben ermittelt werden, da die Metallabscheideraten häufig einer nicht zu vernachlässigenden Zeitabhängigkeit unterworfen sind, die mit den thermischen Verhältnissen des jeweiligen Metallverdampfers zusammenhängen. Unmittelbar bevor und unmittelbar nachdem die zu untersuchende Polymeroberfläche metallisiert wurde, wurde daher jeweils eine Referenzprobe mit bekanntem hohem Kondensationskoeffizienten (in der Regel ein Polyimid) unter gleichen Bedingungen metallisiert und ebenfalls mit der XPS analysiert.

Bei der Radiotracer-technik dient eine metallische Fängerscheibe als Referenzprobe, die einen bestimmten bekannten Raumwinkel um die Oberfläche des Polymersubstrats herum abdeckt.

Ein Problem bei der Ermittlung der Kondensationskoeffizienten mit Hilfe der XPS kann das Diffusionsverhalten der Metalle darstellen. Falls ein Teil des Metalls in das Volumen der Polymermatrix diffundiert, wird dieser Anteil nur abgeschwächt zu dem XPS-Photoabsorptionssignal beitragen. Dieser Vorbehalt bei der Analyse der Kondensationskoeffizienten muss also stets berücksichtigt werden, solange das Volumendiffusionsverhalten der Metalle unbekannt ist.

## Kapitel 6

# Untersuchungen der Vernetzungsreaktionen

Der dem Verbundprojekt „Adhäsions- und Alterungsmechanismen von Polymer–Metall–Übergängen“ zu Grunde liegende Forschungsansatz schreibt der Moleküldynamik der Polymere in den Verbunden eine wesentliche Rolle beim Verhalten adhäsiver Systeme zu [2]. Viele strukturelle Eigenschaften, die maßgeblich zum Beispiel Festigkeit, Beständigkeit und Flexibilität bestimmen, werden unmittelbar durch den Vernetzungsprozess der Klebstoffsysteme bestimmt. Eine umfassende Analyse der mikrostrukturellen Vorgänge während der Vernetzung adhäsiver Systeme ist daher von großem Interesse.

Ziel der im Folgenden vorgestellten Untersuchungen ist die umfassende Analyse der Vernetzungsmechanismen der in Kapitel 3 vorgestellten vernetzten Polymere: das Epoxidharzsystem DGEBA–DETA und das Polyurethan.

Die Vernetzungsvorgänge des Epoxidharzsystems DGEBA–DETA und des Polyurethans, welche in Kapitel 3 ausführlich vorgestellt worden sind, wurden mit Hilfe einiger komplementärer Untersuchungsmethoden *in situ* analysiert. Die Dicke der analysierten Proben lag in allen Fällen im Bereich der Größenordnung 1 mm. Die Analysemethoden waren im Einzelnen Infrarotspektroskopie im Modus der abgeschwächten Totalreflexion (IR–ATR), Positronenannihilationslebensdauerspektroskopie (PALS), Brillouinspektroskopie (BS), temperaturmodulierte Differentialleistungskalorimetrie (TMDSC) und dielektrische Spektroskopie (DES). Die Experimente zur BS und TMDSC wurden in der Arbeitsgruppe Festkörperspektroskopie der Universität des Saarlandes von Prof. J.K. Krüger vorgenommen (siehe z.B. [125]), die Experimente mittels IR–ATR und DES am Lehrstuhl für Polymere und Thermodynamik der Werkstoffe der Universität des Saarlandes von Prof. W. Possart [121, 126, 122]. Die Experimente in diesem Kapitel zielten

zur unmittelbaren Vergleichbarkeit der Ergebnisse allein auf Volumeneigenschaften der untersuchten Proben. Dies ist für die Methoden BS, DES und TMDSC ohnehin selbstverständlich. Durch die Wahl eines hohen Einfallswinkels der Infrarotstrahlung im Falle der IR-ATR liegt der untersuchte Tiefenbereich der Proben im Bereich einiger  $\mu\text{m}$  (vgl. Kapitel 5.3.3). Für die PALS-Untersuchungen wurde der Modus der konventionellen PALS gewählt (siehe Kapitel 5.1.3), der die Analyse von Volumeneigenschaften garantiert.

Der Messaufbau der PALS-Untersuchungen entspricht dem der konventionellen PALS, wie er in Kapitel 5.1.3 beschrieben wird. Die radioaktive Natriumchloridquelle wurde in diesen Fällen durch Auftropfen einer radioaktiven Natriumchloridlösung auf eine  $2\text{ mm} * 2\text{ mm}$  große und  $8\ \mu\text{m}$  dicke Polyimidfolie mit dem Handelsnamen Kapton hergestellt. Nach Eintrocknen der Lösung auf der Kaptonfolie wurde das NaCl durch Aufkleben einer weiteren gleichartigen Kaptonfolie versiegelt. Dazu wurde als Klebstoff Pyralin verwendet, welches unter Erwärmung auf  $130\ \text{°C}$  im Vakuum imidisiert wurde [131].

Dieses Kapitel gliedert sich in die zwei experimentellen Abschnitte zur Vernetzung des Epoxidharzsystems DGEBA-DETA (Kap. 6.1) und zur Vernetzung des Polyurethans (Kap. 6.2).

## 6.1 Vernetzung des Epoxidharzsystems DGEBA-DETA

Dieser Abschnitt enthält die Ergebnisse der Untersuchungen der Vernetzungsreaktionen des Epoxidharzsystems DGEBA-DETA. Kapitel 6.1.1 enthält die Ergebnisse der Raumtemperaturvernetzung (RT-Vernetzung) des Standardepoxidharzsystems, d.h. des Epoxidharzsystems mit dem Massenverhältnis  $m_{DGEBA} : m_{DETA}$  von 100:14. Der folgende Abschnitt 6.1.2 beinhaltet Experimente zur Nachvernetzung des Standardepoxidharzsystems. In Kapitel 6.1.3 hingegen werden Untersuchungen zu Epoxidharzsystemen mit unterschiedlichen Massenverhältnissen von DGEBA und DETA dargestellt. Dieser Abschnitt untermauert einige der in den Abschnitten 6.1.1 und 6.1.2 gefundenen Erkenntnisse und ist für einige folgende experimentelle Kapitel von Nutzen, obwohl diese im Wesentlichen Experimente zum Standardepoxidharzsystem beschreiben. Alle diese Abschnitte enthalten jeweils bereits Deutungen der experimentellen Ergebnisse. Dennoch schließt sich das Kapitel 6.1.4 an, in welchem die Ergebnisse der drei Abschnitte zusammengefasst und übergreifend gedeutet werden.

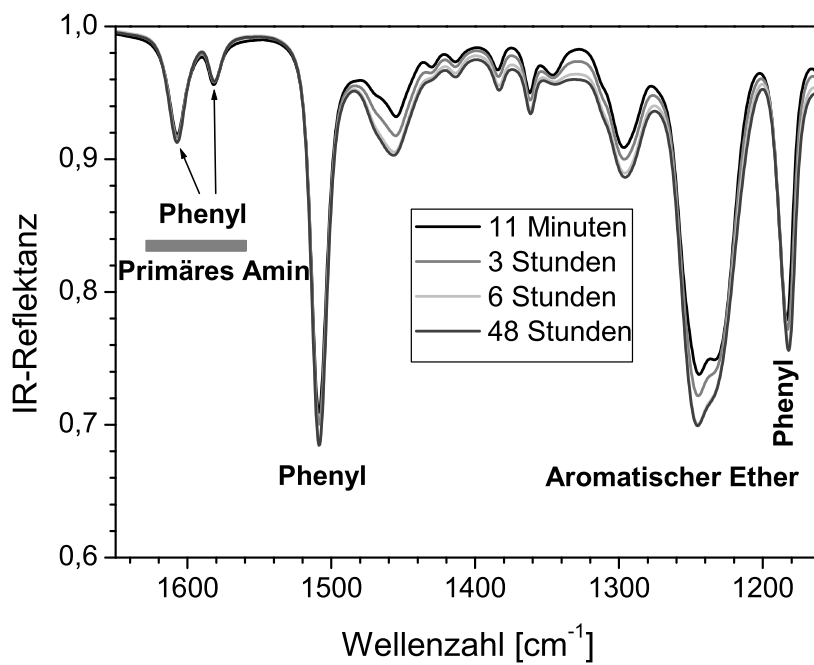
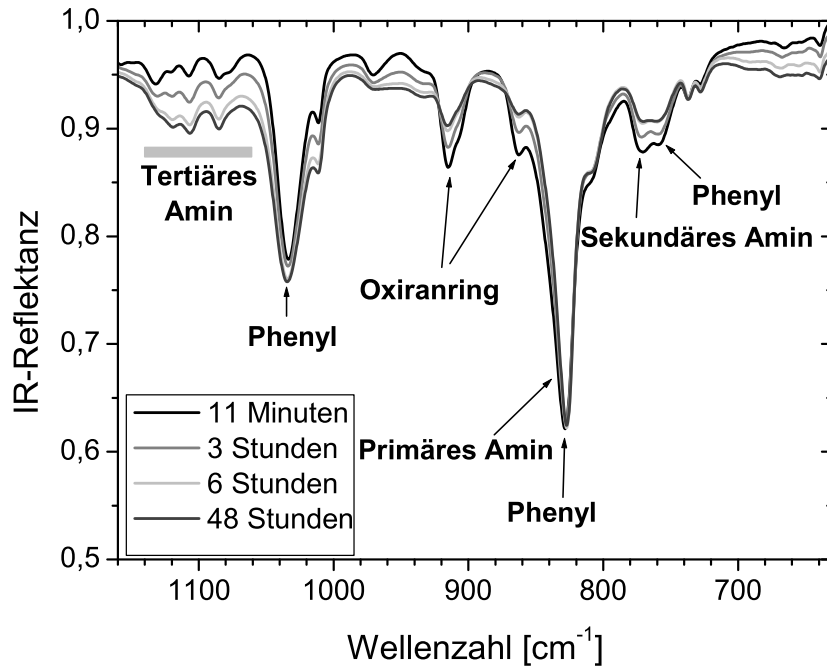
### 6.1.1 RT–Vernetzung des Standardepoxidharzsystems

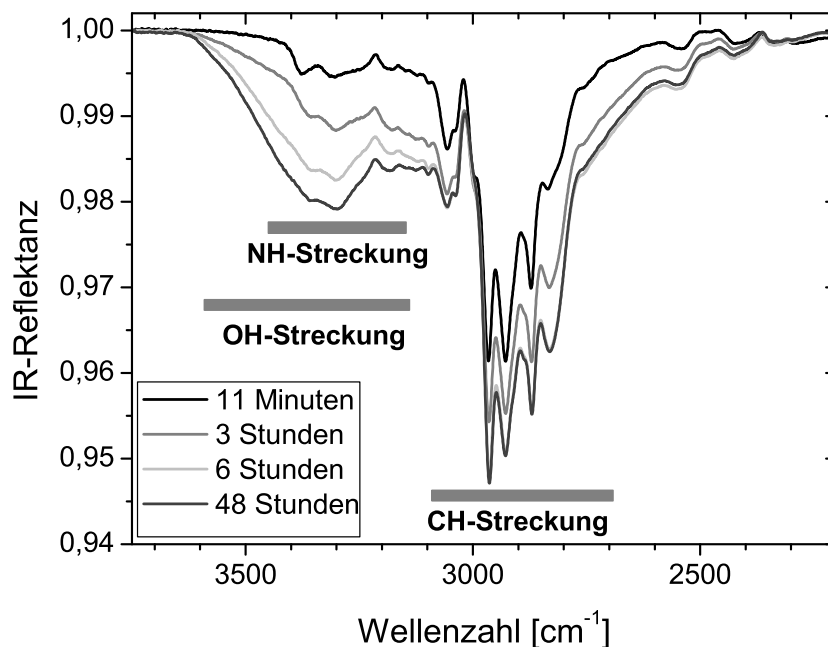
Eine Standardmethode zur Untersuchung von Polymeren stellt die Infrarotspektroskopie (IR–Spektroskopie) dar, welche in Kapitel 5.3.3 eingehend erläutert wurde. Die Graphiken 6.1 zeigen die Entwicklung von Bandenintensitäten für Oxiran, Phenyl, Amine, Ether, Hydroxid und andere Gruppen als Funktion der Dauer der Raumtemperaturvernetzung (RT–Vernetzung, vgl. Kapitel 3.1) des Epoxidharzsystems mit Hilfe der Infrarotspektroskopie im Modus der abgeschwächten Totalreflexion (IR–ATR, siehe auch Kapitel 5.3.3) [121].

Die Bandenintensitäten der Phenylschwingungen bleiben im Wesentlichen konstant, wie dies für jegliche in Kapitel 3.1 beschriebenen Vernetzungsreaktionen zu erwarten ist. Somit eignen sich die Bandenintensitäten des Phenyls als interner Standard für die quantitative Analyse der IR–Spektren. Wie vor allem aus den Graphiken 6.1 ersichtlich wird, verringern sich die Intensitäten der Banden des Oxiranrings und der aminischen Gruppen kontinuierlich, während die Hydroxidpeaks eine Intensitätszunahme erfahren. Hingegen sind keine spezifischen Änderungen der Bänder aliphatischen Ethers zu beobachten (siehe Graphik 6.1), die sekundäre Vernetzungsreaktionen zwischen Oxiran- und Hydroxidgruppen nahegelegt hätten (siehe Reaktionsgleichung 3.4). Ihre charakteristische Wellenzahlregion liegt im Bereich zwischen  $1150$  und  $1060\text{ cm}^{-1}$  mit hoher Intensität aufgrund asymmetrischer Streckung.

Weder die aminischen noch die Hydroxidbanden sind für eine quantitative Analyse besonders geeignet, da ihre Banden stark gegenseitig durch NH– und Hydroxidstreckungen bzw. mit anderen Banden, z.B. der  $\text{NH}_2$ –Deformation im Bereich  $1600\text{ cm}^{-1}$ , überlappen. Um dennoch den Vernetzungsvorgang quantitativ beschreiben zu können, wird eine quantitative Analyse der Intensität  $I_{915}(t_{\text{cure}})$  der Oxiranbande bei  $915\text{ cm}^{-1}$ , genau genommen ihrer Peakhöhe, vorgenommen. Diese wird durch die Peakhöhe der Intensität  $I_{1510}(t_{\text{cure}})$  der Phenylbande bei  $1510\text{ cm}^{-1}$  geteilt. Mit Hilfe der so normierten Bandenintensität  $I_{915}(t_{\text{cure}})$  lässt sich der IR–spektroskopisch bestimmte Oxiranumsatz  $U_{EP}(t_{\text{cure}})$  problemlos berechnen. Um die Intensität der Oxiranbande  $I_{915}(t_{\text{cure}} = 0)$  zu dem hypothetischen Startzeitpunkt der Vernetzung zu erhalten, wurde das IR–Spektrum des Epoxidgemisches aus den Spektren der reinen Monomere DGEBA und DETA ermittelt, indem eine effektive mittlere Approximation durchgeführt wurde (siehe [43] für Details).

Graphik 6.2 zeigt nun den IR–spektroskopisch bestimmten Oxiranumsatz und die Umsatzrate als Funktion der RT–Vernetzungsdauer [121]. Es zeigt einen sich

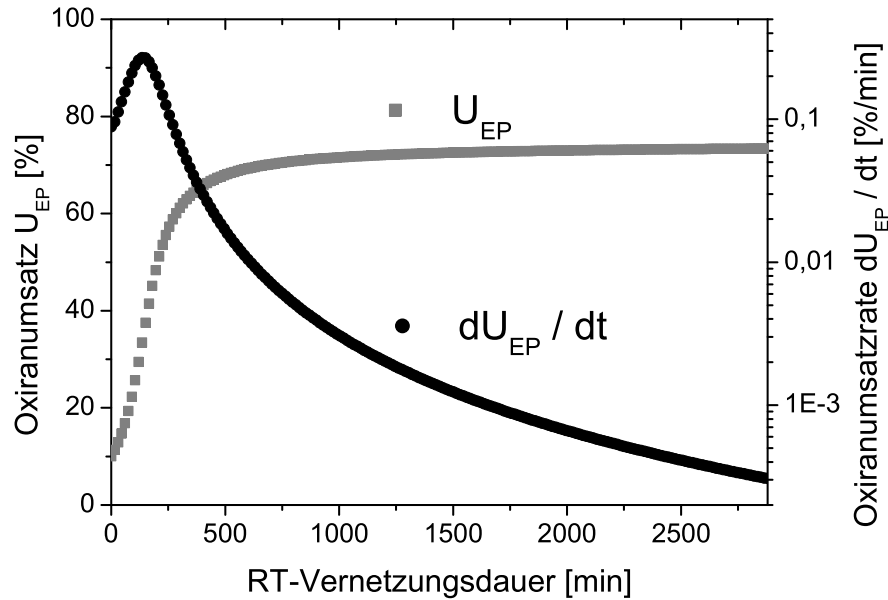




**Abbildung 6.1:** Zeitliche Entwicklung der IR-ATR Spektren des Epoxidreaktivgemisches in drei Wellenzahlbereichen während der RT-Vernetzung [121]. Aufgetragen sind die Reflexanz über der Wellenzahl für drei unterschiedliche Wellenzahlbereiche. Die unterschiedlichen Kurven sind in der Graphik bestimmten Zeitpunkten der RT-Vernetzung zugeordnet.

beschleunigenden Reaktionsverlauf innerhalb der ersten 2 Stunden, welches eine Autokatalyse z.B. durch Hydroxidgruppen oder tertiäre Amine nahelegt. Nach Erreichen der maximalen Umsatzrate bei einer Vernetzungsdauer von 2,5 h sinkt sie stark ab und erreicht 1 % ihres Maximums nach 15 h bzw. 0,1 % nach 48 h RT-Vernetzung. Der Oxiranumsatz erreicht 70 % nach bereits 10 h und steigt nach insgesamt 48 h nur noch leicht auf  $(73,4 \pm 0,8)$  % an.

Die Entwicklung der Eigenschaften des Epoxidharzsystems während der RT-Vernetzung wurde ebenfalls mittels PALS, TMDSC, BS und DES untersucht (vgl. Kapitel 5.1, 5.3.5, 5.3.6 und 5.3.7). Die Graphiken 6.3, 6.4 und 6.5 stellen sechs weitere wichtige Struktureigenschaften des Epoxidharzsystems während der RT-Vernetzung, analysiert mit Hilfe der eben genannten experimentellen Methoden, dar: die spezifische Wärmekapazität  $c_P$  (TMDSC) (siehe z.B. [125]), die longitudinale Schallgeschwindigkeit  $v_L$  (BS) (siehe z.B. [125]),  $\alpha$ -Relaxationszeit

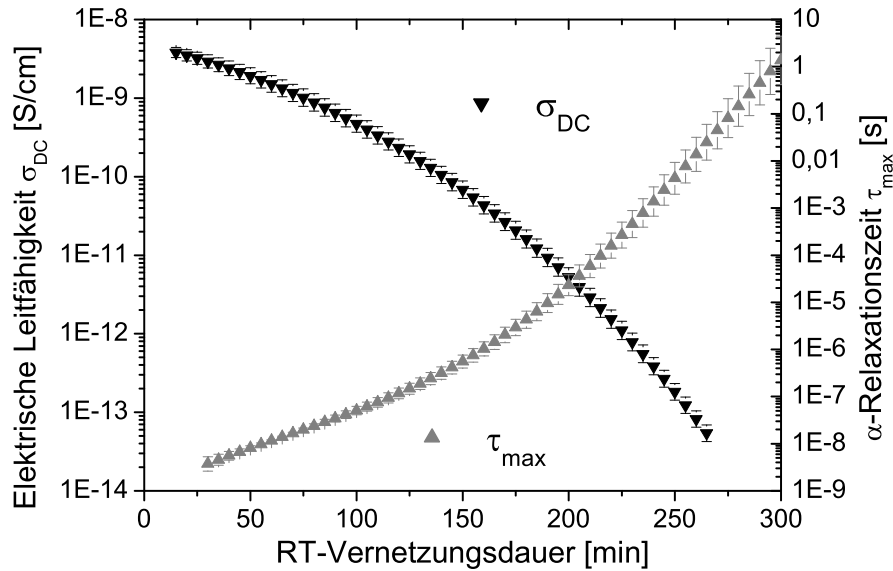


**Abbildung 6.2:** IR-spektroskopisch bestimmter Oxiranumsatz und die Umsatzrate als Funktion der RT-Vernetzungsdauer des Epoxidharzgemisches [121].

$\tau_{max}$  und elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_{DC}$  (DES) [126], mittlere Lebensdauer des Ortho-Positronium  $\tau_{O-P_s}$  sowie relative Intensität des Ortho-Positronium  $I_{O-P_s}$  (PALS). Man beachte, dass unter gewissen Annahmen, z.B. der Kugelförmigkeit von Hohlräumen, aus der mittleren Lebensdauer des Ortho-Positronium  $\tau_{O-P_s}$  eine mittlere Hohlraumgröße des freien Volumens mit Hilfe der Formel 5.8 gemäß [93] berechnet werden kann. Wie aus Abbildung 5.3 ersichtlich ist, besteht bei mäßiger Variation der mittleren Lebensdauer des Ortho-Positronium bis zu 20 % ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen  $\tau_{O-P_s}$  und der mittleren Hohlraumgröße des freien Volumens.

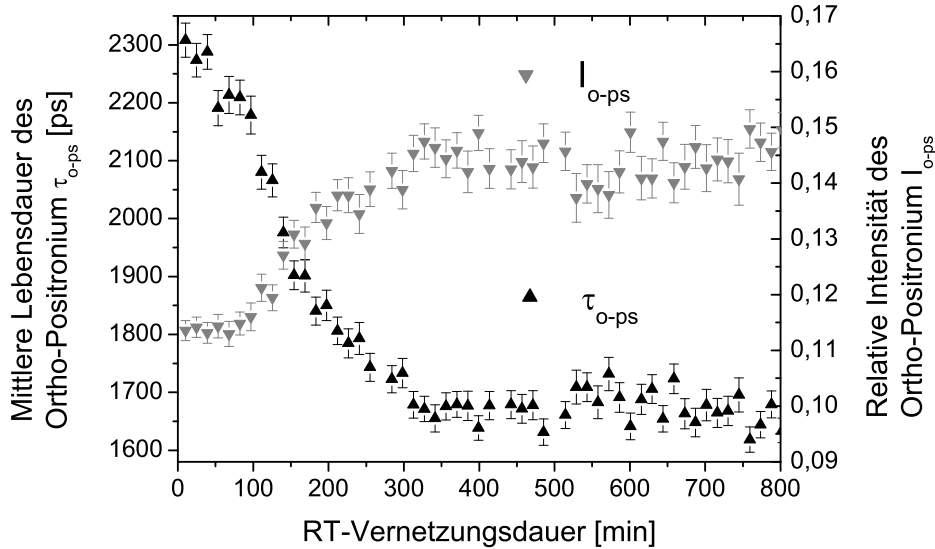
Gemäß Graphik 6.5 liegt  $c_P$  zu Beginn der Vernetzung bei ca. 1,9 J/gK und steigt geringfügig während der ersten 3,7 h an. Innerhalb der folgenden 2 h sinkt sie drastisch auf weniger als 1,4 J/gK ab und läuft anschließend langsam in eine Sättigung bei 1,33 J/gK ein.  $\tau_{O-P_s}$  sinkt bereits in den ersten 5 h der RT-Vernetzung stark mit einer maximalen Reduktionsrate bei einer Vernetzungsdauer von ca. 3 h (Graphik 6.4). Umgerechnet auf mittlere Hohlraumradien des freien Volumens  $r_{void}$  gemäß Formel 5.8 reduziert sich  $r_{void}$  von ca. 0,31 nm auf 0,25 nm





**Abbildung 6.3:** Elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_{DC}$  und  $\alpha$ -Relaxationszeit  $\tau_{max}$  als Funktion der RT-Vernetzungsdauer des Epoxidharzgemisches mittels DES [126].

und erreicht die Sättigung nach ca. 6 h Vernetzungsdauer. Dies entspricht einer Reduktion der Hohlraumvolumen um ca. 48 % unter der Annahme sphärischer Hohlräume.  $v_L$  steigt stetig von ca. 2100 m/s auf über 2700 m/s innerhalb der ersten 10 h Vernetzungsdauer an, wobei die maximale Anstiegsrate nach ca. 2 h Vernetzungsdauer erreicht wird (Graphik 6.5). Anschließend steigt  $v_L$  nur noch sehr langsam an. Die Bildungswahrscheinlichkeit des Ortho-Positronium  $I_{O-Ps}$  steigt leicht von 11 % auf fast 15 % innerhalb der ersten 5 h der RT-Vernetzung mit einer maximalen Anstiegsrate bei 2 bis 3 h Vernetzungsdauer an (Graphik 6.4). Dies beschreibt vermutlich den Umsatz aminischer Gruppen während des Vernetzungsprozesses, da aminischer Wasserstoff eine leichte Effizienz in der Vermeidung der Positroniumbildung durch Elektronakzeptoreigenschaften aufweist [26] und dessen chemischer Umsatz während der Vernetzung zu einer leichten Erhöhung von  $I_{O-Ps}$  führen sollte.  $\tau_{max}$  steigt und  $\sigma_{DC}$  fällt um mehrere Größenordnungen während der ersten 4 bis 5 h RT-Vernetzung (Graphik 6.3). Beide Eigenschaften sind extrem sensitiv bezüglich der Netzwerkbildung, die von einer sehr stark sinkenden makromolekularen Beweglichkeit durch den Vernetzungsprozess und einer aufkommenden chemisch gesteuerten Härtung des Epoxids geprägt ist. Nach der



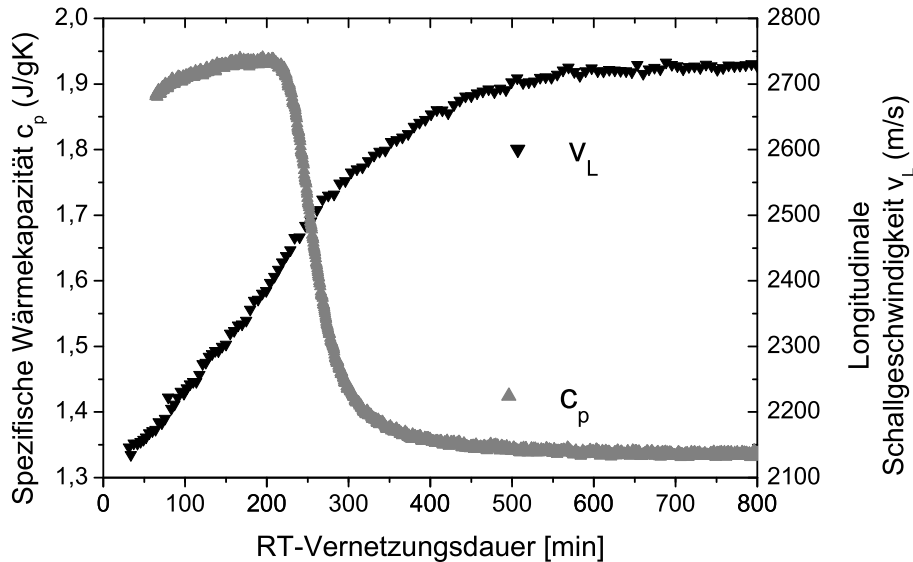
**Abbildung 6.4:** Mittlere Lebensdauer des Ortho-Positronium  $\tau_{O-P_s}$  sowie relative Intensität des Ortho-Positronium  $I_{O-P_s}$  als Funktion der RT-Vernetzungsdauer des Epoxidharzgemisches mittels PALS.

eben genannten Vernetzungsdauer von 4 bis 5 h unterschreitet  $\tau_{max}$  die Frequenzregion zwischen  $10^8$  und  $10^0$  Hz und die Werte für  $\sigma_{DC}$  verlassen ebenfalls den experimentell vernünftig zugänglichen Bereich. Daher kann der weitere Vorgang der RT-Vernetzung nicht mit Hilfe der DES verfolgt werden.

### 6.1.2 Nachvernetzung des Standardepoxidharzsystems

Ein weiterer chemischer Umsatz durch Vernetzungsreaktionen wird durch eine Nachvernetzung bei 120 °C in Argonatmosphäre nach 48 h RT-Vernetzung erreicht. Die Nachvernetzungstemperatur wird durch einen Heizvorgang mit konstanter Heizrate von 10 K/min erreicht. Die Analyse des Nachvernetzungsprozesses wurde mit Hilfe von IR-ATR, PALS und DES durchgeführt. Dabei wurden sowohl die Auswirkungen des Heizens auf die Nachvernetzungstemperatur von 120 °C als auch die Prozesse während der anschließenden thermischen Auslagerung bei dieser Temperatur analysiert.

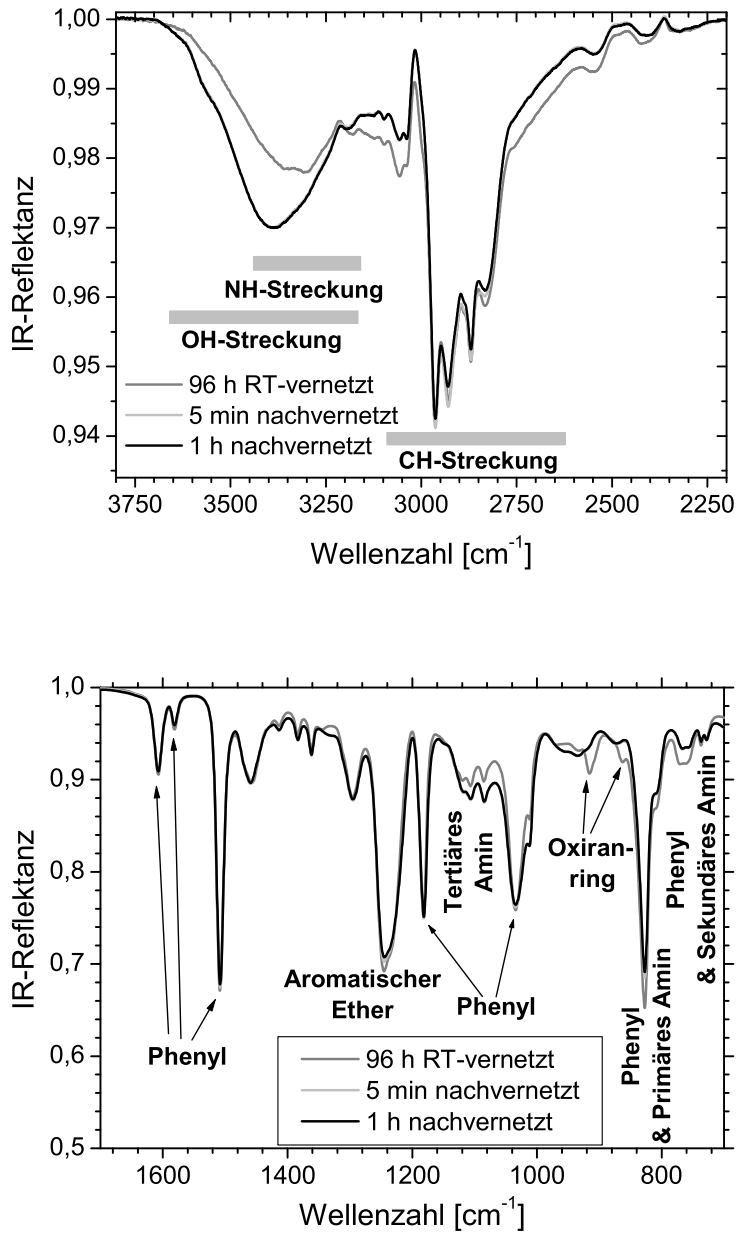
Mit Hilfe der Graphiken 6.6 können die Infrarotspektren des (in diesem Fall) 96 h RT-vernetzten Epoxids mit seinem zusätzlich 5 min bzw. 1 h bei 120 °C nachvernetzten Äquivalent verglichen werden [121]. Es ist klar zu erkennen, dass



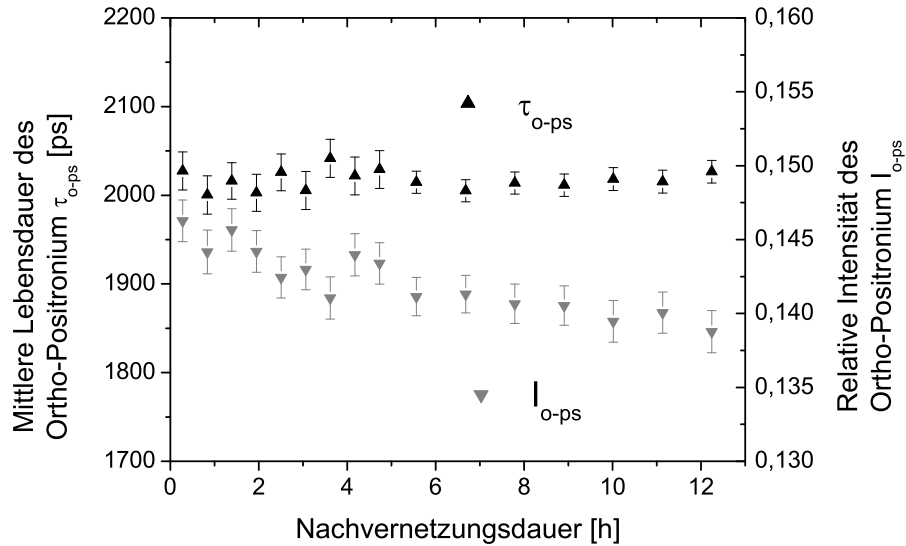
**Abbildung 6.5:** Spezifische Wärmekapazität  $c_p$  und longitudinale Schallgeschwindigkeit  $v_L$  als Funktion der RT-Vernetzungsdauer des Epoxidharzgemisches mittels TMDSC bzw. Brillouinspektroskopie (z.B. [125]).

die Intensität der Oxiranbande bei  $915\text{ cm}^{-1}$  nach der Nachvernetzungsdauer von 1 h verschwunden ist. Dies ist im Wesentlichen bereits nach 5 min Nachvernetzung der Fall. Die Intensität der Phenylbande bei  $1510\text{ cm}^{-1}$  hingegen bleibt konstant. Die Spektren legen keine Bildung anderer Spezies nahe, als sie während der RT-Vernetzung gebildet wurden (siehe z.B. Etherbanden in Abbildung 6.6 b)). Zudem korreliert der weitere vollständige Oxiranumsatz mit einem Anstieg der Intensität der breiten Hydroxidbande bei  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Somit kann ein Oxiranumsatz über die Reaktion mit Hydroxidgruppen, wie in Reaktionsgleichung 3.4 vorgeschlagen, auch während der Nachvernetzung weitgehend ausgeschlossen werden, da in dem Fall die Zahl der Hydroxidgruppen konstant bliebe. Sorgfältige Analyse der IR-Spektren zeigt, dass der Oxiranumsatz vollständig mit einer Unsicherheit unter 1 % nach 1 h Nachvernetzungsdauer ist.

Untersuchungen in Abhängigkeit der Nachvernetzungsdauer wurden zudem mit Hilfe der PALS und der DES [126] durchgeführt. Die hier nicht mit Abbildungen untermauerten Untersuchungen zum dielektrischen Verlust während der Nachvernetzung bei  $120\text{ °C}$  an dem Epoxidharzsystem zeigen eine nur sehr geringe Abhängigkeit von der Nachvernetzungsdauer, insbesondere oberhalb von 7



**Abbildung 6.6:** IR-ATR Spektren des Epoxidharzsystems während des Nachvernetzungsprozesses bei 120 °C im Vergleich mit einer nur RT-vernetzten Probe [121]. Aufgetragen sind die Reflektanz über der Wellenzahl für zwei unterschiedliche Wellenzahlbereiche. Die unterschiedlichen Kurven sind in der Graphik bestimmten Zeitpunkten der Nachvernetzung bzw. des Endes der RT-Vernetzung zugeordnet.



**Abbildung 6.7:** Mittlere Lebensdauer des Ortho-Positronium  $\tau_{O-P_s}$  sowie relative Intensität des Ortho-Positronium  $I_{O-P_s}$  als Funktion der Dauer der Nachvernetzung bei 120 °C an dem Epoxidharzsystem mittels PALS.

min Nachvernetzungszeit.

Graphik 6.7 zeigt die mittlere Lebensdauer des Ortho-Positronium  $\tau_{O-P_s}$  sowie relative Intensität des Ortho-Positronium  $I_{O-P_s}$  als Funktion der Dauer der Nachvernetzung bei 120 °C.  $\tau_{O-P_s}$  stellt sich dabei als konstant während der gesamten Nachvernetzungsdauer heraus — das mit PALS bestimmbare freie Volumen bleibt somit unverändert. Dagegen fällt  $I_{O-P_s}$  leicht um ca. 5 % innerhalb von 12 h Nachvernetzung ab. Ein Abfall von  $I_{O-P_s}$  wird im Allgemeinen durch die Bildung von Elektronenakzeptorgruppen hervorgerufen, die eine Bildung von Positronium erschweren (siehe Kapitel 5.1.2). Dies kann als Hinweis auf beginnende Degradation des Epoxidnetzwerks angesehen werden. Weitergehende Betrachtungen zu diesen Überlegungen zum Thema Degradation finden sich im folgenden Kapitel 6.1.3 zur Variation des Massenverhältnisses von Harz und Härter und in Kapitel 10.1 hinsichtlich der technischen Alterung von Epoxidharzfilmen.

Nicht mit einer Abbildung unterlegte Untersuchungen zum dielektrischen Verlust zeigen durch den Vergleich der bloß 48 h RT-vernetzten Probe und der zusätzlich 1 h nachvernetzten Probe, dass sich die lokale molekulare Dynamik des Epoxidnetzwerks signifikant geändert hat. Die Nachvernetzung sorgte nämlich für

eine Verringerung der Frequenz der sekundären Relaxationen ( $\beta$ -Relaxation).

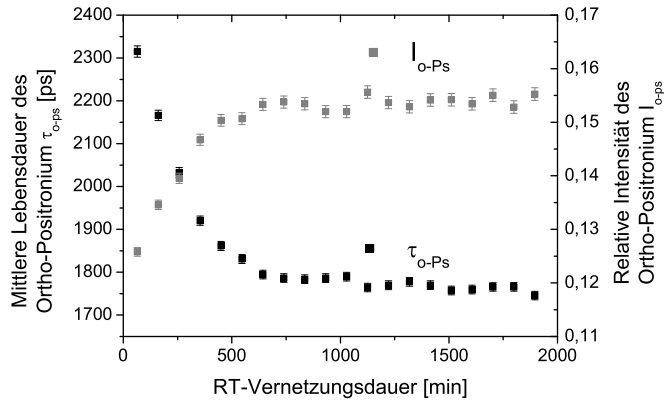
### 6.1.3 Variation des Massenverhältnisses von DGEBA und DETA

Die mit den systematischen, komplementären Untersuchungen des Standard-epoxidharzsystems gewonnenen Erkenntnisse können vertieft und untermauert werden, indem das Massenverhältnis zwischen Harz DGEBA und Härter DETA variiert wird. Dies ermöglicht Untersuchungen an Systemen mit Unter- und Überschuss an Oxirangruppen im Verhältnis zu aminischem Wasserstoff des Härters. Die Untersuchungen umfassen Experimente, die in situ mit der konventionellen PALS sowie ex situ mit der IR-Spektroskopie an Volumenepoxidharzproben durchgeführt wurden. Die Untersuchungen mittels IR-Spektroskopie wurden während meines kurzen Forschungsaufenthaltes in unserer Partnergruppe der Universität Kobe, Japan, dem Lehrstuhl von Prof. S. Deki, durchgeführt.

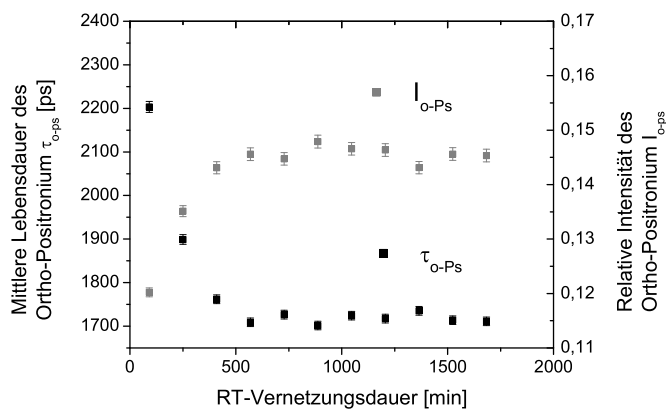
Die Probenpräparation für die IR-Spektroskopie wurde ex situ durch Nachvernetzung unterschiedlicher identisch präparierter Proben durchgeführt. Hierbei lag die Nachvernetzungsdauer zwischen 1 h und im Extremfall 96 h. Es wurden aber auch Proben ohne jegliche Nachvernetzung untersucht. Die Bedingungen der RT-Vernetzung und der Nachvernetzung entsprechen ansonsten denen des Standard-epoxidharzsystems. Die Proben wurden cryo-gemörsert und mit KBr vermennt, um anschließend Presspillen zu erzeugen, die für die Untersuchung in Transmissionsgeometrie geeignet sind. Die Verhältnisse der Peakhöhen der Absorptionsbanden des Oxirans bei  $915\text{ cm}^{-1}$  und des Phenyls bei  $1510\text{ cm}^{-1}$  wurden analysiert und in relative spektroskopische Oxiranumsätze umgerechnet. Als fester Startwert wurde ein Oxiranumsatz von 75 % für das nur raumtemperaturvernetzte Standard-epoxidharzsystem (Massenverhältnis  $m_{DGEBA} : m_{DETA} = 100:14$ ) vorgegeben, wie es den in Kapitel 6.1.1 präsentierten Untersuchungen in etwa entspricht. Man muss dazu beachten, dass die mittels IR-Spektroskopie untersuchten Proben hier bereits ca. 4 Wochen Zeit für die RT-Vernetzung hatten, so dass ein etwas höherer Oxiranumsatz des RT-vernetzten Standardsystems gegenüber den Untersuchungen aus Kapitel 6.1.1 angenommen wurde.

Abbildung 6.8 zeigt die Ergebnisse der In-situ-PALS-Untersuchungen der RT-Vernetzung der Epoxidharzsysteme mit den unterschiedlichen Massenverhältnissen zwischen Harz DGEBA und Härter DETA von 100:7, 100:10, 100:14 und 100:19. Im Folgenden werden die entsprechenden Systeme kurz als EP100:x

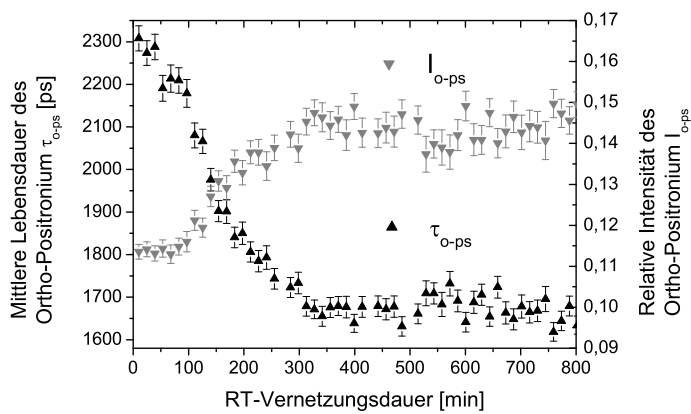
a)



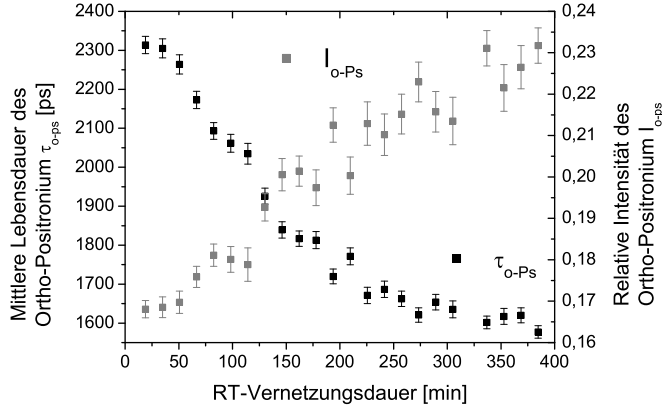
b)



c)



d)



**Abbildung 6.8:** Mittlere Lebensdauer des Ortho-Positronium  $\tau_{O-Ps}$  sowie seine relative Intensität  $I_{O-Ps}$  als Funktion der RT-Vernetzungsdauer der Epoxidharzgemische mittels PALS. Es wurden Epoxidharzgemische mit unterschiedlichen Massenverhältnissen zwischen dem Harz DGEBA und Härter DETA von a) 100:7, b) 100:10, c) 100:14, d) 100:19 untersucht.

