

**Gezieltes Design von
Edelmetall-Polycarbonat-Grenzflächen
durch
Einbetten von metallischen Nanopartikeln**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

der Technischen Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Kai Dolgner

Kiel

2008

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Franz Faupel

2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Helmut Föll

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Juli 2008

Gewidmet
meiner Frau Maren

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	GRUNDLAGEN	7
2.1	Polymere	7
2.2	Glasübergang	11
2.3	Oberflächenglasübergang	14
2.4	Kristallisation von Polymeren	15
2.5	Struktur und Eigenschaften von Bisphenol-A-Polycarbonat (BPA)	17
2.6	Thermisches Aufdampfen zur Metallisierung von Polycarbonaten	20
2.7	Einbettung von Metallclustern in Polymeren	22
3	ZENTRALE ANALYSEMETHODEN	29
3.1	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	29
3.1.1	Grundlagen	29
3.1.2	Isolierende Proben	34
3.1.3	Signalintensität	35
3.2	Tiefenprofilierung mit Ionenstrahlzerstäubung (IBS) und XPS	37
3.3	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	38
3.4	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	41
3.5	90°-Schältests	44
4	EXPERIMENTELLES	45
4.1	Ausgewählte Analysegeräte	45
4.1.1	XPS	45
4.1.2	TEM	46
4.1.3	AFM	47

4.1.4	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	47
4.1.5	Profilometer	47
4.1.6	Röntgenbeugung (XRD)	48
4.2	Probenpräparation	48
4.2.1	Materialien	48
4.2.1.1	Polymere	48
4.2.1.2	Lösungsmittel	49
4.2.1.3	Metalle	49
4.2.2	Herstellung der Polycarbonatfilme	49
4.2.2.1	Aufgießen	50
4.2.2.2	Aufschleudern	51
4.2.3	Metallisierung	52
4.2.3.1	Metallisierung mit Kupfer zur Adhäsionssteigerung	52
4.2.3.2	Metallisierung mit Gold und Kupfer zur Adhäsionssteigerung im Dreistufenprozess unterhalb der Volumenglasübergangstemperatur (<i>Nanonailing</i>)	55
4.2.3.3	Metallisierung mit Gold für die lösungsmitteldampfinduzierte Kristallisation (VIC)	56
4.2.3.4	Metallisierung mit Kupfer oder Aluminium für die Tiefenprofilierung mit IBS	56
4.2.3.5	Metallisierung mit Gold für die XPS	56
4.2.3.6	Metallisierung mit Kupfer als Kontrastschicht für TEM-Querschnittsaufnahmen	56
4.2.4	Schneiden der TEM-Querschnittsproben	57
4.2.5	Lösungsmitteldampfinduzierte Kristallisation (VIC)	57
4.3	Absorptionsanalyse mit einer Schwingquarzmikrowaage	58
4.4	Schältests	59
5	MODELLRECHNUNG	61
5.1	Berechnungen der Photoelektronenemission von sphärischen Clustern	61
5.1.1	Der freie Cluster und die Clustergröße	61
5.1.2	Einbettung durch Benetzung	64
5.1.3	Einsinkende Cluster	66
5.2	XPSCalc	69
6	ERGEBNISSE	71
6.1	Adhäsionssteigerung durch Auslagerung	71