Epoxidharzsystem	Sättigungsdauer [h]	Nach RT-Vernetzung verbleibende $\tau_{O-Ps}$ -Werte [ps]	Abbildung
EP100:7	$12,5 \pm 2,0$	1750	6.8 a)
EP100:10	$10,0 \pm 1,0$	1700	6.8 b)
EP100:14	$5,5 \pm 0,5$	1650	6.8 c)
EP100:19	$4,5 \pm 0,5$	1600	6.8 d)

**Tabelle 6.1:** Dauer der RT-Vernetzung bis zum Erreichen der Sättigung im freien Volumen und die nach RT-Vernetzung verbleibenden  $\tau_{O-Ps}$ -Werte der Epoxidharzsysteme mit unterschiedlichen Massenverhältnissen von Harz DGEBA und Härter DETA, abgeleitet von den PALS-Untersuchungen aus Abbildung 6.8.

bezeichnet. Es wurden jeweils die mittlere Lebensdauer des Ortho-Positronium  $\tau_{O-Ps}$  und seine relative Intensität  $I_{O-Ps}$  bestimmt.

Für alle Systeme sinkt  $\tau_{O-Ps}$  während der RT-Vernetzung stark ab. Insgesamt reduziert sich  $\tau_{O-Ps}$  von ca. 2300 ps auf 1600–1700 ps und erreicht die Sättigung nach ca. 4,5–12 h Vernetzungsdauer abhängig von dem Massenverhältnis zwischen Harz DGEBA und Härter DETA. Die Reduktion von  $\tau_{O-Ps}$  entspricht einer Reduktion der Hohlraumvolumen von knapp 50 % unter der Annahme sphärischer



Hohlräume gemäß Gleichung 5.8. Tabelle 6.1 stellt die Sättigungsdauern und die nach RT-Vernetzung verbleibenden  $\tau_{O-P_s}$ -Werte der verschiedenen Epoxidharzsysteme gegenüber. Es stellt sich heraus, dass die Vernetzungsdauer mit steigendem Härtergehalt stark abnimmt. Ebenso verbleibt für Systeme mit geringerem Härtergehalt eine höhere  $\tau_{O-P_s}$  und damit direkt verbunden erhöhte Hohlraumgrößen des freien Volumens.

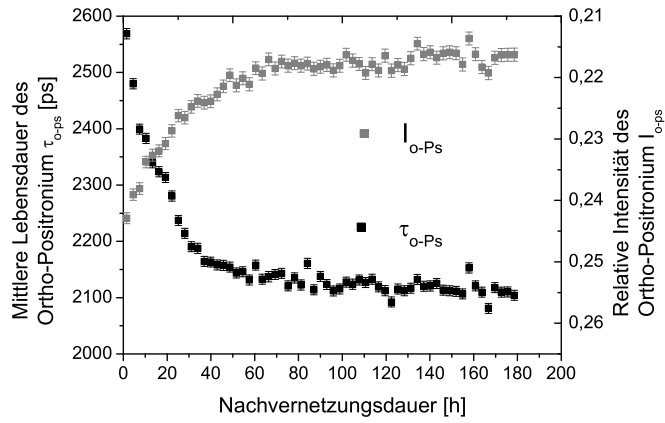
Die Bildungswahrscheinlichkeit des Ortho-Positronium  $I_{O-P_s}$  steigt während der RT-Vernetzung leicht um jeweils ca. 1/3 bis zu einer Sättigung an. Dieser Anstieg von  $I_{O-P_s}$  geschieht dabei auf etwa der gleichen Zeitskala wie der Abfall von  $\tau_{O-P_s}$ . Dies beschreibt vermutlich den Umsatz aminischer Gruppen während des Vernetzungsprozesses, da aminischer Wasserstoff eine leichte Effizienz in der Vermeidung der Positroniumbildung durch Elektronakzeptoreigenschaften aufweist [26] und deren Umsatz zu einer leichten Erhöhung von  $I_{O-P_s}$  führen sollte.

Die Absolutwerte von  $I_{O-P_s}$  variieren jedoch stark. Für ihre Interpretation muss eine Besonderheit berücksichtigt werden: Präparativ bedingt musste der radioaktive Tracer, der als NaCl-Salz zwischen zwei 8  $\mu\text{m}$  dünnen Kaptonfolien verklebt ist, dem anfangs noch flüssigen Epoxidharzgemisch beigemischt werden. Befindet sich ein wesentlicher Teil des Tracers dann am Rande des Klebstoffgemisches, falls die Kaptonfolie ihre mittige Position im Klebstoffgemisch nicht halten kann, kann ein Großteil der Positronen, statt im Epoxidharz mit einem Elektron z.B. Positronium zu bilden oder direkt zu annihilieren, in den Aluminiumprobenhalter gelangen. In dem Aluminiumprobenhalter bildet sich kein Positronium! Also sollte der Absolutwert von  $I_{O-P_s}$  zu keiner materialspezifischen Untersuchung des Epoxidharzes herangezogen werden.  $\tau_{O-P_s}$  ist davon jedoch nicht betroffen, da dieses nur die mittlere Lebensdauer des Ortho-Positronium beschreibt, welches sich in dem Aluminiumprobenhalter ja gar nicht bilden kann, sondern nur in der Epoxidharzprobe.

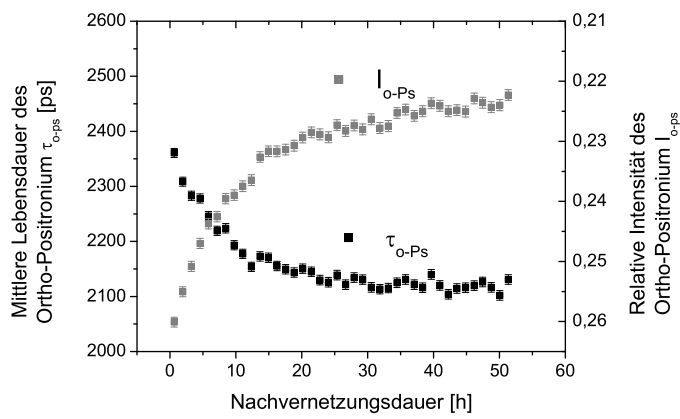
Abbildung 6.9 zeigt nun die Ergebnisse der In-situ-PALS-Untersuchungen der Nachvernetzung der Epoxidharzsysteme mit den unterschiedlichen Massenverhältnissen zwischen Harz DGEBA und Härter DETA von 100:7, 100:10, 100:14 und 100:19. Es werden auch hier jeweils die mittlere Lebensdauer des Ortho-Positronium  $\tau_{O-P_s}$  und seine relative Intensität  $I_{O-P_s}$  angegeben.

Für die beiden Systeme mit Oxiranüberschuss gegenüber aminischem Wasserstoff, d.h. EP100:7 und EP100:10, sinkt  $\tau_{O-P_s}$  während der Nachvernetzung erneut stark ab. Insgesamt reduziert sich  $\tau_{O-P_s}$  von ca. 2600 ps bzw. 2400 ps auf ca. 2100 ps und erreicht die Sättigung nach ca. 40 h bzw. 100 h Nachvernet-

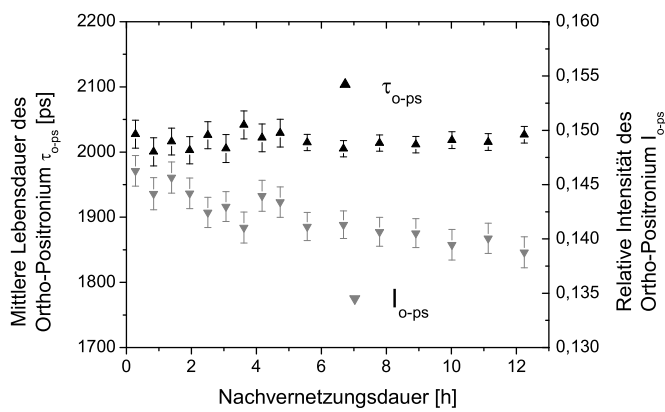
a)



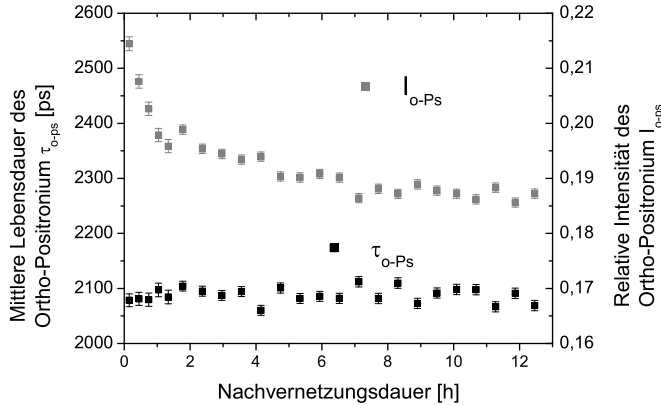
b)



c)



d)

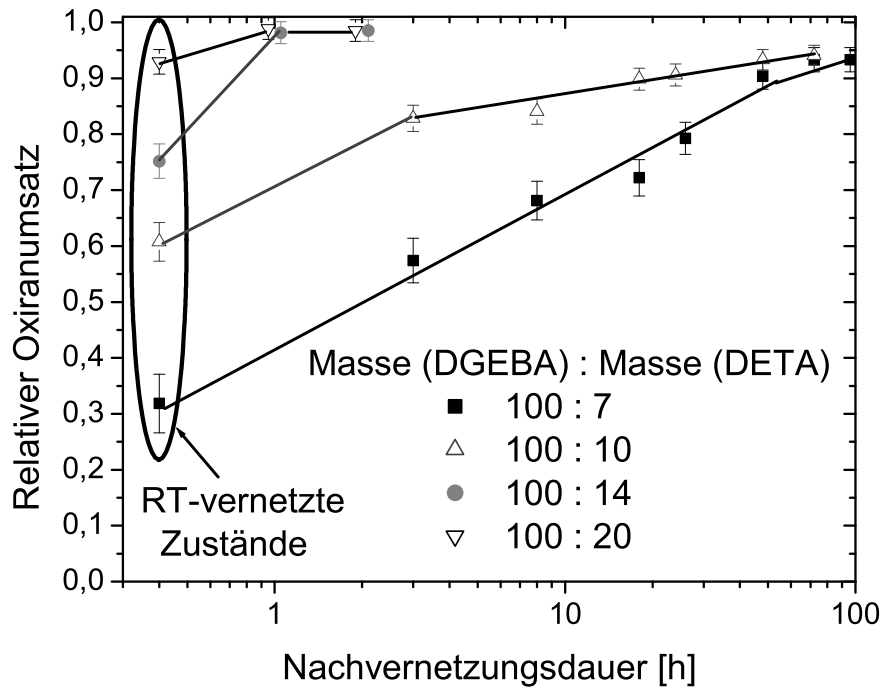


**Abbildung 6.9:** Mittlere Lebensdauer des Ortho-Positronium  $\tau_{O-Ps}$  sowie seine relative Intensität  $I_{O-Ps}$  als Funktion der Dauer der Nachvernetzung bei 120 °C der Epoxidharzgemische mittels PALS. Es wurden Epoxidharzgemische mit unterschiedlichen Massenverhältnissen zwischen dem Harz DGEBA und Härter DETA von a) 100:7, b) 100:10, c) 100:14, d) 100:19 untersucht.

zungsdauer. Dies ist eine Folge der Verringerung des freien Volumens während der Nachvernetzung für diese Systeme. Dagegen bleibt  $\tau_{O-Ps}$  während der Nachvernetzung der Epoxidharzsysteme mit einem Unterschuss an Oxiran gegenüber aminischem Wasserstoff, d.h. EP100:14 und EP100:19, im Rahmen der Streuung der Messwerte konstant bei jeweils ca. 2100 ps.

$I_{O-Ps}$  fällt während der Nachvernetzung aller Epoxidharzsysteme ab, allerdings für die Systeme mit Oxiranüberschuss stärker und insbesondere innerhalb des Zeitraumes, in welchem auch  $\tau_{O-Ps}$  stark fällt. Der allen Systemen gemeinsame Abfall von  $I_{O-Ps}$  kann eine Folge einsetzender Degradation mit der Bildung von Elektronenakzeptorgruppen sein, wie dies bereits in Kapitel 6.1.2 angedeutet wurde. Diese Möglichkeit wird im Rahmen von Experimenten zur thermischen und hygro-thermischen Alterung in Kapitel 10 noch ausführlich erläutert. Der besonders starke Abfall von  $I_{O-Ps}$  der Systeme EP100:7 und EP100:10, der in starkem zeitlichen Zusammenhang mit der Verringerung der Hohlraumgrößen steht, kann jedoch auch eine Folge der Verringerung des freien Volumens sein [93, 132]. Ein größeres freies Volumen kann zu einer Erhöhung der Wahrscheinlichkeit führen, dass sich Positron und Elektron zwecks Positroniumbildung treffen, da für beide der Aufenthalt in Hohlräumen des freien Volumens eine Potentialmi-

nimierung bietet. Dieser Effekt dürfte aber nicht dazu führen, dass  $I_{O-PS}$  der Hohlraumdichte in Polymeren proportional ist, wie man es in [132] und anderswo mitunter liest. Dazu wäre die Forderung unumgänglich, dass sich Positronium nur in Hohlräumen des freien Volumens bildet. Die meisten Autoren schließen diese Möglichkeit aus.



**Abbildung 6.10:** IR-spektroskopisch bestimmter Oxiranumsatz während der Dauer der Nachvernetzung bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  an den Epoxidharzsystemen mit unterschiedlichen Massenverhältnissen von Harz DGEBA und Härter DETA. Die durchgezogenen Linien in der Graphik sollen nur die Zuordnung der Datenpunkte zu den verschiedenen Epoxidharzsystemen erleichtern. Der RT-vernetzte Zustand der Epoxidharzsysteme wurde jeweils gesondert gekennzeichnet — diese Proben waren noch nicht auf die Nachvernetzungstemperatur von  $120\text{ }^\circ\text{C}$  aufgeheizt worden.

Abbildung 6.10 zeigt nun die Ergebnisse der Untersuchungen mittels IR-Spektroskopie, durch die ex situ der Oxiranumsatz während der Nachvernetzung der Epoxidharzsysteme mit verschiedenen Massenverhältnissen bestimmt werden konnte. Betrachtet man zunächst die Oxiranumsätze nach RT-Vernetzung (in der Abbildung als RT-vernetzte Zustände gekennzeichnet), d.h. ohne dass diese

Systeme jemals über RT erwärmt worden wären, so erkennt man die geringen Oxiransätze für die Systeme EP100:7 und EP100:10 mit 32 % bzw. 61 % und die höheren Umsätze für die Systeme EP100:14 und EP100:19 mit 75 % bzw. 92 %. Es besteht also ein direkter Zusammenhang zwischen dem Oxiranumsatz nach RT-Vernetzung und der Härterkonzentration des Epoxidharzes. Dennoch bleibt der Oxiranumsatz auch bei Epoxidharzsystemen mit deutlichem Überschuss an aminischem Wasserstoff gegenüber den Oxirangruppen des DGEBA unvollständig. Ein Gleichgewicht an Oxirangruppen und aminischem Wasserstoff wäre rechnerisch bei dem System EP100:12,1 vorhanden. Somit stellt die Härterkonzentration auch für die Systeme mit Überschuss an aminischem Wasserstoff noch einen limitierenden Faktor für den Oxiranumsatz dar.

In Kapitel 6.1.1 wurde bereits festgestellt, dass die Vernetzung des Standard-epoxidharzsystems bei Raumtemperatur alleine über Reaktionen der Oxirangruppen mit aminischen Gruppen des Härters erfolgt. Auch bei den hier betrachteten Systemen mit anderen Massenverhältnissen von Harz und Härter deuten die PALS-Ergebnisse zur RT-Vernetzung und die IR-Ergebnisse auf identische Mechanismen hin. Ein Oxiranumsatz von 92 % für das System EP100:19 stellt gleichsam einen (rechnerischen) Umsatz von 59 % an aminischem Wasserstoff dar, für EP100:14 ergibt sich 65 %, für EP100:10 74 % Umsatz. Je geringer also die vorhandene Härterkonzentration ist, desto effektiver wird seine Nutzung während der RT-Vernetzung. Dies kann auch als ausschlaggebendes Argument gewertet werden, warum die RT-Vernetzung der Systeme mit geringerer Härterkonzentration mehr Zeit bis zum Erreichen der  $\tau_{O-P_s}$ -Sättigung benötigen (siehe Tabelle 6.1), da die Vernetzung des Epoxidharzgemisches mit fortschreitender Vernetzung aufgrund kinetischer Hemmnisse zunehmend erschwert wird. Die Systeme mit geringerer Härterkonzentration härten erst später aus und behalten so eine höhere Nachvernetzungs-dynamik. Dies lässt sich auch sehr gut mit den nach RT-Vernetzung verbleibenden  $\tau_{O-P_s}$ -Werten der verschiedenen Epoxidharzsysteme aus Tabelle 6.1 in Verbindung bringen. Hier zeigt sich, dass die Systeme mit geringerer Härterkonzentration auch nach der RT-Vernetzung weiterhin über ein größeres freies Volumen verfügen.

Zu den hier von mir angegebenen Interpretationen passt die Tatsache zunächst nicht so gut, dass das System EP100:7 nach der RT-Vernetzung nur einen (rechnerischen) Umsatz von 55 % an aminischem Wasserstoff erzielt. Es besteht die Möglichkeit, dass dieses System, welches deutlich länger als die übrigen Epoxidharzsysteme in flüssigem Zustand verbleibt, zu einer weitgehenden Entmischung

der Komponenten DGEBA und DETA in der Lage ist. Während das insgesamt 20-minütige starke Verrühren der Epoxidharzgemische (siehe Kapitel 3.1) bereits zu einer spürbaren erhöhten Zähigkeit der Systeme EP100:19, EP100:14 und EP100:10 führt, ist dies für EP100:7 nicht der Fall gewesen, eine anschließende Entmischung der Edukte ist daher nicht ausgeschlossen.

Abbildung 6.10 zeigt aber auch, dass die Nachvernetzung aller Epoxidharzsysteme zu einer deutlichen Erhöhung des Oxiransatzes führt. Dabei zeigt sich, dass die Systeme mit Überschuss an aminischem Wasserstoff EP100:19 und EP100:14 im Rahmen der Messunsicherheit schon innerhalb einer Stunde Nachvernetzung einen vollständigen Umsatz erzielen. In Kapitel 6.1.2 wurde bereits für das Standardsystem EP100:14 festgestellt, dass der Nachvernetzungsprozess im Wesentlichen bereits während des Aufheizens auf die Nachvernetzungstemperatur von 120 °C abgeschlossen wird. Als Reaktion ist nach wie vor nur die Vernetzung zwischen Oxirangruppen und aminischen Gruppen nachzuweisen, sekundäre Vernetzungsreaktionen werden im Rahmen der Sensitivität der IR-Spektroskopie nicht nachgewiesen.

Für die Systeme mit Oxiranüberschuss, EP100:10 und EP100:7, ergibt sich ein völlig anderes Nachvernetzungsverhalten: Der weitere Oxiransatz vollzieht sich über einen Zeitraum von weiteren mindestens 30 h bzw. mindestens 60 h und erreicht Werte von 94 % nach 72 h bzw. 93 % nach 96 h Nachvernetzung. Die Zeiträume korrelieren gut mit den Zeiträumen der  $\tau_{O-P_s}$ -Reduzierung aus Abbildung 6.9.

Oxiransätze von über 90 % für die Systeme EP100:10 und EP100:7 sind alleine über Reaktionen des Oxirans mit aminischem Wasserstoff mangels ausreichender Menge an aminischem Wasserstoff nicht zu erreichen. Sekundäre Vernetzungsreaktionen wie Reaktionsgleichung 3.4 müssen verantwortlich sein, die bei dieser recht hohen Nachvernetzungstemperatur von 120 °C eine langsame Weitervernetzung fast bis zu vollständigem Oxiransatz ermöglichen.

#### 6.1.4 Zusammenfassung und Folgerungen

Bei der Charakterisierung der Vernetzung des Epoxidharzsystems DGEBA-DETA kamen fünf sehr unterschiedliche experimentelle Methoden zum Einsatz, mit deren Hilfe ein vielschichtiges und umfassendes Bild der Vernetzungsmechanismen entworfen werden kann. Besonders die unmittelbare Vergleichbarkeit der Ergebnisse der Messmethoden, da sie auf identischen Zeitskalen an identischen Proben angewandt wurden, lässt gewichtige Folgerungen zu. Erstmals wurde auch die

hervorragende Einsatzmöglichkeit der Positronenannihilationslebensdauerspektroskopie (PALS) nachgewiesen, den Vernetzungsprozess von Duroplasten abzubilden. Bisherige Arbeiten mit der PALS blieben, auch wegen der fehlenden Paralleluntersuchungen mit komplementären Methoden, zu wenig fundiert, als dass sie zuverlässige Analysen zu Vernetzungsprozessen ermöglicht hätten (siehe z.B. [133]).

Die RT-Vernetzung des Standardepoxidharzsystems EP100:14 besteht aus drei Phasen. Die erste beinhaltet ungefähr die ersten drei Stunden Vernetzungsdauer. Die Komponenten des Epoxidharzsystems gehen in flüssiger Phase verhältnismäßig rasch ablaufende chemische Vernetzungsreaktionen ein. IR-Untersuchungen bestätigen, dass es sich fast ausschließlich um eine Umwandlung von Oxirangruppen und primärer oder sekundärer Amine in einen Vernetzungsknoten unter Bildung einer Hydroxidgruppe handelt. Die vorgeschlagenen Reaktionsgleichungen sind in den Graphiken 3.2 und 3.3 dargestellt. Das Epoxidreaktivgemisch liegt zunächst flüssig vor, bevor es in einen viskoelastischen Zustand übergeht. Diese Phase wird von einer Reduktion der Hohlraumgrößen des freien Volumens und einer Erhöhung der longitudinalen Schallgeschwindigkeit begleitet. Als Ergebnis verringern sich die makromolekulare Beweglichkeit und die elektrische Leitfähigkeit um Größenordnungen.

Die zweite Phase der RT-Vernetzung nimmt das Vernetzungsdauerintervall zwischen drei und sechs Stunden ein. Es wird von dem chemischen Glasübergang dominiert: Das Epoxidharzsystem verglast intrinsisch bei konstanter Temperatur, da die Polymerstruktur sich zusehends verdichtet durch die fortschreitenden chemischen Vernetzungsreaktionen zwischen Oxirangruppen und aminischen Gruppen. Eine starke Verringerung der spezifischen Wärmekapazität wird beobachtet, welche mit dem Verlust an Bewegungsfreiheitsgraden während der Verglasung konsistent ist. Die Änderungen anderer Eigenschaften wie des Oxiranumsatzes oder der Reduktion des freien Volumens werden stark verlangsamt. Elektrische Leitfähigkeit und die  $\alpha$ -Relaxationszeit verlassen den experimentell zugänglichen Bereich.

Die dritte Phase der RT-Vernetzung wird nach ca. sechs Stunden erreicht. Im glasartigen Epoxidharzsystem läuft die Vernetzung diffusionsgesteuert und kinetisch behindert sehr langsam weiter. Das freie Volumen wird von dieser Phase nicht mehr beeinflusst. Auch die longitudinale Schallgeschwindigkeit erreicht nach zehnstündiger Vernetzungsdauer die Sättigung. Nach 48 Stunden RT-Vernetzung erreicht die Vernetzung eine so geringe weitere Geschwindigkeit, dass es einer

Sättigung ähnelt. Der Oxiranumsatz jedoch hat weniger als 75 % erreicht, obwohl aminischer Wasserstoff im Überfluss vorhanden ist. In diesem Glaszustand sind die kinetischen Hemmnisse eines weiteren Umsatzes offensichtlich sehr stark ausgeprägt.

Epoxidharzsysteme mit geringerer Härterkonzentration vollziehen die RT-Vernetzung über einen weiteren Zeitraum, teils aufgrund der verbleibenden höheren Netzwerkdyamik, die sich in einer effektiveren Nutzung des aminischen Wasserstoffs auszahlt, teils aufgrund von Entmischungstendenzen von Harz und Härter. Ihr Umsatz an funktionellen Harzgruppen ist stark verringert, sie verbleiben nach der RT-Vernetzung mit höherem freien Volumen.

Eine anschließende Nachvernetzung bei 120 °C vollendet den chemischen Umsatz der Oxirangruppen mit den aminischen Gruppen für Epoxidharzsysteme mit Überschuss an aminischem Härter im Wesentlichen bereits während des Aufheizens auf die Nachvernetzungstemperatur bei einer Heizrate von 10 K/min. Dielektrische Eigenschaften und freies Volumen ändern sich nach Erreichen der Nachvernetzungstemperatur für diese Systeme nicht mehr, das Aufheizen selbst jedoch verringerte nachweisbar die lokale Netzwerkdyamik. Dennoch scheinen erste Degradationsmechanismen des Epoxidnetzwerks einzusetzen. Epoxidharzsysteme mit Oxiranüberschuss durchlaufen einen weiteren langwierigen Nachvernetzungsprozess mit erneut starker Reduzierung des freien Volumens, der von sekundären Vernetzungsreaktionen getragen wird.

Für weitere Untersuchungen bleibt festzuhalten, dass sich das hier vornehmlich charakterisierte Standardepoxidharzsystem als zweikomponentiges Modell-epoxidharzsystem eignet: Vernetzungsreaktionen finden auch bei hoher Temperatur im Rahmen der Sensitivität der Messmethoden allein zwischen den funktionellen Gruppen der beiden Komponenten statt, den Oxirangruppen des DGEBA und den aminischen Gruppen des DETA. Die Oxirangruppen des DGEBA werden nach kurzer Nachvernetzung vollständig umgesetzt. Zudem bleibt es auch bei 120 °C hoch temperaturstabil.

Ein Großteil der Untersuchungen zur RT-Vernetzung und Nachvernetzung des Standardepoxidharzsystems aus den Kapiteln 6.1.1 und 6.1.2 wurden im Juli 2004 zur Öffentlichkeit dem wissenschaftlichen Journal „Macromolecules“ der American Chemical Society zugesandt [134]. Ein Teil der Ergebnisse zur Nachvernetzung der Epoxidharzsysteme mit unterschiedlichen Massenverhältnissen von Harz und Härter aus Kapitel 6.1.3 ist bereits veröffentlicht worden [135].



## 6.2 Vernetzung des Polyurethans

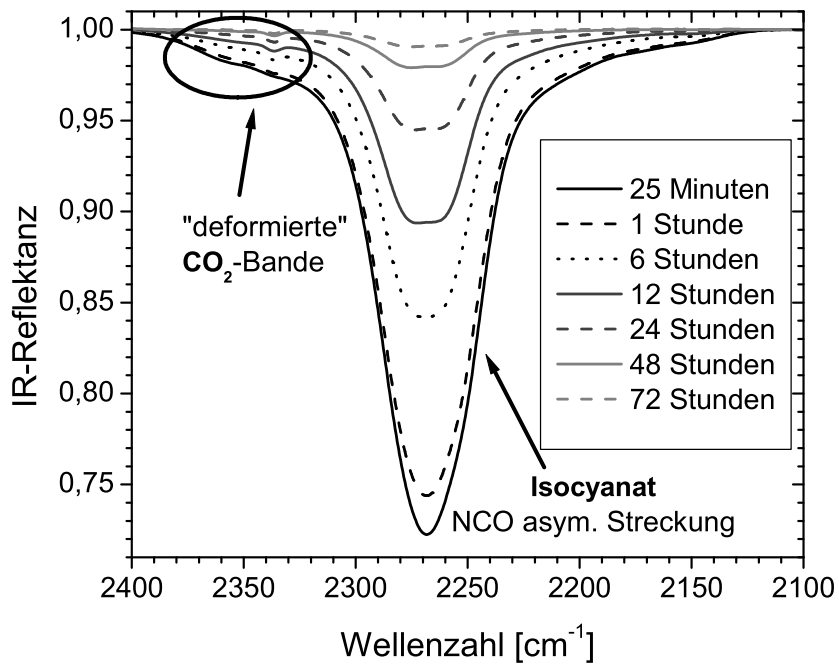
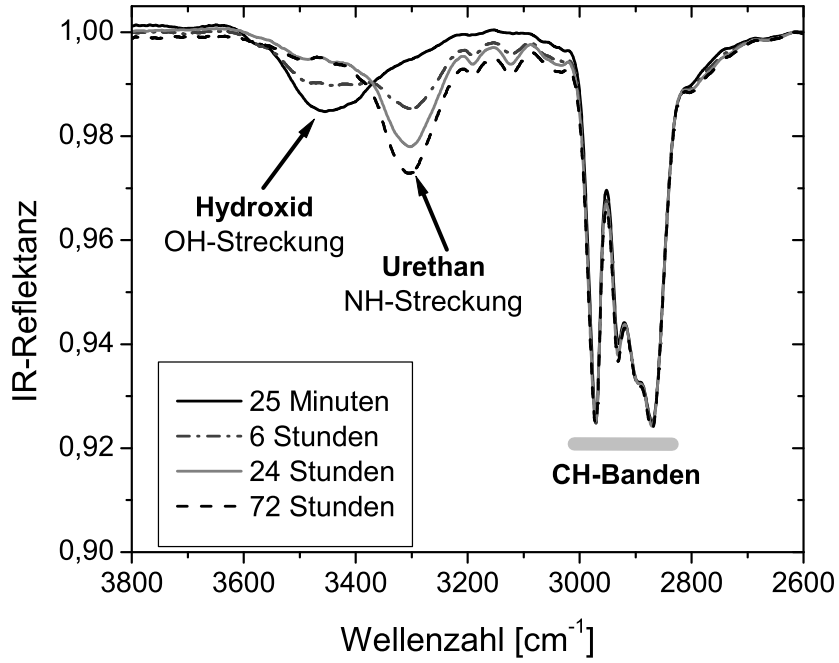
Dieser Abschnitt enthält die Ergebnisse der Untersuchungen der Vernetzungsreaktionen des Polyurethans, welches in Kapitel 3.2 vorgestellt wurde. Kapitel 6.2.1 enthält die Ergebnisse der Raumtemperaturvernetzung (RT-Vernetzung) des Polyurethans, der folgende Abschnitt 6.2.2 beinhaltet Experimente zur seiner Nachvernetzung. Es schließt sich das Kapitel 6.2.3 an, in welchem die Ergebnisse der zwei Abschnitte zusammengefasst und übergreifend gedeutet werden.

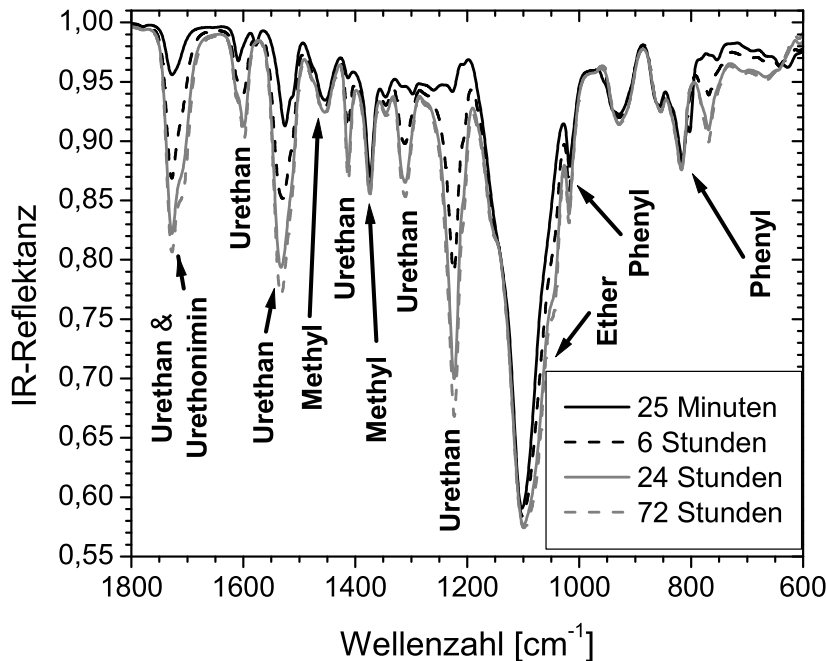
### 6.2.1 RT-Vernetzung des Polyurethans

Wie es bereits zu Beginn des Abschnitts 6.1.1 erwähnt und in Kapitel 5.3.3 beschrieben wurde, stellt die IR-Spektroskopie eine Standardmethode zur Analyse organischer Verbindungen dar. Die Graphiken 6.11 zeigen die Entwicklung von Bandenintensitäten für Isocyanat, Phenyl, Urethan, Methyl/Methylen, Hydroxid und andere Gruppen als Funktion der Dauer der RT-Vernetzung (vergleiche Kapitel 3.2) des Polyurethans mit Hilfe der IR-ATR [122, 136].

Es wurden der Intensitätsanstieg der Urethanbanden z.B. bei der Wellenzahl  $3300\text{ cm}^{-1}$  sowie die Intensitätsabfälle der Hydroxid- ( $3600 - 3200\text{ cm}^{-1}$ ) und Isocyanatbanden ( $2270\text{ cm}^{-1}$ ) klar identifiziert, während die Bandenintensitäten der Methyl-/Methylen- und Ethergruppen konstant während der RT-Vernetzung bleiben. Die vorgeschlagene bei Weitem dominierende Vernetzungsreaktion ist bereits in Kapitel 3.2 als Gleichung 3.4 aufgeführt. Dabei werden Isocyanat- und Hydroxidgruppen verbraucht, während Urethangruppen gebildet werden. Keine Nebenreaktionen wie eine Dimerbildung aus Isocyanaten zu Uretidiongruppen ( $1780\text{ cm}^{-1}$ ), Trimerbildung zu Isocyanoratgruppen ( $1690\text{ cm}^{-1}$ ) oder die Bildung von Allophanat/Biuret-Gruppen durch die Reaktion des Isocyanat mit Urethan/Harnstoff-Wasserstoff wurden nach sorgfältiger Analyse der vorgenannten Spektren detektiert [122, 136]. Jedoch enthält das Polyolgemisch als einer Ausgangskomponente einen sehr kleinen Wasseranteil, der mit Isocyanatgruppen zu Harnstoffspezies und Kohlenstoffdioxid reagieren kann. Tatsächlich können Spuren von Kohlenstoffdioxid (deformierte Banden bei  $2335$  und  $2360\text{ cm}^{-1}$ ) als gelöstes Gas in dem sich bildenden Polyurethannetzwerk gefunden werden. Im entsprechenden IR-Spektrum 6.11 konnte jedoch keine Harnstoffbande bei  $1640\text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen werden, so dass die zugehörige Intensität die FTIR-Sensitivität von ca. 1 % unterschreiten muss [122, 136].

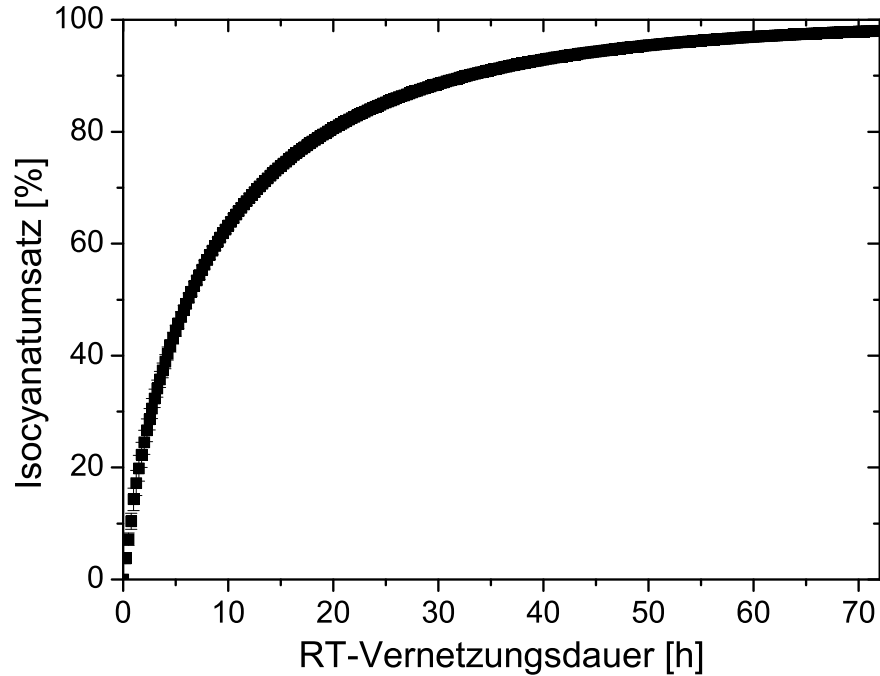
Um den Vernetzungsvorgang quantitativ beschreiben zu können, wird eine





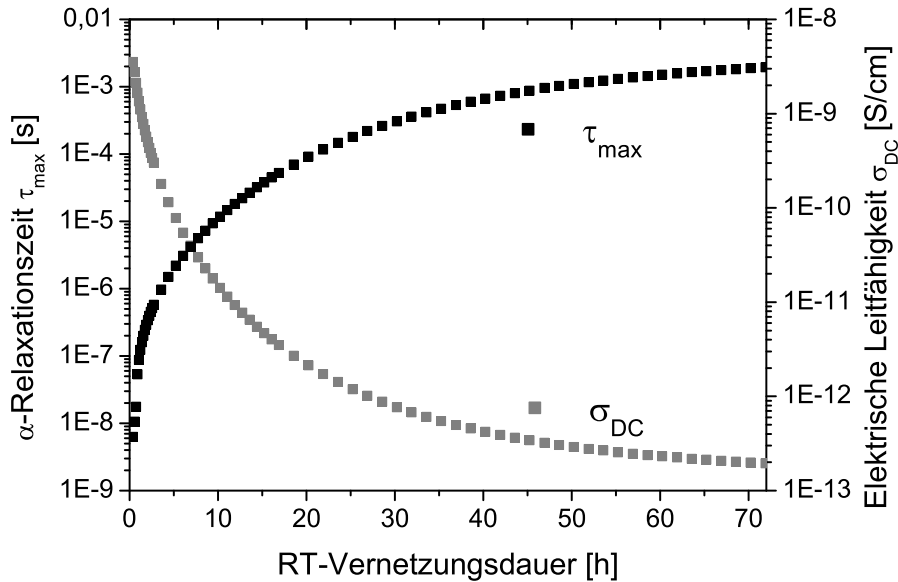
**Abbildung 6.11:** Zeitliche Entwicklung der IR-ATR Spektren des Polyurethans in drei Wellenzahlbereichen während der RT-Vernetzung [122, 136]. Aufgetragen ist die Reflektanz über der Wellenzahl für drei unterschiedliche Wellenzahlbereiche. Die unterschiedlichen Kurven sind in der Graphik bestimmten Zeitpunkten der RT-Vernetzung zugeordnet.

quantitative Analyse der Intensität  $I_{2270}(t_{cure})$  der Isocyanatbande (asymmetrische Streckung) bei  $2270\text{ cm}^{-1}$ , genau genommen wiederum seiner Peakhöhe, vorgenommen. Diese wird, ähnlich wie beim Epoxidharzsystem, durch die Peakhöhe der Intensität  $I_{2970}(t_{cure})$  der Methylbande bei  $2970\text{ cm}^{-1}$  geteilt. Mit Hilfe der so normierten Bandenintensität  $I_{2270}(t_{cure})$  lässt sich der IR-spektroskopisch bestimmte Isocyanatumsatz  $U_{PU}(t_{cure})$  problemlos berechnen. Um die Intensität der Isocyanatbande  $I_{2270}(t_{cure} = 0)$  zu dem hypothetischen Startzeitpunkt der Vernetzung zu erhalten, wurde die Zeitabhängigkeit des Isocyanatumsatzes zu dem Nullpunkt hin extrapoliert. Der resultierende Grad des Isocyanatumsatzes (NCO-Umsatzes) für die RT-Vernetzung wird in Graphik 6.12 dargestellt [122, 136]. Während der RT-Vernetzung verlangsamt sich der NCO-Umsatz stetig ohne Erreichen einer Sättigung auch nach 72 h Vernetzungsdauer. Zu dem Zeitpunkt erreicht das Polyurethan einen NCO-Umsatz von ca. 97 %.



**Abbildung 6.12:** IR-spektroskopisch bestimmter Isocyanatumsatz als Funktion der RT-Vernetzungsdauer des Polyurethans [122, 136].

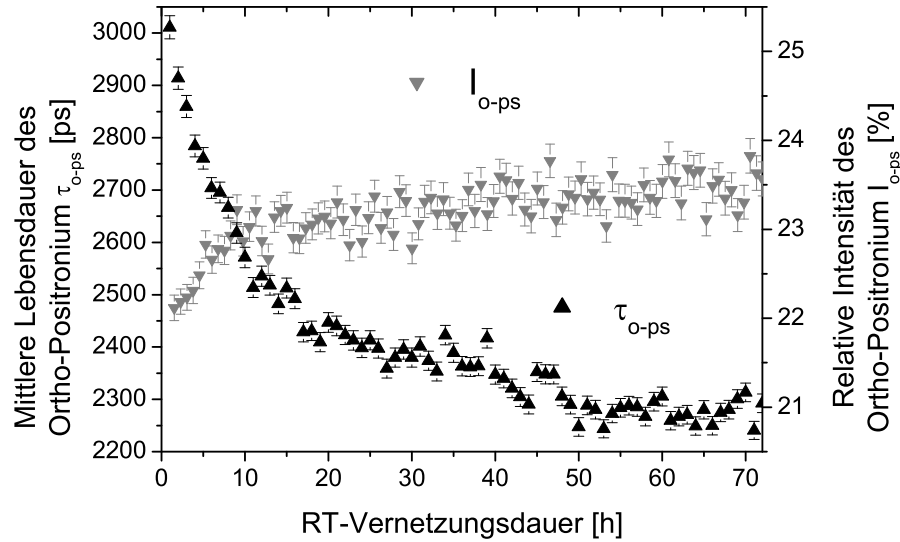
Die Entwicklung der Eigenschaften des Polyurethans während der RT-Vernetzung wurde analog dem Epoxidharzsystem ebenfalls mittels PALS, DES, BS und TMDSC untersucht. Die Graphiken 6.13, 6.14 und 6.15 stellen sechs weitere wichtige Struktureigenschaften des Polyurethans während der RT-Vernetzung, analysiert mit Hilfe der eben genannten Methoden, dar: die spezifische Wärmekapazität  $c_P$  (TMDSC) (U. Müller, T. Britz, R. Bactavatchalou, J.K. Krüger, Ergebnisse unveröffentlicht), die longitudinale Schallgeschwindigkeit  $v_L$  (BS) (U. Müller, T. Britz, R. Bactavatchalou, J.K. Krüger, Ergebnisse unveröffentlicht),  $\alpha$ -Relaxationszeit  $\tau_{max}$  und elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_{DC}$  (DES) (H. Neurohr, W. Possart, Ergebnisse unveröffentlicht), mittlere Lebensdauer des Ortho-Positronium  $\tau_{O-P_s}$  des freien Volumens sowie relative Intensität des Ortho-Positronium  $I_{O-P_s}$  (PALS). Man beachte auch für das Polyurethan, dass unter gewissen Annahmen, z.B. der Kugelförmigkeit von Hohlräumen, aus der mittleren Lebensdauer des Ortho-Positronium  $\tau_{O-P_s}$  eine mittlere Hohlraumgröße des frei-



**Abbildung 6.13:** Elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_{DC}$  und  $\alpha$ -Relaxationszeit  $\tau_{max}$  als Funktion der RT-Vernetzungsdauer des Polyurethans mittels DES (H. Neurohr, W. Possart, Ergebnisse unveröffentlicht).

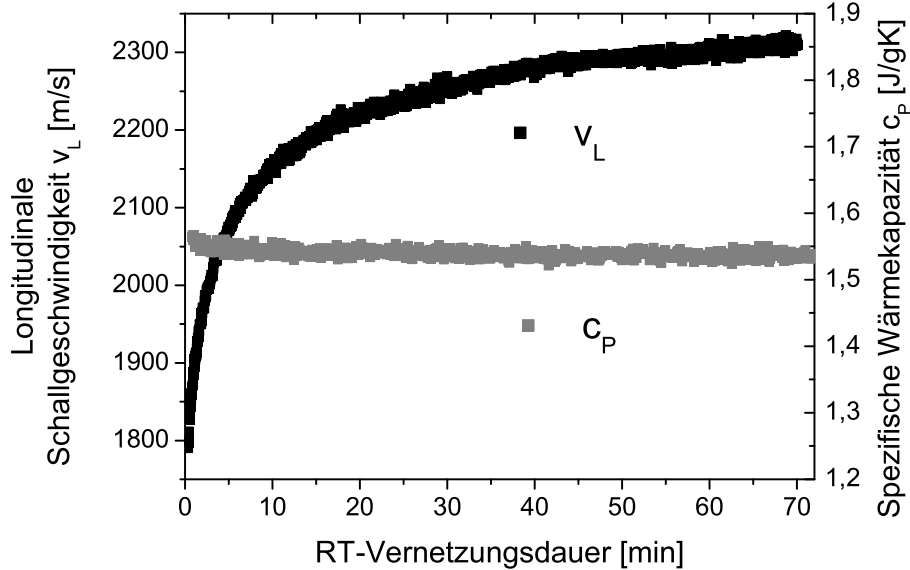
en Volumens mit Hilfe der Formel 5.8 gemäß [93] berechnet werden kann. Bei mäßiger Variation der mittleren Lebensdauer des Ortho-Positronium bis zu 20 % besteht ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen  $\tau_{O-P_s}$  und der mittleren Hohlraumgröße des freien Volumens.

Die longitudinale Schallgeschwindigkeit  $v_L$  zeigt einen deutlichen Anstieg während der RT-Vernetzung mit der gleichen Kurvenform wie der NCO-Umsatz. Der Anstieg von unter 1800 m/s auf ca. 2300 m/s nach 72 h Vernetzung folgt aus der steigenden Steifigkeit des Polyurethannetzwerks, welche ausgezeichnet mit dem chemischen Umsatz durch Vernetzung korreliert.  $\tau_{O-P_s}$  zeigt auf der gleichen Zeitskala einen deutlichen Abfall mit wiederum der gleichen Kurvenform. Umgerechnet auf mittlere Hohlraumradien  $r_{void}$  reduziert sich  $r_{void}$  nach 72 h RT-Vernetzungsdauer von über 0,36 nm auf unter 0,31 nm. Dies entspricht einer Reduktion der Hohlraumvolumen von ca. 42 % unter der Annahme sphärischer Hohlräume.  $I_{O-P_s}$  zeigt hingegen einen sehr leichten, aber signifikanten Anstieg von ca. 22 % auf über 23 % vor allem während der ersten 10 h Vernetzungsdauer. Dies liegt vermutlich in dem Umsatz von NCO und Hy-



**Abbildung 6.14:** Mittlere Lebensdauer des Ortho-Positronium  $\tau_{O-P_s}$  sowie seine relative Intensität  $I_{O-P_s}$  als Funktion der RT-Vernetzungsdauer des Polyurethans mittels PALS.

droxid während des Vernetzungsprozesses begründet, die vermutlich eine gewisse, wenn auch offensichtlich sehr geringe, Effizienz in der Vermeidung der Positroniumbildung durch Elektronakzeptoreigenschaften aufweisen. Dies ist zumindestens für Wasser aus der Literatur bekannt [26]. Im Gegensatz zu den vorgenannten Eigenschaften wird  $c_P$  von der RT-Vernetzung kaum beeinflusst und ist einem vernachlässigbaren, aber stetigen Abfall von 1,56 J/gK auf 1,53 J/gK ausgesetzt. Da die Wärmekapazität von Bewegungsfreiheitsgraden wie atomaren, molekularen oder Kettensegmentschwingungen abhängig ist, reagiert sie empfindlich auf z.B. Phasenübergänge oder den Glasübergang, wie dies im Fall des Epoxidharzsystems gezeigt wurde. Das Polyurethan unterliegt diesen Übergängen während der RT-Vernetzung jedoch nicht und verbleibt in einem hoch flexiblen Zustand mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb Raumtemperatur, wie DSC-Untersuchungen (durchgeführt von C. Wehlack, Universität Saarbrücken) und auch eigene PALS-Untersuchungen zeigen, deren Ergebnisse jedoch in dieser Arbeit nicht detaillierter aufgezeigt werden. Die  $\alpha$ -Relaxationszeit  $\tau_{max}$  steigt und die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_{DC}$  fällt um mehrere Größenordnungen während der RT-Vernetzung (Graphik 6.13). Durch logarithmische Auftragung haben  $\tau_{max}$



**Abbildung 6.15:** Spezifische Wärmekapazität  $c_p$  und longitudinale Schallgeschwindigkeit  $v_L$  als Funktion der RT-Vernetzungsdauer des Polyurethans mittels TMDSC bzw. BS (U. Müller, T. Britz, R. Bactavatchalou, J.K. Krüger, Ergebnisse unveröffentlicht).

$\log(\tau_{max}[s])$	$\log(\sigma_{DC}[S/cm])$	$v_L$	$r_{void}$	$I_{O-Ps}$	$c_p$
0,988	-0,995	0,994	-0,984	0,84	-0,66

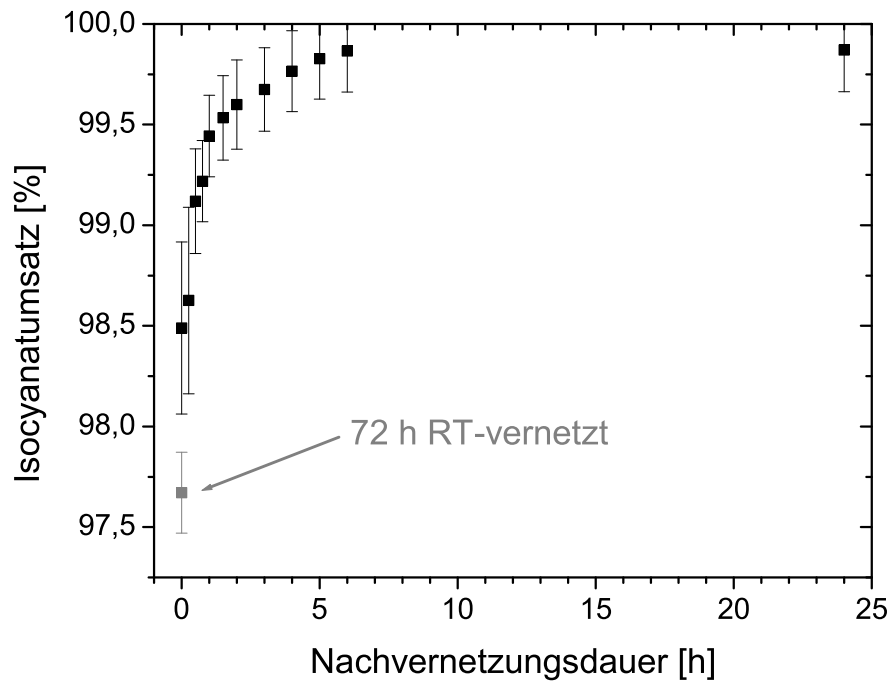
**Tabelle 6.2:** Korrelationskoeffizienten zwischen den Kurvenverläufen des Isocyanatumsatzes und anderer Eigenschaften während der RT-Vernetzung des Polyurethans. Die zu dem Isocyanatumsatz korrelierten Eigenschaften sind in der ersten Zeile der Tabelle zu finden.

und  $\sigma_{DC}$  die gleichen Kurvenverläufe wie z.B. der NCO-Umsatz. Beide Eigenschaften sind extrem sensitiv bezüglich der Netzwerkbildung, die von einer sehr stark sinkenden makromolekularen Beweglichkeit und höheren Bindungsenergien der Valenzelektronen durch den Vernetzungsprozess geprägt ist.

In Tabelle 6.2 werden die Korrelationskoeffizienten (Def. siehe z.B. [137]) zwischen den Kurvenverläufen des NCO-Umsatzes und anderer Eigenschaften dargestellt, die durch Einbeziehung der ersten 68 h der RT-Vernetzung des Polyurethans ermittelt wurden. Die Beträge der Korrelationskoeffizienten sind stets nahe Eins (optimale Korrelation) mit Ausnahme von  $c_p$  und  $I_{O-Ps}$ . Jede der Ei-

genschaften NCO-Umsatz,  $\log(\tau_{max}[s])$ ,  $\log(\sigma_{DC}[S/cm])$ ,  $v_L$  und  $r_{void}$  bildet den Vernetzungsprozess des Polyurethans mit jeweils sehr guter Übereinstimmung des Kurvenverlaufs zueinander ab.  $I_{O-PS}$  und vor allem  $c_P$  korrelieren mit dem NCO-Umsatz aufgrund ihrer hohen statistischen Schwankung der Messwerte gegenüber ihrem tendenziellen Verlauf während der RT-Vernetzung weniger stark. Gemäß J.R. Taylor [138] liegt aufgrund der hohen Anzahl der Messpunkte (zwischen 50 und 200) und der hohen Beträge der Korrelationskoeffizienten im untersuchten Vernetzungsdauerintervall allerdings für alle Messgrößen aus Tabelle 6.2 gegenseitig eine „hochsignifikante“ Korrelation vor.

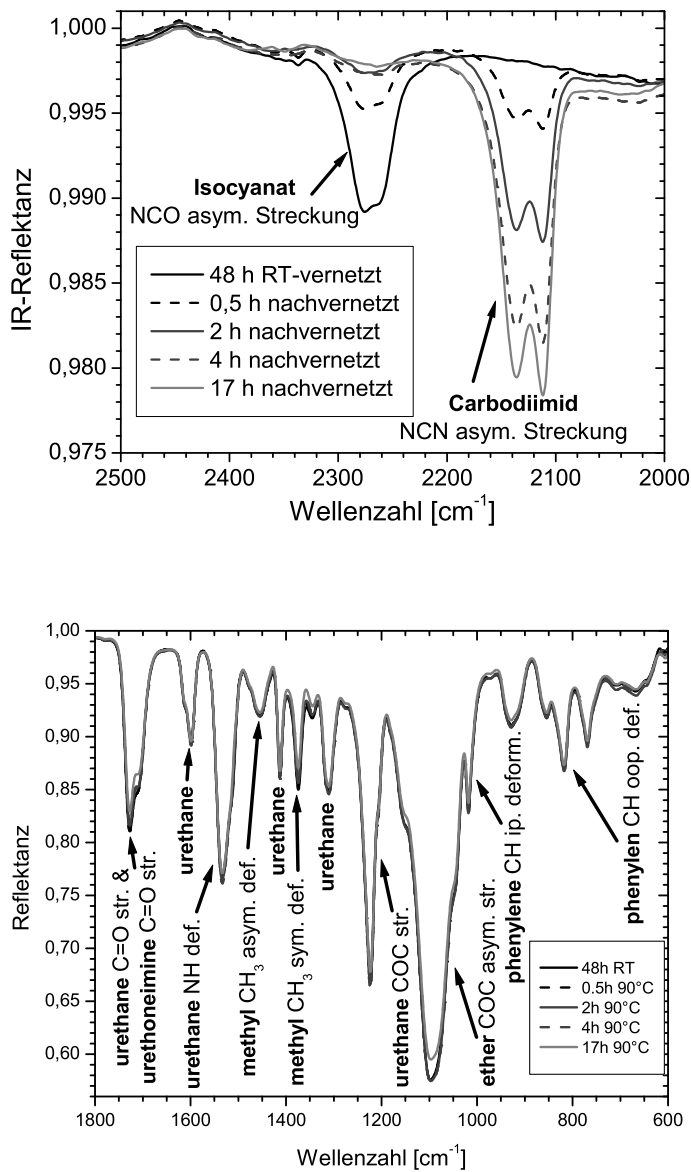
### 6.2.2 Nachvernetzung des Polyurethans



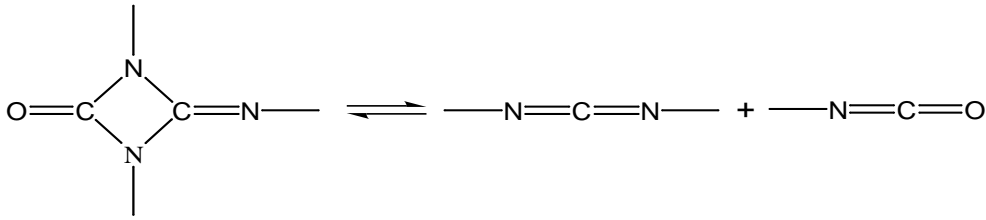
**Abbildung 6.16:** Isocyanatumsatz des Polyurethan als Funktion der Dauer der Nachvernetzung bei 90 °C mittels IR-ATR [122, 136].

Während der NCO-Umsatz nach 72 h RT-Vernetzung noch unvollständig ist, kann die weitere Vernetzungskinetik durch Nachvernetzung bei erhöhter Temperatur beschleunigt werden. Eine sorgfältige Analyse dieses Nachvernetzungs-

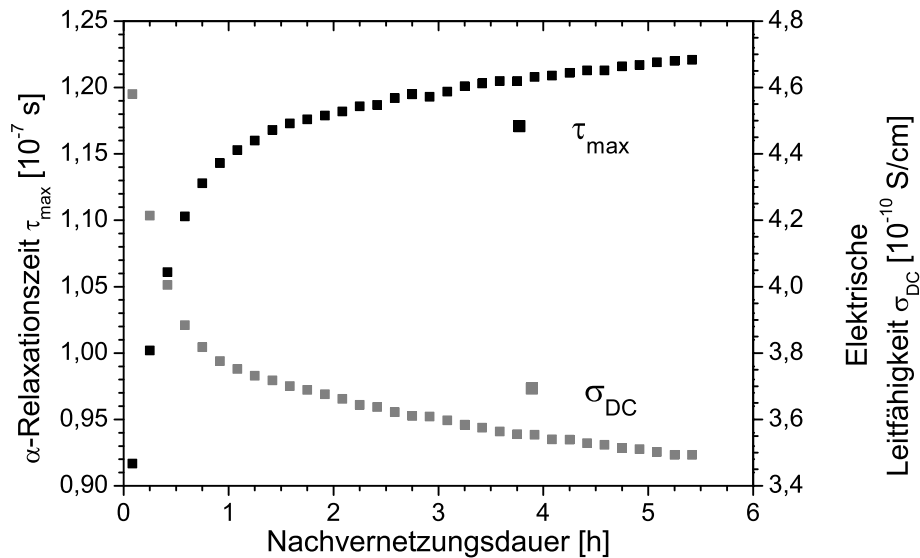




**Abbildung 6.17:** Zeitliche Entwicklung der IR-ATR Spektren des Polyurethans in drei Wellenzahlbereichen während der Dauer der Nachvernetzung bei 90 °C [122, 136]. Aufgetragen sind die Reflektanz über der Wellenzahl für drei unterschiedliche Wellenzahlbereiche. Die unterschiedlichen Kurven sind in der Graphik bestimmten Zeitpunkten der Nachvernetzung (0,5–17 h nachvernetzt) bzw. dem Ende der RT-Vernetzung (48 h RT-vernetzt) zugeordnet.



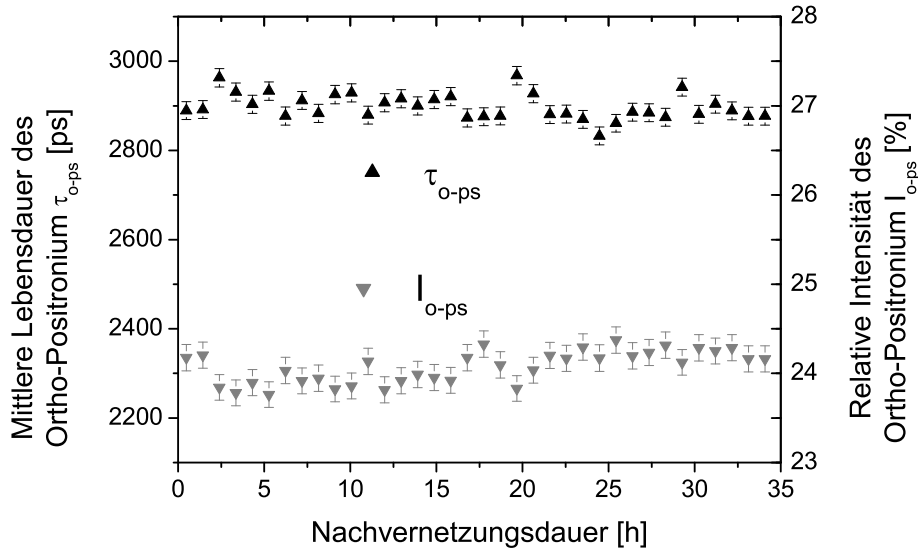
**Abbildung 6.18:** *Mutmaßliche Reaktionsgleichung der Nebenreaktion des Polyurethansystems während der Nachvernetzung bei 90 °C [122, 136].*



**Abbildung 6.19:** *Elektrische Leitfähigkeit und  $\alpha$ -Relaxationszeit des Polyurethans als Funktion der Dauer der Nachvernetzung bei 90 °C mittels DES (H. Neurohr, W. Possart, Ergebnisse unveröffentlicht).*

prozesses wurde mit Hilfe unterschiedlicher Methoden durchgeführt. Die Proben wurden nach 72 h RT-Vernetzung auf 90 °C mit einer Heizrate von 10 K/min in Argonatmosphäre aufgeheizt. Abbildung 6.16 zeigt den NCO-Umsatz während des Nachvernetzungsprozesses [122, 136]. Dieser hatte bereits 97,7 % vor dem Aufheizen auf die Nachvernetzungstemperatur erreicht. Mit dem Beginn des eigentlichen Nachvernetzungsprozesses bei 90 °C liegt er bei 98,5 %. 4 h Nachvernetzung sorgen für eine Erhöhung des NCO-Umsatzes auf 99,8 %, welches im Rahmen der Sensitivität der FTIR als vollständig angesehen werden kann.

Während der Nachvernetzung werden Carbodiimidgruppen (Duplett bei  $2100 - 2150 \text{ cm}^{-1}$ ) durch Verbrauch von Uretonimingruppen (Nebenkomponente Triisocyanat des Desmodur CD bei  $1700 - 1730 \text{ cm}^{-1}$ , überlappt mit Urethan  $\text{C=O}$ -Streckung) gebildet (siehe vorgeschlagene Reaktionsgleichung 6.18). Dieser Prozess schreitet auch nach 4 h Nachvernetzung weiter fort (siehe Abbildungen 6.17). Zusätzlich wird diese Reaktion von der Bildung neuer Isocyanatgruppen begleitet, die sofort mit Überschusshydroxidgruppen zu weiteren Urethangruppen vernetzen [122, 136].



**Abbildung 6.20:** Mittlere Lebensdauer des Ortho-Positronium sowie relative Intensität des Ortho-Positronium als Funktion der Dauer der Nachvernetzung bei  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  an dem Polyurethan mittels PALS.

Der Nachvernetzungsprozess wurde auch mit Hilfe der DES hinsichtlich der Eigenschaften elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_{DC}$  und  $\alpha$ -Relaxationszeit  $\tau_{max}$  (Graphik 6.19, H. Neurohr, W. Possart, Ergebnisse unveröffentlicht) sowie mit der PALS bezüglich mittlerer Lebensdauer des Ortho-Positronium  $\tau_{O-P_s}$  und relativer Intensität des Ortho-Positronium  $I_{O-P_s}$  (Graphik 6.20) analysiert.  $\tau_{max}$  steigt und  $\sigma_{DC}$  fällt um weniger als eine Größenordnung während der Nachvernetzung innerhalb einiger Stunden, vor allem innerhalb der ersten Stunde der Nachvernetzung.  $\tau_{O-P_s}$  und  $I_{O-P_s}$  verbleiben während der Nachvernetzung im Rahmen der Messunsicherheit konstant. Wie bereits in Kapitel 3.2 zur Präparation des

Polyurethans erwähnt, steigt auch die Glasübergangstemperatur  $T_g$  durch die Nachvernetzung nur von  $(-4 \pm 3)$  °C auf  $(-7 \pm 3)$  °C. Freies Volumen, Elektronenakzeptoreigenschaften und  $T_g$  werden somit von der geringen Nachvernetzung der Isocyanatgruppen und der Nebenreaktion des Urethonimin kaum beeinflusst.

### 6.2.3 Zusammenfassung und Folgerungen

Wie bei der Charakterisierung der Vernetzung des Epoxidharzsystems kamen auch beim Polyurethan fünf sehr unterschiedliche experimentelle Methoden zum Einsatz, um ein umfassendes Bild der Vernetzungsmechanismen entwerfen zu können.

RT- und Nachvernetzung wurden in situ mit Hilfe unterschiedlicher komplementärer experimenteller Methoden analysiert. Die RT-Vernetzung verläuft bei Weitem dominierend über eine einzige Vernetzungsreaktion der NCO-Gruppen des Desmodur CD und der Hydroxidgruppen des Diol-Triol-Gemisches unter der Bildung von Urethannetzwerkknoten ab (vgl. Kapitel 3.2). Der NCO-Umsatz verläuft dabei mit einer stetig sinkenden Umsatzrate. Nach 72 h RT-Vernetzung ist der NCO-Umsatz nahezu vollständig bei 98 %. Eine Tendenz zu einem Sättigungsumsatz ist jedoch nicht zu erkennen. Auf der gleichen Zeitskala geschehen die Reduktion von  $\tau_{O-Ps}$  und  $\sigma_{DC}$  sowie der Anstieg von  $\tau_{max}$  und  $v_L$ . Die Kurvenverläufe von NCO-Umsatz,  $\tau_{O-Ps}$ ,  $v_L$ ,  $\log(\tau_{max}[s])$  und  $\log(\sigma_{DC}[S/cm])$  gleichen sich sehr stark. Während diese Eigenschaften sich als hoch sensitiv bezüglich des relativ langsamen Polyurethanvernetzungs Vorganges herausgestellt haben, sind  $I_{O-Ps}$  und besonders  $c_P$  kaum beeinflusst. Die hohe Konstanz der spezifischen Wärmekapazität liegt vor allem darin begründet, dass im Gegensatz zu dem Epoxidharzsystem DGEBA-DETA das Polyurethan während der Vernetzung nicht verglast und damit seine molekularen Bewegungsfreiheitsgrade beibehält.

Nachvernetzung bei 90 °C führt zu einem vollständigen NCO-Umsatz innerhalb von 4 h. Eine Nebenreaktion mit der Bildung von Carbodiimid ist aufgetreten. Während sich  $\tau_{max}$  und  $\sigma_{DC}$  auch noch während der Nachvernetzung ändern, bleiben  $\tau_{O-Ps}$  und  $I_{O-Ps}$  konstant.

Mehr noch als das Epoxidharzsystem zeichnet sich das Polyurethan durch seine Einfachheit aus: Eine einzige Vernetzungsreaktion bewirkt einen Isocyanatumsatz von über 99 %. Die verschiedenen untersuchten charakteristischen Eigenschaften des Polyurethans vollführen ihre stetig geringer werdende Dynamik auf identischen Zeitskalen. Dies bestätigt erneut die hervorragende Eignung der Positronenannihilationslebensdauerspektroskopie (PALS) zur Analyse der Ver-

netzungsvorgänge von Polymeren. Eine Nachvernetzung bei erhöhter Temperatur erbringt nur einen Beitrag von ca. 2 % zu dem Vernetzungsgrad des Polyurethans. Anders als bei dem Standardepoxidharzsystem treten bei dem Polyurethan dann allerdings komplexere Nebenreaktionen auf.

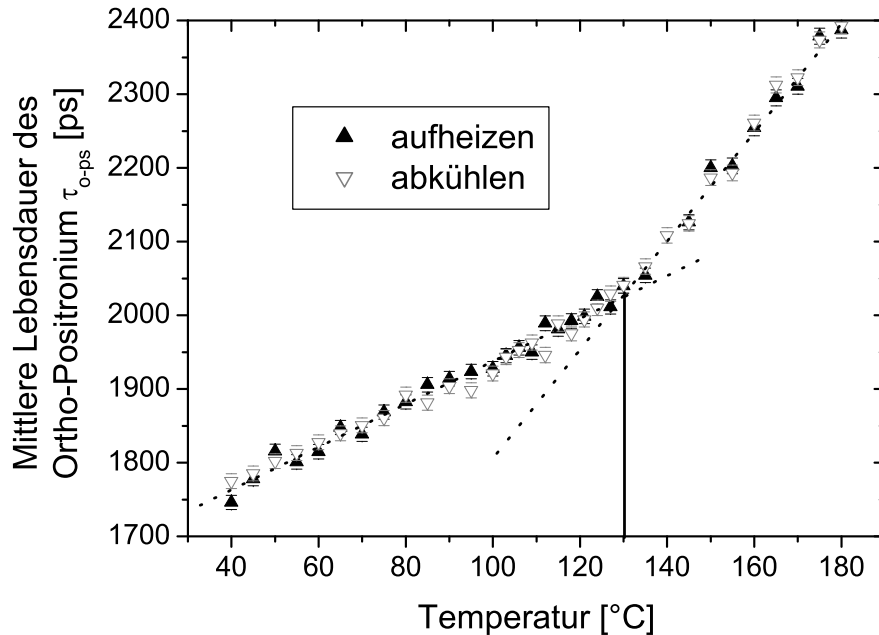
Ein Großteil der Untersuchungen zur RT-Vernetzung und Nachvernetzung des Polyurethans aus den Kapiteln 6.2.1 und 6.2.2 werden in Kürze zur Veröffentlichung dem wissenschaftlichen Journal „Polymer“ des Verlages Elsevier zugesandt [139].

## Kapitel 7

# Charakterisierung des vernetzten Standardepoxidharzsystems

In Kapitel 6.1 wurde gezeigt, dass das Standardepoxidharzsystem nach 48 h RT-Vernetzung und 1 h Nachvernetzung bei 120 °C einen vollständigen chemischen Umsatz an Oxirangruppen des DGEBA erfahren hat. Das Epoxidharzsystem ist nun stark vernetzt und hat ein Maximum an mechanischer Festigkeit und chemischer Beständigkeit erlangt. Dieses so präparierte Standardepoxidharzsystem wird in den folgenden Kapiteln einerseits selbst Gegenstand eingehender Experimente sein (Kapitel 8, „Metallisierung des Epoxidharzsystems DGEBA–DETA“), andererseits als Referenz für Untersuchungen an Epoxidharzfilmen dienen (Kapitel 9, „Untersuchungen zum Glasübergang von Epoxidharzfilmen“). Dieses Kapitel dient deshalb dazu, die für die weiteren Experimente wichtigsten Eigenschaften des Standardepoxidharzsystems zu charakterisieren.

Eine wichtige Kenngröße der Polymerstruktur stellt die Glasübergangstemperatur  $T_g$  dar, die mit Hilfe der konventionellen PALS mit einer gemittelten Information über einen Tiefenbereich bis zu 1 mm bestimmt werden kann. In Abbildung 7.1 wird dazu die Temperaturabhängigkeit der mittleren Lebensdauer  $\tau_{O-P_s}$  des Ortho-Positronium für das voll ausgehärtete Epoxidharzsystem bestimmt, da diese gemäß Gleichung 5.8 in direkter monoton steigender Beziehung mit der mittleren effektiven Größe der Hohlräume des freien Volumens steht. Somit entspricht einer Erhöhung von  $\tau_{O-P_s}$  eine Vergrößerung des freien Volumens. Bei mäßiger Variation der mittleren Lebensdauer des Ortho-Positronium bis zu 20 % besteht ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen  $\tau_{O-P_s}$  und der mittleren Hohlraumradien des freien Volumens (vgl. Abbildung 5.3). Die Temperaturabhängigkeit von  $\tau_{O-P_s}$  wurde zunächst bei steigender und anschließend bei fallender Temperatur aufgenommen, indem nach jedem Temperaturschritt



**Abbildung 7.1:** Mittlere Lebensdauer des Ortho-Positronium  $\tau_{O-P_s}$  des Standard-epoxidharzsystems in Abhängigkeit der Proben­temperatur ermittelt mit konventioneller PALS. Die Graphik beinhaltet die Messdaten eines stufenweisen Heiz- und anschließenden Kühlvorgangs, wobei an jeder Temperaturstufe zwei (später gemittelte) PALS-Spektren aufgenommen wurden. Insgesamt nahm die Untersuchung einen Zeitraum von mehr als 10 Tagen in Anspruch. Die gestrichelten Linien stellen lineare Anpassungen an den Kurvenverlauf dar, an ihrem Schnittpunkt befindet sich die mittels PALS bestimmte Glasübergangstemperatur  $T_g$ .

ca. 4 h lang ein PALS-Spektrum, aus dem ein  $\tau_{O-P_s}$ -Wert extrahiert wurde, aufgenommen wurde. Man erkennt deutlich die Änderung der  $\tau_{O-P_s}$ -Steigung bei ca. 130 °C, welche dem Wechsel vom elastischen zum viskoelastischen Verhalten am Glasübergang entspricht. Die experimentelle Unsicherheit dieses Wertes liegt bei ca. 4 K, ermittelt über lineare Regression. Diese Glasübergangstemperatur wird auch durch die Abkühlkurve bestätigt. Dies unterstreicht zudem, dass das Epoxidharzsystem sein Verhalten bezüglich freiem Volumen und Glasübergang auch nach zwischenzeitlicher Erwärmung für viele Stunden auf bis zu 180 °C nicht verändert.

Die Glasübergangstemperatur des Standardepoxidharzsystems wurde zudem mit Hilfe der DSC bestimmt (durchgeführt von C. Wehlack, Universität des Saar-

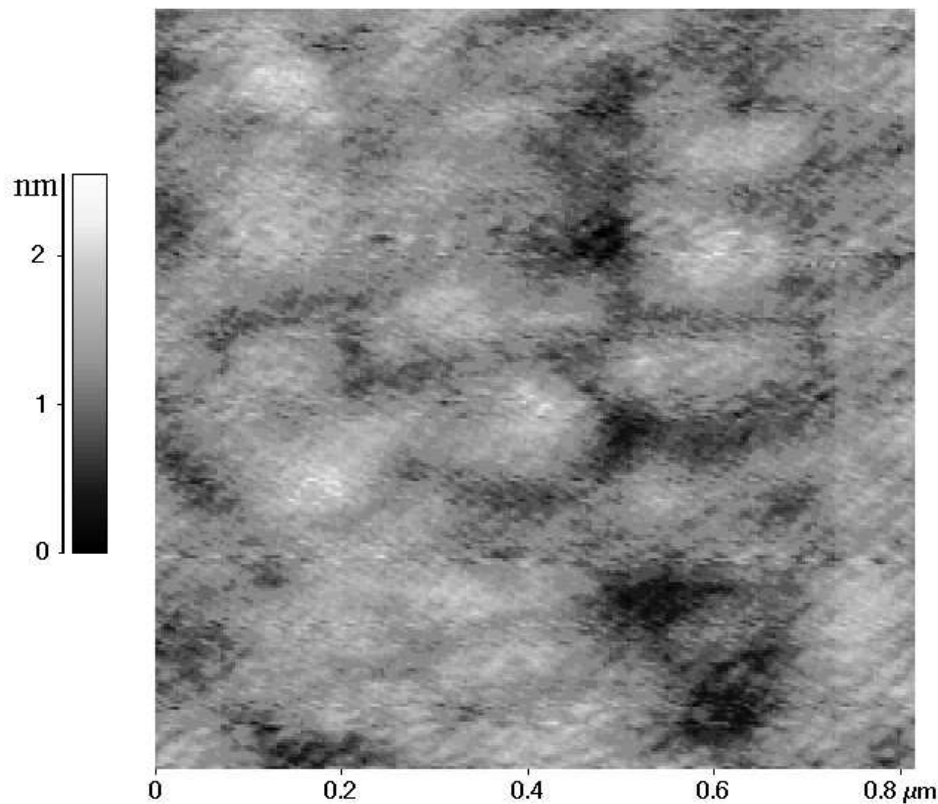
landes,  $T_{g,midpoint}$ , Heizrate 10 K/min) und lag bei  $(131 \pm 3)^\circ\text{C}$ . Eine direkte Vergleichbarkeit der Ergebnisse der PALS- und DSC-Untersuchungen ist deshalb nur eingeschränkt möglich, weil DSC-Untersuchungen temperaturdynamisch bei verhältnismäßig hoher Heizrate durchgeführt werden. Dagegen sind PALS-Untersuchungen im Wesentlichen temperaturstatisch: Nach jedem Temperaturschritt wurde in diesem Fall ca. 4 h lang ein PALS-Spektrum bei konstanter Temperatur aufgenommen. Die Heizratenabhängigkeit der mittels DSC bestimmten Glasübergangstemperaturen ist für viele Polymere jedoch bekannt. So wird diese in der Doktorarbeit von J. Erichsen [70] für ein langkettiges Polystyrol bestimmt. Die ermittelten Glasübergangstemperaturen stiegen dabei um ca. 4 K an, wenn die Heizrate um 10 K/min erhöht wurde. Eine Extrapolation der von C. Wehlack bestimmten Glasübergangstemperatur von  $(131 \pm 3)^\circ\text{C}$  auf eine (theoretische) Heizrate von 0 K/min ergäbe somit einen Wert von  $(127 \pm 3)^\circ\text{C}$ . Tendenziell liegt also die mittels DSC und Extrapolation auf beliebig kleine Heizrate bestimmte Glasübergangstemperatur  $T_g$  etwas niedriger als die mittels PALS bestimmte. Im Rahmen ihrer Messunsicherheit stimmen sie jedoch überein. Ohnehin wäre auch eine signifikante Abweichung der mit unterschiedlichen experimentellen Methoden bestimmten  $T_g$  akzeptabel, da unterschiedliche Eigenschaften der Polymere wie ihr freies Volumen oder ihre spezifische Wärmekapazität leicht unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten aufweisen können. Nichtsdestotrotz unterstreicht auch das Ergebnis der DSC-Untersuchung die hervorragende Eignung der PALS zur Bestimmung von Glasübergangstemperaturen.

## 7.1 Oberflächeneigenschaften

Für viele der noch folgenden Untersuchungen sind die Oberflächeneigenschaften des Epoxidharzes von großer Bedeutung. Seine Oberflächenmorphologie wurde mit Hilfe der AFM untersucht. Es zeigte sich, dass die mittlere mikroskopische Oberflächenrauigkeit sehr gering im Bereich von 1 nm ist, wie es aus Abbildung 7.2 ersichtlich ist. Oberflächennahe mesoskopische Inhomogenitäten, welche mit Hilfe eines Lichtmikroskops sichtbar werden, haben eine sehr geringe Dichte deutlich unterhalb 1% Flächenbelegung, so dass sie einen vernachlässigbaren Einfluss z.B. auf die Untersuchung der Metall/Epoxidharz-Grenzflächenbildung (siehe Kapitel 8) haben.

Abbildung 7.3 stellt eine XPS-Analyse der Epoxidharzoberfläche dar, in welcher den unterschiedlichen Peaks die entsprechenden elektronischen Niveaus zu-

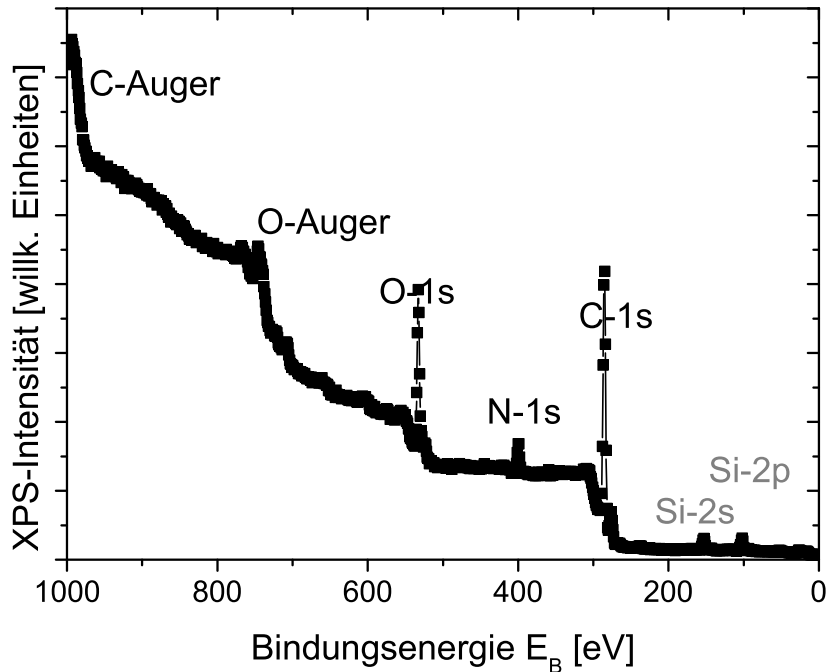




**Abbildung 7.2:** AFM-Aufnahme eines knapp  $1 \mu\text{m}^2$  großen Ausschnitts einer Volumenepoxidharz-Oberfläche im Kontaktmodus. Nebenstehend befindet sich die Höhenskala.

geordnet wurden. Neben den charakteristischen N-, O- und C-Photoabsorptionspeaks sowie C- und O-Augerpeaks können auch Si-Peaks wahrgenommen werden. Diese repräsentieren einen Anteil von 1–2 % aller Atome in dem durch XPS messtechnisch zugänglichen Oberflächenbereich. Das Auftreten der Si-Spezies ist präparativ bedingt durch das Abplatzen der Epoxidharzproben von einem Siliziumwafer zur Erzielung von exzellent niedrigen Rauigkeiten. Das vermutlich zum großen Teil oxidierte Si ist nicht atomar homogen, sondern insbesondere in Form von Clustern der Größe typischerweise einiger 100 nm auf der Oberfläche verteilt. Dies führt zu einer vernachlässigbaren Beeinflussung der Oberfläche des Epoxidharzes und seiner chemischen Struktur — für eine Metallisierung des Epoxidharzes ist jedoch zu berücksichtigen, dass ca. 2–3 % der Fläche von (oxidierten) Si-Partikeln belegt sind.

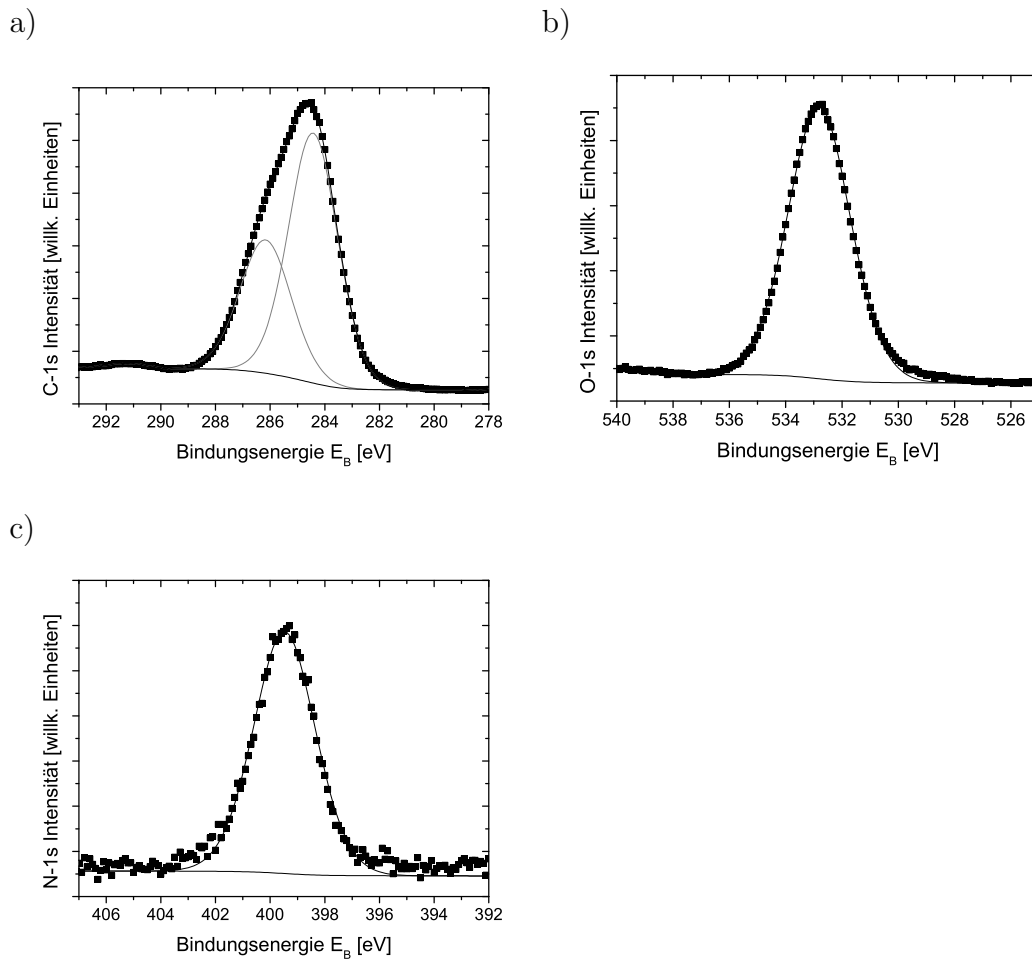
Die Intensitäten der N-, C- und O-Photoabsorptionspeaks wurden auch ana-



**Abbildung 7.3:** XPS-Analyse an einer Volumen-Epoxidharzoberfläche in einem weiten Bindungsenergiebereich. Es sind die Zählraten des Elektronendetektors in Abhängigkeit der auf Bindungsenergien von Photoelektronen umgerechneten kinetischen Energien ( $E_B$ ) dargestellt. Charakteristischen Peaks wurden Photoabsorptionslinien bzw. Augerlinien zugeordnet.

lysiert und ergaben einen atomaren Anteil von 4 % für Stickstoff, 20 % für Sauerstoff und 74 % für Kohlenstoff. Damit liegen die Kohlenstoff- und Stickstoffanteile etwas niedriger und der Sauerstoffanteil höher als die Stöchiometrie der Mischung der Komponenten DGEBA und DETA es erwarten ließe. Dies liegt in der Bildung einer nativen sauerstoffreichen Adsorbatschicht begründet, die für fast beliebige Oberflächen typisch ist. Zusätzlich sollten die auf der Oberfläche präparativ bedingt verteilten Si-Partikel sauerstoffreich sein.

Von den C-1s-, O-1s- und N-1s-Signalen wurden des Weiteren XPS-Detailpektren mit hoher Energieauflösung mit einer Passenergie im Elektronendetektor von 50 eV aufgenommen (Abbildung 7.4). Aufgrund der Tendenz zur Aufladung dieser dicken Epoxidharzproben durch den Einfluss der Röntgenröhre wurden alle Spektren um 2,8 eV auf der Energieachse hin zu niedrigeren Bindungsenergien



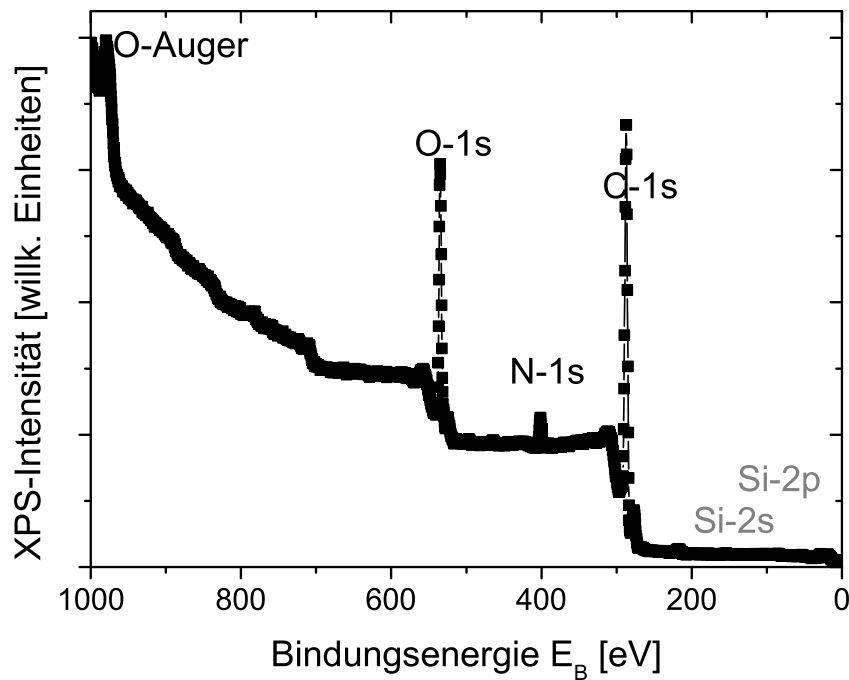
**Abbildung 7.4:** XPS-Analyse an einer Volumenepoxidharz-Oberfläche in drei schmalen Bindungsenergiefenstern. Die Zählraten des Elektronendetektors sind in Abhängigkeit der auf Bindungsenergien von Photoelektronen umgerechneten kinetischen Energien ( $E_B$ ) dargestellt. Es sind charakteristische Peaks der Photoabsorptionslinien a) C-1s, b) O-1s und c) N-1s zu erkennen.

durch Vergleich der C-1s- und N-1s-Signale mit bekannten Bindungsenergien verschoben, so dass die Aufladung vollständig kompensiert wurde. An die jeweiligen Peaks wurden Gaußkurven und ein Shirley-Untergrund angepasst, mit denen jeweils eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren erzielt wurde.

Der Kohlenstoffpeak wurde mit Hilfe von 2 Gaußkurven angepasst, deren intensivere Kurve ihr Maximum an der Bindungsenergie  $E_B$  von 284,4 eV, die weniger intensive Kurve bei 286,1 eV hat. Eine  $E_B$  von 284,4 eV entspricht sehr gut den C-1s Niveaus in (C-C)- (C-H)-, (C-N)- und Phenylbindungen,

die zusammen den Großteil der Kohlenstoffbindungen in dem Epoxidharzsystem ausmachen. Dagegen liegen (C-O)-Niveaus typischerweise um ca. 1,5 eV in ihrer Bindungsenergie höher. In diesem Fall kommen sie als Etherbindungen bzw. (C-OH)-Bindungen in dem Epoxidharz vor und sind für die weniger intensive Gausskurve bei  $E_B = 286,1$  eV verantwortlich.

Der Sauerstoffpeak wurde mit einer Gaußkurve angepasst, die ihr Maximum bei  $E_B = 533,0$  eV hat. Dies kann gut mit den im Epoxidharzsystem erwarteten Etherbindungen und (C-OH)-Bindungen identifiziert werden. Der Stickstoffpeak wurde ebenfalls mit einer Gaußkurve mit dem Maximum bei  $E_B = 399,5$  eV angepasst, welche mit den erwarteten (C-N)-Bindungen in sehr guter Übereinstimmung steht.



**Abbildung 7.5:** XPS-Analyse an einer Epoxidharzoberfläche eines 500 nm dünnen Epoxidharzfilms auf einem Al-Substrat in einem weiten Bindungsenergiebereich. Es sind die Zählraten des Elektronendetektors in Abhängigkeit der auf Bindungsenergien von Photoelektronen umgerechneten kinetischen Energien ( $E_B$ ) dargestellt. Charakteristischen Peaks wurden Photoabsorptionslinien bzw. Augerlinien zugeordnet.

Neben den 1 mm dicken Volumenepoxidharzproben werden in den folgenden

Kapiteln auch bis zu 500 nm dünne Epoxidharzfilme untersucht, deren Präparation in Kapitel 3.1 beschrieben ist und am Lehrstuhl für Polymere und Thermodynamik der Werkstoffe der Universität des Saarlandes von Prof. W. Possart durchgeführt wurde [43]. Abbildung 7.5 stellt eine XPS-Analyse der Epoxidharzoberfläche eines 500 nm dünnen Epoxidharzfilmes auf Al-Substrat dar, der entsprechend der Beschreibung aus Kapitel 3.1 präpariert wurde. Wie bereits für das Volumenepoxidharz geschehen (siehe Abbildung 7.3), wurden den unterschiedlichen Peaks die entsprechenden elektronischen Niveaus zugeordnet. Neben den charakteristischen N-, O- und C-Photoabsorptionspeaks sowie C- und O-Augerpeaks können nur sehr kleine Si-Peaks wahrgenommen werden. Diese repräsentieren einen Anteil von ca. 0,1 % aller Atome in dem durch XPS messtechnisch zugänglichen Oberflächenbereich. Das Auftreten der geringen Si-Konzentration kann mit der Verwendung von Al-beschichteten Siliziumwafern als Substrate zusammenhängen — womöglich ist beim Brechen der Siliziumwafer ein wenig Siliziumstaub auf die Probenoberfläche gelangt.

Die Intensitäten der N-, C- und O-Photoabsorptionspeaks wurden auch analysiert und ergaben einen atomaren Anteil von 3–4 % für Stickstoff, 21 % für Sauerstoff und 75 % für Kohlenstoff. Damit liegt der Sauerstoffanteil etwas höher als die Stöchiometrie der Mischung der Komponenten DGEBA und DETA es erwarten ließe. Dies liegt wiederum in der Bildung einer nativen sauerstoffreichen Adsorbatschicht begründet, die für fast beliebige Oberflächen typisch ist. Der Kohlenstoff- und der Stickstoffgehalt liegt etwas niedriger als von der Stöchiometrie der Mischung der Komponenten DGEBA und DETA erwartet. Eine detailliertere, auch tiefenaufgelöste Untersuchung zum Stickstoffgehalt der 500 nm dünnen Epoxidharzfilme wird im Übrigen im späteren Kapitel 9 präsentiert.

Die Untersuchungen mit der XPS bestätigen, dass die chemischen Prozesse, die sich aus den Untersuchungen der Vernetzung des Epoxidharzvolumens in Kapitel 6.1 ergaben, auch im Oberflächenbereich zu keinerlei Widersprüchen führen. Das Standardepoxidharzsystem ist für folgende Untersuchungen nun hinreichend charakterisiert. Dies gilt zum Teil auch für die dünnen Filme des Standardepoxidharzsystems. Zusätzlich notwendige Untersuchungen zu den dünnen Epoxidharzfilmen finden sich in Kapitel 9.

## Kapitel 8

# Metallisierung des Epoxidharzsystems DGEBA–DETA

In diesem Kapitel werden Experimente zur VPD–Metallisierung des Standard-epoxidharzsystems vorgestellt und analysiert. Sie dienen der Aufdeckung der Strukturbildung eines Metall–Polymer–Verbundes. Hier wird die Lücke geschlossen, die in der Untersuchung des Aufwachsens von Metallschichten auf Polymeren für vernetzte Polymere noch bestand. Ziel der Untersuchungen ist die systematische Erfassung des Metallisierungsverhaltens des Epoxidharzsystems hinsichtlich Metallkondensation, Wechselwirkungsmechanismen mit der Oberfläche und des Metallwachstums, so dass eine Modellvorstellung der Strukturbildung an der Metall/Polymer–Grenzfläche entworfen werden kann.

Dieses Kapitel gliedert sich in vier experimentelle Abschnitte und einen Absatz zur zusammenfassenden Deutung der Ergebnisse. Die vier experimentellen Abschnitte sind:

- Abschnitt 8.1 (Metallkondensation aus der Gasphase): Mit Hilfe der Analyse des Kondensationskoeffizienten  $C$  für unterschiedliche Metalle, Abscheidemengen und Substrattemperaturen wird das Kondensationsverhalten der Metalle im Frühstadium systematisch analysiert.
- Abschnitt 8.2 (Chemische Wechselwirkung der Metalle mit den Epoxidharzoberflächen): Hier wird die Wechselwirkungsart der Metalle Cu und Al mit Epoxidharzoberflächen untersucht.
- Abschnitt 8.3 (Wachstum der Metallschichten): Durch Verwendung der

Transmissionselektronenmikroskopie an metallisierten Epoxidharzschnitten wird das Wachstumsverhalten verschiedener Metalle charakterisiert.

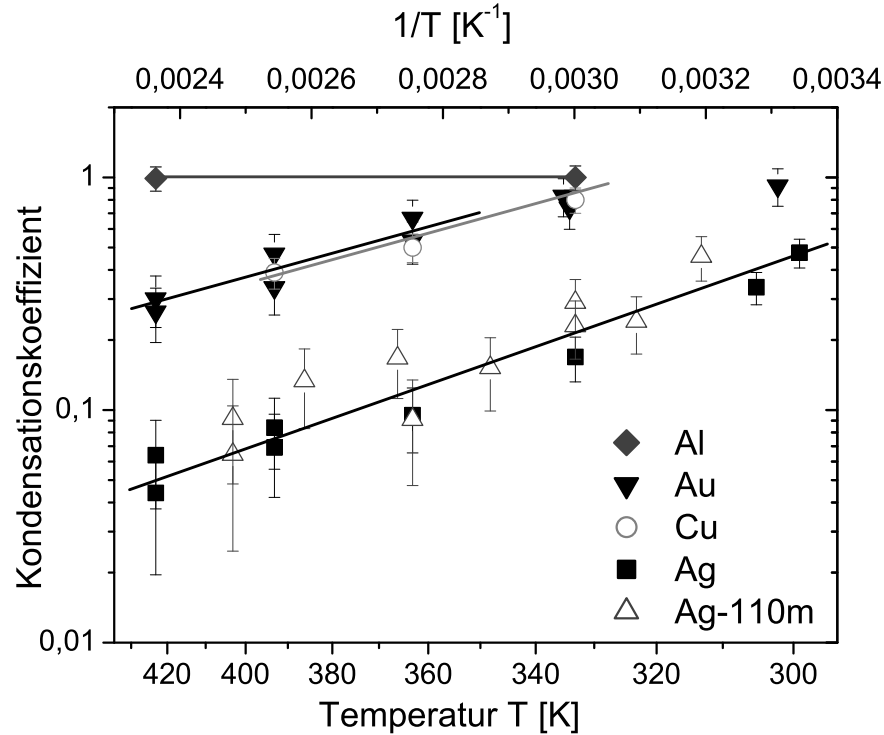
- Abschnitt 8.4 (Volumendiffusion der Metalle): Metallatome und kleine Cluster verfügen über signifikante Beweglichkeit in verschiedenen Polymersystemen [89, 8, 7, 90, 91, 92]. Dies wird mit zwei unabhängigen experimentellen Methoden für dieses Epoxidharzsystem untersucht.

## 8.1 Metallkondensation aus der Gasphase

Kondensationskoeffizienten  $C$  (Definition in Formel 4.1) der unterschiedlichen Metalle Au, Ag, Al und Cu im Frühstadium der Metall/Polymer–Grenzflächenbildung wurden in Abhängigkeit der Substrattemperatur, d.h. der Temperatur des Epoxidharzes, bestimmt. Die Metallabscheiderate lag in der Größenordnung von 0,01 nm/min, und die Gesamtmenge des kondensierten Metalls erreichte sehr niedrige „nominelle Schichtdicken“ zwischen  $5 \cdot 10^{-4}$  nm und  $8 \cdot 10^{-3}$  nm. Eine nominelle Schichtdicke entspricht der mittleren Metallschichtdicke, falls das Metall ein Lagenwachstum einging. Es kam auch die  $^{110m}\text{Ag}$ –Radiotracermethode zum Einsatz, bei der die Verdampfungsraten (ca.  $10^{-4}$  nm/min) und Gesamtmengen kondensierten Metalls (zwischen  $10^{-4}$  nm und  $5 \cdot 10^{-4}$  nm) noch deutlich geringer waren.

Diese sehr geringen Metallmengen wurden gewählt, um zu gewährleisten, dass die Kondensationskoeffizienten möglichst nur von der Wechselwirkung zwischen den Metallatomen und der Polymeroberfläche abhängen. Metall/Metall–Wechselwirkung soll so weit wie möglich vermieden werden.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Graphik 8.1 dargestellt. Die erhaltenen  $C$ –Werte zeigen charakteristische Substrattemperaturabhängigkeiten für jedes der untersuchten Metalle.  $C$  nimmt monoton mit steigender Temperatur für die Edelmetalle Ag, Au und Cu ab. Die Temperaturabhängigkeit von  $C$  für  $C$ –Werte deutlich unter Eins kann durch Beziehung 4.2 beschrieben werden, welche in Abbildung 8.1 jeweils durch eingezeichnete Geraden angedeutet wird. Die Differenz  $E = E_A - E_D$  in der Ungleichung 4.2 stellt ein Maß für die Temperaturabhängigkeit des Kondensationskoeffizienten  $C$  dar (siehe Kapitel 4.1). Für die drei Edelmetalle ergeben sich jeweils Werte in der Größenordnung von  $E \approx 0,2$  eV. Sie liegen nur leicht höher als die experimentell bestimmten Werte für



**Abbildung 8.1:** Kondensationskoeffizienten  $C$  für unterschiedliche Metalle (Al, Au, Ag und Cu) in Abhängigkeit der Substrattemperatur  $T$  des Standardepoxidharzsystems. Es wurde eine logarithmische Auftragung der Kondensationskoeffizienten über der reziproken Temperatur gewählt. Die eingezeichneten Linien heben die Temperaturabhängigkeit der Kondensationskoeffizienten hervor. Neben inaktivem Ag wurde auch teilweise radioaktives Ag mit  $^{110m}\text{Ag}$  als radioaktivem Isotop verwendet. Die Untersuchungen mit teilweise radioaktivem Ag wurden unter meiner Anleitung von P. Schulze Horn durchgeführt [3].

$E$  für die Silberkondensation an Polycarbonatoberflächen (0,12 eV für TMC–Polycarbonat, 0,16 eV für TMBPA–Polycarbonat) [30].

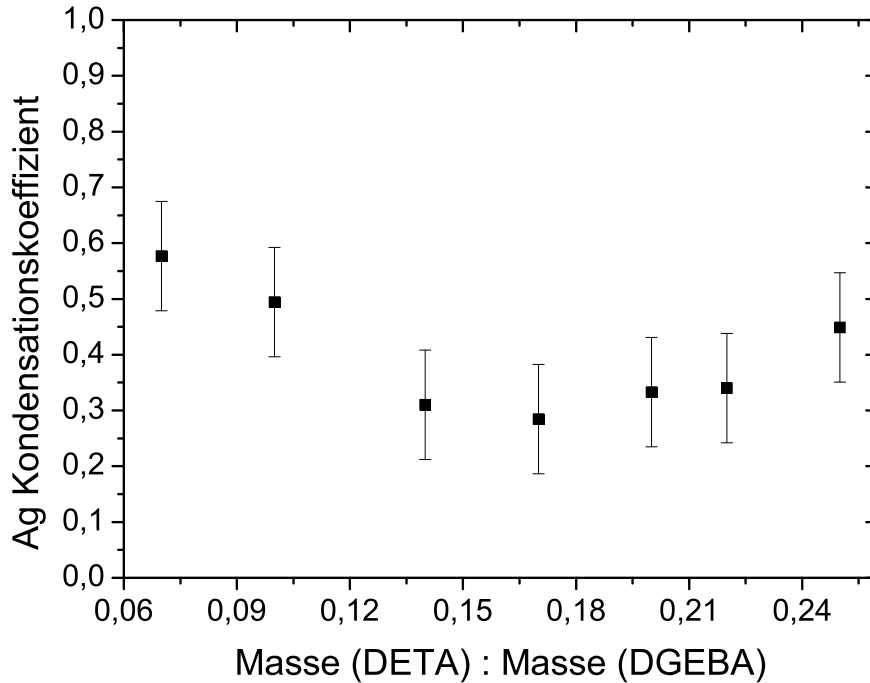
Im Gegensatz zu den Edelmetallen ist  $C$  für Al auf Epoxidharzoberflächen nahezu Eins auch bei hoher Substrattemperatur, wie aus Abbildung 8.1 ersichtlich ist. Allgemein stellt sich die Beziehung der unterschiedlichen Metalle folgendermaßen dar:

$$C_{Al} > (C_{Au} \text{ und } C_{Cu}) > C_{Ag} \quad (8.1)$$

Im Gegensatz zu dem Maß  $E$  für die Temperaturabhängigkeit des Kondensati-



onskoeffizienten zeigen die Absolutwerte der Kondensationskoeffizienten  $C$  große Unterschiede auch für die drei Edelmetalle, zumindest im Falle des Vergleiches von Ag auf der einen und Au sowie Cu auf der anderen Seite.



**Abbildung 8.2:** Ag–Kondensationskoeffizienten für Epoxidharzsysteme mit unterschiedlichen Massenverhältnissen zwischen Härter DETA und Harz DGEBA. Es wurde durchgängig teilweise radioaktives Ag mit  $^{110m}\text{Ag}$  als radioaktivem Isotop verwendet. Die Untersuchungen wurden unter meiner Anleitung von P. Schulze Horn durchgeführt [3].

Es wurden zudem Untersuchungen des Kondensationskoeffizienten  $C$  durch VPD–Metallisierung teilweise radioaktiven Silbers (mit 0,1 %  $^{110m}\text{Ag}$ ) mit, wie bereits erwähnt, sehr geringer nomineller Schichtdicke durchgeführt, um einen Einfluss der Metallbedeckung auf  $C$  während der Frühphase der Metall/Polymer–Grenzflächenbildung bestimmen zu können. Wie aus Abbildung 8.1 ersichtlich ist, wurde keine Änderung der Temperaturabhängigkeit im Vergleich mit der höheren Abscheidemenge im Falle des inaktiven Ag, untersucht mittels XPS, festgestellt. Es kann gefolgert werden, dass die Höhe der Metallbedeckung in dieser Frühphase der Metallisierung, in der die Polymeroberfläche noch weitgehend frei von Metall

ist, keinen Einfluss auf das Kondensationsverhalten hat. Dies unterstreicht die Feststellung, dass  $C$  ein direktes Maß für die Wechselwirkung von auftretenden Metallatomen mit der Epoxidharzoberfläche ist, unabhängig von der Metallbedeckung in der Frühphase der Metallisierung.

Bezieht man Metall/Polymer–Bindungsenergien in die Überlegungen mit ein, so ergibt sich eine Tendenz zum Verständnis der Tatsache, dass die Kondensationswahrscheinlichkeiten von Au und Cu an Epoxidharzoberflächen ähnlich und deutlich höher als die von Ag sind. Nicolas et al. [140] präsentierten eine systematische Studie zu den  $\pi$ -Typ-Komplexen von Au-, Ag- und Cu-Atomen mit Ethylenliganden (d.h.  $M(C_2H_4)$  mit  $M = Au, Ag$  oder  $Cu$ ). Sie enthält „Restricted Hartree–Fock“ (RHF) Berechnungen, Elektronenkorrelationseffekte and benutzt zusätzlich lokalisierte Orbitale, um realistische Ergebnisse der Bindung in den Grundzustandskomplexen zu liefern. Es ergab sich, dass die Bindungsenergien von  $Au(C_2H_4)$  die höchsten, während sie für  $Ag(C_2H_4)$  am niedrigsten sowohl im Grundzustand  $^2A_1(s^1)$  als auch in den angeregten Zuständen  $^2B_2(p_y^1)$  und  $^2B_1(p_x^1)$  sind.  $Cu(C_2H_4)$ -Bindungsenergien liegen jeweils zwischen den beiden. Für den Grundzustand liegen die Bindungsenergien jeweils zwischen 0,1 eV und 0,5 eV.

Seebauer et al. zeigten, dass Aktivierungsenergien für die Oberflächendiffusion häufig fünf- bis zehnmal niedriger sind als Adsorptionsenergien für einen weiten Bereich verschiedener Substrate und Adsorbate [83]. Im Gegensatz dazu bestätigte Poppa [115] experimentell die theoretische Vorhersage von Routledge et al. [141], dass für einige Edelmetalle  $E_D = 0,5 E_A$  auf einigen inerten Oberflächen gilt. Da in dieser Arbeit für die Differenz  $E_A - E_D$  im Falle der Kondensation der drei Metalle Ag, Cu und Au an Epoxidharzoberflächen Werte von jeweils ca. 0,2 eV experimentell ermittelt wurden (siehe Abbildung 8.1), sind Adsorptionsenergien  $E_A$  von mindestens 0,2 eV und maximal 0,4 eV anzunehmen. Dies liegt in sehr guter Übereinstimmung mit den oben erwähnten Metall/Ethylen-Bindungsenergien.

Um mehr Details über den Kondensationsprozess zu erhalten, wurden  $C$ -Untersuchungen mit wiederum teilweise radioaktivem Ag auf Epoxidharzoberflächen mit unterschiedlichen Massenverhältnissen zwischen DGEBA und DETA durchgeführt. Die Proben wurden nur bei Raumtemperatur vernetzt, eine Nachvernetzung bei erhöhter Temperatur wurde nicht durchgeführt, um durch den verringerten Reaktionsumsatz größere Unterschiede zwischen den verschiedenen Proben zu erhalten. Diese Untersuchungen wurden also nicht am Standardsystem

vorgenommen. Die Metallisierung erfolgte bei Raumtemperatur für das Epoxidharz. Das Ergebnis der Untersuchungen ist in Graphik 8.2 dargestellt. Darin hat  $C$  ein Minimum bei etwa einem Massenverhältnis zwischen dem Harz DGEBA und dem Härter DETA von 100:17. Besonders für Systeme mit Überschuss an Oxirangruppen des Harzes DGEBA im Vergleich zu aminischem Wasserstoff des Härters DETA, d.h. für die Massenverhältnisse 100:7 und 100:10, liegt  $C$  deutlich höher.

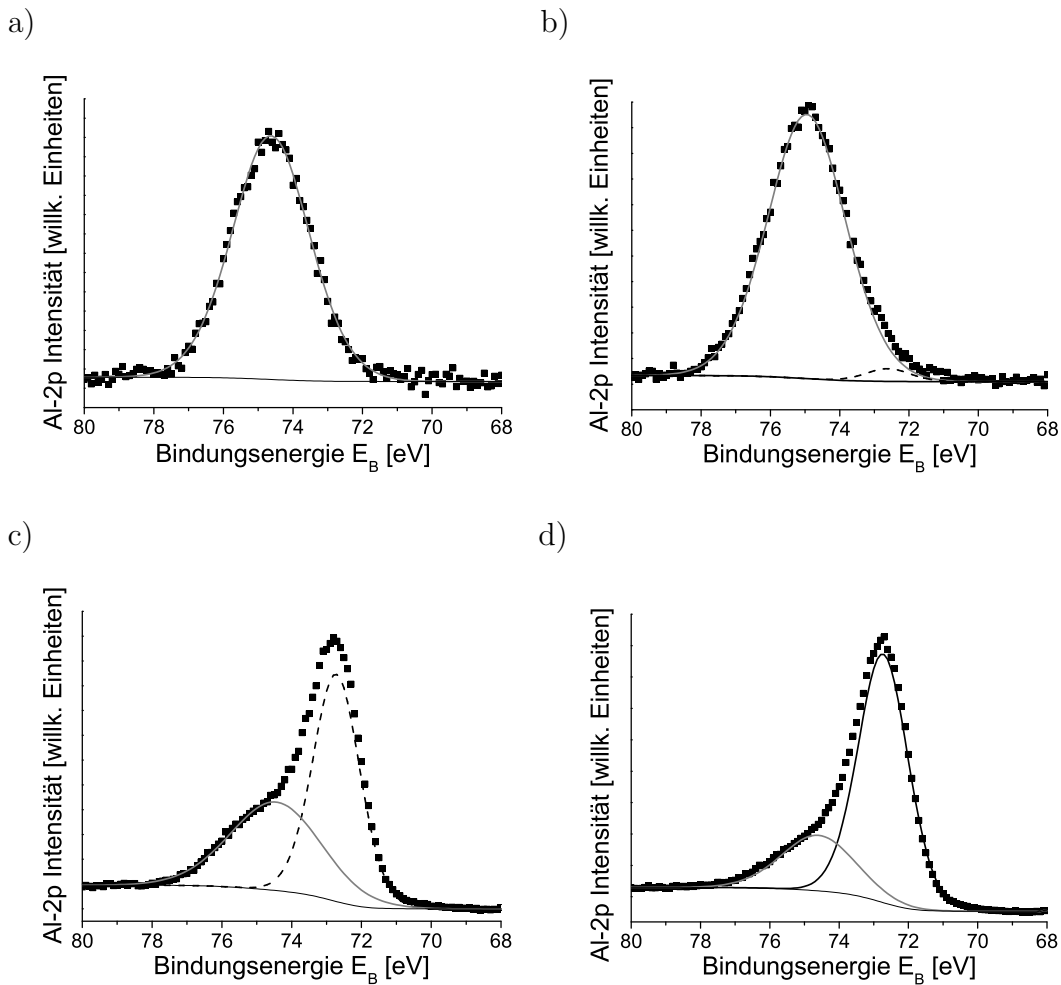
Sowohl Oxirangruppen als auch primäre und sekundäre Amine sollten als Kondensationskeime für Metallatome fungieren können. Daher sollten Systeme mit hohem Überschuss an Oxirangruppen (z.B. beim Massenverhältnis 100:7) oder einem hohen Überschuss an aminischem Wasserstoff (z.B. beim Massenverhältnis 100:25) einen hohen Kondensationskoeffizienten  $C$  liefern. Dies wird auch mit Hilfe der Graphik 8.2 gezeigt.

Wie aus Kapitel 6.1 oder der Veröffentlichung von Kanzow et al. [135] ersichtlich, erreichen nach der RT–Vernetzung die Epoxidharzsysteme mit einem Überschuss an aminischem Wasserstoff den höchsten chemischen Umsatz an Oxirangruppen. Dies führt zu einer stärkeren Reduzierung der hoch effektiven Kondensationskeime für die Metallisierung. Dies erklärt wiederum die besonders hohen  $C$ –Werte für Systeme mit Überschuss an Oxirangruppen, die ja einen deutlich geringeren Oxiranumsatz erfahren haben als die Systeme mit Überschuss an aminischen Gruppen (siehe Graphik 8.2).

## 8.2 Chemische Wechselwirkung der Metalle mit den Epoxidharzoberflächen

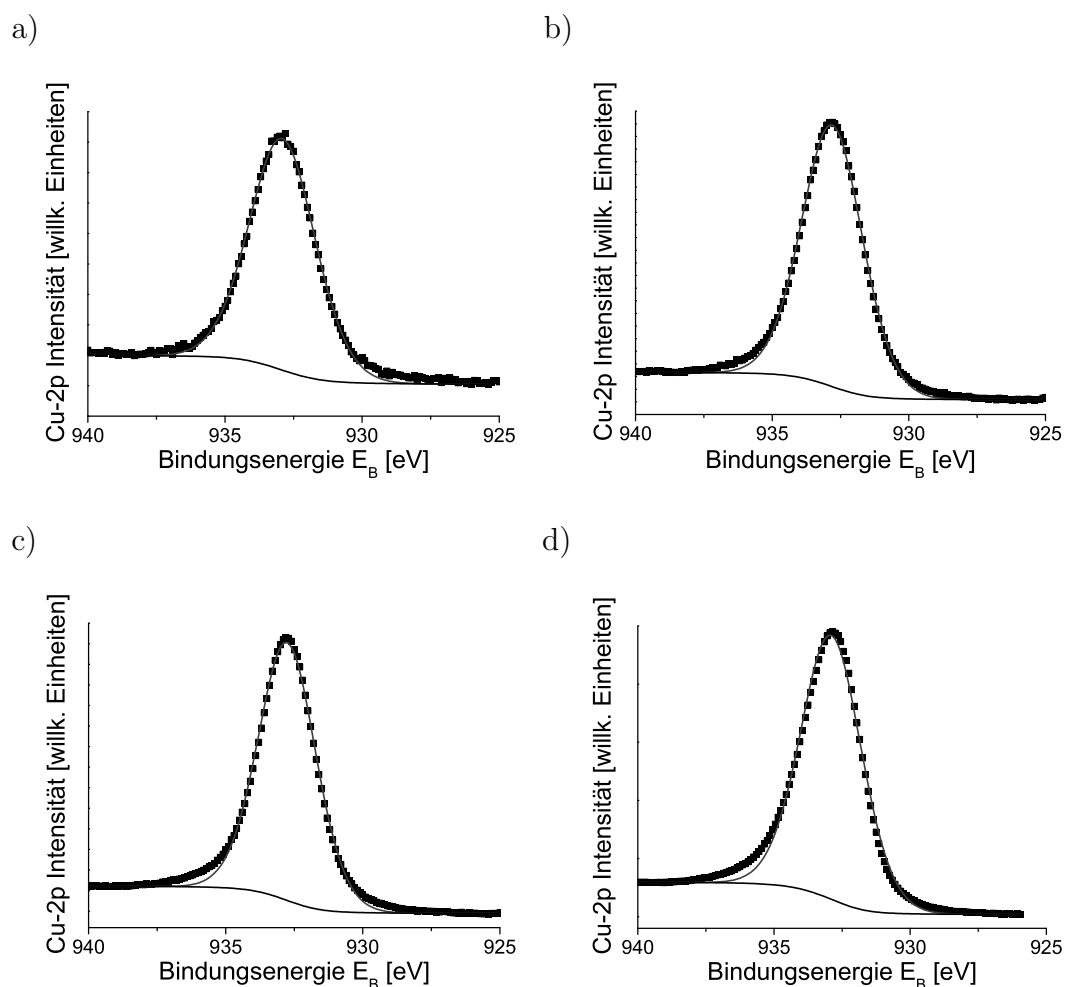
Al bzw. Cu wurden sukzessive im Vakuum (Druck  $p = 10^{-6}$  Pa) verdampft und mittels VPD mit einer Rate von 0,01–0,02 nm/min auf Epoxidharzoberflächen in voneinander unabhängigen experimentellen Serien abgeschlossen. Die Metallisierungsschritte wurden jeweils unterbrochen, um mittels XPS eine chemische Oberflächenanalyse mit hoher Energieauflösung durchzuführen. Die Analyse verfolgte das Ziel, die Wechselwirkung des Metalls mit der Epoxidharzoberfläche zu charakterisieren. Die Intensitäten der Photoabsorptionspeaks Al–2p und Cu–2p wurden analysiert und werden in den Abbildungen 8.3 bzw. 8.4 dargestellt. Gaußkurven wurden an die Spektren angepasst, um die qualitativen Änderungen der Peakformen in den gemessenen Energieintervallen zu illustrieren.

Abbildung 8.3 zeigt die Dominanz des XPS–Signals bei einer Bindungsenergie



**Abbildung 8.3:** XPS-Analyse der Intensität der Al-2p-Photoabsorption im Bindungsenergiebereich 80 eV bis 68 eV. Es wurde eine Epoxidharzoberfläche untersucht, auf die sukzessive mittels VPD Al mit nomineller integrierter Gesamtschichtdicke von a) 0,12 nm, b) 0,27 nm, c) 0,9 nm und d) 2,1 nm abgeschieden wurde. Es wurden gaußförmige Peaks an die Spektren mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst.

gie von 74,5 eV für kleine Metallbedeckungen. Dies kann oxidischen Al-Spezies zugeordnet werden. Während Al-Schichten von 0,27 nm nomineller Schichtdicke fast nur oxidische Spezies enthalten, überwiegen die metallischen Spezies deutlich für Metallbedeckungen über 0,9 nm. Sukzessives Verdampfen von Al auf Epoxidharzoberflächen führt somit zu chemisorbiertem Al im Frühstadium der Metallisierung, bevor die Bildung einer reinen Metallbeschichtung dominant wird. Wahr-



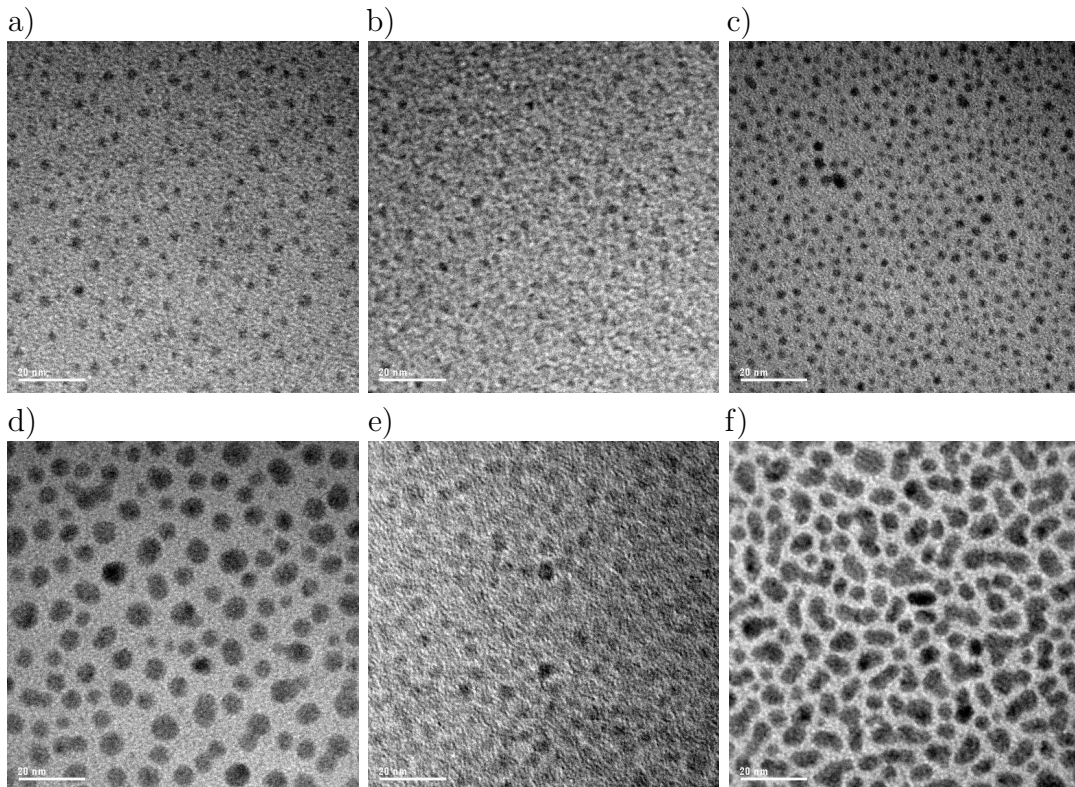
**Abbildung 8.4:** XPS-Analyse der Intensität der Cu-2p-Photoabsorption im Bindungsenergiebereich 940 eV bis 925 eV. Es wurde eine Epoxidharzoberfläche untersucht, auf die sukzessive mittels VPD Cu mit nomineller integrierter Gesamtschichtdicke von a) 0,05 nm, b) 0,15 nm, c) 0,4 nm und d) 1,0 nm abgeschieden wurde. Es wurden gaußförmige Peaks an die Spektren mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst.

scheinliche Bindungspartner des Al sind sauerstoffhaltige Gruppen wie Hydroxid- oder Ethergruppen des Epoxidharzsystems. Als Wechselwirkungsart kommt vor allem eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung mit Al als Elektronendonator in Frage.

Andererseits wurden allein metallische Spezies für die gesamte Cu-Metallisierung der Epoxidharzoberfläche gefunden (siehe Abbildung 8.4). Chemisorbiertes

Cu wurde, anders als im Falle der Al–Metallisierung, nicht nachgewiesen.

### 8.3 Wachstum der Metallschichten



Längenskala 20 nm

**Abbildung 8.5:** Analyse mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) von 100 nm dünnen Epoxidharzfilmschnitten in senkrechter Transmission. Die Filmschnitte wurden mittels VPD mit unterschiedlichen Metallen und nominellen Metallschichtdicken metallisiert: a) 0,2 nm Ag, b) 0,2 nm Cu, c) 0,2 nm Au, d) 1,0 nm Ag, e) 1,0 nm Cu und f) 1,0 nm Au. Während der Filmpräparation wurden die Proben bei Raumtemperatur gehalten. Die dunklen Strukturen werden durch Elektronenstreuung der Metallcluster hervorgerufen, die hellen Flächen sind frei von Metallclustern. Die Längenskala in der linken unteren Ecke einer jeden Abbildung entspricht 20 nm.

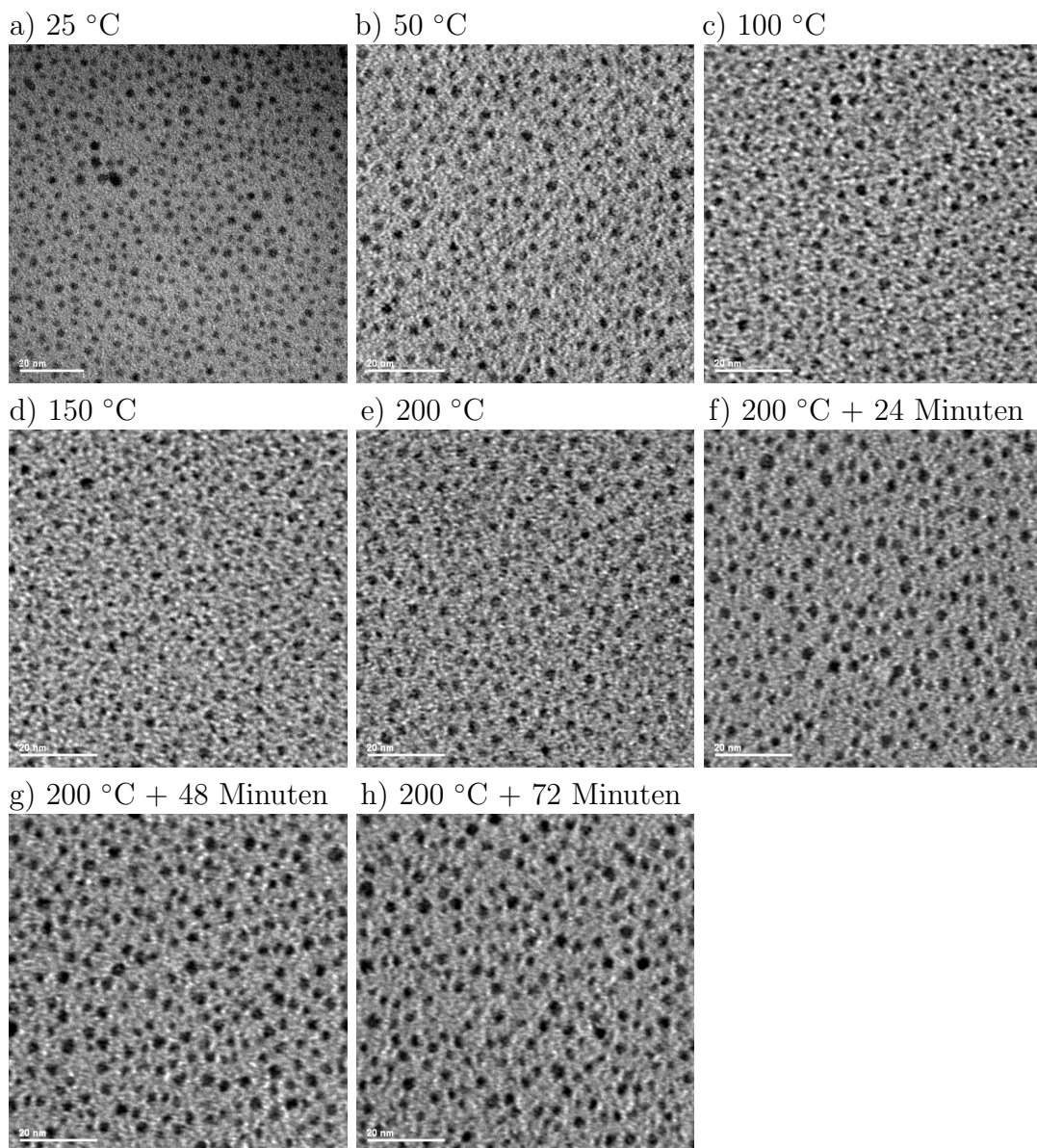
Die Edelmetalle Au, Ag bzw. Cu wurden bei geringer Rate (ca. 0,01 nm/min) auf 100 nm dünne Epoxidharzfilmschnitte bei Substrattemperaturen zwischen 30 °C und 35 °C abgeschieden. TEM wurde als Untersuchungsmethode verwendet, um Größe und Form der sich auf der Epoxidharzoberfläche bildenden metallischen Nanocluster zu untersuchen (siehe Abbildung 8.5). Der Elektroneneinfall

Metall	Nominelle Schichtdicke [nm]	Mittlerer Clusterdurchmesser [nm]	Clusterdichte [nm <sup>-2</sup> ]
Ag	0,2	2,3 ± 0,5	0,027 ± 0,003
Ag	1,0	5,1 ± 1,5	0,0113 ± 0,0012
Cu	0,2	2	0,04
Cu	1,0	4	0,02
Au	0,2	2,0 ± 0,4	0,043 ± 0,005
Au	1,0	4,4 ± 1,7	0,017 ± 0,002

**Tabelle 8.1:** Quantitative Analyse der TEM–Untersuchungen des Metallwachstums auf Epoxidharzoberflächen mit unterschiedlichen nominellen Metallschichtdicken. Mit Hilfe der Software „Digital Micrograph“ [142] wurden nominelle Schichtdicken, mittlere Durchmesser der Metallcluster sowie die Dichte der Metallcluster oberhalb eines Schwellenwertes für den Clusterradius ermittelt.

erfolgte dabei in senkrechter Richtung zur Oberfläche des Epoxidharzes. Bei nominellen Schichtdicken von 0,2 nm sind für alle drei Metalle typische Clustergrößen mit Durchmessern von 2 nm zu erkennen (Graphiken 8.5 a), b) und c)). Die metallischen Nanoclusterdurchmesser erreichen mittlere Abstände von ca. 5 nm. Das Metallwachstum erfolgt somit bei nominellen Schichtdicken bis 0,2 nm über Oberflächendiffusion mit einem (annähernd) sphärischen Clusterwachstum im Volmer–Weber–Modus. Hier dürften sich die Metallcluster sogar noch im Zustand der Schmelze (oder Quasischmelze) befinden (siehe Kapitel 4.2 und [72,73]), der ein annähernd sphärisches Clusterwachstum deutlich begünstigt. Wird die Schichtdicke auf 1 nm erhöht, erreichen die Clusterdurchmesser ca. 4–5 nm mit mittleren Abständen zwischen 6 und 10 nm (Graphiken 8.5 d), e) und f)). Verglichen mit Au und Cu sind Ag–Cluster im Mittel größer bei geringerer Dichte auf der Oberfläche ohne eine starke Tendenz zur Koaleszenz sogar bei einer nominellen Schichtdicke von 1 nm (siehe Tabelle 8.1). Au– und Cu–Cluster haben eine starke Tendenz zur Koaleszenz an diesem Stadium der Metallisierung. Das Wachstum erfolgt nun nicht mehr über sphärische Metallcluster.

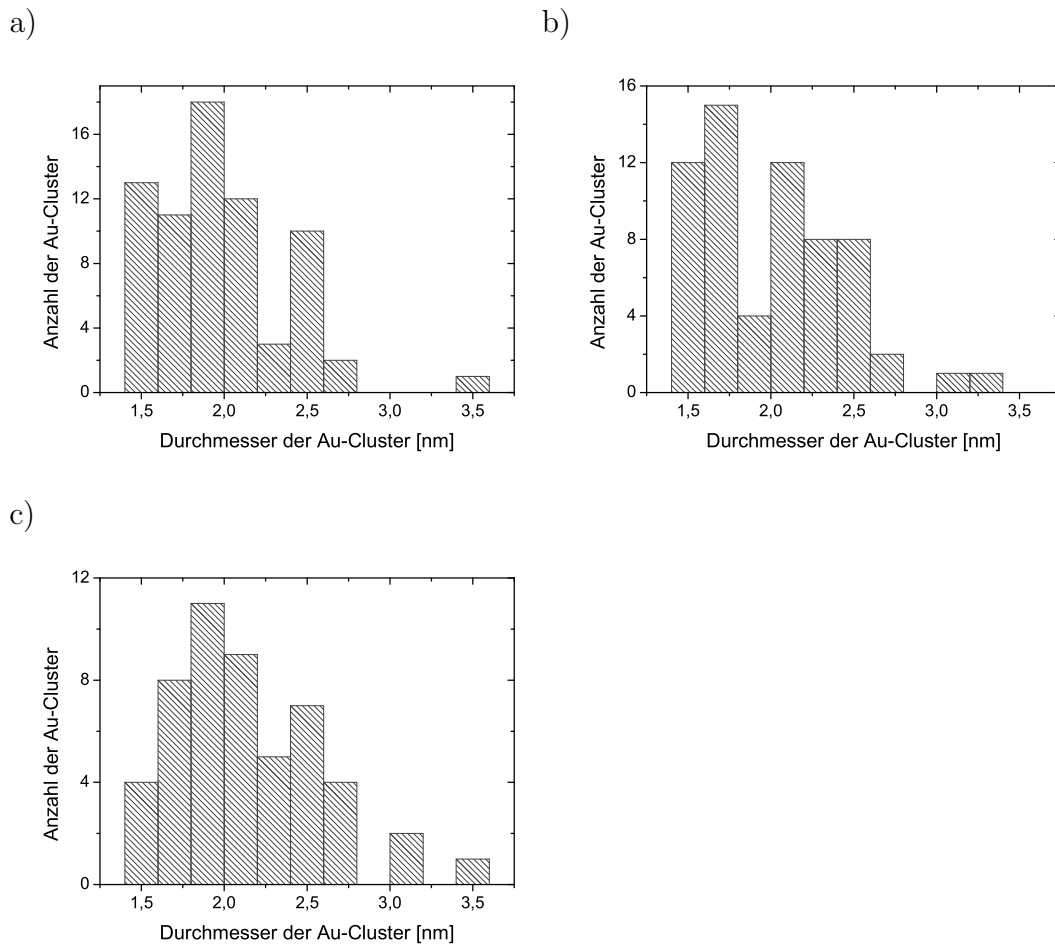
Die quantitative Auswertung der Cu–Cluster gestaltete sich als schwierig aufgrund des geringeren Streukontrastes gegenüber dem Polymer in Hinsicht auf den Elektronenstrahl des TEM im Vergleich mit Ag und vor allem Au. Al/Epoxidharz–Grenzflächenbildung konnte mittels TEM nicht analysiert werden, da Al einen noch deutlich geringeren Streukontrast gegenüber dem Polymer in Hinsicht auf den Elektronenstrahl des TEM bietet. Zudem kann für Al ein anfängliches Lagenwachstum im Gegensatz zu dem Clusterwachstum der Edel-



Längenskala 20 nm

**Abbildung 8.6:** TEM-Analyse von 100 nm dünnem Epoxidharzschnitt in senkrechter Transmission. Der Filmschnitt wurde mittels VPD mit Au der nominellen Metallschichtdicke von 0,2 nm bei Raumtemperatur metallisiert. Anschließend wurde die Probe bei einer Rate von ca. 2 K/min aufgeheizt und in situ TEM-Analysen durchgeführt bei: a) 25 °C, b) 50 °C, c) 100 °C, d) 150 °C und e) 200 °C. Anschließend wurde die Temperatur von 200 °C für f) 24 Minuten, g) 48 Minuten bzw. h) 72 Minuten gehalten. Die dunklen Strukturen wurden durch Elektronenstreuung der Metallcluster hervorgerufen, die hellen Flächen sind frei von Metallclustern. Die Längenskala in der linken unteren Ecke einer jeden Abbildung entspricht 20 nm.





**Abbildung 8.7:** Größenverteilung der Au-Cluster zur TEM-Analyse aus den Abbildungen 8.6. Dargestellt sind die Clusteranzahl in Abhängigkeit der Clusterdurchmesserintervalle für die Proben bei: a) 25 °C, b) 200 °C, 200 °C inklusive 72 Minuten Haltezeit bei dieser Temperatur. Die Bilderauswertung erfolgte mit Hilfe der Software „Digital Micrograph“ [142].

metalle erwartet werden, so dass eine TEM-Analyse der Metallcluster ohnehin aussichtslos geworden wäre. Diese Annahme wird durch die vorangegangenen Kapitel 8.1 und 8.2 gestützt, in denen eine Kondensationswahrscheinlichkeit von Eins für die Al-Metallisierung bereits im Frühstadium auch bei höheren Substrattemperaturen sowie eine Chemisorption der Al-Atome festgestellt wurde.

Das Edelmetallwachstum, wie es sich im vorliegenden Fall darstellt, wurde in der Literatur für Polyimidsubstrate in ähnlicher Weise [5] gefunden. Es wurde ebenfalls eine geringere Clusterdichte für Ag im Vergleich mit Au und Cu ge-

Probenzustand	Volumengewichtete mittlere Cluster- durchmesser [nm]	Mittlere Verteilungsbreite der Clusterdurchmesser [nm]
Abb. 8.7 a) (25 °C)	2,05 ± 0,04	0,37
Abb. 8.7 b) (200 °C)	2,10 ± 0,05	0,42
Abb. 8.7 c) (200 °C + 72 Minuten Haltezeit)	2,24 ± 0,06	0,45

**Tabelle 8.2:** Charakteristische Parameter aus den Größenverteilungen der Au-Cluster zur TEM-Analyse der Abbildungen 8.7. Es steht zu berücksichtigen, dass den ermittelten absoluten Clustergrößen ein systematischer Fehler zu Grunde liegen mag, da der exakte Umfang der Metallcluster auch mit einer bildbearbeitenden Software wie Digital Micrograph [142] nicht bestimmbar ist. Der Vergleich zwischen den einzelnen Probenzuständen ist aber weiterhin vernünftig.

funden. Die Kondensationskoeffizienten  $C$  für diese 3 Metalle auf Polyimid sind allesamt bei Raumtemperatur nahezu Eins.

Von großem Interesse, z.B. für die Experimente in Kapitel 9.3, ist die thermische Stabilität der metallischen Nanocluster auf den Epoxidharzoberflächen. Um diese zu charakterisieren, wurden TEM-Untersuchungen an metallisierten Epoxidharzschnitten in situ während des langsamen Aufheizens durchgeführt. Abbildung 8.6 zeigt ein solches Experiment, in dem ein 100 nm dünner Epoxidharzschnitt mittels TEM mit senkrechtem Elektroneneinfall analysiert wurde. Dieser war zuvor bei Raumtemperatur mittels VPD mit einer nominellen Schichtdicke von 0,2 nm Au metallisiert worden. Die Aufheiztemperatur betrug ca. 2 K/min.

Während dieses Aufheizens auf 200 °C, dargestellt in den Graphiken 8.6 a) bis e), scheinen Clusterdichten und -größen (im Durchschnitt ca. 2 nm Durchmesser) im Wesentlichen unverändert zu bleiben. Anschließend wird die Probe für insgesamt 72 min bei dieser Temperatur gehalten. Nun vergrößern sich die Metallcluster leicht bei gleichzeitiger Verringerung ihrer Anzahldichte. Im Detail wurden drei Probenzustände mit Hilfe der Software „Digital Micrograph“ [142] auf ihre Clustergrößenverteilung hin analysiert (siehe Abbildungen 8.7). Aus diesen Clustergrößenverteilungen wurden in Tabelle 8.2 volumengewichtete Clusterdurchmesser sowie die Verteilungsbreiten der Clusterdurchmesser bestimmt. Es ist zu berücksichtigen, dass im Rahmen des Punktauflösungsvermögens von ca. 0,2 nm (siehe Kapitel 5.3.1) die Clustergrößen systematisch falsch eingeschätzt werden können. Zudem musste der Streukontrast, der die Metallcluster von der

Polymermatrix trennt, in der Auswertung willkürlich gewählt werden. Da die Clustergrößenbestimmung jedoch identisch für alle analysierten Bilder erfolgte, ist eine vergleichende Auswertung gerechtfertigt:

Bei erheblicher Verteilungsbreite der Durchmesser in Höhe von ca. 0,4 nm bleiben die mittleren Clusterdurchmesser nach dem Aufheizen von 25 °C auf 200 °C im Rahmen der statistischen Unsicherheit unverändert ( $(2,10 \pm 0,05)$  nm statt  $(2,05 \pm 0,04)$  nm). Nach 72 Minuten Tempern bei 200 °C steigt der mittlere Clusterdurchmesser leicht, aber signifikant, auf  $(2,24 \pm 0,06)$  nm.

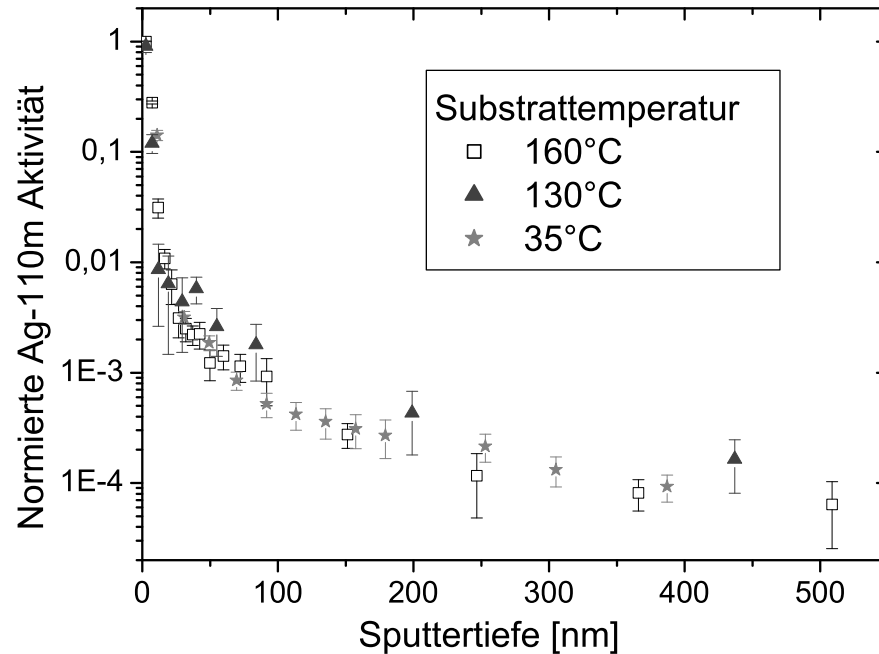
Bei dieser hohen Temperatur von 200 °C finden Clusterkoaleszenzen statt, die einen Hinweis auf erhöhte Mobilität der Au-Cluster liefern. Die Cluster erhalten weiterhin ihre nahezu sphärische Struktur. Dieses Koaleszenzverhalten wurde für Goldcluster ähnlicher Größen auf Polystyroloberflächen auch bereits beobachtet (vgl. Kapitel 4.2) [12, 70]. Zudem wird in Kapitel 4.2 bereits dargestellt, dass Goldcluster unterhalb von 2 nm Durchmesser im Zustand der Schmelze sind, während etwas größere Cluster in der Quasischmelze vorliegen könnten. Diese Eigenschaften begünstigen die Beibehaltung der energetisch günstigen nahezu sphärischen Clusterstrukturen wegen der erhöhten atomaren Beweglichkeiten.

## 8.4 Volumendiffusion der Metalle

Cu bzw. teilweise radioaktives Ag wurde bei geringer (ca. 0,01 nm/min) bzw. sehr geringer Rate (ca.  $10^{-4}$  nm/min) mittels VPD-Metallisierung auf Epoxidharzoberflächen abgeschieden. Das Epoxidharz wurde während der Metallisierung auf festen, teilweise deutlich erhöhten Temperaturen gehalten. Metallatome können in das Volumen der Epoxidharze diffundieren, wobei dieser Diffusionsvorgang stark von der Substrattemperatur und der Wechselwirkung zwischen Substrat und Metallatom abhängen sollte (siehe Kapitel 4.3.3). Zur Bestimmung der Tiefenprofile der Metallkonzentration nach Abschluss der Metallisierung und der damit einhergehenden Metalldiffusion wurde die Epoxidharzoberfläche sukzessive durch Argon- bzw. Kryptonionenzerstäubung abgetragen.

Die Metallisierungsraten wurden deshalb gering gewählt, um die Aggregation der mobilen Edelmetallatome zu kleinen Clustern zu vermeiden. Diese hätte nur einen hemmenden Einfluss auf die Volumendiffusion der Metallatome, da die entstehenden Metallcluster an Mobilität einbüßen.

Die Cu-Konzentration in dem untersuchten oberflächennahen Bereich wurde nach jeweils geeigneten Sputterschritten mittels XPS analysiert, während im Falle



**Abbildung 8.8:** Tiefenprofilierung mittels Ar-Ionenstrahlzerstäubung von mittels VPD mit Ag metallisierten Epoxidharzoberflächen. Es wurden normierte  $^{110m}\text{Ag}$ -Aktivitäten des teilweise radioaktiven Ag in Abhängigkeit der Profilierungstiefe im Epoxidharz (Sputtertiefe) mit Hilfe der Radiotracer-Technik untersucht. Die Untersuchungen erfolgten an Proben, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen (35, 130 und 160 °C) metallisiert wurden. Die Untersuchungen an den Proben, die auf den Substrattemperaturen 35 °C und 130 °C gehalten wurden, wurden unter meiner Anleitung von P. Schulze Horn durchgeführt [3].

der Ag-Metallisierung die  $^{110m}\text{Ag}$ -Aktivität der während des vorangegangenen Sputterschritts abgetragenen Materie mit  $\gamma$ -strahlungssensitiven Ge-Einkristall-Detektoren bestimmt wurde (vgl. Kapitel 5.3.2). Die Verfahren wurden detailliert in Kapitel 5.3.8 geschildert.

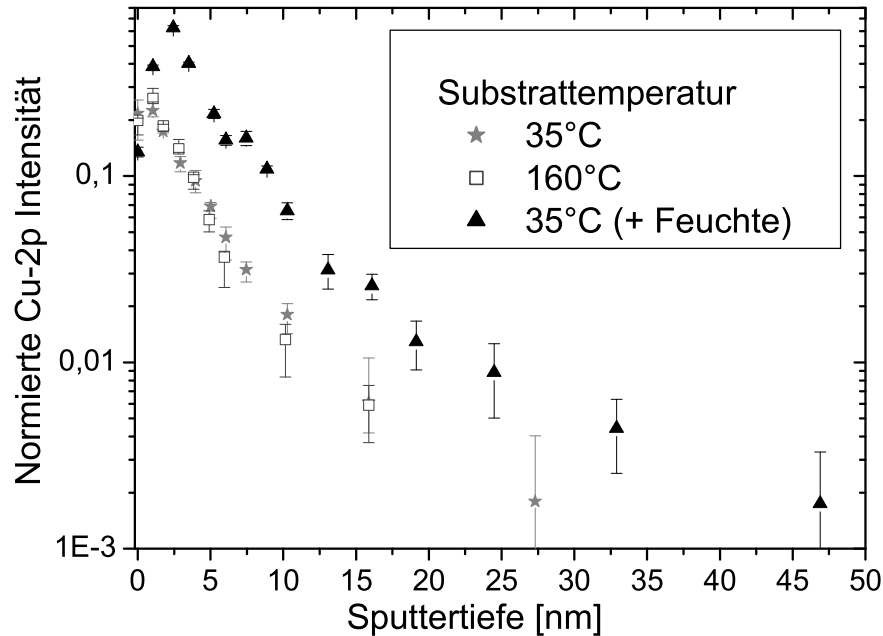
Die unterschiedlichen Profilierungsschritte mit Hilfe der Ionenstrahlzerstäubung wurden stets mit identischen Parametern durchgeführt — nur die Sputterzeit wurde variiert. Der Rückschluss auf die jeweiligen Sputtertiefen erfolgte über die Bestimmung der Gesamtprofilierungstiefe mit Hilfe des in Kapitel 5.3.8 beschriebenen Verfahrens. Es basiert auf der Verwendung eines Profilometers zur Untersuchung der Oberflächentopographie.

In den Abbildungen 8.8 und 8.9 werden die Metallkonzentrationsprofile in Abhängigkeit der Profilierungstiefe dargestellt. Jedoch, wie bereits in Kapitel 5.3.8 geschildert, beeinflussen die Tiefenauflösung der Untersuchungen und insbesondere der Sputterprozess selbst signifikant die Form der Konzentrationsprofile [89]. Insbesondere Verschleppung von Metallatomen oder -ionen durch die Ionenstrahlzerstäubung mit einer einhergehenden Verbreiterung des Konzentrationsprofils limitiert die Sensitivität der experimentellen Methode im Falle kleiner Diffusionstiefen. Daher beinhalten die Konzentrationsprofile eine Auflösungsfunktion, welche durch Reduzierung der Sputterenergie und der Menge an abgeschiedenem Metall verschmälert werden kann. Alle Experimente mit Ag und Cu wurden daher mit einer sehr niedrigen Sputterenergie von 160 eV durchgeführt.

Die Normierung der Cu–Intensitäten, wie sie in Abbildung 8.9 dargestellt sind, wurde relativ zu der nominellen Metallschichtdicke und der Kohlenstoff C–1s XPS–Intensitäten als Maß für das Epoxidharzsubstrat vorgenommen. Die Kohlenstoffnormierung ist deshalb notwendig, weil die für die XPS–Messungen verwendete Röntgenröhre ihre Intensität nach Einschalten im Verlauf der ersten 30 min um ca. 30 % steigern kann. Dieser Intensitätsanstieg wirkt sich aber auf mittels XPS ermittelte Metall- und Kohlenstoffintensitäten in gleicher Weise aus.

Im Falle der Metallisierung mit teilweise radioaktivem Silber ist diese Normierung auf ein Referenzsignal unnötig, da die  $\gamma$ –Detektoren zeitlich sehr konstant arbeiten. Es wurde eine Normierung bezüglich der jeweils kondensierten Metallmenge vorgenommen, die nur indirekt mittels der VerdampferEinstellungen durchgeführt wurde, da kein Quarzmonitor die geringen Abscheidemengen an Ag detektieren kann. Die in Kapitel 8.1 gefundene Abhängigkeit des Kondensationskoeffizienten  $C$  von der Epoxidharztemperatur wurde jedoch berücksichtigt. Das maximale Ag–Signal wurde auf Eins festgelegt.

Nur signifikante Unterschiede der Konzentrationsprofile zur Auflösungsfunktion dürfen einer Diffusion von Metallatomen, Metallionen oder kleinen Clustern in das Volumen des Epoxidharzes zugesprochen werden. Die Konzentrationsprofile der Diffusionsexperimente bei Epoxidharztemperaturen nahe Raumtemperatur (in diesen Fällen 35 °C) können als Referenzprofile für die Konzentrationsprofile im Falle höherer Substrattemperaturen (130 °C bzw. 160 °C) angesehen werden. Als Auflösungsfunktionen dürften sie hingegen nur dann angesehen werden, falls sie keinerlei Informationen einer Metaldiffusion enthielten. Es muss nämlich berücksichtigt werden, dass für mehrere Thermoplasten mit vergleichbaren Glasübergangstemperaturen Metaldiffusion in das Polymervolumen bereits



**Abbildung 8.9:** Tiefenprofilierung mittels Ar-Ionenstrahlzerstäubung von mittels VPD mit Cu metallisierten Epoxidharzoberflächen. Es wurden normierte Intensitäten des Cu-2p-Photoabsorptionspeaks in Abhängigkeit der Profilierungstiefe im Epoxidharz (Sputtertiefe) mit Hilfe der XPS untersucht. Die Untersuchungen erfolgten an Proben, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen (35 und 160 °C) metallisiert wurden. In einem Fall erfolgte eine zusätzliche hygro-thermische Auslagerung nach der Metallisierung. Die Experimente wurden unter meiner Anleitung von M. Kirschmann durchgeführt [4].

nachgewiesen wurde (vgl. z.B. [8, 7]).

Die Abbildungen 8.8 und 8.9 geben keinen Hinweis auf signifikante Abhängigkeiten der Form der Konzentrationstiefenprofile von der Substrattemperatur sowohl im Fall der Cu- als auch der Ag-Metallisierung. Diffusionsmechanismen von Metallatomen in Polymer substraten sind jedoch mit Sicherheit von der Substrattemperatur abhängig. Bezieht man zusätzlich die hohe Sensitivität der Untersuchungsmethoden, besonders die der Radiotracer-technik, mit ein, dürfte Metalldiffusion in das Epoxidharzvolumen vernachlässigbar selbst bei Temperaturen deutlich oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  von 131 °C sein. Die rasch abfallenden Cu- bzw. Ag-Intensitäten scheinen daher vielmehr durch Verschleppung der Metalle während der Sputterprozesse hervorgerufen worden zu sein.

Von den Untersuchungsmethoden nicht erfasst werden kann jedoch eine mittlere Diffusionstiefe von ca. 1–2 nm, da dies der Tiefenauflösung des Experimentes entspräche. Zusätzlich dürfte sich zwischen der Metallisierung und der Tiefenprofilierung eine ca. 1–2 nm dünne native sauerstoffreiche Sorptionsschicht gebildet haben, da die Proben von einer Hochvakuumkammer in eine andere transferiert werden mussten und so für kurze Zeit atmosphärischen Bedingungen ausgesetzt waren. Dies sorgt im Fall der XPS–Intensitäten für eine systematische Unterschätzung der Cu–Konzentration in einem 1–2 nm dünnen Oberflächenbereich, da die Sorptionsschicht zu einer Cu–Signalschwächung führt. Die Ergebnisse der Diffusionsuntersuchung decken einen wesentlichen Unterschied zwischen dem Epoxidharzsystem und thermoplastischen Polymeren wie den Polycarbonaten auf, bei denen eine Volumendiffusion von Metallatomen bzw. kleinen Clustern gefunden wurde [89], teilweise sogar bei Raumtemperatur [8, 7].

Bezüglich der Analyse der Volumendiffusion von Cu wurde unter bestimmten Umständen eine Ausnahme festgestellt: Eine mit Cu bei 35 °C VPD–metallisierte Epoxidharzprobe wurde für 28 Tage in hygro–thermischer Atmosphäre bei 40 °C und 90 % relativer Luftfeuchtigkeit gehalten. Diese Form der Probenbehandlung wird im Übrigen eingehender in Kapitel 10 behandelt. Eine Bestimmung des Konzentrationstiefenprofils mittels Ionenstrahlzerstäubung und XPS ist in Abbildung 8.9 dargestellt. Die maximale Metallintensität wird in einer Sputtertiefe von 2–3 nm detektiert, welche signifikant höher als für die nicht ausgelagerten Proben (ca. 0–1 nm) ist. Zusätzlich zeigt auch die Kurvenform des Tiefenprofils geringe Abweichungen von dem Verhalten der Profile der nicht hygro–thermisch ausgelagerten Proben. Dies könnte einen Hinweis auf eine feuchtigkeitsgeförderte Cu–Diffusion in das Epoxidharzvolumen mit einer mittleren Diffusionstiefe von maximal 5 nm liefern. Nicht auszuschließen ist jedoch der Einfluss einer dickeren wasserreichen Sorptionsschicht an der Epoxidharzoberfläche aufgrund der hygro–thermischen Lagerung. Auf jeden Fall konnte eine signifikante Metaldiffusion in größere Tiefen des Epoxidharzes nicht festgestellt werden.

## 8.5 Zusammenfassung und Folgerungen

VPD–Metallisierung von Epoxidharzoberflächen wurde mit Hilfe unterschiedlicher komplementärer Untersuchungsmethoden analysiert. Edelmetallatome, die auf die Oberfläche des Epoxidharzes treffen, führen einen Adsorptions- und Oberflächendiffusionsvorgang durch, bevor sie an effektiven Einfangstellen kondensie-

ren oder wieder von der Oberfläche desorbieren. Die Kondensationswahrscheinlichkeit hängt stark von der Substrattemperatur mit einer wohldefinierten Beziehung ab. Ag–Atome desorbieren mit höherer Wahrscheinlichkeit als Au– und Cu–Atome. Edelmetallatome physisorbieren an der Polymeroberfläche. Das Wachstum der Metallpartikel wird von der Oberflächendiffusion gesteuert und erfolgt zunächst in Form von nahezu sphärischen Clustern in einem Volmer–Weber–Wachstumsmodus. Dabei entstehen größere Ag–Cluster als bei gleicher Metallmenge für Au und Cu. Das nahezu sphärische Clusterwachstum wird dadurch begünstigt, dass kleine Metallcluster unterhalb 2 nm Durchmesser bei Raumtemperatur in der Schmelze vorliegen und so energetisch begünstigte annähernd kugelförmige Strukturen einnehmen können. Eine starke Tendenz der Metallcluster zur Koaleszenz wurde für Au– und Cu–Cluster bei 1 nm nomineller Schichtdicke festgestellt. Al–Atome wiederum kondensieren mit einer Wahrscheinlichkeit von Eins auf der Epoxidharzoberfläche sogar bei Temperaturen bis zu 150 °C. Sie erhalten dort einen chemisorbierten Zustand vermutlich über einen Donor–Akzeptor–Mechanismus mit sauerstoffhaltigen Gruppen des Epoxidharznetzwerks. Metallische Spezies überwiegen erst bei einsetzendem Schichtwachstum ab ca. 0,9 nm Schichtdicke. Aufgrund der starken Al/Epoxidharz–Wechselwirkung wird für das Wachstum des Al zumindest im Frühstadium Lagewachstum angenommen. Sehr sensitive Tiefenprofilierung zeigte, dass Diffusion von Metallatomen in das Epoxidharzvolumen vernachlässigbar selbst bei Temperaturen oberhalb des Glasübergangs ist. Als Ursachen für diesen qualitativen Unterschied im Metaldiffusionsverhalten zwischen thermoplastischen Substraten und dem Epoxidharz müssen die vernetzte Struktur des Epoxidharzes und reaktive Gruppen verantwortlich sein. Im Epoxidharz finden sich nicht nur an der Oberfläche, sondern im gesamten Volumen reaktive Gruppen als Kondensationszentren für Metallatome. Werden über Agglomerationsprozesse diese Atome zu kleinen Clustern, werden sie speziell in der engmaschigen, starren Epoxidharzmatrix vollständig immobil.

Ein Manuskript des Großteils der Untersuchungen zur Metallisierung des Standardepoxidharzsystems aus diesem Kapitel 8 wurde bereits von dem wissenschaftlichen Journal „Applied Surface Science“ des Verlages Elsevier zur Veröffentlichung angenommen [143].



## Kapitel 9

# Untersuchungen zum Glasübergang von Epoxidharzfilmen

Dünne Epoxidharzfilme können im Vergleich mit Volumenepoxidharz stark unterschiedliche strukturelle Eigenschaften aufweisen. Hier spielen häufig präparative Einflüsse auf die Strukturbildung eine Rolle wie Entmischung von Harz und Härter, Volatilität einer Komponente oder von möglichen Abbauprodukten sowie An- oder Abreicherung von Komponenten nahe einer Grenzfläche oder an der Oberfläche. Für viele *thermoplastische* Polymere wurden zudem Effekte durch eingeschränkte Dimensionen in Dünfilmen bzw. an der Oberfläche diskutiert, die die Dynamik des Polymers beeinflussen [144, 145]. Zahlreiche Experimente und Kalkulationen wurden durchgeführt, um z.B. eine Erweichung der Oberflächenregion nachzuweisen (siehe z.B. [146, 147, 148]). Sie konnten jedoch kein einheitliches Bild über die ablaufenden Mechanismen liefern, mehr als eine vage Plausibilitätsbetrachtung der Aussagekraft der verwendeten Methoden ist häufig nicht erfolgt. In der Regel jedoch zielen sie auf die Charakterisierung des Glasüberganges als fundamentale Eigenschaft von Polymeren zur quantitativen Beschreibung nanostruktureller Modifikationen.

Becker fasste Untersuchungen zu Volumenepoxidharzproben unterschiedlicher chemischer Struktur zusammen [149]. Er stellte fest, dass die Glasübergangstemperatur  $T_g$  stark vernetzter Epoxidharznetzwerke mit aminischen oder anhydridischen Härterkomponenten über einen weiten Bereich um bis zu 100 K abhängig von der Vernetzungsdichte variiert. Zusätzlich versteifen Wasserstoffbrückenbindungen aufgrund primärer oder sekundärer aminischer Gruppen des Härters das Epoxidharznetzwerk. Dieser Beitrag kann eine zusätzliche  $T_g$ -Erhöhung von bis

zu 50 K zur Folge haben. Also können Variationen in der Härterkonzentration in Epoxidharznetzwerken drastischen Einfluss auf  $T_g$  haben.

Die Positronenannihilationslebensdauerspektroskopie (PALS) hat sich als zuverlässige Methode zur Untersuchung des Glasübergangs von Polymeren etabliert [150]. In Kapitel 7 wurde bereits in Abbildung 7.1  $T_g$  des Epoxidharzvolumens zu ca. 130 °C durch konventionelle PALS (siehe Kapitel 5.1.3) bestimmt. Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  lässt sich aber auch tiefenaufgelöst mit Hilfe der Positronenstrahltechnik der PALS bestimmen (siehe Kapitel 5.1.4). Hier wird das Positron in ein bestimmtes Tiefenintervall der Probe, abhängig von der eingestellten Positronenenergie, implantiert. Die Tiefenauflösung entspricht dabei ca. der halben mittleren Eindringtiefe. Durch diese Methode sind damit auch Untersuchungen an dünnen Filmen möglich geworden. Einen Schritt zur Untersuchung dünner Epoxidharzfilme mittels PALS unternahmen Jean et al. [151]. Sie fanden bei konstanter Proben temperatur einen Anstieg des freien Volumens, der um so größer wurde, je geringer die Positronenimplantationstiefe war. Sie leiteten daraus mit Hilfe der WLF-Theorie, die auf einer Freie-Volumen-Theorie basiert (siehe z.B. [40]), eine  $T_g$ -Reduzierung von ca. 40 K ab. Die Experimente wurden jedoch nur bei fester Substrattemperatur durchgeführt. Intrinsische Eigenschaften der Positronenstrahltechnik, die im folgenden Kapitel 10 bzw. in [152] erläutert werden, beschränken die Verlässlichkeit der tiefenabhängigen Analyse des freien Volumens in einer Oberflächenregion von ca. 20 nm. Die *temperaturabhängige* Analyse des freien Volumens bei fester mittlerer Eindringtiefe der Positronen zur Bestimmung von  $T_g$  umgeht dieses Problem jedoch vollständig und stellt daher auch in dieser Arbeit die Methode der Wahl dar, auch wenn sie mit höherem experimentellen Aufwand verbunden ist.

Als direktes Maß für die Oberflächenglasübergangstemperatur  $T_{g,surf}$  kann die In-situ-Analyse der thermischen Einbettung von Au-Nanoclustern, welche an der Oberfläche von Polymeren gebildet wurden, in das Volumen verwendet werden [11, 12, 70]. Diese Untersuchungsmethode wurde bislang nur für thermoplastische Polymere angewandt, aber meines Wissens noch nie für Duroplaste wie dieses Epoxidharzsystem. Die Triebkraft der Metallclustereinbettung folgt aus der Reduzierung der Gibbs Freien Energie durch die Clustereinbettung [77]. Cluster der Größe im unteren Nanometerbereich benötigen dazu eine langreichweitige Kettenbeweglichkeit des Polymers als Voraussetzung für den Einbettvorgang, welcher somit erst oberhalb  $T_{g,surf}$  einsetzt. Daher darf die Starttemperatur der Einbettung  $T_{emb}$ , ab der nämlich die Einbettung beobachtet werden kann, als

obere Schranke für  $T_{g,surf}$  angesehen werden. Das thermische Einbetten kann in situ mittels XPS verfolgt werden — eine deutliche Abnahme der Intensität einer Metalllinie kann den Einbettungsvorgang belegen, da eine Clustereinbettung von einer Signalabschwächung der Metalllinien aufgrund der nun darüberliegenden Polymerschicht begleitet wird.

Ziel der nun folgenden Experimente ist die erstmalige Untersuchung des Glasüberganges dünner Epoxidharzfilme mit zwei komplementären Analysemethoden. In erster Linie soll die Einsatzmöglichkeit des Methodenensembles im Bereich der hochvernetzten Polymere getestet werden. Bei der ersten Methode handelt es sich um die Strahltechnik der Positronenannihilationslebensdauerspektroskopie, mit der beispielsweise das freie Volumen dünner Polymerfilme oder der Oberflächenbereiche von Polymerproben analysiert werden kann. Die zweite Methode umfasst die Verfolgung des oberflächennahen thermischen Einbettens metallischer Nanocluster in die Epoxidharzmatrix mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie.

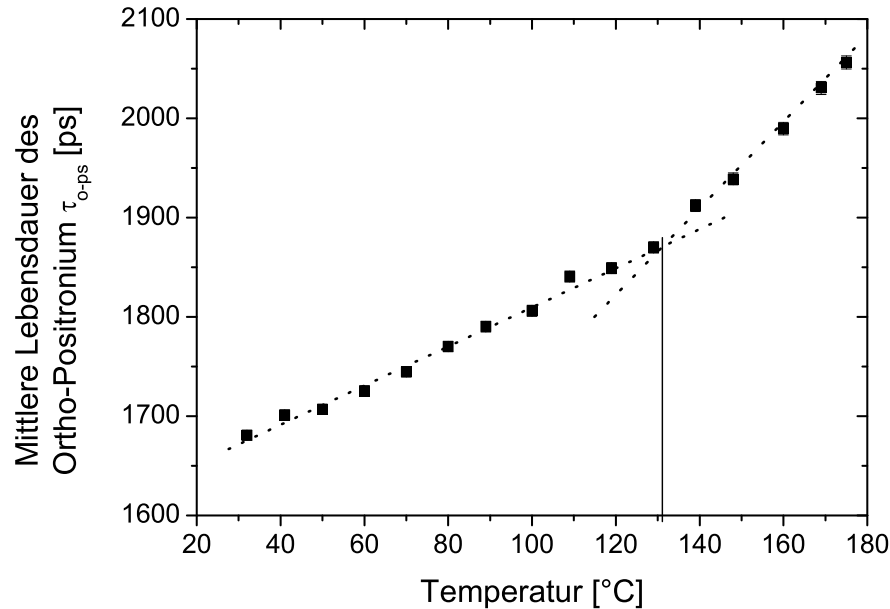
Dieses Kapitel gliedert sich in drei experimentelle Abschnitte und einen Absatz zur zusammenfassenden Deutung der Ergebnisse. Die drei experimentellen Abschnitte sind:

- Abschnitt 9.1 (Der Glasübergang im Volumen): Mit Hilfe der Strahltechnik der Positronenannihilationslebensdauerspektroskopie wird der Glasübergang im Volumen unterschiedlich dicker Epoxidharzproben analysiert.
- Abschnitt 9.2 (Der Glasübergang in Oberflächennähe): Hier kommt wiederum die Strahltechnik der Positronenannihilationslebensdauerspektroskopie zur Analyse des Glasübergangs in Oberflächennähe eines Epoxidharzfilmes im Vergleich mit seinem Volumen zum Einsatz.
- Abschnitt 9.3 (Erweichung der Oberfläche): Mit Hilfe der Analyse des thermischen Einbettverhaltens nanoskaliger Goldcluster durch die Röntgenphotoelektronenspektroskopie wird die Erweichung der Oberfläche verschiedenen dicker Epoxidharzproben charakterisiert.

## 9.1 Der Glasübergang im Volumen

Für die nun folgenden PALS–Untersuchungen wurde die Positronenstrahltechnik der Universität der Bundeswehr in München genutzt. Die temperaturabhängigen Untersuchungen wurden durch Verwendung eines Probenhalters ermöglicht,

der bei Bedarf mit flüssigem Stickstoff umspült und somit stark heruntergekühlt werden kann. Zugleich existiert eine Gegenheizung in Form eines StrahlungsOfens, so dass insgesamt ein Temperaturbereich mindestens zwischen  $-150\text{ °C}$  bis  $+200\text{ °C}$  zuverlässig eingestellt und kontrolliert werden kann. Jedes einzelne PALS-Spektrum besteht aus 1.000.000 Ereignissen mit einem sehr geringen Untergrund. Jedem PALS-Spektrum wird mit Hilfe des Programms PATFIT-88 [104] eine mittlere Lebensdauer des Ortho-Positronium  $\tau_{O-P_s}$  zugeordnet. Die Temperatur wurde in Schritten von ca. 10 K mit einer Messdauer von ca. 50 min/Spektrum und einer jeweils dazwischen liegenden Heizperiode von 10 min erhöht.



**Abbildung 9.1:** Mittlere Lebensdauer des Ortho-Positronium  $\tau_{O-P_s}$  einer ca. 1 mm dicken Volumenepoxidharzprobe bei einer Positronenenergie von 10 keV — entsprechend einer mittleren Positroneneindringtiefe von  $1.25\ \mu\text{m}$  — in Abhängigkeit der Proben temperatur. Die Temperatur wurde stufenweise erhöht, wobei ein Heizschritt ca. 10 min sowie jede Messung ca. 50 min in Anspruch nahmen. Die eingezeichneten gestrichelten Linien sollen die Temperaturabhängigkeit der mittleren Lebensdauer des Ortho-Positronium verdeutlichen, die durchgezogene Linie markiert die Glasübergangstemperatur.

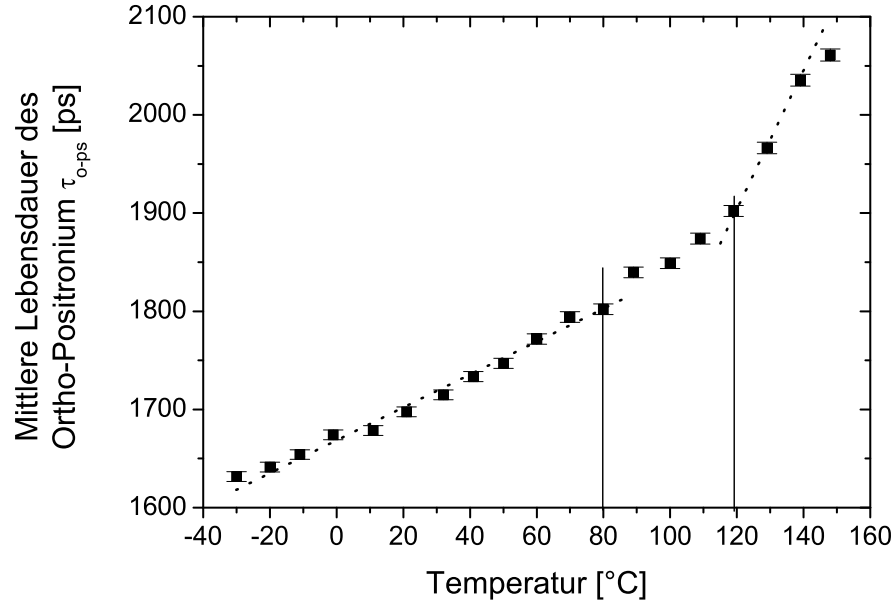
Abbildung 9.1 zeigt die mittlere Lebensdauer des Ortho-Positronium  $\tau_{O-P_s}$  einer 1 mm dicken Volumenepoxidharzprobe bei einer Positronenenergie von 10

keV, welche zu einer mittleren Implantationstiefe von  $1,25 \mu\text{m}$  führt. Diese Positronenimplantationstiefe garantiert eine Untersuchung von Volumeneigenschaften des Epoxidharzes. Klar zu erkennen ist die monotone Steigung von  $\tau_{O-Ps}$  mit steigender Temperatur mit einem plötzlichen Anstieg der  $\tau_{O-Ps}$ -Steigung bei  $131 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die experimentelle Unsicherheit dieses Wertes liegt bei ca.  $4 \text{ K}$ , ermittelt über lineare Regression. Da  $\tau_{O-Ps}$  die Hohlraumgrößen des freien Volumens beschreibt und zwischen  $\tau_{O-Ps}$  und dem mittleren Hohlraumradius des freien Volumens über einen weiten Bereich ein nahezu linearer Zusammenhang besteht (vgl. Abbildung 5.1), bestimmt ihre Steigung die thermische Ausdehnung des freien Volumens. Der Wechsel in dem Expansionsverhalten findet an der Glasübergangstemperatur  $T_g$  statt, an der das Polymer von dem elastischen in den viskoelastischen Zustand wechselt. Dies geschieht auch in Duroplasten, in denen die „Viskosität“ durch die molekulare Länge beschränkt ist, welche von den Abständen der Vernetzungspunkte vorgegeben wird. Das Ergebnis von  $131 \text{ }^\circ\text{C}$  stimmt exzellent mit dem Ergebnis mittels konventioneller PALS, welche über keinerlei Oberflächensensitivität verfügt, überein ( $T_g = (130 \pm 4) \text{ }^\circ\text{C}$ , vgl. Kapitel 7). Dies bestätigt die exzellente Eignung der PALS-Positronenstrahltechnik zur Bestimmung von  $T_g$  in diesem Epoxidharzsystem im Vergleich mit der konventionellen PALS.

Im Folgenden werden Untersuchungen an Epoxidharzfilmen präsentiert, die analog den Volumenepoxidharzproben hergestellt wurden. Sie durchliefen ebenso einen Raumtemperaturvernetzungsprozess von  $48 \text{ h}$  mit anschließender einstündiger Nachvernetzung bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . Im Gegensatz zu den Epoxidharzfilmen musste für die Präparation der Volumenepoxidharzproben kein Lösungsmittel verwendet werden. Weitere Details und Unterschiede in der Präparation der Epoxidharzproben sind Kapitel 3.1 zu entnehmen.

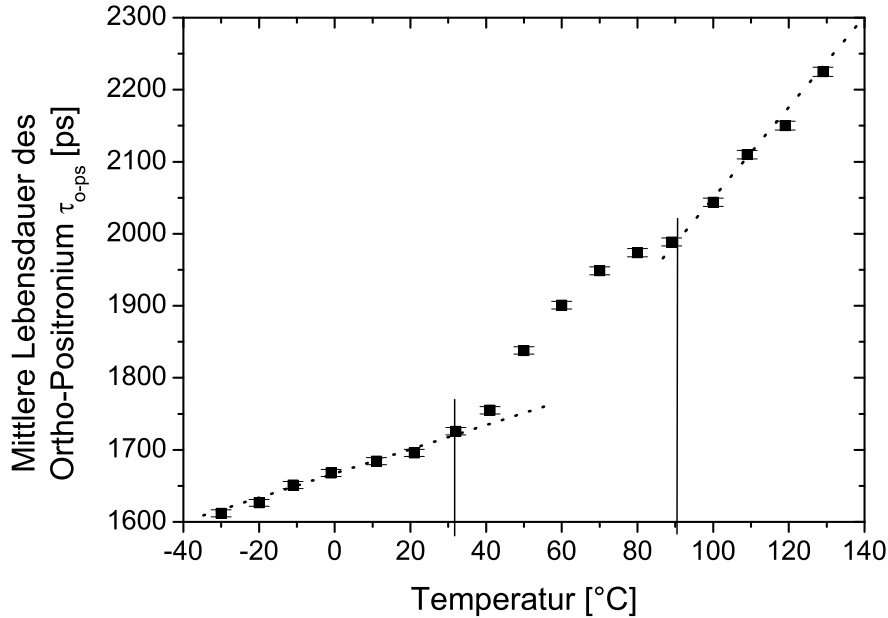
Abbildung 9.2 zeigt  $\tau_{O-Ps}$  eines  $5 \mu\text{m}$  dicken Epoxidharzfilmes bei einer Positronenenergie von  $10 \text{ keV}$ . Diese mittlere Positronenimplantationstiefe von  $1,25 \mu\text{m}$  garantiert wiederum eine Untersuchung von Volumeneigenschaften des Epoxidharzfilmes. Klar zu erkennen ist die lineare Steigung von  $\tau_{O-Ps}$  mit steigender Temperatur unterhalb  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  und oberhalb  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  mit höherer Steigung. Daher findet der Glasübergang in diesem Fall im Temperaturintervall zwischen  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  statt. Im Gegensatz zu Volumenepoxidharz zeigt der dicke Epoxidharzfilm ein breites Temperaturintervall, in welchem der Glasübergang offensichtlich stattfindet, welches deutlich unterhalb  $T_g$  des Volumenepoxidharzes liegt.

Abbildung 9.3 zeigt  $\tau_{O-Ps}$  eines  $500 \text{ nm}$  dünnen Epoxidharzfilmes bei einer



**Abbildung 9.2:** Mittlere Lebensdauer des Ortho-Positronium  $\tau_{O-Ps}$  eines  $5 \mu\text{m}$  dicken Epoxidharzfilmes auf Al-Substrat bei einer Positronenenergie von  $10 \text{ keV}$  — entsprechend einer mittleren Positroneneindringtiefe von  $1.25 \mu\text{m}$  — in Abhängigkeit der Proben­temperatur. Die Temperatur wurde stufenweise erhöht, wobei ein Heizschritt ca.  $10 \text{ min}$  sowie jede Messung ca.  $50 \text{ min}$  in Anspruch nahmen. Die eingezeichneten gestrichelten Linien sollen die Temperaturabhängigkeit der mittleren Lebensdauer des Ortho-Positronium verdeutlichen, die durchgezogenen Linien markieren den Temperaturbereich, in dem der Glasübergang stattfindet.

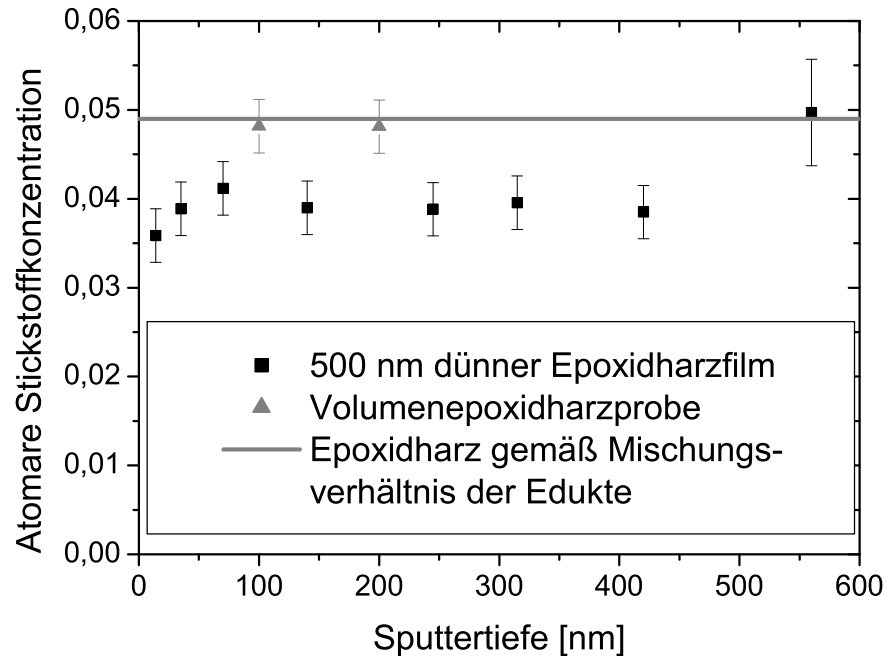
Positronenenergie von  $4 \text{ keV}$ . Die zugehörige mittlere Positronenimplantationstiefe von  $260 \text{ nm}$  garantiert erneut eine Untersuchung von Volumeneigenschaften des Epoxidharzfilmes. Hier ändert sich das Ausdehnungsverhalten von  $\tau_{O-Ps}$  in einem Temperaturintervall zwischen  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dies stellt eine weitere deutliche Reduzierung der Glasübergangstemperatur  $T_g$  gegenüber dem Volumenepoxidharz dar.  $\tau_{O-Ps}$  zeigt ein sehr charakteristisches Verhalten in dem Temperaturintervall zwischen  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , welches nicht allein durch einen verbreiterten Glasübergang zu erklären ist. Dann nämlich sollte ein stetiger Anstieg der  $\tau_{O-Ps}$ -Steigung in diesem Temperaturintervall vorhanden sein. Man erkennt jedoch in dem Temperaturintervall zwischen  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  zunächst einen Anstieg, im weiteren Verlauf jedoch einen Abfall der  $\tau_{O-Ps}$ -Steigung. Diese charakteristische Kurvenform mit einer maximalen  $\tau_{O-Ps}$ -Steigung bei ca.  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  kann durch einen



**Abbildung 9.3:** Mittlere Lebensdauer des Ortho-Positronium  $\tau_{O-P_s}$  eines 500 nm dünnen Epoxidharzfilmes auf Al-Substrat bei einer Positronenenergie von 4 keV — entsprechend einer mittleren Positroneneindringtiefe von 260 nm — in Abhängigkeit der Proben­temperatur. Die Temperatur wurde stufenweise erhöht, wobei ein Heizschritt ca. 10 min sowie jede Messung ca. 50 min in Anspruch nahmen. Die eingezeichneten gestrichelten Linien sollen die Temperaturabhängigkeit der mittleren Lebensdauer des Ortho-Positronium verdeutlichen, die durchgezogenen Linien markieren den Temperaturbereich, in dem der Glasübergang stattfindet.

zweistufigen Prozess erklärt werden: Der Start des Temperaturintervalls wird von dem Glasübergang mit seiner eigentümlichen Steigerungserhöhung dominiert. Der zweite Prozess reduziert  $\tau_{O-P_s}$  wiederum, welches in der beobachteten charakteristischen Kurvenform resultiert. Dieser zweite Prozess könnte mit der Erweichung der Netzwerkstruktur durch den Glasübergang zusammenhängen. Er ist detailliert zu diskutieren:

Abbildung 9.4 zeigt eine XPS-Analyse der tiefenabhängigen atomaren Stickstoffkonzentrationen eines 500 nm dünnen Epoxidharzfilmes und einer Volumene­poxidharzprobe, dargestellt in Abhängigkeit der Sputtertiefe. Der Materialabtrag von der Oberfläche erfolgte mittels der in Kapitel 5.3.8 beschriebenen Ionenstrahlzerstäubung. Die mittels Profilometer ermittelten Profilierungstiefen unter-



**Abbildung 9.4:** XPS-Analyse der tiefenabhängigen atomaren Stickstoffkonzentrationen eines 500 nm dünnen Epoxidharzfilmes auf Al-Substrat und einer Volumenepoxidharzprobe, dargestellt in Abhängigkeit der Sputtertiefe der Proben. Die durchgezogene Linie stellt die Stickstoffkonzentration des Epoxidharzreaktivgemisches dar, das zur Präparation der dünnen Filme und der Volumenproben angesetzt wird.

liegen einer systematischen Messunsicherheit von ca. 10 % (siehe ebenfalls Kapitel 5.3.8). Zusätzlich ist ein um ca. 3 % ungleichmäßiger Materialabtrag der Probe aufgrund von leichter lokaler Inhomogenität der Sputterraten zu erwarten [4]. Es sollte angemerkt werden, dass auch die Schichtdicke des Epoxidharzfilmes präparationsbedingt um ca. 5 % variieren kann.

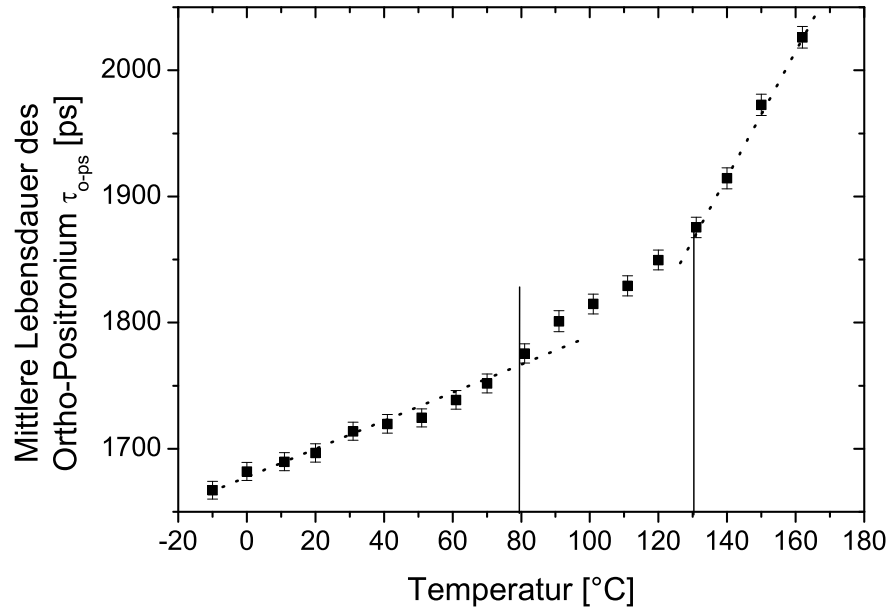
Zur Ermittlung der Atomkonzentrationen der unterschiedlichen Elemente wurden die untersuchten N-1s, C-1s und O-1s XPS-Intensitäten über ihren Photoionisationsquerschnitt sowie ihre von Bindungs- und Anregungsenergie abhängige Signalschwächungslänge normiert. Die Volumenepoxidharzprobe enthält ca. 4,9 Atom-% Stickstoff, wie es dem stöchiometrischen Verhältnis der Edukte entspricht. Dagegen reduziert sich diese Konzentration auf  $(3,9 \pm 0,3)$  % für den 500 nm dünnen Epoxidharzfilm in einem weiten Tiefenbereich. Zusätzlich könnte diese Konzentration in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche etwas weiter reduziert



sein, wie Abbildung 9.4 zeigt. Die hohe Stickstoffkonzentration von ca. 5,0 % bei einer gemessenen Sputtertiefe von  $(560 \pm 60)$  nm stellt eine Ausnahme dar und könnte zwei Ursachen haben: An dieser Sputtertiefe ist bereits ein Großteil des Epoxidharzfilmes vollständig entfernt, so dass nur noch ein Teil des darunter liegenden Al-Substrates mit Epoxidharz bedeckt ist. Dies führt zu einer deutlich verringerten XPS-Intensität und einer damit einhergehenden Messunsicherheit. Zusätzlich darf aber nicht die Möglichkeit einer Stickstoffanreicherung an der Grenzfläche zum Aluminium ausgeschlossen werden. Hier sind auch Experimente mittels XPS an Bruchflächen zum Substrat dieses Epoxidharzsystems von Noeske et al. im Rahmen dieses Verbundprojektes zu erwähnen [153, 154]: Sie haben dort ebenfalls eine Anreicherung von Stickstoffspezies direkt an der Grenzfläche zum Beispiel zu einem Al-Substrat im Verhältnis zum Volumen nachgewiesen. Die Stickstoffkonzentration lag an der Grenzfläche ca. 15 % höher als im Volumen.

Die Vernetzung des Epoxidharzsystems wird von der Vernetzungsreaktion der Oxirangruppen des DGEBA mit sekundären und primären Aminen des DETA dominiert, wie die Reaktionsgleichungen 3.2 und 3.3 zeigen. Ohne hierzu die Ergebnisse mit Graphiken zu untermauern, haben IR-spektroskopische Untersuchungen am Lehrstuhl für Polymere und Thermodynamik der Werkstoffe der Universität des Saarlandes gezeigt, dass der Oxiranumsatz der 500 nm dünnen Epoxidharzfilme unvollständig bei ca. 70 % verbleibt, wo er bereits vollständig für das Volumenepoxidharz ist [43]. In Anbetracht der Tatsache, dass ca. 4,3 % Stickstoffkonzentration mit der entsprechenden Menge des Härter DETA benötigt wird, um einen vollständigen Oxiranumsatz gemäß Reaktionsgleichungen 3.2 und 3.3 zu erzielen, ist ein unvollständiger Oxiranumsatz für die Epoxidharzfilme erwartet worden.

Während der PALS-Experimente zur Bestimmung des Glasüberganges der Epoxidharzfilme werden diese über einen Zeitraum von vielen Stunden sukzessive erwärmt. Die verbliebenen reaktiven Oxirangruppen können mit den übrig gebliebenen sekundären und gegebenenfalls auch primären aminischen Gruppen während des Experimentes weitervernetzen. Dies wird auch dadurch begünstigt, dass das Epoxidnetzwerk den glasartigen Zustand während des Experimentes verlässt und eine größere molekulare Beweglichkeit zulässt. Die weitere Vernetzung führt zu einer Reduzierung des freien Volumens, welche mit einer Verringerung von  $\tau_{O-P_s}$  einhergeht. So erklärt sich der charakteristische Kurvenverlauf aus Abbildung 9.3 als Zusammenspiel von breitem Glasübergang und Nachvernetzung.



**Abbildung 9.5:** Mittlere Lebensdauer des Ortho-Positronium  $\tau_{O-ps}$  eines 500 nm dünnen Epoxidharzfilmes auf Al-Substrat bei einer Positronenenergie von 1 keV — entsprechend einer mittleren Positroneneindringtiefe von 24 nm — in Abhängigkeit der Proben­temperatur. Die Temperatur wurde stufenweise erhöht, wobei ein Heizschritt ca. 10 min sowie jede Messung ca. 50 min in Anspruch nahmen. Die eingezeichneten gestrichelten Linien sollen die Temperaturabhängigkeit der mittleren Lebensdauer des Ortho-Positronium verdeutlichen, die durchgezogenen Linien markieren den Temperaturbereich, in dem der Glasübergang stattfindet. Die Probe wurde vor diesem Experiment 27 h nachvernetzt, im Gegensatz zu 1 h für alle übrigen untersuchten Epoxidharzfilme.

Zusätzlich sollten Entmischungstendenzen der Komponenten DGEBA und DETA für den doch sehr geringen Oxiransatz von ca. 70 % nach der Proben­präparation verantwortlich sein, da dieser sich kaum allein mit der festgestellten leichten Stickstoffanreicherung erklären ließe: Während das Volumenepoxidharz einen leichten Überschuss von 16 % an aminischem Wasserstoff gegenüber den Oxirangruppen des DGEBA aufweist, liegt bei den dünnen Epoxidharzfilmen gemäß Abbildung 9.4 rechnerisch ein leichter Mangel von ca. 8 % (mit erheblicher Unsicherheit) vor. Allerdings erreicht das Volumenepoxidharz einen vollständigen Oxiransatz im Wesentlichen bereits während des Aufheizens auf die Nachvernetzungstemperatur von 120 °C (siehe Kapitel 6.1.2), während der 500 nm dünne

Epoxidharzfilm auch nach 1 h Nachvernetzung erst 70 % Oxiransumsatz erzielt. Dieses Verhalten scheint im Falle homogener Verteilung von Harz und Härter ausgeschlossen. Entmischung von DGEBA und DETA wurde auch bereits für ein Volumenepoxidharzsystem mit gewolltem deutlichem Mangel an aminischem Wasserstoff in Kapitel 6.1.3 vermutet. Auch dort war die Folge ein anders kaum erklärbarer geringer Oxiransumsatz, der durch thermisch aktivierte Nachvernetzung dann auf über 90 % getrieben wurde.

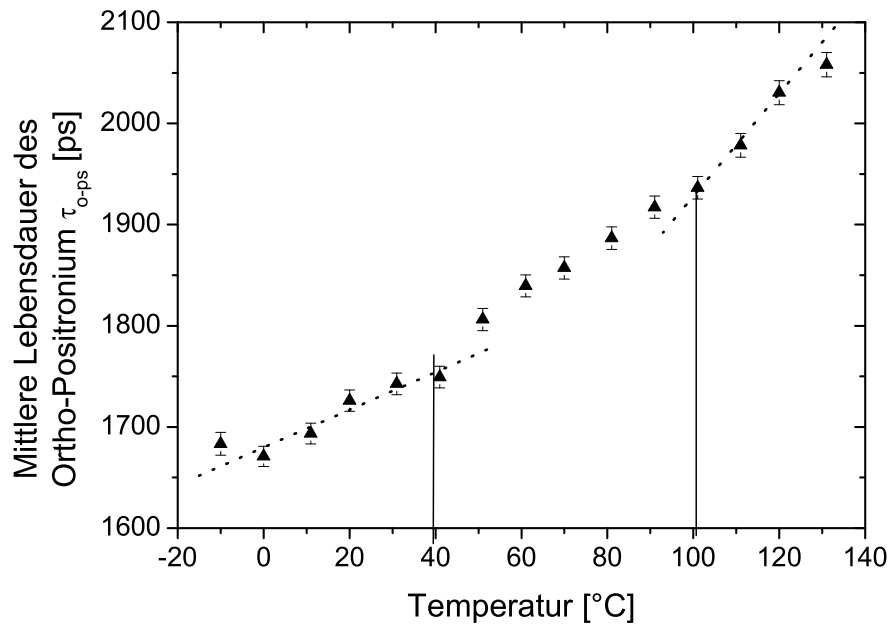
Die weitere Nachvernetzung setzt während der PALS-Analyse des dünnen Epoxidharzfilms gemäß Abbildung 9.3 bereits ab ca. 60 °C wieder ein. Man darf als sicher annehmen, dass auch diese Vernetzungsreaktionen im Wesentlichen zwischen Oxiran- und aminischen Gruppen ablaufen, da die sekundären Vernetzungsreaktionen zwischen Oxiran- und Hydroxidgruppen gemäß Kapitel 6.1.3 auf Zeitskalen von etlichen Stunden bis Tagen bei einer Temperatur von 120 °C ablaufen.

Abbildung 9.5 verdeutlicht nochmal die Wirkung der Nachvernetzung auf die Glasübergangstemperatur  $T_g$  der Epoxidharzfilme. Hier wird die mittlere Lebensdauer des Ortho-Positronium eines 500 nm dünnen Epoxidharzfilmes bei einer Positronenenergie von 1 keV, entsprechend einer mittleren Positroneneindringtiefe von 24 nm, präsentiert. Die Probe wurde statt 1 h insgesamt 27 h bei einer Temperatur von 120 °C vor der Untersuchung nachvernetzt. Es wurde eine deutliche Erhöhung des nichtlinearen  $\tau_{O-P_s}$ -Expansionsverhaltens auf 80–130 °C im Zuge der längeren Nachvernetzungszeit nachgewiesen. Damit befindet sich der Glasübergangsbereich nicht mehr so deutlich unterhalb  $T_g$  von Volumenepoxidharz (ca. 131 °C).

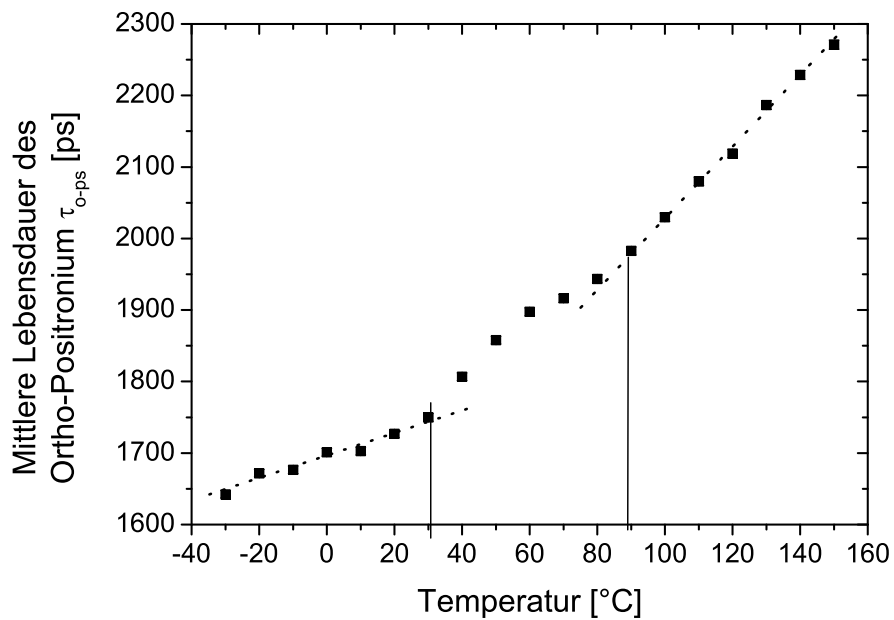
## 9.2 Der Glasübergang in Oberflächennähe

Wie in Abbildung 9.4 gezeigt, könnte der Oxiransumsatz und damit der Vernetzungsgrad nahe der Oberfläche des 500 nm dünnen Epoxidharzfilmes geringer sein als im Volumen des Films, da die Stickstoffkonzentration in dem Bereich möglicherweise leicht gegenüber dem restlichen Film reduziert ist. Dies könnte einen weiteren starken Einfluss auf  $T_g$  in dieser Oberflächenregion haben. Zusätzlich wird, zumindest für thermoplastische Systeme, in der Literatur eine  $T_g$ -Reduzierung in einer 10 nm dicken Oberflächenschicht mit unterschiedlichen Argumenten diskutiert. Um dies für das vorliegende Epoxidharzsystem aufzuklären, zeigen die Abbildungen 9.6 die Temperaturabhängigkeit von  $\tau_{O-P_s}$  verschiedener

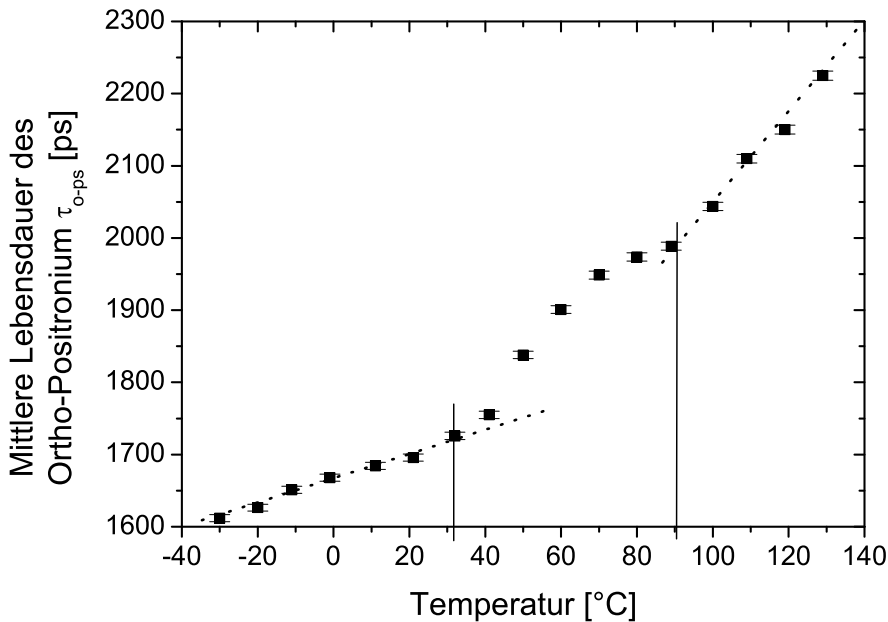
a)



b)



c)



**Abbildung 9.6:** Mittlere Lebensdauer des Ortho-Positronium  $\tau_{O-Ps}$  dreier 500 nm dünner Epoxidharzfilme auf Al-Substrat in Abhängigkeit der Proben­temperatur bei Positronenenergien von a) 0,5 keV, b) 1 keV, c) 4 keV. Diese Positronenenergien entsprechen mittleren Positroneneindringtiefen von a) 8 nm, b) 24 nm, c) 260 nm. 24 nm — in Abhängigkeit der Proben­temperatur. Die Temperatur wurde stufenweise erhöht, wobei ein Heizschritt ca. 10 min sowie jede Messung ca. 50 min in Anspruch nahmen. Die eingezeichneten gestrichelten Linien sollen die Temperaturabhängigkeit der mittleren Lebensdauer des Ortho-Positronium verdeutlichen, die durchgezogenen Linien markieren den Temperaturbereich, in dem der Glasübergang stattfindet.

identisch präparierter 500 nm dünner Epoxidharzfilme bei Positronenenergien von 0,5 keV, 1 keV und 4 keV, welche mit mittleren Positroneneindringtiefen von 8 nm, 24 nm bzw. 260 nm einhergehen. Für alle drei Proben wurde, wie bereits in Kapitel 9.1 gezeigt und erklärt, lineares Verhalten außerhalb der Temperaturintervalle zwischen 30 °C und 90 °C (Graphiken 9.6 b) und c)) sowie 40 °C und 100 °C (Graphik 9.6 a)) gefunden. Die beiden Temperaturintervalle zeigen erneut die bereits in Abbildung 9.3 erkennbare und im Text beschriebene charakteristische Kurvenform. Es ist damit ein im Wesentlichen identisches Verhalten der dünnen Filme im Volumen und in Oberflächennähe gezeigt worden, wobei tendenziell eher

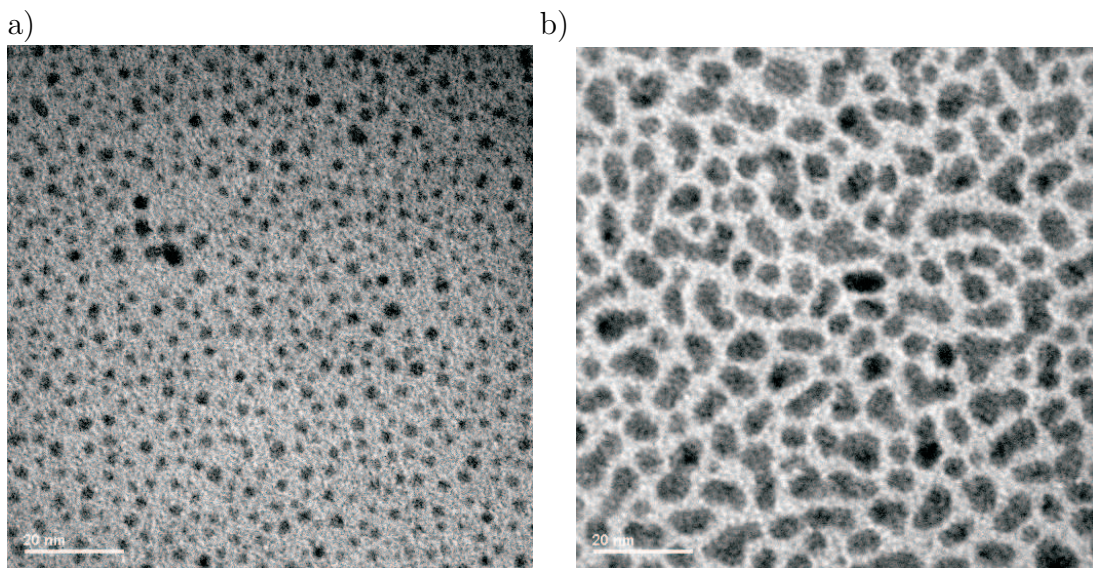
eine leichte Erhöhung von  $T_g$  zur Oberfläche hin festzustellen ist.

### 9.3 Erweichung der Oberfläche

Als direkte Methode zur Untersuchung der Oberflächenglasübergangstemperatur  $T_{g,surf}$  wurde die thermische Einbettung von Au–Nanoclustern in den Oberflächenbereich der Epoxidharzproben verwandt. Sie wurde an unserem Lehrstuhl entwickelt und bereits erfolgreich zur Untersuchung thermoplastischer Systeme angewandt [11, 12, 70]. Der Vorgang wurde in situ mittels XPS verfolgt. Au wurde mittels VPD–Metallisierung auf die Epoxidharzoberflächen abgeschieden, wobei das Metall aus einer geheizten Bornitridkeramik als integralem Bestandteil eines UHV–Systems von Omicron austrat. Die Substrattemperatur wurde auf unter 35 °C während des gesamten Metallisierungsvorganges unter Zuhilfenahme eines Thermoelements und einer Eurotherm–Regelung gehalten. Die Depositionsraten und die nominellen Schichtdicken des abgeschiedenen Metalls wurden mit einem Quarzmonitor verfolgt. Die nominelle Abscheiderate lag bei ca. 0,01 nm/min.

Zur Illustration des Au–Aufwachsverhaltens dient Abbildung 9.7, in der TEM–Aufsichtaufnahmen von 100 nm dünnen Epoxidharzschnitten gezeigt werden, welche nach RT–Vernetzung des Volumenepoxidharzes aus diesen mittels Ultramicrotom ausgeschnitten wurden. Anschließend erfolgte die Nachvernetzung wie im Falle des Standardepoxidharzsystems. Die Epoxidharzschnitte wurden mittels VPD mit Au metallisiert. Es zeigt sich, dass im Falle der nominellen Schichtdicke von 0,2 nm annähernd sphärische Cluster mit mittleren Durchmessern von 2 nm entstehen, während eine Erhöhung der Schichtdicke auf 1 nm zu Clusterdurchmessern der Größe von ca. 4–5 nm führt, wobei diese ihre sphärische Form nicht mehr halten können.

Nach der Metallisierung wurden die Epoxidharzproben auf Edelstahlprobenhalter mit einem Kohlenstoffkleber befestigt, um einen guten thermischen Kontakt zum Probenhalter sicherzustellen. Um die Probentemperatur während des Experimentes zu bestimmen, wurde ein K–Typ Thermoelement direkt auf die Probenhalteroberfläche nahe der Probe montiert. Vor dem Start der Experimentserie wurde zudem die Oberflächentemperatur einer repräsentativen Probe mittels eines weiteren Thermoelements während eines Heizvorganges bestimmt, indem dieses Thermoelement direkt auf die Probenoberfläche geklebt wurde. Bei einer Heizrate von 1 K/min wurde festgestellt, dass die Temperaturdifferenz an den beiden Thermoelementen unter 1 K für einen Temperaturbereich bis 150 °C



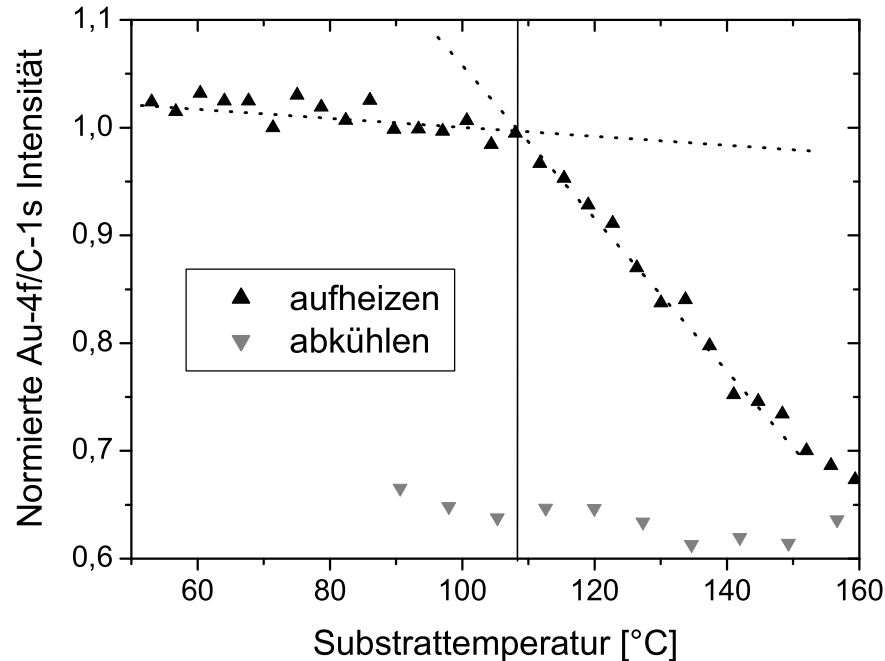
Längenskala 20 nm

**Abbildung 9.7:** TEM-Analyse von 100 nm dicken Epoxidharzfilmschnitten, die durch VPD mit Au metallisiert wurden. Die nominelle Au-Schichtdicke beträgt a) 0,2 nm und b) 1,0 nm. Die Aufnahmen erfolgten in senkrechter Transmission. Die dunkleren Strukturen entstehen durch den hohen Streukontrast der Metallcluster. Die Längenskala in der linken unteren Ecke beider Abbildungen entspricht 20 nm.

blieb.

Während der XPS-Untersuchungen wurden Spektren der Au-4f- und C-1s-Photoabsorptionslinien bei einer Passenergie von 100 eV aufgenommen. Die XPS-Peakintensitäten wurden nach Subtraktion eines Shirley-Untergrundes analysiert. Als entscheidende Größe für die Auswertung des Einbettvorganges wurde das Intensitätsverhältnis zwischen Au-4f-Intensität und C-1s-Intensität gewählt. Diese Normierung des Metallsignals mit dem Kohlenstoffsignal ist notwendig, um zeitabhängige Entwicklungen in der Intensität der Röntgenröhre zu eliminieren.

Abbildung 9.8 zeigt die Verfolgung des Einbettens von Au-Clustern in einen 5  $\mu\text{m}$  dicken Epoxidharzfilm, untersucht in situ mittels XPS während des Aufheizens (und Abkühlens). Die nominelle Metallbedeckung lag bei ca. 0,048 nm. Diese Metallbedeckung korrespondiert gemäß Extrapolation von TEM-Untersuchungen (siehe Kapitel 8.3) mit mittleren Clusterdurchmessern von 1–1,5 nm. Die Heizkurve wurde bei einer Heizrate von 1 K/min aufgenommen. Nach 15 min Halten der Maximaltemperatur von 160 °C wurde die Probe mit einer Kühlrate von 2 K/min abgekühlt. Dargestellt ist die auf das C-1s-Signal normierte Au-4f-Intensität. Sie wurde willkürlich auf Eins an der Temperatur gesetzt, die im Folgenden  $T_{emb}$



**Abbildung 9.8:** XPS-Analyse des thermischen Einbettens von Au-Clustern in den Oberflächenbereich eines 5  $\mu\text{m}$  dicken Epoxidharzfilms auf Al-Substrat. Au wurde mit einer nominellen Schichtdicke von 0,048 nm mittels VPD auf den Epoxidharzfilm, dessen Temperatur bei Raumtemperatur lag, abgeschieden. Anschließend wurde die Probe mit 1 K/min langsam aufgeheizt und nach kurzer Haltedauer bei 160 °C wieder mit höherer Rate abgekühlt. Es erfolgte in situ die XPS-Analyse während des Aufheizens (und Abkühlens). Dargestellt ist jeweils die normierte Au-4f/C-1s Intensität (siehe Text).

genannt und noch eingehend erklärt wird.

Während des Heizvorganges sinkt die normierte Au-Intensität zunächst sehr langsam ab. Nach Erreichen der Proben temperatur von 108 °C ändert sich die Kurvenform deutlich in einen deutlich stärkeren Abfall der Au-Intensität. Wird die Probe im Anschluss daran wieder abgekühlt, bleibt die Au-Intensität konstant auf einem niedrigeren Niveau als vor dem Einbettexperiment. Der Gesamtabfall des Intensitätsverhältnisses ab der Temperatur 108 °C beträgt dabei ca. 35 %.

Der leichte Intensitätsabfall zu Beginn des Heizprozesses kann durch thermisch aktivierte Prozesse wie weiteres Clusterwachstum durch Einfang von nahen einzelnen Atomen oder kleinsten Clustern erklärt werden. Zusätzlich sind



interne strukturelle Umorganisationen innerhalb der Cluster denkbar, falls sich die Metallcluster durch die strukturelle Umorganisation der energetisch begünstigten Kugelform annähern. Beide Prozesse, Agglomeration von Atomen und Kleinstclustern sowie Strukturänderung von Clustern hin zur Kugelform, führen zu einer kompakteren Au-Oberflächenstruktur und somit einer höheren Selbstabschwächung des XPS-Signals des Metalls. Diese Abschwächung eines XPS-Signals wurde bereits in Kapitel 5.2 am Beispiel einer dünnen Adsorbatschicht auf einem Substrat erklärt. Das Substratsignal wurde in dem Fall entsprechend Gleichung 5.15 abgeschwächt, indem einige der angeregten Photoelektronen an der Adsorbatschicht gestreut werden. Im Falle der hier betrachteten Goldcluster wird die Signalabschwächung nicht durch eine Adsorbatschicht, sondern durch den Metallcluster selbst hervorgerufen.

Für die eben angestellten Überlegungen ist auch von Bedeutung, dass Cluster der Durchmesser von ca. 2 nm ihre Schmelztemperatur im Bereich der Raumtemperatur besitzen [72]. Eine Temperaturerhöhung kann somit dafür sorgen, dass mehr Metallcluster in der Schmelze vorliegen, die dann besonders leicht zu strukturellen Umorganisationen in der Lage sind.

Hingegen sollte die abrupte Änderung des Intensitätsabfalls bei 108 °C mit der Starttemperatur  $T_{emb}$  des (mit XPS detektierbaren) Einbettvorgangs der Au-Cluster in die Oberflächenregion des Epoxidharzes identifiziert werden. Ursache der Au-Intensitätsreduzierung ist die Abschwächung des Signals durch die nun darüber liegende Polymerschicht. Dieser Einbettvorgang schreitet fort, bis die Probe wieder gekühlt wird. Das Verharren des XPS-Signals während des Kühlens zeigt die Irreversibilität des Einbettvorganges. Die Gesamtreduzierung des normierten XPS-Signals um 35 % entspricht einer mittleren Einbettung der Au-Nanocluster in eine Tiefe von ca. 2–3 nm unterhalb der Epoxidharzoberfläche, da die Signalschwächungslänge (Halbierung der Intensität) in diesem Epoxidharz bei der verwendeten Anregungsenergie bei ca. 4 nm liegt. Erichsen et al. [12] fanden für die Clustereinbettung in dem thermoplastischen Polystyrol einen Au-Signalabfall auf 10 % der Startintensität nach Erreichen einer Probentemperatur 50 K oberhalb von  $T_{emb}$ . Dieser Signalabfall entspricht einer Einbetttiefe von ca. 15 nm. Somit ist die Clustereinbettung in den hochvernetzten Epoxidharzen gegenüber den Thermoplasten, in denen langreichweite Kettensegmentbewegungen ablaufen können, stark beeinträchtigt.

Die Behauptung, die abrupte Änderung des Intensitätsabfalls bei 108 °C sollte mit der Starttemperatur  $T_{emb}$  des (mit XPS detektierbaren) Einbettvorgangs der

Nominelle Schichtdicke [nm]	Einbetttemperatur $T_{emb}$ [°C]
0,005	117
0,013	109
0,03	112
0,048	108
0,15	115
0,3	118

**Tabelle 9.1:** Einbetttemperaturen  $T_{emb}$  von Au-Nanoclustern für 5  $\mu\text{m}$  dicke Epoxidharzfilme auf Al-Substrat mit unterschiedlichen nominellen Metallbedeckungen. Die Daten wurden XPS-Analysen des Einbettprozesses entnommen.

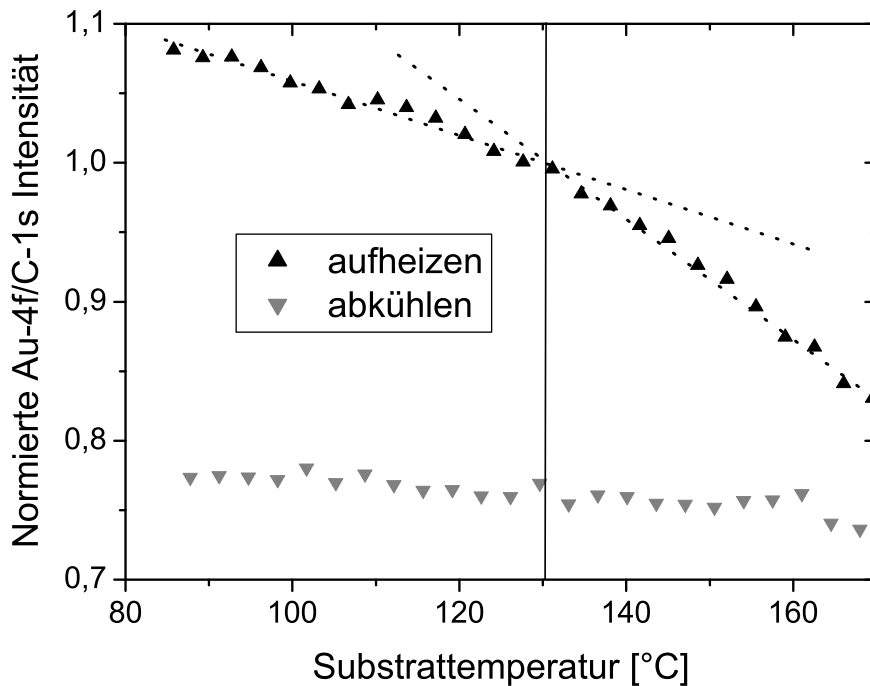
Au-Cluster in die Oberflächenregion des Epoxidharzes identifiziert werden, ist zu überprüfen. Entscheidend für die Aussagekraft ist, diejenigen Strukturbildungsprozesse ausschließen zu können, welche der eben vorgestellten Interpretation zuwider laufen. Falls während des Aufheizens der Epoxidharzprobe oberhalb von 108 °C entweder eine deutlich verstärkte Tendenz zur Metallclusterkoaleszenz eintrat oder ein wesentlicher Teil der Metallcluster desorbierte, so könnte der Au-Signalabfall allein durch diese Mechanismen erklärt werden. Metallclusterkoaleszenz würde nämlich zu einer höheren Selbstabschwächung des XPS-Signals durch die nun größeren Metallcluster selbst führen. Abbildung 8.6 zeigt allerdings, dass weder thermisch induzierte Clusterdesorption noch Metallclusterkoaleszenz im Falle von Au-Clustern mit mittleren Durchmessern von 2 nm auf Epoxidharzoberflächen eintreten. Vielmehr verbleiben Clustergrößen und Clusteranzahldichten bis zu einer Temperatur von 200 °C konstant, eine leichte Tendenz zur Clusterkoaleszenz setzt erst nach Erreichen der Temperatur von 200 °C ein. Alle untersuchten Einbetttemperaturen  $T_{emb}$  lagen jedoch deutlich unterhalb dieser Temperatur.

Tabelle 9.1 zeigt die Au-Nanoclustereinbetttemperaturen  $T_{emb}$  für 5  $\mu\text{m}$  dicke Epoxidharzfilme mit unterschiedlichen nominellen Metallbedeckungen. Für nominelle Schichtdicken zwischen 0,013 nm und 0,048 nm befindet sich  $T_{emb}$  in einem Minimum von ca. 110 °C. Für geringere und höhere Schichtdicken erhöht sich diese Temperatur leicht um bis zu 8 K.

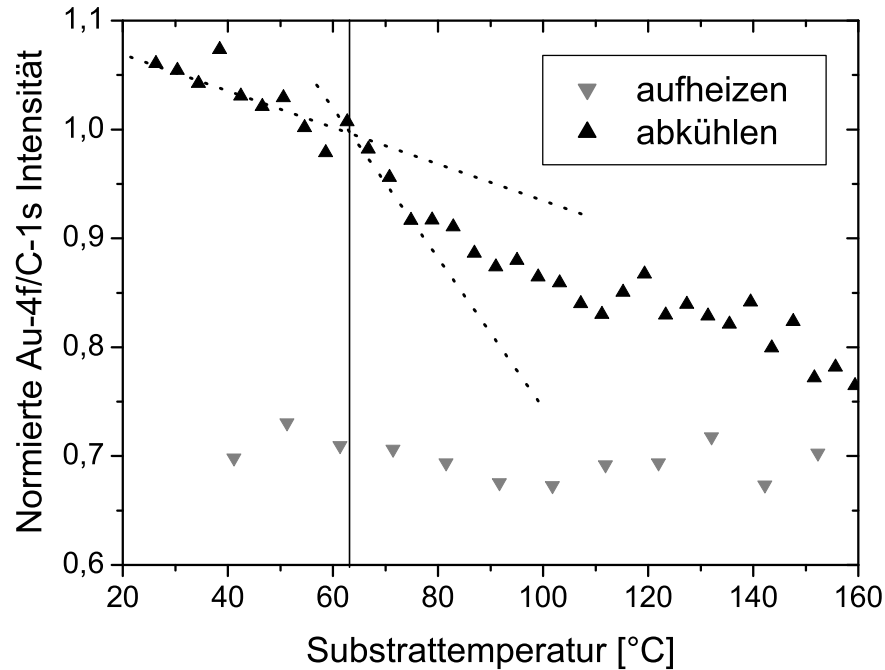
Es ist offensichtlich, dass größere Metallcluster in ihrem Einbettverhalten aus rein kinetischen Gründen stärker gehindert werden können als kleinere Cluster. Auf diese Weise verzögert sich der Einbettprozess trotz bereits vorhandener thermischer Erweichung der Oberfläche.

Eine erhöhte Wechselwirkung zwischen besonders kleinen Clustern und der Epoxidharzoberfläche kann zudem die Einbettneigung sehr kleiner Cluster reduzieren. Der Wert für  $T_{emb}$  von 117 °C bei einer nominellen Schichtdicke von 0,005 nm kann jedoch auch Folge einer größeren Messunsicherheit in Folge der geringen Metallbedeckung sein.

Um sowohl die problematischen Effekte hoher als auch niedriger Metallbedeckungen so weit wie möglich zu unterdrücken, wurden für weitere Einbettexperimente nur nominelle Metallbedeckungen zwischen 0,01 nm und 0,05 nm zugelassen, die sich als besonders geeignet erweisen, einer Untersuchung von  $T_{g,surf}$  möglichst nahe zu kommen.



**Abbildung 9.9:** XPS-Analyse des thermischen Einbettens von Au-Clustern in den Oberflächenbereich einer Volumenepoxidharzprobe. Au wurde mit einer nominellen Schichtdicke von 0,03 nm mittels VPD auf die Epoxidharzprobe, dessen Temperatur bei Raumtemperatur lag, abgeschieden. Anschließend wurde die Probe mit 1 K/min langsam aufgeheizt und nach kurzer Haltedauer bei 160 °C wieder mit höherer Rate abgekühlt. Es erfolgte in situ die XPS-Analyse während des Aufheizens (und Abkühlens). Dargestellt ist jeweils die normierte Au-4f/C-1s Intensität.



**Abbildung 9.10:** XPS-Analyse des thermischen Einbettens von Au-Clustern in den Oberflächenbereich eines 500 nm dünnen Epoxidharzfilms auf Al-Substrat. Au wurde mit einer nominellen Schichtdicke von 0,03 nm mittels VPD auf den Epoxidharzfilm, dessen Temperatur bei Raumtemperatur lag, abgeschieden. Anschließend wurde die Probe mit 1 K/min langsam aufgeheizt und nach kurzer Haltedauer bei 160 °C wieder mit höherer Rate abgekühlt. Es erfolgte in situ die XPS-Analyse während des Aufheizens (und Abkühlens). Dargestellt ist jeweils die normierte Au-4f/C-1s Intensität.

Abbildung 9.9 zeigt das Au-Cluster Einbetten in ein Volumenepoxidharz, untersucht in situ mittels XPS während des Aufheizens (und Abkühlens). Die nominelle Metallbedeckung liegt bei ca. 0,03 nm. Das Einbettverhalten ist Abbildung 9.8 sehr ähnlich; die Einbetttemperatur  $T_{emb}$  konnte hier zu ca. 132 °C bestimmt werden.

Für den 500 nm dünnen Epoxidharzfilm mit einer nominellen Schichtdicke von erneut 0,03 nm wurde ein  $T_{emb}$  von ca. 63 °C gefunden (siehe Abbildung 9.10). Die genaue Bestimmung der Einbetttemperatur gestaltete sich im Falle des 500 nm dünnen Epoxidharzfilms als schwierig, da der Einbettprozess nur in einem kurzen Temperaturintervall zwischen ca. 63 und 75 °C zu einem starken Abfall der Au-Intensität führte. Anschließend verläuft der Intensitätsabfall stark vermindert

Filmdicke Epoxidharz	Volumen- $T_g$ bzw. nichtlineares Temperaturintervall [°C] (PALS)	$T_{emb}$ [°C] (XPS)
Volumen (1 mm)	$131 \pm 4$	$133 \pm 4$
5 $\mu\text{m}$	80–120	$110 \pm 3$
500 nm	30–90	$64 \pm 5$

**Tabelle 9.2:** Vergleich zwischen Einbetttemperaturen  $T_{emb}$  von Au-Nanoclustern ermittelt mittels XPS und den Temperaturregionen zwischen linearen  $\tau_{O-P_s}$  Kurvenverläufen, d.h. den Temperaturintervallen, in denen der Glasübergang stattfindet, bestimmt mittels PALS.  $T_{emb}$  wurde mehrfach für jede Filmdicke bestimmt. Es wurden nur die PALS-Analysen berücksichtigt, die Volumeneigenschaften der jeweiligen Proben untersucht haben, d.h. bei denen die Positroneneindringtiefen entsprechend hoch waren. Die angegebenen Unsicherheiten der  $T_{emb}$ -Werte resultieren aus wiederholten Experimenten und stellen rein statistische Unsicherheiten dar.

weiter. Dieses Verhalten befindet sich im Gegensatz zu dem dicken Epoxidharzfilm und der Volumenepoxidharzprobe, bei denen der Au-Intensitätsabfall über einen weiten Temperaturbereich linear verläuft. Bei dem 500 nm dünnen Epoxidharzfilm läuft die normierte Au-Intensität im Temperaturintervall zwischen 100 °C und 140 °C zwischenzeitlich sogar in eine Art Sättigung ein. Es ist als sicher anzunehmen, dass Prozesse der Nachvernetzung, wie bereits in Kapitel 9.1 für die PALS-Untersuchungen beschrieben, auch während des Aufheizzyklus im Rahmen dieser XPS-Untersuchungen zu einem gedämpften Verhalten des Messsignals führen. Eine Hemmung des weiteren Einsinkens wäre die Folge einer gleichzeitigen Nachvernetzung. Diese Überlegung rechtfertigt im Nachhinein die in Abbildung 9.10 vorgenommene Geradenanpassung an den Au-Intensitätsverlauf.

## 9.4 Zusammenfassung und Folgerungen

In diesem Kapitel wurden Untersuchungen zum Volumen-, oberflächennahen bzw. Oberflächenglasübergang dünner Epoxidharzfilme und des Volumenepoxidharzes durchgeführt. Der Volumenglasübergang  $T_g$  wurde mittels PALS-Strahltechnik untersucht. Ein drastischer Abfall von bis zu 100 K wurde für 500 nm dünne Epoxidharzfilme im Vergleich mit dem Volumenepoxidharz gefunden (siehe Tabelle 9.2). Im Gegensatz zum Volumenepoxidharz zeigten die Epoxidharzfilme einen ausgeprägten Glasübergangsbereich, der eine recht inhomogene Mikrostruktur speziell der 500 nm dünnen Filme erwarten lässt. Die Reduktion von  $T_g$  ist teilweise an eine Verarmung von Stickstoffspezies des Härterers DETA gekoppelt.

Zusätzlich sollte sich eine Entmischungstendenz von Harz DGEBA und Härter DETA in dünnen Filmen für die sehr deutlich verringerte Netzwerkdicke, nachgewiesen durch Untersuchungen des Oxiransatzes mittels IR, und strukturelle Inhomogenität verantwortlich zeigen. PALS konnte zudem die Neigung der 500 nm dünnen Epoxidharzfilme zu weiterer Vernetzung während des Heizexperimentes zur  $T_g$ -Bestimmung aufdecken. Dies führte zu einer Erhöhung von  $T_g$  um bis zu 40 K allein durch dieses Experiment. Eine weitere  $T_g$ -Erniedrigung zur Oberfläche des 500 nm dünnen Filmes hin konnte nicht festgestellt werden, eine leichte Erhöhung ist dagegen nicht auszuschließen.

Zur Analyse der Oberflächenglasübergangstemperatur  $T_{g,surf}$  wurde der thermische Einbettprozess von Au-Nanoclustern in den Epoxidharzoberflächenbereich untersucht, indem dieser in situ durch XPS verfolgt wurde. Es konnte gezeigt werden, dass sich das Clustereinbetten deutlich von dem Verhalten auf thermoplastischen Polymeren unterscheidet. Die mittlere Einbetttiefe reicht bei den hochvernetzten Epoxidharzen nicht über 2 nm hinaus, während sie für Polystyrol bis zu 15 nm beträgt. Nichtsdestotrotz konnte die Starttemperatur des Einbettvorgangs  $T_{emb}$  auch für die Epoxidharzproben bestimmt werden. Es muss berücksichtigt werden, dass diese Temperatur  $T_{emb}$  eine obere Schranke für den Oberflächenglasübergang  $T_{g,surf}$  darstellt, da metallische Nanocluster mit Durchmessern im niedrigen Nanometerbereich eine langreichweitige Kettenbeweglichkeit des Polymers zum Einbetten benötigen, die erst oberhalb  $T_{g,surf}$  gewährleistet ist.

Tabelle 9.2 dokumentiert den Vergleich zwischen den Einbetttemperaturen  $T_{emb}$  der Au-Nanocluster ermittelt mit XPS und den Temperaturregionen zwischen linearen  $\tau_{O-P_s}$  Kurvenverläufen bestimmt mittels PALS.  $T_{emb}$  wurde mehrfach für jede Filmstärke bestimmt. Es zeigt sich, dass die Einbetttemperaturen  $T_{emb}$  jeweils innerhalb der Glasübergangsbereiche des Volumens der Epoxidharzfilme, welche mit PALS untersucht wurden, liegen. Also konnte keine weitere Reduzierung des Oberflächenglasüberganges  $T_{g,surf}$  gegenüber dem Volumenglasübergang  $T_g$  nachgewiesen werden. Je nach Sensitivität der Einsinkmethoden für das Überschreiten des Oberflächenglasüberganges  $T_{g,surf}$  könnte eher eine Erhöhung vorliegen. Eine erhöhte Steifigkeit der dünnen Epoxidharzfilme in Oberflächennähe ist tatsächlich nicht auszuschließen, wenn die Erhöhung der Freiheitsgrade an der Oberfläche zu einer kinetischen Begünstigung von Vernetzungsreaktionen führten.

Ein Großteil der Untersuchungen zum Glasübergang von Epoxidharzfilmen

aus diesem Kapitel 9 wird in Kürze dem wissenschaftlichen Journal „Macromolecules“ der American Chemical Society zur Veröffentlichung zugesandt [152].

## Kapitel 10

# Alterungsuntersuchungen an Epoxidharzfilmen

In diesem Kapitel wird die erstmalige Untersuchung technisch gealterter dünner Epoxidharzfilme mit der Strahltechnik der Positronenannihilationslebensdauer-spektroskopie (PALS) vorgestellt, angewandt auf 500 nm dünne Epoxidharzfilme auf den unterschiedlichen Substraten Au, Cu und Al. Diese Metalle wiederum waren als ca. 20 nm dünne Schichten auf Siliziumwafer aufgesputtert worden. Das Epoxidharzsystem wurde wie in Kapitel 3.1 beschrieben präpariert. Es kamen zwei Alterungsbedingungen zum Einsatz: die thermische Alterung bei 40 °C in trockener Argonatmosphäre und die hygro-thermische Alterung bei 40 °C an Luft mit relativer Luftfeuchtigkeit von 90 %. Die Alterung wurde jeweils für 100 Tage am Lehrstuhl für Polymere und Thermodynamik der Werkstoffe der Universität des Saarlandes von Prof. W. Possart vorgenommen [44].

Die Untersuchung ist in einen Sternversuch in Kooperation mit den verschiedenen Partnern des in der Einleitung beschriebenen BMBF-Projektes eingebunden. Ziel der Untersuchungen war es, die Einsatzmöglichkeiten der unterschiedlichen experimentellen Methoden zur Aufdeckung von Alterungsmechanismen dünner Epoxidharzfilme zu testen und eine Verstärkung der Aussagekraft der experimentellen Ergebnisse durch den Vergleich mit Ergebnissen anderer Methoden zu erzielen. Für das Verständnis der Ergebnisse der PALS-Untersuchungen sind nicht alle Experimente der Projektpartner relevant, so dass ich mich im weiteren Verlauf der Darstellung experimenteller Ergebnisse auf einige wenige Verweise beschränkt habe.

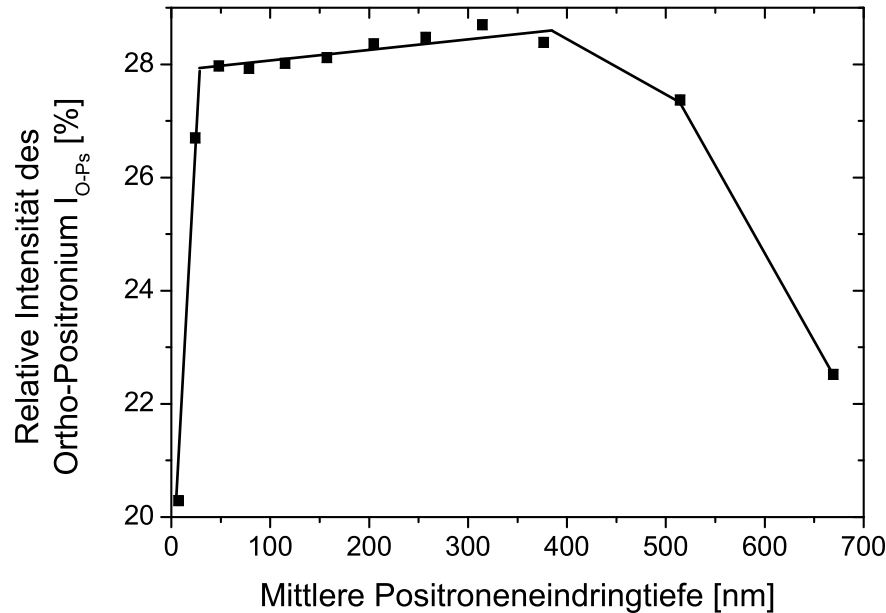


## 10.1 Ergebnisse der Alterungsuntersuchungen

Im Folgenden werden die Ergebnisse der PALS–Untersuchungen zur Alterung der Epoxidharzfilme präsentiert. Die entscheidenden Parameter der PALS–Analyse sind die relative Intensität des Ortho–Positronium  $I_{O-Ps}$  und die mittlere Lebensdauer des Ortho–Positronium  $\tau_{O-Ps}$ . Während  $I_{O-Ps}$  in erster Linie ein Maß für die Effektivität von Elektronenakzeptorgruppen im Polymer darstellt, ist  $\tau_{O-Ps}$  direkt mit mittleren Hohlraumgrößen des freien Volumens korreliert (siehe Kapitel 5.1.2 und Abbildung 5.3).

Zunächst wird an einem Beispiel eines ungealterten Epoxidharzfilmes  $I_{O-Ps}$  und anschließend  $\tau_{O-Ps}$  in Abhängigkeit der mittleren Positronenimplantationstiefe dargestellt und analysiert. Anschließend erfolgt eine Beschreibung der Auswirkungen beider oben beschriebener Alterungsbedingungen auf  $I_{O-Ps}$  am Beispiel des Epoxidharzfilmes auf einem Au–Substrat. Entsprechend wird in der Folge die Auswirkung auf  $\tau_{O-Ps}$  beschrieben. Dann erfolgt eine Beschreibung der Unterschiede der Ergebnisse der Epoxidharzfilme auf den Substraten Al und Cu im Vergleich mit Au. Schließlich werden ergänzende Untersuchungsergebnisse dargestellt, mit deren Hilfe Erklärungsansätze für die PALS–Analyse erarbeitet werden können. In dem anschließenden Kapitel 10.2 erfolgt die Diskussion der Ergebnisse der Alterungsuntersuchungen an den dünnen Epoxidharzfilmen.

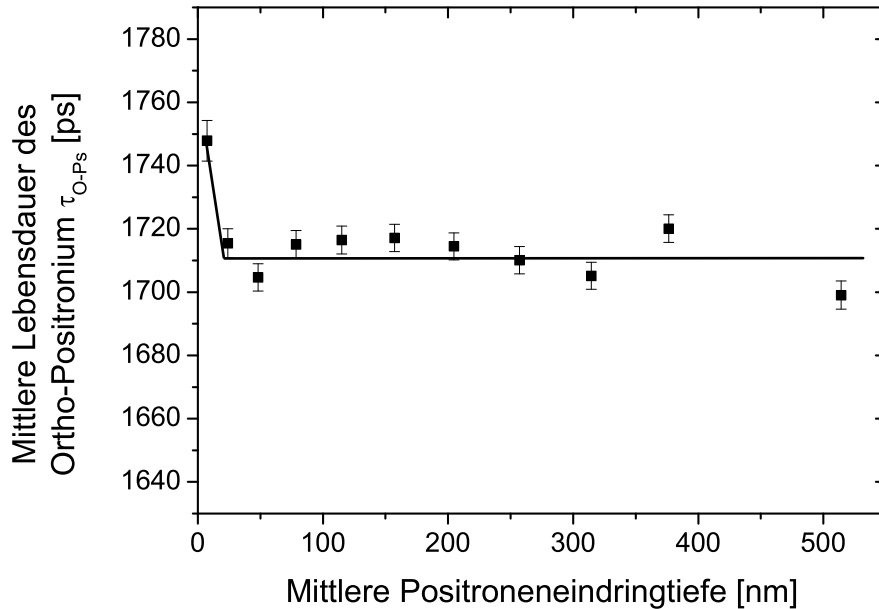
Die Abbildung 10.1 zeigt die PALS–Analyse eines 500 nm dünnen Epoxidharzfilmes auf Au–Substrat. Es ist die relative Intensität des Ortho–Positronium  $I_{O-Ps}$  in Abhängigkeit der mittleren Positronenimplantationstiefe des Epoxidharzfilms dargestellt.  $I_{O-Ps}$  zeigt mit ca. 28 % verhältnismäßig konstante Werte im Tiefenintervall von 50 nm bis 400 nm. Es ist nur eine leicht ansteigende Tendenz mit steigender Positronenimplantationstiefe zu erkennen. Oberhalb 400 nm Tiefe sinkt  $I_{O-Ps}$  signifikant. Ein Teil der Positronen mit mittleren Implantationstiefen über 400 nm werden in das metallische Substrat des Epoxidharzfilms oder in das darunterliegende Silizium implantiert. Dort wird jedoch kein Positronium gebildet, so dass die Positronenbildungswahrscheinlichkeit im Verhältnis des Bruchteils der Positronen gesenkt wird, die in das Substrat eindringen. Im Falle der mittleren Implantationstiefen unterhalb ca. 50 nm reduziert sich  $I_{O-Ps}$  um so stärker, je geringer die Implantationstiefe wird. Dabei ist zu beachten, dass Ortho–Positronium auch in glasartigen Polymeren bis zu 10 nm diffundieren kann [151]. Demnach könnte sehr oberflächennahes Ortho–Positronium in das Vakuum entkommen und würde gegebenenfalls nicht detektiert werden.



**Abbildung 10.1:** PALS-Analyse eines 500 nm dünnen Epoxidharzfilmen auf Au-Substrat. Es ist die relative Intensität des Ortho-Positronium  $I_{O-Ps}$  in Abhängigkeit der mittleren Positronenimplantationstiefe des Epoxidharzfilms dargestellt. Eine durchgängige Linie wurde eingezeichnet, um die Abhängigkeit von  $I_{O-Ps}$  von der Positronenimplantationstiefe zu betonen.

Wahrscheinlicher jedoch ist eine reduzierte Bildung von freien Elektronen in der auf wenige Nanometer verkürzten Spur aufgrund der Verwendung niederenergetischer Positronen. Nur eine ausreichend hohe Positronenenergie garantiert die vollständige Ausbildung der Positronenspur. Neben diesen der Messmethoden eigenen Erklärungsmodellen sind auch strukturelle Unterschiede des Epoxidharzoberflächenbereiches im Vergleich mit dem Volumen als Ursache denkbar.

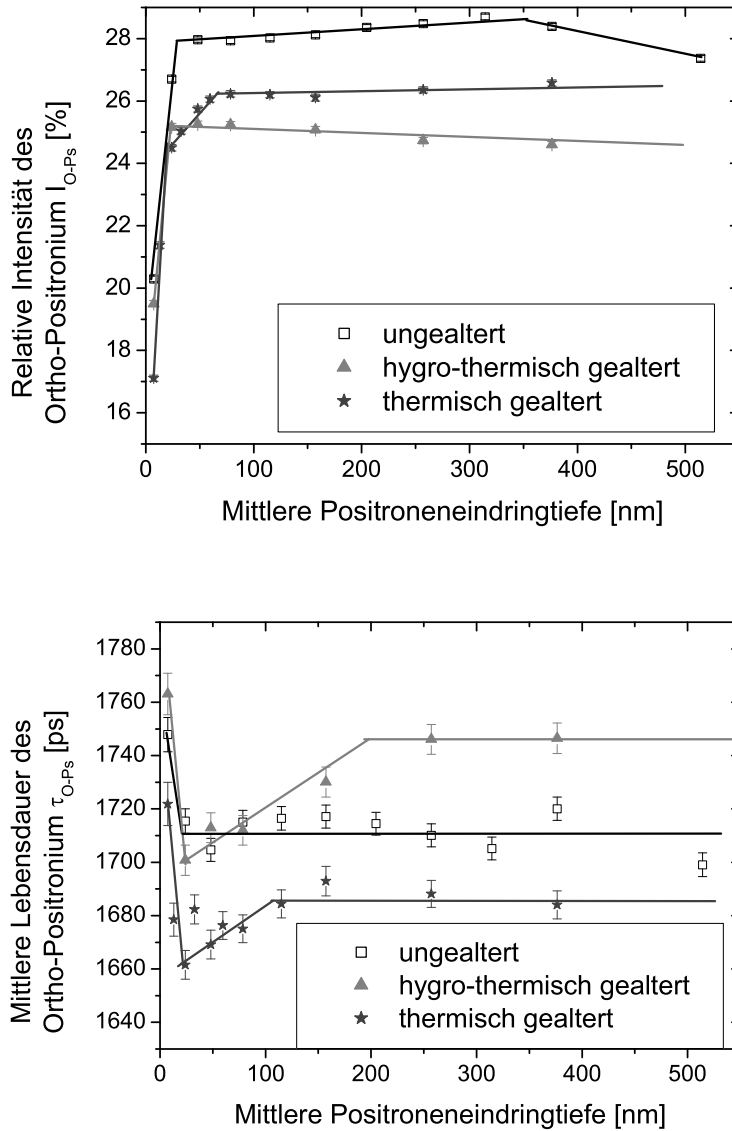
Betrachtet man nun die mittlere Lebensdauer des Ortho-Positronium  $\tau_{O-Ps}$  für den ungealterten Epoxidharzfilm auf Au-Substrat in Abbildung 10.2, so stellt man im Rahmen der Streuung konstante Werte für mittlere Implantationstiefen oberhalb 20 nm fest. Dies spiegelt konstante Größen der Hohlräume des freien Volumens unabhängig von der Proben-tiefe wider. Für sehr geringe Implantationstiefen bis zu 20 nm wird ein signifikanter Anstieg von  $\tau_{O-Ps}$  beobachtet. Dies kann als Effekt einer Oberflächenregion der Ausdehnung von höchstens 20 nm mit vergrößerten Hohlräumen des freien Volumens gewertet werden [151]. Dieser kleine



**Abbildung 10.2:** PALS-Analyse eines 500 nm dünnen Epoxidharzfilms auf Au-Substrat. Es ist die mittlere Lebensdauer des Ortho-Positronium  $\tau_{O-Ps}$  in Abhängigkeit der mittleren Positronenimplantationstiefe des Epoxidharzfilms dargestellt. Eine durchgängige Linie wurde eingezeichnet, um die Abhängigkeit von  $\tau_{O-Ps}$  von der Positronenimplantationstiefe zu betonen.

Effekt kann jedoch auch mit unterschiedlichen anderen Effekten erklärt werden: Diffusion von Ortho-Positronium in das Vakuum oder zur Epoxidharzoberfläche sind ebenso als Ursachen vorstellbar wie die reduzierte Bildung von freien Elektronen in der Spur des Positrons. Alle diese Effekte können indirekt einen geringen Einfluss auf die Lebensdauer der Positronen bzw. des Ortho-Positronium haben, sind jedoch auf den unmittelbaren Oberflächenbereich der Probe bis maximal 20 nm Tiefe beschränkt.

Abbildung 10.3 stellt nun die Auswirkungen der Alterungsbedingungen auf 500 nm dünne Epoxidharzfilme auf Au-Substrat dar. Beide Alterungsbedingungen führen zu einer signifikanten Reduzierung von  $I_{O-Ps}$ . Hygro-thermische Alterung hat dabei einen etwas stärkeren Effekt als die thermische Alterung. Die starke  $I_{O-Ps}$ -Reduzierung muss als Hinweis auf eine starke Erhöhung der Zahl der Elektronenakzeptorgruppen gewertet werden. Strukturelle Modifikationen und Brüche im Epoxidnetzwerk können die  $I_{O-Ps}$ -Reduzierung zur Folge haben. Eine



**Abbildung 10.3:** PALS-Analyse von 500 nm dünnen Epoxidharzfilmen auf Au-Substrat. Jeweils werden die mittlere Lebensdauer des Ortho-Positronium  $\tau_{O-Ps}$  und die relative Intensität des Ortho-Positronium  $I_{O-Ps}$  in Abhängigkeit der mittleren Positronenimplantationstiefe des Epoxidharzfilms dargestellt. Durchgängige Linien wurden eingezeichnet, um die Abhängigkeiten von  $\tau_{O-Ps}$  und  $I_{O-Ps}$  von der Positronenimplantationstiefe zu betonen. Es wurden jeweils Ergebnisse der Untersuchungen an einem ungealterten, einem thermisch gealterten und einem hygro-thermisch gealterten Epoxidharzfilm dargestellt.

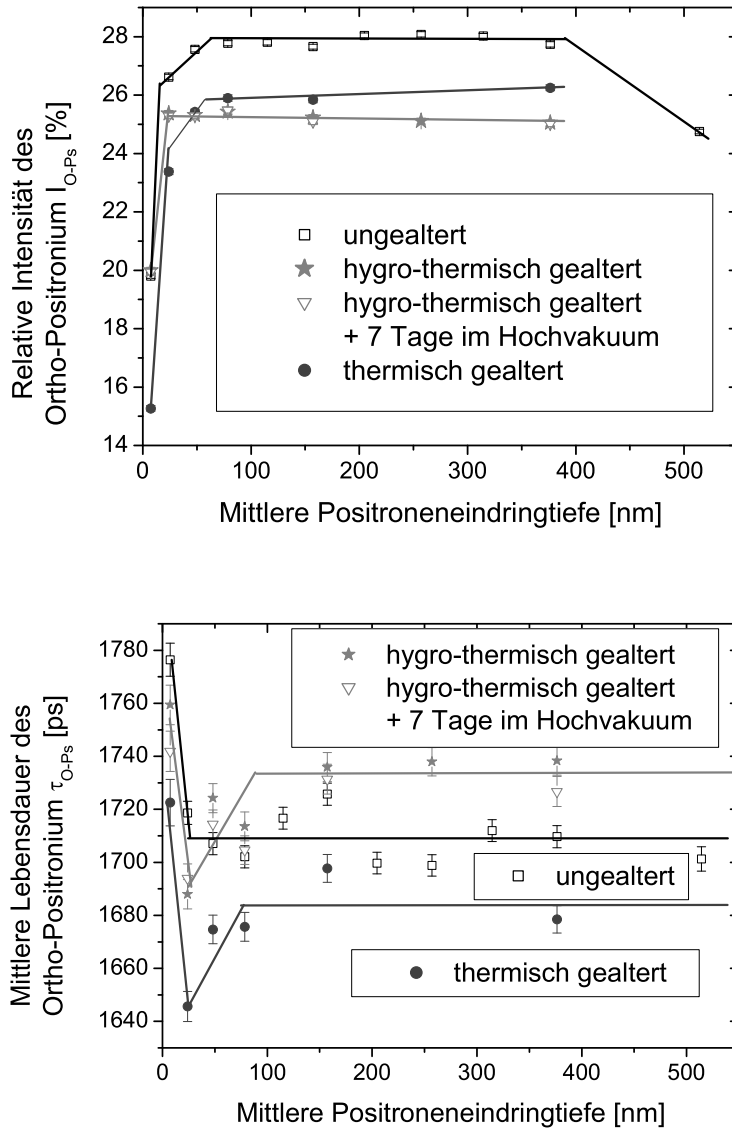
$I_{O-P_s}$ -Reduzierung wird allerdings manchmal auch im Zusammenhang mit einer Reduzierung der Anzahldichte der Hohlräume des freien Volumens gesehen [132]: Der Einfluss des freien Volumens auf die Ortho-Positronium Bildungswahrscheinlichkeit  $I_{O-P_s}$  sollte jedoch deutlich geringer als auf die mittlere Lebensdauer des Ortho-Positronium  $\tau_{O-P_s}$  sein, die ja in direktem Zusammenhang mit der Größe der Hohlräume des freien Volumens steht (siehe auch Formel 5.8). In diesem Fall jedoch variiert  $\tau_{O-P_s}$  deutlich geringer als  $I_{O-P_s}$ . Es ist kaum vorstellbar, dass die Anzahl der Hohlräume massiv sinkt, während ihre mittlere Größe weitgehend stabil bleibt. Ein ähnliches Verhalten von  $I_{O-P_s}$  wurde bereits in Kapitel 6.1.3 im Zusammenhang mit der Nachvernetzung von Epoxidharzproben beobachtet und in gleicher Weise, d.h. nicht über die Verringerung der Hohlraumdichten, interpretiert.

Hygro-thermische Alterung des dünnen Epoxidharzfilms führt zu einem Anstieg von  $\tau_{O-P_s}$  in Höhe von ca. 20 ps für mittlere Implantationstiefen über ca. 150 nm, während thermische Alterung im gleichen Tiefenbereich für eine  $\tau_{O-P_s}$ -Reduzierung um ca. 20 ps sorgt. In dem erweiterten oberflächennahen Bereich bis zu mittleren Implantationstiefen von maximal ca. 150 nm wird  $\tau_{O-P_s}$  gegenüber den Werten im tieferen Volumen der Filme deutlich reduziert. Dieser Effekt ist maximal 30–40 ps für beide Alterungsbedingungen bei einer mittleren Implantationstiefe von ca. 20 nm. Der erneute Anstieg von  $\tau_{O-P_s}$  in noch direkterer Nähe zur Oberfläche ist identisch mit dem Verhalten des ungealterten Films und sollte auch die gleiche Ursache besitzen.

Die Abbildungen 10.4 und 10.5 stellen die PALS-Analyse von 500 nm dünnen Epoxidharzfilmen auf Al- bzw. Cu-Substrat dar. Jeweils werden die mittlere Lebensdauer des Ortho-Positronium  $\tau_{O-P_s}$  und die relative Intensität des Ortho-Positronium  $I_{O-P_s}$  in Abhängigkeit der mittleren Positronenimplantationstiefe der Epoxidharzfilme dargestellt. Es werden jeweils Ergebnisse der Untersuchungen an einem ungealterten, einem thermisch gealterten und einem hygrothermisch gealterten Epoxidharzfilm gezeigt.

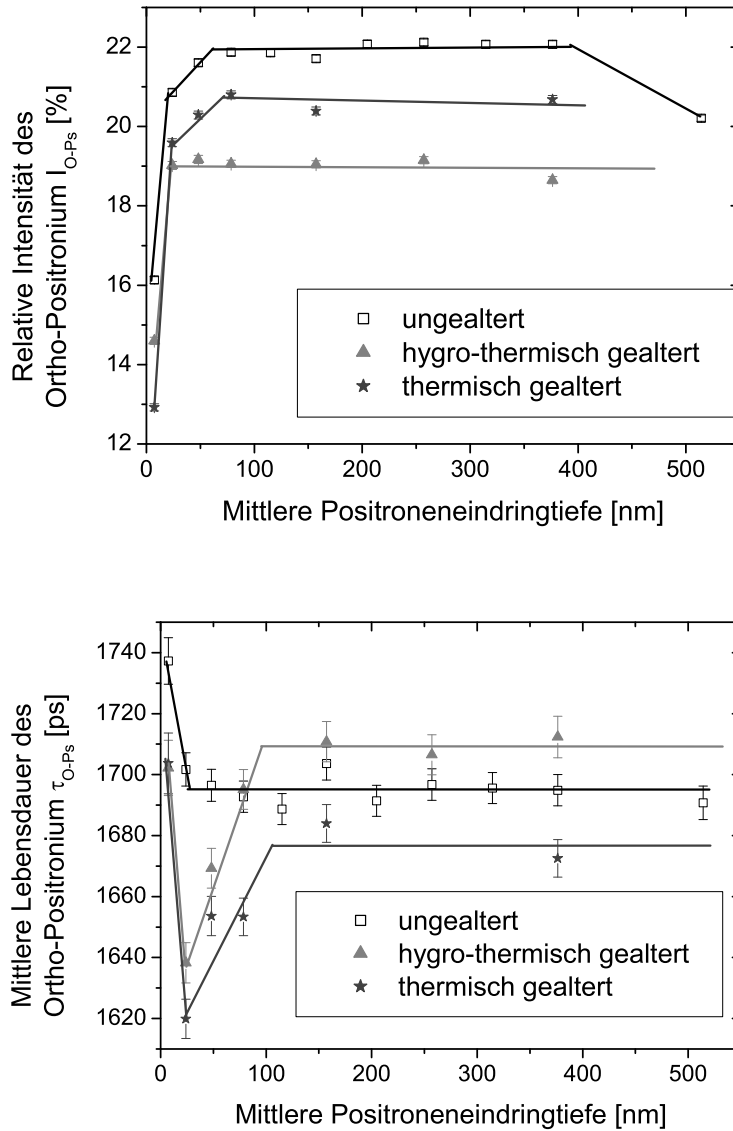
Die Ergebnisse zeigen im Wesentlichen sehr große Übereinstimmungen mit den Ergebnissen zur Untersuchung an den Epoxidharzfilmen auf Au-Substrat. Diese vielen übereinstimmenden Details werden daher an dieser Stelle nicht aufgelistet, sondern es wird allein auf charakteristische Unterschiede eingegangen. Hier sind die Besonderheiten der Epoxidharzfilme auf Cu-Substrat hervorzuheben:

Man erkennt deutlich reduzierte  $I_{O-P_s}$ -Werte für den Epoxidharzfilm auf Cu-Substrat im Vergleich zu den Filmen auf Au- und Al-Substrat. Hierzu ist an-



**Abbildung 10.4:** PALS-Analyse von 500 nm dünnen Epoxidharzfilmen auf Al-Substrat. Dargestellte Parameter siehe Abbildung 10.3. Die hygro-thermisch gealterte Probe wurde nach siebentägiger Auslagerung im Vakuum ein zweites Mal analysiert.

zumerken, dass unsere Projektpartner am Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung in Bremen festgestellt haben, dass durchgängig 0,1–0,2 % Cu-Ionen in diesen Epoxidharzfilmen auf den Cu-Substraten unter den gleichen Präparationsbedingungen gelöst sind [153,154]. Dieser



**Abbildung 10.5:** PALS-Analyse von 500 nm dünnen Epoxidharzfilmen auf Cu-Substrat. Dargestellte Parameter siehe Abbildung 10.3.

Lösungseffekt der Metallionen ist für Al und Au jeweils vernachlässigbar bzw. nicht nachweisbar. Die Effektivität der Cu-Ionen beim Einfang freier Elektronen, die in der Spur des Positrons gebildet werden, kann die deutliche  $I_{O-PS}$ -Abnahme von ca. 28 % für Epoxidharz auf Au- und Al-Substrat auf 22 % für Epoxidharz auf Cu-Substrat erklären, da freie Spurelektronen zur Positroniumbildung

benötigt werden (siehe Kapitel 5.1.2).

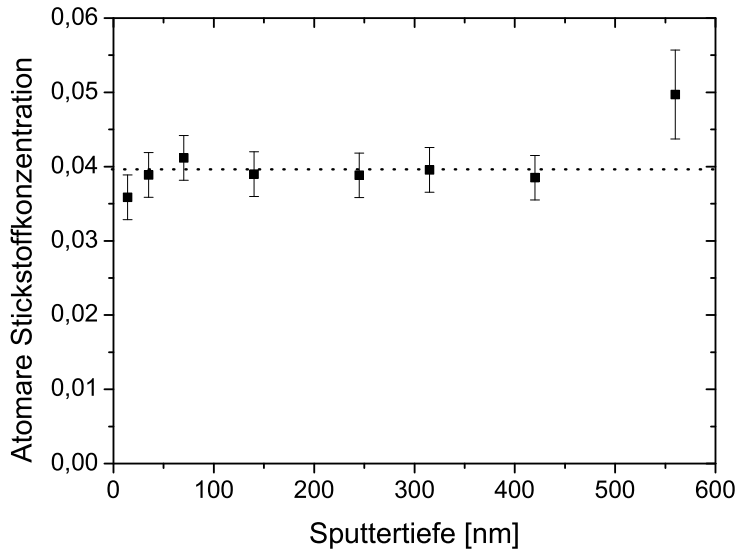
Während  $\tau_{O-PS}$  im Bereich  $(1710 \pm 10)$  ps für Epoxidharzfilme auf den Substraten Al und Au liegt, ist es für Epoxidharz auf Cu-Substrat mit  $(1695 \pm 10)$  ps signifikant niedriger. Wie im nächsten Absatz noch detaillierter beschrieben wird, erfolgt in Epoxidharzfilmen auf Cu-Substrat ein höherer Oxiranumsatz als in Epoxidharzfilmen auf Al- und Au-Substrat. Dies kann als Ursache für das reduzierte freie Volumen gewertet werden. Eine weitere Besonderheit ist die Tatsache, dass in dem erweiterten oberflächennahen Bereich bis zu mittleren Implantationstiefen von maximal ca. 150 nm  $\tau_{O-PS}$  gegenüber den Werten im tieferen Volumen der Filme deutlicher im Falle des Epoxidharzfilmes auf Cu-Substrat reduziert wird als dies für die Epoxidharzfilme auf den beiden Substraten Au und Al der Fall ist. Dieser Effekt liegt für Epoxidharz auf dem Cu-Substrat bei maximal 60–70 ps für beide Alterungsbedingungen bei einer mittleren Implantationstiefe von ca. 20 nm.

Die Härtung des Epoxidharzsystems wird von den Vernetzungsreaktionen zwischen Oxirangruppen des DGEBA und primären und sekundären Aminen des DETA dominiert [134, 121, 43]. Gemäß Resultaten der IR-Spektroskopie, welche am Lehrstuhl für Polymere und Thermodynamik der Werkstoffe der Universität des Saarlandes erhalten wurden, ist der Oxiranumsatz der ungealterten dünnen Epoxidharzfilme unvollständig [43]. Nur 65 % bis 70 % der Oxirangruppen werden während der Dünnfilmpräparation nebst RT-Vernetzung und Nachvernetzung in Epoxidfilmen auf Au- und Al-Substrat umgesetzt, während dies bereits 77 % im Epoxidharzfilm auf Cu-Substrat ist. Der höhere Oxiranumsatz dieses Filmes wird als katalytischer Effekt der 0,1–0,2 % gelösten Cu-Ionen gewertet [153, 154]. Es wurde zudem mittels IR-Spektroskopie gezeigt, dass der Oxirangruppenumsatz auch während der 100 Tage thermischer und hygro-thermischer Alterung anhält, so dass schließlich mehr als 80 % Oxiran nach thermischer und mehr als 90 % des Oxirans nach hygro-thermischer Alterung beinahe unabhängig von dem Substrat umgesetzt werden [44].

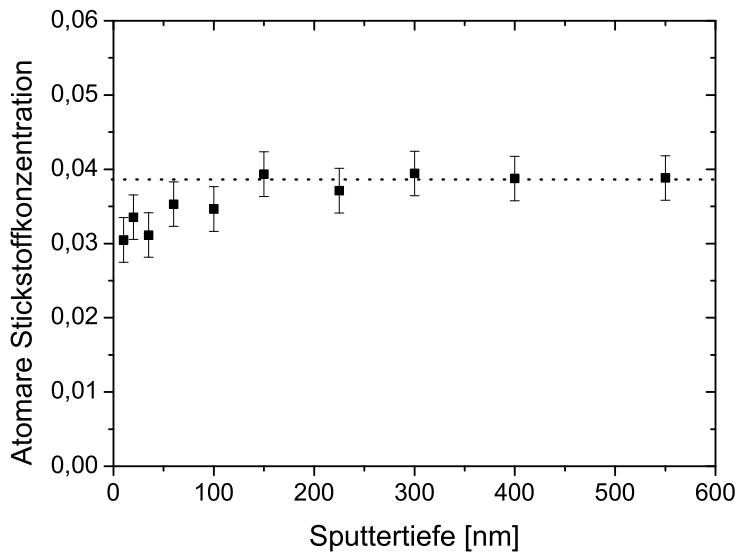
Abbildung 10.6 zeigt Ergebnisse der tiefenaufgelösten XPS-Untersuchungen der atomaren Stickstoffkonzentrationen eines ungealterten und eines hygro-thermisch gealterten 500 nm dünnen Epoxidharzfilms auf Al-Substrat, präsentiert jeweils in Abhängigkeit der Sputtertiefe in den Klebstoff. Das Prinzip der Tiefenprofilierung mittels Sputtern und XPS wurde bereits in Kapitel 5.3.8 eingeführt und in den Kapiteln 8.4 und 9.1 detaillierter beschrieben, so dass an dieser Stelle auf bereits genannte Details verzichtet wird. Die mittels Profilometer ermittelten



a) ungealterter Epoxidharzfilm



b) hydro-thermisch gealterter Epoxidharzfilm



**Abbildung 10.6:** Tiefenaufgelöste XPS-Analyse der atomaren Stickstoffkonzentrationen eines ungealterten und eines hydro-thermisch gealterten 500 nm dünnen Epoxidharzfilmes auf Al-Substrat, dargestellt in Abhängigkeit der Sputtertiefe der Proben. Die gepunkteten Linien stellt die mittleren Stickstoffkonzentration der Epoxidharzfilme in ihrem Volumenbereich dar.

Profilierungstiefen unterliegen einer systematischen Messunsicherheit von ca. 10 % (siehe ebenfalls Kapitel 5.3.8). Zusätzlich ist ein um ca. 3 % ungleichmäßiger Materialabtrag der Probe aufgrund von leichter lokaler Inhomogenität der Sputterrate zu erwarten [4]. Es sollte angemerkt werden, dass auch die Schichtdicke der Epoxidharzfilme präparationsbedingt um ca. 5 % variieren kann. Messgrößen sind in diesen Untersuchungen, wie bereits in Kapitel 9.1 beschrieben wurde, die normierten XPS-Intensitäten der N-1s-, C-1s- und O-1s-Photabsorptionslinien. Die Stickstoffkonzentration stellt sich als im Rahmen zufälliger Streuung konstant bei  $(3,9 \pm 0,3)$  % für das Volumen des ungealterten Films heraus. Die leichte Abweichung von diesem Verhalten bei sehr kleiner Sputtertiefe und die deutliche Abweichung bei einer Sputtertiefe von 560 nm wurde bereits in Kapitel 9.1 diskutiert. Im Gegensatz zu dem ungealterten Film ist die Stickstoffkonzentration des hygro-thermisch gealterten Films nur in einer Tiefe oberhalb von ca. 150 nm mit  $(3,8 \pm 0,3)$  % im Rahmen der Streuung konstant. Nahe der Oberfläche reduziert sich diese Konzentration auf ca.  $(3,0 \pm 0,3)$  %, welches einer Stickstoffverarmung in einem weiten Oberflächenbereich nach hygro-thermischer Alterung entspricht.

## 10.2 Zusammenfassung und Folgerungen

Erstmals wurden Alterungsmechanismen dünner Epoxidharzfilme mit Hilfe der Strahltechnik der Positronenannihilationslebensdauerspektroskopie in Kombination mit weiteren experimentellen Techniken untersucht. Als wesentliche Kenngröße steht die mittlere Lebensdauer des Ortho-Positronium  $\tau_{O-P_s}$  als Maß für die Hohlraumgrößen des freien Volumens zur Verfügung.

Die ungealterten Epoxidharzfilme zeigen tiefenunabhängige Größen der Hohlräume des freien Volumens. Der Oxiranumsatz ist bei Weitem unvollständig, wie bereits in Kapitel 9.1 erörtert wurde. Spezielle Oberflächeneffekte der PALS-Untersuchungen dürfen im Rahmen von intrinsischen Eigenschaften der Messmethode gesehen werden und müssen nicht auf tatsächliche oberflächennahe strukturelle Besonderheiten zurückzuführen sein.

Thermische und noch mehr hygro-thermische Alterung führen zu einer weiteren Vernetzung der Epoxidharzfilme. Dies kann zu Verdichtung oder zumindest Versteifung des Epoxidnetzwerkes führen. Verdichtung muss mit einer Reduzierung von  $\tau_{O-P_s}$  einhergehen. Dies konnte für die thermische Alterung aller Filme klar gezeigt werden. Der Effekt war für den Epoxidharzfilm auf Cu weniger stark

ausgeprägt, da hier die Vernetzung vor der Alterung bereits weiter fortgeschritten war.  $\tau_{O-P_s}$  und damit die Hohlraumgrößen des freien Volumens erhöhten sich jedoch nach hygro-thermischer Alterung. Dies muss als Einfluss der Quellwirkung des in den Epoxidharzfilmen gelösten Wassers angesehen werden. Zum Zeitpunkt der PALS-Untersuchung waren die untersuchten Proben jedoch mit Sicherheit bereits weitgehend rückgetrocknet, zumal sie sich auch im Hochvakuum befanden. Ein naheliegender Schluss ist daher, dass die durch Quellwirkung verursachte Aufweitung der Hohlraumstruktur teilweise irreversibel ist. Sorptionsexperimente, die am Lehrstuhl für Polymere und Thermodynamik der Werkstoffe der Universität Saarbrücken von Herrn Prof. Dr. W. Possart durchgeführt wurden, zeigen, dass die untersuchten Epoxidharzsysteme ca. 3 % an Masse während der hygro-thermischen Alterung reversibel hinzugewinnen.

Beide Alterungsbedingungen führen zu einer signifikanten Reduzierung von  $\tau_{O-P_s}$  in einem weiten Oberflächenbereich bis ca. 150 nm Tiefe. Dieser Tiefenbereich korreliert gut mit der Stickstoffverarmungszone, welche nach hygro-thermischer Alterung gefunden wurde. Die Stickstoffverarmung sollte durch ein Abdampfen volatiler, stickstoffhaltiger Moleküle, wie z.B. Ammoniak oder niedermolekulare Amine, entstanden sein, welches zu einem Gradienten in der Stickstoffkonzentration führen kann. Falls der Verlust an niedermolekularen Spezies mit struktureller Relaxation des Netzwerkes einhergeht, wird die  $\tau_{O-P_s}$ -Erniedrigung einleuchtend.

Die Untersuchungen zeigen eindrucksvoll die weiten, neuartigen Möglichkeiten, die eine Kombination der tiefenauflösenden PALS-Strahltechnik mit komplementären Messmethoden für die Untersuchung der Alterungsverhalten von Duroplasten bietet.

Ein Manuskript zu den Untersuchungen der Alterung von Epoxidharzfilmen aus Kapitel 10.1 wurde als Vortrag und schriftlicher Konferenzbeitrag der „7th European Adhesion Conference EURADH 04“ in Freiburg im September 2004 akzeptiert und wird als Beitrag zu einer konferenzbegleitenden Buchveröffentlichung im Jahr 2005 voraussichtlich unter dem Buchtitel „Adhesion — Current Research and Applications“ im Verlag John Wiley, New York, erscheinen [155].

## Kapitel 11

# Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit präsentierten Untersuchungen sind eingebettet in ein interdisziplinäres Forschungsprojekt, in welchem Mechanismen erfasst und geklärt wurden, die in dem Grenzflächenbereich zwischen adhäsiven Polymeren auf der einen sowie Metallen auf der anderen Seite auftreten. Auf der Basis der erhaltenen Forschungsergebnisse sollen technische Weiterentwicklungen z.B. im Bereich der Kleb- und Beschichtungsverfahren, Herstellung organischer Funktionsschichten, Metallisierung von Kunststoffen, Mikroelektronik und Nanotechnologie vorangetrieben werden. Zudem wurden Strategien erarbeitet, die es erlauben, komplexe Grenzschichtsysteme mit experimentellen und theoretischen Mitteln zu charakterisieren.

Das Forschungsprojekt wurde von dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) sowie den drei international aufgestellten Unternehmen Sika, Dow Automotive und Kömmerling Kunststoff finanziert. Neben dem Lehrstuhl für Materialverbunde der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel waren drei weitere universitäre Arbeitsgruppen aus Saarbrücken und Kaiserslautern sowie das Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung in Bremen beteiligt.

Als adhäsive Polymere wurden aus den zwei technisch hochrelevanten Klassen vernetzter Polymere der Epoxide und der Polyurethane jeweils ein Modellsystem ausgewählt, die sich durch Einfachheit in Struktur und Vernetzungsverhalten auszeichnen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die folgenden Themengebiete eingehend behandelt, an denen ich mich in besonderer Weise beteiligt habe:

- In-situ-Untersuchung der Vernetzungsprozesse von Epoxidharz- und Polyurethansystemen mit komplementären Messmethoden zur Klärung der Me-

chanismen der Polymerdynamik während der Netzwerkbildung.

- Metallisierung von Epoxidharzoberflächen zur Aufdeckung der Strukturbildung eines Metall–Polymer–Verbundes.
- Untersuchung des Glasüberganges dünner Epoxidharzfilme mit zwei komplementären Analysemethoden. Hier wird mit einer Schlüsseleigenschaft auf die Skalierungsproblematik eingegangen und erstmalig ein neuartiges Methodenensemble zur Analyse dünner vernetzter Polymerfilme angewandt.
- Erstmalige Untersuchung technisch gealterter dünner Epoxidharzfilme mit der Strahltechnik der Positronenannihilationslebensdauerspektroskopie. Ihre direkte Tiefenauflösung ermöglicht die Aufdeckung von Alterungsmechanismen, die gängigen Analysemethoden verborgen bleiben.

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit sind im Folgenden kurz dargestellt:

Die Grundlage der Eigenschaften der untersuchten adhäsiven Systeme stellt die Strukturbildung während der Vernetzungsprozesse dar. Diese wurden *in situ* sowohl für das Epoxidharzsystem als auch das Polyurethan mit Hilfe von fünf komplementären Untersuchungsmethoden charakterisiert. Die Raumtemperaturvernetzung des Epoxidharzsystems DGEBA–DETA hat sich als dreistufiger Prozess herausgestellt: Das zunächst flüssige und im weiteren Verlauf visko–elastische Reaktivgemisch geht verhältnismäßig rasch ablaufende, kinetisch gestützte chemische Vernetzungsreaktionen ein, die von einer starken Verringerung des freien Volumens und einer zunehmenden Netzwerksteifigkeit begleitet werden, welche zu einer starken Abnahme der makromolekularen Beweglichkeit führen. Anschließend findet die vernetzungsinduzierte Verglasung des Systems statt, die sich sehr charakteristisch in einer starken Verringerung der spezifischen Wärmekapazität äußert. Der chemische Umsatz wird stark verlangsamt, das freie Volumen erreicht bereits seine Sättigung. Im glasartigen Epoxidharzsystem läuft anschließend die Vernetzung diffusionsgesteuert und kinetisch behindert noch sehr langsam weiter. Das freie Volumen bleibt von diesem Zeitpunkt an unverändert. Nach 48 h Raumtemperaturvernetzung erreicht der Oxirangruppenumsatz weniger als 75 %, obwohl aminischer Wasserstoff im Überfluss vorhanden ist. In diesem Glaszustand sind die kinetischen Hemmnisse eines weiteren Umsatzes offensichtlich sehr stark ausgeprägt. Eine anschließende kurze Nachvernetzung bei 120 °C vollendet den chemischen Umsatz der Oxirangruppen mit den aminischen Gruppen für Epoxidharzsysteme mit Überschuss an aminischem Wasserstoff. Epoxidharzsysteme mit

Oxiranüberschuss durchlaufen einen weiteren langwierigen Nachvernetzungsprozess mit erneut starker Reduzierung des freien Volumens, der von sekundären Vernetzungsreaktionen getragen wird.

Das Polyurethan hingegen verbleibt während des gesamten Vernetzungsprozesses in einem flüssigen und schließlich viskoelastischen Zustand ohne zu verglasen. Chemischer Umsatz sowie Änderung von freiem Volumen, mechanischen und dielektrischen Eigenschaften laufen auf identischen Zeitskalen mit übereinstimmender Dynamik ab. Das Polyurethan wird bereits bei Raumtemperatur fast vollständig vernetzt.

Erstmalig wurde detailliert die Metallisierung von Epoxidharzoberflächen mittels Gasphasenabscheidung (VPD) zur Aufdeckung der Strukturbildung eines Metall–Polymer–Verbundes umfassend analysiert. Hinsichtlich Kondensation und Diffusion von Metallatomen warten die chemisch aktiven und stark vernetzten Klebstoffsysteme mit besonderen Eigenschaften auf, die sie von den meisten thermoplastischen Polymeren unterscheiden. Edelmetallatome, die auf die Oberfläche des Epoxidharzes treffen, führen einen Adsorptions- und Oberflächendifusionsvorgang durch. Ihre Kondensationswahrscheinlichkeit hängt schließlich stark von der Substrattemperatur mit einer wohldefinierten Beziehung ab. Sie liegt jedoch, verglichen mit einigen chemisch wenig aktiven Thermoplasten, verhältnismäßig hoch. Sie physisorbieren an der Polymeroberfläche. Das Wachstum der Metallpartikel wird von der Oberflächendifusion gesteuert und erfolgt zunächst in Form von nahezu sphärischen Clustern in einem Volmer–Weber–Wachstumsmodus. Das annähernd sphärische Clusterwachstum wird dadurch begünstigt, dass kleine Metallcluster unterhalb 2 nm Durchmesser bei Raumtemperatur in der Schmelze (oder Quasischmelze) vorliegen und so die energetisch begünstigte annähernd kugelförmige Struktur einnehmen können. Mit zunehmender Metallbedeckung erfolgen Clusterkoaleszenzen, die in wurmartigen Metallstrukturen münden. Al-Atome wiederum kondensieren mit einer Wahrscheinlichkeit von Eins auf der Epoxidharzoberfläche sogar bei hohen Temperaturen. Sie erhalten dort einen chemisorbierten Zustand vermutlich über einen Donor–Akzeptor–Mechanismus mit sauerstoffhaltigen Gruppen. Metallische Spezies überwiegen erst bei einsetzendem Schichtwachstum von über drei Monolagen Al. Aufgrund der starken Al/Epoxidharz–Wechselwirkung wird das Wachstum des Al zumindest im Frühstadium als Lagenwachstum angenommen. Sehr sensitive Tiefenprofilierung zeigte, dass Diffusion von Metallatomen in das Epoxidharzvolumen im Gegensatz zu einigen thermoplastischen Systemen selbst bei Temperaturen oberhalb

des Glasübergangs vernachlässigbar ist.

Es wurde der Glasübergang dünner Epoxidharzfilme mit zwei komplementären Analysemethoden untersucht, mit der Strahltechnik der PALS sowie — erstmalig für vernetzte Polymere — durch die Verfolgung des oberflächennahen thermischen Einbettens metallischer Nanocluster in die Epoxidharzmatrix mittels XPS. Auf diese Weise konnten erfolgreich der Volumen- und der Oberflächen-glasübergang dünner Epoxidharzfilme und des Volumenepoxidharzes analysiert werden. Es zeigte sich, dass der Glasübergang dünner Epoxidharzfilme bei deutlich geringerer Temperatur verglichen mit Volumenepoxidharz erfolgt. Hier sind Dünneigenschaften des Epoxidharzsystems verantwortlich, die sich in einer Anreicherung des Härters in dünnen Filmen und einer partiellen Entmischung der Edukte niederschlagen. Eine zusätzliche Erweichung der Oberflächenregion wurde jedoch nicht beobachtet, wie es beispielsweise für das thermoplastische Polystyrol bereits geschehen ist.

Schließlich wurde die erstmalige Untersuchung technisch gealterter dünner Epoxidharzfilme mit der Strahltechnik der PALS unter Einbeziehung weiterer experimenteller Methoden präsentiert. Dabei wurde neben der weitgehend artefaktfreien Analysemöglichkeit des freien Volumens auch die hohe Sensitivität der PALS hinsichtlich Elektronenakzeptorgruppen genutzt. Ihre direkte Tiefenauflösung ermöglichte die Aufdeckung von Alterungsmechanismen, die allen gängigen Analysemethoden verborgen blieben. Abhängig von dem Alterungsregime zeigten die Epoxidharzfilme ein Zusammenspiel von Quellung, Nachvernetzung und Degradation, die jeweils mittels PALS bestimmt werden konnten. In Oberflächennähe der Epoxidharzfilme wurde zudem eine Stickstoffanreicherung festgestellt, die sich in einer Entspannung des Epoxidharznetzwerks niederschlug.

Es erwies sich als besondere Stärke des gemeinsamen Forschungsprojektes, dass die Projektpartner ihre zur Verfügung stehenden experimentellen und theoretischen Kompetenzen stark miteinander koordiniert haben und so zu umfassenden Folgerungen gelangen konnten, die ein einzelner Projektpartner nicht hätte erzielen können. Die meisten der Themengebiete wurden daher forschungsgruppenübergreifend bearbeitet, wobei häufig auch die einzelnen Themengebiete stark miteinander verzahnt waren. Neben der Gewinnung konkreter materialbezogener Aussagen wurden besonders Strategien erarbeitet, die es erlauben, komplexe Grenzschichtsysteme mit experimentellen Mitteln zu charakterisieren.

# Literaturverzeichnis

- [1] W. Brockmann.  
Kleben & Dichten **43**, 10–16 (1999).
- [2] Antrag für das BMBF-Förderprojekt: *Adhäsions- und Alterungsmechanismen von Polymer-Metall-Übergängen*.  
Förderkennzeichen: 03D0074A, Projektträger: Forschungszentrum Jülich (2000).
- [3] P. Schulze Horn: *Kondensations- und Diffusionsuntersuchungen an Polystyrol und Epoxidharz mit Silber*.  
Diplomarbeit, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2003).
- [4] M. Kirschmann: *Tiefenprofilierung von Metall/Polymer-Grenzflächen mittels Ionenstrahlzerstäubung*.  
Diplomarbeit, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2004).
- [5] V. Zaporojtchenko, K. Behnke, A. Thran, T. Strunskus, F. Faupel.  
Appl. Surf. Sci. **144–145**, 355–359 (1999).
- [6] V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, K. Behnke, C.v. Bechtolsheim, A. Thran, F. Faupel.  
Microel. Eng. **50**, 465–471 (2000).
- [7] A. Thran, T. Strunskus, V. Zaporojtchenko, F. Faupel.  
Appl. Phys. Lett. **81**, 244 (2002).
- [8] F. Faupel, A. Thran, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, M. Kiene: *Diffusion Processes in Advanced Technological Materials*.  
D. Gupta (Editor), Noyes Publications, William Andrew Publishing, LLC, invited book chapter (1995).
- [9] P. Coleman: *Positron Beams and their applications*.



- World Scientific, Singapore (2000).
- [10] J. Algers, P. Sperr, W. Egger, G. Kögel, F.H.J. Maurer.  
Phys. Rev. B **67**, 125404 (2003).
- [11] V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, J. Erichsen, F. Faupel.  
Macromolecules **34**, **5**, 1125 (2001).
- [12] J. Erichsen, J. Kanzow, U. Schürmann, K. Dolgner, K. Günther-Schade,  
T. Strunskus, V. Zaporojtchenko, F. Faupel.  
Macromolecules **37**, 1831 (2004).
- [13] H. Schaumberg: *Polymere*.  
Teubner Verlag, Stuttgart (1997).
- [14] K. Günther-Schade: *Untersuchung der Änderungen des freien Volumens  
während der Phasenseparation einer Polymermischung und des mecha-  
nischen Mahlens von Polymeren mit Hilfe der Positronenlebensdauer-  
spektroskopie*.  
Dissertationsschrift, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-  
Universität zu Kiel (2001).
- [15] G. Menges: *Werkstoffkunde Kunststoffe*.  
Carl Hanser Verlag, 3. Auflage, München, Wien (1990).
- [16] H. Eyring.  
Journ. Chem. Phys. **5**, 283 (1936).
- [17] J.E. Lennard-Jones, A.F. Devonshire.  
Proc. Roy. Soc. **A163**, 53 (1937).
- [18] G.S. Grest, H.H. Cohen.  
Adv. Chem. Phys. **4**, 21 (1971).
- [19] D.W. van Krevelen: *Properties of polymers*.  
Elsevier, Amsterdam (1990).
- [20] R. Simha, R.F. Boyer.  
J. Chem. Phys. **37**, 1003 (1962).
- [21] J.S.Vrentas, C.M. Vrentas.  
J. Pol. Sci. Pol. Phy. **30**, 1005 (1992).
- [22] J.G. Victor, J.M. Torkelson.  
Macromolecules **20**, 2241 (1987).

- [23] Y.P. Yampolskii, V.P. Shantarovich, F.P. Chernyakovskii, A.I. Kornikov, N.A. Plate.  
J. Appl. Pol. Sci. **47**, 85 (1993).
- [24] B. Nagasaka, T. Eguchi, H. Nakarama, N. Nakamura, Y. Ito.  
Rad. Phys. Chem. **58**, 581–585 (2000).
- [25] A. Seeger.  
Appl. Phys. **4**, 183 (1974).
- [26] O.E. Mogensen: *Positron Annihilation in Chemistry*.  
Springer Series in Chemical Physics 58, Springer Verlag, Berlin (1995).
- [27] D.M. Shrader, Y.C. Jean: *Positron and Positronium Chemistry*.  
Elsevier, Amsterdam (1988).
- [28] J.S.Vrentas, J.L. Duda.  
J. Pol. Sci. **15**, 417–439 (1977).
- [29] A. Thran, G. Kroll, F. Faupel.  
J. Pol. Sci. B **37**, 3344–3358 (1999).
- [30] A. Thran: *Diffusion von Gasen und Metallen in Polymeren: Datenanalysen, Experimente und Simulationen*.  
Dissertationsschrift, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2000).
- [31] D. Hofmann.  
Macromolecular Theory and Simulations **9**, 293–327 (2000).
- [32] D. Hofmann, M. Heuchel, Y. Yampolskii, V. Khontimskii, V. Shantarovich.  
Macromolecules **35**, 2129–2140 (2002).
- [33] E. Schmidtke, K. Günther-Schade, D. Hofmann, F. Faupel.  
J. Mol. Graph. Mod. **22**, 309 (2004).
- [34] H. Schmitz, F. Müller-Plate.  
J. Chem. Phys. **122**, **2**, 1040–1045 (2000).
- [35] C. Nagel: *Freies Volumen und Transporteigenschaften in hochselektiven Polymermembranen und metallischen Massivgläsern*.  
Dissertationsschrift, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (1999).
- [36] J.K. Krüger, T. Britz, J. Baller, W. Possart, H. Neurohr.  
Phys. Rev. Lett. **89**, **28**, 285701, 1–4 (2002).

- [37] J.W. Gibbs, E.A. DiMarzio.  
J. Chem. Phys. **58**, 373 (1958).
- [38] U. Buchenau: *Physik der Polymere*.  
22. IFF Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich (1991).
- [39] T. Hatakeyama, Z. Liu: *Handbook of Thermal Analysis*.  
John Wiley, Chichester (1998).
- [40] L.H. Sperling: *Introduction to Physical Polymer Science*.  
3rd edition, John Wiley, New York (2001).
- [41] J.L. Flippen-Anderson, R. Gilardi.  
Acta Cryst. **B37**, 1433–1435 (1981).
- [42] W.R. Ashcroft: *Curing agents for epoxy resins*.  
B. Ellis: „Chemistry and Technology of Epoxy Resins“, Blackie Academic  
& Professional, London (1993).
- [43] C. Wehlack, W. Possart.  
Macromol. Symp. **205**, 251–261 (2004).
- [44] C. Wehlack, A. Meiser, W. Possart.  
EURADH — International Conference on Adhesion, proceedings, Freiburg  
(2004).
- [45] R. Adelung, O.C. Aktas, J. Franc, A. Biswas, R. Kunz, M. Elbahri, J.  
Kanzow, U. Schürmann, F. Faupel.  
Nature Materials **3**, 375–379 (2004).
- [46] A. Biswas, Z. Marton, J. Kanzow, J. Kruse, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus,  
F. Faupel.  
Nano Lett. **3**, **1**, 69 (2003).
- [47] A. Biswas, O.C. Aktas, J. Kanzow, U. Saeed, T. Strunskus, V. Zaporojtchenko,  
F. Faupel.  
Mat. Lett. **58**, 1530–1534 (2004).
- [48] D.M. Lenz, M.E.R. Schultz, C.A. Ferreira.  
J. Polym. Eng. **16**, 295 (1997).
- [49] L. Tröger, H. Hünnefeld, S. Nunes, M. Oehring, D. Fritsch.  
J. Phys. Chem. B **101**, 1279 (1997).
- [50] J. Krujatz: *Herstellung von Spiegelschichtsystemen auf der Basis von Aluminium oder Silber für den Einsatz in der Mikrosystemtechnik*.

- Dissertationsschrift, Technische Universität Chemnitz (2002).
- [51] F. Faupel, R. Willecke, A. Thran.  
Mat. Sci. Eng. **R 22**, 1–55 (1998).
- [52] T. Strunskus, M. Kiene, R. Willecke, A. Thran, C.v. Bechtolsheim, F. Faupel.  
Mat. Corr. **49**, 180 (1998).
- [53] F. Faupel, V. Zaporajtchenko, T. Strunskus, J. Erichsen, K. Dolgner, A. Thran, M. Kiene: *Fundamental Aspects of Polymer Metallization*.  
E. Sacher: „Metallization of Polymers 2“, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2002).
- [54] M. Ohring: *The Materials Science of Thin Films*.  
Academic Press, San Diego (1992).
- [55] D.L. Smith: *Thin-Film Deposition*.  
McGraw-Hill, Boston (1995).
- [56] A. Thran, M. Kiene, V. Zaporajtchenko, F. Faupel.  
Phys. Rev. Lett. **82**, **9**, 1903–1906 (1999).
- [57] R.A. Sigsbee.  
J. Appl. Phys. **42**, 3904–3915 (1971).
- [58] V. Zaporajtchenko, J. Zekonyte, A. Biswas, F. Faupel.  
Surf. Sci. **532–535**, 300–305 (2003).
- [59] S.-J. Ding, V. Zaporajtchenko, J. Kruse, J. Zekonyte, F. Faupel.  
Appl. Phys. A **76**, 851–856 (2003).
- [60] R. Sutcliffe, W.W. Lee, J.F. Gaynor, J.D. Luttmer, D. Martini, J. Kelber, M.A. Plano.  
Appl. Surf. Sci. **126**, 43–56 (1998).
- [61] L. Sandrin, E. Sacher.  
Appl. Surf. Sci. **135**, 339–349 (1998).
- [62] T. Strunskus, M. Grunze, G. Kochendoerfer, C. Wöll.  
Langmuir **12**, 2712 (1996).
- [63] E. Bauer: *Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen II*.  
Z. Kristallogr. **110**, 395–431 (1956).

- [64] K. Behnke: *Herstellung und Charakterisierung von gasphasenabgeschiedenen metallhaltigen Polymerfilmen*.  
Dissertationsschrift, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2000).
- [65] B. Lewis, J.C. Anderson: *Nucleation and Growth of Thin Films*.  
Academic Press, Boston (1978).
- [66] J.A. Venables.  
Surf. Sci. **299–300**, 798 (1994).
- [67] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*.  
CRC Press, 72. Auflage, Boca Raton (1991).
- [68] L.J. Lewis, P. Jensen, N. Combe, J.-L. Barrat.  
Phys. Rev. B **61**, **23**, 16084–16090 (2000).
- [69] D.-Q. Yang, E. Sacher: *The Study of Copper Clusters on DOW Cyclotene, and Their Stability*.  
E. Sacher: „Metallization of Polymers 2“, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2002).
- [70] J. Erichsen: *Untersuchungen des Oberflächenglasüberganges von Polystyrol mittels des Einbettens von Edelmetall-Clustern*.  
Dissertationsschrift, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2004).
- [71] R. Anton, P. Kreutzer.  
Phys. Rev. B **61**, **23**, 16077–16083 (2000).
- [72] A. Buffat, J.-B. Borel.  
Phys. Rev. B **13**, **6**, 2287–2298 (1976).
- [73] F. Ercolessi, W. Andreoni, E. Tosatti.  
Phys. Rev. Lett. **66**, **7**, 911–914 (1991).
- [74] T. Castro, R. Reifenberger, E. Choi, R.P. Andres.  
Phys. Rev. B **42**, **13**, 8548 (1990).
- [75] P.M. Ajayan, L.D. Marks.  
Phys. Rev. Lett. **60**, **7**, 585–587 (1988).
- [76] W. Krakow, M. José-Yacamán, J.L. Aragón.  
Phys. Rev. B **49**, **15**, 10591–10596 (1994).

- [77] G.J. Kovacs, P.S. Vincett, C. Tremblay, A.L. Pundsack.  
Thin Solid Films **101**, 21 (1983).
- [78] G.J. Kovacs, P.S. Vincett.  
J. Coll. Interface Sci. **90**, 335 (1982).
- [79] C. Kittel: *Einführung in die Festkörperphysik*.  
10. Auflage, Oldenbourg Verlag, München (1993).
- [80] G. Ehrlich.  
Surf. Sci. **246**, 1–3, 1–12 (1991).
- [81] T. Linderoth, S. Horch, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher.  
Phys. Rev. Lett. **78**, 4978–4981 (1997).
- [82] A. Vollmer: *Wachstum und Struktur von dünnen Silber- und Goldfilmen auf einer Re(10–10)-Oberfläche*.  
Dissertationsschrift, Freie Universität Berlin (1999).
- [83] E.G. Seebauer, C.E. Allen.  
Progr. Surf. Sci. **49**, 3, 265–330 (1995).
- [84] R.J. Pace, A. Datyner.  
J. Polym. Sci. **B 17**, 437–451 (1979).
- [85] R.J. Pace, A. Datyner.  
J. Pol. Sci. Pol. Eng. Sci. **20**, 51 (1980).
- [86] J.S.Vrentas, J.L. Duda.  
J. Appl. Pol. Sci. **22**, 2325 (1978).
- [87] J.S.Vrentas, H.T. Liu, J.L. Duda.  
J. Appl. Pol. Sci. **25**, 1297 (1980).
- [88] J.S.Vrentas, J.L. Duda, H.L. Ling.  
J. Pol. Sci. Pol. Phy. **23**, 275 (1985).
- [89] R. Willecke, F. Faupel.  
Macromolecules **30**, 567 (1997).
- [90] F. Faupel, B.D. Gupta, B.D. Silverman, P.S. Ho.  
Appl. Phys. Lett. **55**, 357–359 (1989).
- [91] F. Faupel, B.D. Gupta, B.D. Silverman, P.S. Ho.  
Eur. Conf. Adv. Mat. Proc. (1990).

- [92] J.L. Duda, N. Faridi: *Diffusion in Amorphous Materials*.  
H. Jain, D. Gupta (Eds.), The Minerals, Metals and Materials Society  
(1994).
- [93] Y.C. Jean.  
Microchem. J. **42**, 72 (1990).
- [94] C.M. Lederer, V.S. Shirley: *Table of Isotopes*.  
John Wiley & Sons, New York (1978).
- [95] G. Schatz, A. Weidinger: *Nukleare Festkörperphysik*.  
B. G. Teubner, Stuttgart (1992).
- [96] B. Bergersen, E. Pajanne.  
J. Appl. Phys. **4**, 25 (1974).
- [97] A.P. Mills, R.J. Wilson.  
Phys. Rev. E **26**, 490 (1982).
- [98] W.Brandt, S. Nerko, W.W. Walter.  
Phys. Rev. **120**, **4**, 1289 (1960).
- [99] S.J. Tao.  
J. Chem. Phys. **56**, **11**, 5499 (1972).
- [100] M. Eldrup, D. Lightbody, J.N. Sherwood.  
Chem. Phys. **63**, 51 (1981).
- [101] G. Ferrante.  
Phys. Rev. **170**, 76 (1968).
- [102] J. Kruse: *Freies Volumen in Membranpolymeren: Vergleich von Positronen-annihilationslebensdauerspektroskopie und Auswertungen von molekulardynamischen Simulationen*.  
Diplomarbeit, Technische Fakultät der Christian–Albrechts–Universität zu Kiel (2003).
- [103] W. Bauer-Kugelmann: *Technische Weiterentwicklungen am gepulsten Positronenstrahlssystem PLEPS*.  
Dissertationsschrift, Universität der Bundeswehr München (2000).
- [104] P. Kirkegaard, N.J. Pedersen, M. Eldrup: *PATFIT-88*.  
Risø National Laboratory, Risø (1989).
- [105] H. Hertz.  
Ann. Phys. **31**, 983 (1887).

- [106] W. Hallwachs.  
Ann. Phys. **33**, 301 (1888).
- [107] A. Einstein.  
Ann. Phys. **17**, 132 (1905).
- [108] R. Schnurpfeil: *Molekularstrahlepitaktische Herstellung sowie photoelektronenspektroskopische Untersuchung der elektronischen Struktur ternärer III/As- und dotierter GaAs(001)-Halbleiteroberflächen*.  
Dissertationsschrift, Inst. f. Exp. Phys. der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (1995).
- [109] D.A. Shirley.  
Phys. Rev. **5** (1972).
- [110] H. Reimer: *Transmission Electron Microscopy*.  
Springer Series in Optical Sciences, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1984).
- [111] H. Alexander: *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*.  
Teubner, Stuttgart, Leipzig (1997).
- [112] S.L. Flegler: *Elektronenmikroskopie: Grundlagen — Methoden — Anwendungen*.  
Spektrum, Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford (1995).
- [113] M.v. Heimendahl: *Einführung in die Elektronenmikroskopie*.  
Vieweg, Wiesbaden (1990).
- [114] L. Reimer.  
Z. Angew. Phys. **13**, **1**, 1961 (1961).
- [115] H. Poppa.  
Catal. Rev. Sci. Eng. **35**, **3**, 359–398 (1993).
- [116] J.V. Sanders: *The Application of Electron Microscopy to Catalysis*.  
Springer, New York (1989).
- [117] A. Wood, M. Giersig, M. Hilgendorff, A. Vilas-Campos, L.M. Liz-Marzán, P. Mulvaney.  
Aust. J. Chem. **56**, 1051–1057 (2003).
- [118] D.B. Williams, C.B. Carter: *Transmission Electron Microscopy*.  
Plenum Press, New York, London (1996).



- [119] C.R. Brundle, C.A. Evans, J.S. Wilson: *Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin films*.  
Butterworth–Heinemann and Manning, Boston (1992).
- [120] P.R. Griffith, J.A. de Haseth: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*.  
John Wiley, New York (1986).
- [121] C. Wehlack: *Möglichkeiten von IR–Spektroskopie und Spektrensimulationen für die Untersuchung dünner Epoxidklebstoffschichten auf Aluminium–Substraten*.  
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes (2001).
- [122] C. Wehlack, B. Schneider, M. Ott, W. Possart.  
EURADH — International Conference on Adhesion, proceedings, Freiburg (2004).
- [123] N.A. Burnham, R.J. Colton.  
J. Vac. Sci. Technol. **A7**, 2906 (1989).
- [124] M. Reading, D. Elliott, and V.L. Hill.  
J. Therm. Anal. **40**, 949–955 (1993).
- [125] T. Britz: *Structure and glass forming in epoxy resins and their educts*.  
Dissertationsschrift, Universität des Saarlandes (2003).
- [126] H. Neurohr: *Dielektrische Untersuchung der Moleküldynamik in Epoxidklebungen unterschiedlicher Dicke*.  
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes (2001).
- [127] H.H. Anderson, H.L. Bay: *Sputtering by Particle Bombardment I*.  
Ed. R. Behrisch, Springer Series Topics in Applied Physics 47, Berlin (1981).
- [128] P. Sigmund: *Sputtering by Particle Bombardment I*.  
Ed. R. Behrisch, Springer Series Topics in Applied Physics 47, Berlin (1981).
- [129] G. Betz, G.K. Wehner: *Sputtering by Particle Bombardment II*.  
Ed. R. Behrisch, Springer Series Topics in Applied Physics 47, Berlin (1983).
- [130] R. Willecke: *Untersuchungen zur Diffusion und Grenzflächenbildung zwischen Metallen und Polymeren*.  
Dissertationsschrift, Universität Göttingen (1993).
- [131] K. Günther: *Anwendung der Positronen–Lebensdauer–Spektroskopie auf Mg–Fe–Olivine*.

- Diplomarbeit, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (1998).
- [132] Y.Y. Wang, H. Nakanishi, Y.C. Jean, T.C. Sandreczki.  
J. Pol. Sci. B **28**, 1431 (1990).
- [133] T. Suzuki, Y. Ito, K. Endo, S. Fujita.  
Appl. Radiat. Isot. **40**, 397 (1989).
- [134] J. Kanzow, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, C. Wehlack, W. Possart, U. Müller, T. Britz, R. Bactavatchalou, J.K. Krüger.  
subm. to Macromolecules (2004).
- [135] J. Kanzow, V. Zaporojtchenko, H. Nabika, M. Mizuhata, S. Deki, F. Faupel.  
Mat. Sci. For. **445–446**, 313–315 (2004).
- [136] A. Sow: *Präparation und Charakterisierung eines Polyurethanklebstoffes im Bulk und in dünnen Schichten auf Al, Cu und Au.*  
Studienarbeit, Universität des Saarlandes (2003).
- [137] J.R. Taylor: *Physikalisches Praktikum.*  
Teubner, Stuttgart, Leipzig (1994).
- [138] J.R. Taylor: *Fehleranalyse.*  
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1988).
- [139] J. Kanzow, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, C. Wehlack, W. Possart, U. Müller, T. Britz, R. Bactavatchalou, J.K. Krüger.  
subm. to Polymer (2004).
- [140] G. Nicolas, F. Spiegelmann.  
J. Am. Chem. Soc. **112**, 5410–5419 (1990).
- [141] K.J. Routledge, M.J. Stowell.  
Thin Solid Films **6**, 407 (1970).
- [142] C. Meyer, D. Hauge: *Digital Micrograph (TM) 3.4.4.*  
Gatan, USA (1999).
- [143] J. Kanzow, P. Schulze Horn, M. Kirschmann, V. Zaporojtchenko, C. Wehlack, W. Possart, F. Faupel.  
Appl. Surf. Sci., in press (2004).
- [144] J.L. Keddie, R.A.L. Jones, R.A. Cory.  
Europhys. Lett. **27**, 59–64 (1994).

- [145] J.A. Forrest.  
Eur. Phys. J. E **8**, 261–266 (2002).
- [146] J.H. Teichroeb, J.A. Forrest.  
Phys. Rev. Lett. **91**, 016104 (2003).
- [147] H. Kim, A. Rühm, L.B. Lurio, J.K. Basu, J. Kal, D. Lumma, A.J. Mochrie,  
S.K. Sinha.  
Phys. Rev. Lett. **90**, 068302 (2003).
- [148] A.M. Mayes.  
Macromolecules **27**, 3114 (1994).
- [149] R. Becker.  
Plast. Kautsch. **22**, 790–794 (1975).
- [150] Y.C. Jean, T.C. Sandreczki, D.P. Ames.  
J. Polym. Sci. B **24**, 1247–1258 (1986).
- [151] Y.C. Jean, H. Cao, G.H. Dai, R. Suzuki, T. Ohdaira, Y. Kobayashi, K.  
Hirata.  
Appl. Surf. Sci. **116**, 251–255 (1997).
- [152] J. Kanzow, F. Faupel, W. Egger, P. Sperr, G. Kögel, C. Wehlack, W. Possart.  
EURADH — International Conference on Adhesion, proceedings, Freiburg  
(2004).
- [153] M. Noeske, R. Wilken, S. Dieckhoff, O.–D. Hennemann: *Interactions of  
Components for an Amine-cured Epoxy-Resin with Native Copper Sur-  
faces Studied by XPS and SFM.*  
Arbeitstagung Angewandte Oberflächenanalytik AOFA 12, Chemnitz  
(2002).
- [154] M. Noeske, R. Wilken, S. Dieckhoff, O.–D. Hennemann.  
in preparation (2004).
- [155] J. Kanzow, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, W. Egger, L. Liskay, P. Sperr,  
G. Kögel, C. Wehlack, W. Possart.  
in preparation (2004).

# Abkürzungsverzeichnis

<b>AFM</b>	<b>A</b> tomic <b>F</b> orce <b>M</b> icroscopy (Rasterkraftmikroskopie)
<b>Ag</b>	Chemisches Zeichen für Silber
<b>Al</b>	Chemisches Zeichen für Aluminium
<b>Au</b>	Chemisches Zeichen für Gold
<b>ATR</b>	<b>A</b> ttenuated <b>T</b> otal <b>R</b> eflection (Abgeschwächte Totalreflexion)
<b>BS</b>	<b>B</b> rillouin <b>S</b> pektroskopie
<b>C</b>	<b>C</b> ondensation <b>C</b> oefficient (Kondensationskoeffizient)
<b>Cu</b>	Chemisches Zeichen für Kupfer
<b>CVD</b>	<b>C</b> hemical <b>V</b> apour <b>D</b> eposition (Chemische Gasphasenabscheidung)
<b>DES</b>	<b>D</b> i <b>E</b> lektrische <b>S</b> pektroskopie
<b>DETA</b>	<b>D</b> i <b>E</b> thyl <b>T</b> ri <b>A</b> min
<b>DGEBA</b>	<b>D</b> i <b>G</b> lycidil <b>E</b> ther des <b>B</b> isphenol <b>A</b>
<b>DSC</b>	<b>D</b> ifferential <b>S</b> canning <b>C</b> alorimetry (Differentialleistungskalorimetrie)
<b>EP100:x</b>	<b>E</b> Poxidharzsystem mit einem Massenverhältnis des DGEBA und DETA von <b>100:x</b>
<b>ERAS</b>	<b>E</b> xternal <b>R</b> eflection <b>A</b> bsorption <b>S</b> pectroscopy (Externe Reflektions–Absorptionsspektroskopie)
<b>FTIR</b>	<b>F</b> ourier <b>T</b> ransform <b>I</b> nfra <b>R</b> ed (spectroscopy) (Methode der fouriertransformierten Infrarotspektren)
$I_{O-Ps}$	Relative <b>I</b> ntensität des <b>O</b> rtho– <b>P</b> o <b>S</b> itronium (Bildungswahrscheinlichkeit des Ortho–Positronium)
<b>IR</b>	<b>I</b> nfra <b>R</b> ot
<b>MEK</b>	<b>M</b> ethyl <b>E</b> thyl <b>K</b> eton
<b>NCO</b>	Isocyanat
<b>NH, NH<sub>2</sub></b>	Sekundäres bzw. primäres Amin
<b>O–Ps</b>	<b>O</b> rtho– <b>P</b> o <b>S</b> itronium
<b>OH</b>	Hydroxid
<b>PALS</b>	<b>P</b> ositronen <b>A</b> nnihilations <b>L</b> ebensdauer <b>S</b> pektroskopie
<b>PVD</b>	<b>P</b> hysical <b>V</b> apour <b>D</b> eposition (Physikalische Gasphasenabscheidung)
<b>P–Ps</b>	<b>P</b> ara– <b>P</b> o <b>S</b> itronium
<b>RT</b>	<b>R</b> aum <b>T</b> emperatur

---

<b>TEM</b>	<b>T</b> ransmissions <b>E</b> lektronen <b>M</b> ikroskopie
$T_g$	<b>G</b> lasübergangs <b>T</b> emperatur
<b>TMDSC</b>	<b>T</b> emperature <b>M</b> odulated <b>D</b> ifferential <b>S</b> canning <b>C</b> alorimetry (Temperaturmodulierte Differentialleistungskalorimetrie)
$\tau_{O-Ps}$	Mittlere Lebensdauer des <b>O</b> rtho- <b>P</b> ositronium
<b>UHV</b>	<b>U</b> ltra <b>H</b> och <b>V</b> akuum
<b>VPD</b>	<b>V</b> apour <b>P</b> hase <b>D</b> eposition (Gasphasenabscheidung)
<b>XPS</b>	<b>X</b> -ray <b>P</b> hotoelectron <b>S</b> pectroscopy (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)

## Liste der eigenen Publikationen

1. „Controlled generation of Ni nanoparticles in the capping layers of Teflon AF by vapor phase tandem evaporation“, A. Biswas, Z. Marton, **J. Kanzow**, J. Kruse, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, F. Faupel, *Nano Lett.* 3, 1 (2003) 69.
2. „Investigation of the surface glass transition temperature by embedding of noble metal nanoclusters into monodisperse polystyrenes“, J. Erichsen, **J. Kanzow**, U. Schürmann, K. Dolgner, K. Günther-Schade, T. Strunskus, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, *Macromolecules* 37 (2004) 1831.
3. „Nanoparticle Architecture in Carbonaceous Matrix Upon Swift Heavy Ion Irradiation of Polymer-Metal Nanocomposites“, A. Biswas, D.K. Avasthi, D. Fink, **J. Kanzow**, U. Schürmann, S.-J. Ding, O.C. Aktas, U. Saeed, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, R. Gupta, N. Kumar, *Nucl. Instr. Meth. B* 217 (2004) 39–50.
4. „Nanocomposition of Teflon AF containing 3D homogeneously distributed Ag and  $\text{Fe}_{59.42}\text{Ni}_{29.28}\text{Co}_{11.30}$  isolated clusters by elevated temperature vapor phase co-deposition“, A. Biswas, O.C. Aktas, **J. Kanzow**, U. Schürmann, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, *Materials Lett.*, in press (2004).
5. „Polymer-metal optical nanocomposites with tunable particle plasmon resonance prepared by vapor phase co-deposition“, A. Biswas, O.C. Aktas, **J. Kanzow**, U. Saeed, T. Strunskus, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, *Materials Lett.* 58 (2004) 1530–1534.
6. „Strain controlled nanowires in thin films“, R. Adelung, O.C. Aktas, J. Franc, A. Biswas, R. Kunz, M. Elbahri, **J. Kanzow**, U. Schürmann, F. Faupel, *Nature Materials* 3 (2004) 375–379.
7. „Formation of a metal / epoxy resin interface“, **J. Kanzow**, P. Schulze Horn, M. Kirschmann, V. Zaporojtchenko, K. Dolgner, C. Wehlack, W. Possart, F. Faupel, *Appl. Surf. Sci.*, in press (2004).
8. „The curing process of an epoxy resin network: In situ investigation with a system of complementary experimental tools“, **J. Kanzow**, C. Wehlack, H.

- Neurohr, U. Müller, T. Britz, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, J.K. Krüger, W. Possart, *subm. to Macromolecules* (2004).
9. „The cross-linking process of a polyurethane network: In situ investigation with a system of complementary experimental tools“, **J. Kanzow**, C. Wehlack, H. Neurohr, U. Müller, T. Britz, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, J.K. Krüger, W. Possart, *subm. to Polymer* (2004).
  10. „Surface and thin film glass transition of an epoxy system“, **J. Kanzow**, V. Zaporojtchenko, C. Wehlack, W. Possart, W. Egger, P. Sperr, G. Kögel, F. Faupel, *in preparation* (2004).
  11. „In situ investigations on the cross-linking process of the epoxy resin system DGEBA-DETA by means of positron annihilation lifetime and infrared spectroscopy“, **J. Kanzow**, V. Zaporojtchenko, H. Nabika, M. Mizuhata, S. Deki, F. Faupel, *Mat. Sci. For.* 445–446 (2004) 313–315.
  12. „Depth-resolved analysis of the ageing behaviour of epoxy thin films by positron spectroscopy“, **J. Kanzow**, F. Faupel, W. Egger, P. Sperr, G. Kögel, C. Wehlack, A. Meiser, W. Possart, 7th European Adhesion Conference, September 2004, Freiburg, EURADH Proc., *in press* (2004).
  13. „Positron Annihilation Spectroscopy in Polymers“, F. Faupel, **J. Kanzow**, K. Günther-Schade, C. Nagel, P. Sperr, G. Kögel, *Mat. Sci. For.* 445–446 (2004) 219–223.
  14. „Nanocomposites of vapor phase deposited Teflon AF containing Ni clusters“, A. Biswas, Z. Marton, **J. Kanzow**, J. Kruse, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, M. Czank, F. Faupel, *Sol. State Phen.*, 94 (2003) 285.
  15. „Free Volume Evolution in Bulk Metallic Glass during High Temperature Creep“, B.S.S. Daniel, M. Heilmaier, B. Bartusch, **J. Kanzow**, K. Günther-Schade, K. Rätzke, J. Eckert, F. Faupel, *Materials Research Society Fall Meeting 2002, Boston, MRS Symp. Proc.* (2003) 754.
  16. „Radiotracer measurements as a sensitive tool for the detection of metal penetration in molecular based organic electronics“, M. Scharnberg, J. Hu, **J. Kanzow**, K. Rätzke, R. Adelung, F. Faupel, *subm. to Appl. Phys. Lett.* (2004).

17. „Ag–Diffusion in the Organic Semiconductor Diindenoperylene“, M. Scharnberg, J. Hu, **J. Kanzow**, K. Rätzke, R. Adelung, F. Faupel, J. Pflaum, Defects and Diffusion Forum, in press (2004).



# Danksagung

Als Erstem danke ich herzlich Herrn Prof. Dr. Franz Faupel für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die Überlassung des sehr interessanten Themas, die fachliche Betreuung und stete Förderung während der gesamten Promotionszeit.

Bei Herrn Dr. Vladimir Zaporojtchenko bedanke ich mich herzlich für die fachliche Betreuung meiner Arbeit und die vielen sachlichen Gespräche zur Bereicherung der Arbeit. Herrn Privatdozent Dr. Klaus Rätzke danke ich herzlich für viele fördernde Gespräche und kreative Anregungen, die diese Arbeit ständig bereicherten.

Ein herzliches Dankeschön gilt Frau Dr. Katja Günther-Schade, die mich zu Beginn der Promotion mit der Positronenannihilationslebensdauerspektroskopie vertraut machte und meine erste Zeit freundschaftlich begleitete. Ich danke herzlich meinem Zimmerkollegen Dr. Jörn Erichsen für die vielen fruchtbaren Diskussionen und die durchgängige freundschaftliche Begleitung.

Ein herzlicher Dank geht an meinen Zimmerkollegen Dipl.-Ing. Stefan Rehders für die ständige Hilfsbereitschaft in technischen Fragestellungen und seinen unermüdlichen Einsatz für unsere Gruppe. Herrn Dipl.-Ing. Rainer Kloth gilt mein besonderer Dank für die hilfreiche technische Unterstützung bei Rechnerproblemen.

Ein herzliches Dankeschön für ihre Hilfsbereitschaft, fruchtbare Diskussionen und private Unternehmungen gebührt Herrn Dr. Rainer Adelong, Herrn Dipl.-Chem. Kai Dolgner, Herrn Dr. Volker Zöllmer, Frau Dr. Angela Büttner, Frau M. Sc. Jurgita Zekonyte, Herrn Dipl.-Min. Ulrich Schürmann, Herrn Dipl.-Phys. Rainer Kunz, Herrn Dipl.-Ing. Jan Kruse, Herrn Dipl.-Ing. Henry Greve, Herrn M. Sc. Haile Takele, Herrn Dipl.-Ing. Alexander Bartsch, Herrn M. Sc. Michael Scharnberg und Herrn M. Sc. Mady Elbahri, die immer ein offenes Ohr für Probleme meinerseits hatten, seien sie wissenschaftlicher oder privater Natur.

Einen besonderen Beitrag leisteten auch die Herren Dipl.-Phys. Pay Schulze Horn und Dipl.-Ing. Mathias Kirschmann, die im Rahmen ihrer von mir betreuten Diplomarbeiten wertvolle Experimente für diese Arbeit durchgeführt haben. Ihnen gilt mein besonderer Dank.

Ein besonderer Dank geht an Frau Dipl.-Ing. Christel Dieker für die Einführung in die Bedienung des Transmissionselektronenmikroskops. Vielen Dank an Herrn Prof. Dr. Wolfgang Jäger und seine Mitarbeiter für die Betreuung des Transmissionselektronenmikroskops und die Hilfe bei Problemen in diesem Zusammen-

hang.

Ein herzlicher Dank geht an die Mitarbeiter des Lehrstuhls für Nukleare Festkörperphysik der Universität der Bundeswehr in München: Prof. Dr. Werner Triftshäuser, Dr. Gottfried Kögel, Dr. Peter Sperr, Dr. Werner Egger und Dr. Laszlo Liskay. Sie haben mir bereitwillig ihr einzigartiges Positronenstrahlsystem für Experimente zur Verfügung gestellt und mich dabei nach Kräften betreut.

Großer Dank gebührt dem Bundesministerium für Bildung und Forschung sowie den Industrieunternehmen Sika, Dow Automotive und Kömmerling Kunststoff, die unser Verbundprojekt „Adhäsions- und Alterungsmechanismen von Polymer–Metall–Übergängen“ gefördert und betreut haben.

Herzlichen Dank für die hervorragende Zusammenarbeit an die Projektpartner des Fraunhofer–Instituts für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung in Bremen und der Universitäten in Kaiserslautern und Saarbrücken, insbesondere an Prof. Dr. Wulff Possart, Prof. Dr. Jan Kristian Krüger, Dr. Stefan Dieckhoff und Prof. Dr. Walter Brockmann sowie ihre Mitarbeiter Carsten Wehlack, Ulrich Müller, Dr. Michael Noeske, Holger Neurohr, Dr. Ralph Wilken, Thomas Britz, Ravi Bactavatchalou, Andreas Meiser und einige weitere. Hervorzuheben sind hier die Projektleitung durch Dr. Stefan Dieckhoff, die hervorragende Zusammenarbeit bei der Ausarbeitung gemeinsamer wissenschaftlicher Publikationen mit den Kollegen aus Saarbrücken und die Präparation vieler Duroplastproben durch Carsten Wehlack.

Ein besonderer Dank geht an unsere mit uns freundschaftlich verbundene Arbeitsgruppe an der Universität Kobe in Japan — insbesondere an Prof. Dr. S. Deki, Dr. M. Mizuhata und Herrn H. Nabika, der eventuell auch bereits promoviert ist. Ich habe meinen Forschungsaufenthalt in Kobe sehr genossen.

Eine große Hilfe waren auch die Mitarbeiter der zentralen Werkstatt der Technischen Fakultät, denen ich besonderen Dank zolle.

Mein herzlicher Dank gilt meinen Eltern, Großeltern, Geschwistern und Freunden, auf deren Unterstützung ich mich im Verlaufe meiner Promotion immer verlassen konnte.

Herzlichen Dank an meine große Liebe Indre!

# Lebenslauf

Name:	Jörn Kanzow
Wohnort:	Philosophengang 6a, 24103 Kiel
geboren:	24. März 1975 in Neumünster
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Eltern:	Uta Karin Kanzow geb. Klettke Claus Kanzow
Schulausbildung	
1981 – 1985	Grundschule Gadeland, Neumünster
1985 – 1994	Gymnasium Klaus–Groth–Schule, Neumünster
Juni 1994	Abitur
Wehrdienstzeit:	Juli 1994 – Juni 1995
Hochschulausbildung	
Okt. 1995 – Feb. 2001	Studium der Physik an der Christian–Albrechts– Universität zu Kiel (11 Semester)
Okt. 1997	Vordiplom in Physik
Dez. 1999 – Dez. 2000	Diplomarbeit: „Untersuchung der geometrischen und elektronischen Struktur von Heteroschichtsystemen: Epitaktisches TaS <sub>2</sub> auf WSe <sub>2</sub> und der Fehlanpassungskristall (PbS) <sub>1.14</sub> NbS <sub>2</sub> “ in der Arbeitsgruppe Elektronische Struktur und Synchrotronstrahlung von Prof. Dr. M. Skibowski
Feb. 2001	Diplom in Physik
Berufliche Tätigkeit	
Feb. 2001 – heute	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Fakultät der Christian–Albrechts–Universität zu Kiel am Lehrstuhl für Materialverbunde von Prof. Dr. F. Faupel