6.1.1	Bestimmung der Clustergröße aus XPS	71
6.1.2	Adhäsionssteigerung	71
6.2	Adhäsionssteigerung im Dreistufenprozess bei der Volumenglasübergangstemperatur (<i>Nanonailing</i>)	75
6.2.1	Bestimmung der kalorimetrischen Volumenglasübergangstemperatur mit DSC	75
6.2.2	Versuch des <i>Nanonailings</i> durch Auslagerung	77
6.2.3	Versuch der Getterung durch Auslagerung	77
6.3	<i>Nanonailing</i> unterhalb der Volumenglasübergangstemperatur	78
6.3.1	Bestimmung der Oberflächenglasübergangstemperatur von BPA	78
6.3.2	Entladungsmessung bei steigender Temperatur mit XPS	80
6.3.3	Bestimmung der Perkolationsschwelle über Entladungsmessungen	83
6.3.4	Bestimmung der Clustergröße mit TEM-Querschnittsabbildungen	86
6.3.5	Bestimmung der Einbettungstiefe mit TEM und XPS	86
6.3.6	Isotherme Intensitäts- und Entladungsmessung	87
6.3.7	Ergebnisse der Modellrechnung	89
6.3.8	Schältests	90
6.4	Ergebnisse der lösungsmitteldampfinduzierten Kristallisation	92
6.4.1	Kristallisation des reinen Polymers	92
6.4.1.1	Plastifikation von BPA in Acetondampf	92
6.4.1.2	Infrarot-Reflexionsabsorptionsspektroskopie	92
6.4.1.3	Lichtmikroskopie	94
6.4.1.4	AFM	95
6.4.1.5	XRD	96
6.4.2	Golddispersion durch VIC in BPA	96
6.4.2.1	XPS-Untersuchung der Oberfläche	97
6.4.2.2	Tiefenprofilierung von BPA	97
6.4.2.3	TEM-Querschnittsabbildung nach VIC	100
6.4.3	Golddispersion durch VIC in TMBPA	100
6.4.3.1	Thermische Voreinbettung von Goldclustern in TMBPA unterhalb von T_g	101
6.4.3.2	Tiefenprofilierung von TMBPA ohne und mit thermischer Voreinbettung und VIC	102
6.4.3.3	Tiefenprofilierung von TMBPA zur Untersuchung der Einbettungskinetik	102
6.4.3.4	AFM ohne Metallisierung, ohne und mit thermischer Voreinbettung	104
7	DISKUSSION UND VERGLEICH	107
7.1	Adhäsionssteigerung durch Auslagerung	107

7.2	<i>Nanonailing</i> bei T_g	110
7.3	Glastemperatur und Aufladung	110
7.4	Vorschlag für den Einbettmechanismus	111
7.5	Bestimmung von T_g^s von BPA, Vergleich mit Polystyrol	114
7.6	<i>Nanonailing</i> bei T_g^s	116
7.7	Lösungsmittelinduzierte Einbettung	117
8	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	123
8.1	Zusammenfassung	123
8.2	Ausblick	125
A	LITERATUR	127
B	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	133
C	TABELLENVERZEICHNIS	137
D	VERÖFFENTLICHUNGEN	139
E	QUELLCODE XPSCALC 0.32	141
F	DANKSAGUNG	155

Abkürzungen

®	- Marke, Warenzeichen
Abb.	- Abbildung
AFM	- Rasterkraftmikroskopie - <i>engl. Atomic Force Microscopy</i>
Al	- Elementsymbol für Aluminium
AL	- Abklinglänge - <i>engl. Attenuation Length</i>
Au	- Elementsymbol für Gold
BPA	- B isphenol- A -Polycarbonat
C	- Elementsymbol für Kohlenstoff
CCD	- ladungsgekoppeltes Bauteil, hier als Bildsensor - <i>engl. Charge Coupled Device</i>
Cu	- Elementsymbol für Kupfer
DCM	- D ichlormethan
DIN	- D eutsches I nstitut für N ormung e. V.
DOS	- Zustandsdichte - <i>engl. Density of States</i>
DSC	- Dynamische Differenzkalorimetrie - <i>engl. Differential Scanning Calorimetric</i>
e ⁻	- Elektron
IBS	- Ionenstrahlzerstäubung - <i>engl. Ion Beam Sputtering</i>
IMFP	- mittlere freie Weglänge des Elektrons - <i>engl. Inelastic Mean Free Path</i>
Kap.	- Kapitel
Mg	- Elementsymbol für Magnesium
PES	- P hotoelektronenspektroskopie
PI	- P oly-4,4'-oxydiphenyl-pyromellitimid, P olyimid, Kapton®
SIC	- lösungsmittelinduzierte Kristallisation - <i>engl. Solvent Induced Crystallization</i>
Tab.	- Tabelle
TEM	- T ransmissionselektronen m ikroskopie
TMBPA	- 3,3',5,5'- T etramethyl- B isphenol- A -Polycarbonat
TMC	- T rimethylcyclohexan- B isphenol- A -Polycarbonat
UV	- U ltraviolett
VIC	- lösungsmitteldampfinduzierte Kristallisation - <i>engl. Vapour Induced Crystallization</i>

- XP- - Röntgenphotoelektronen
- XPS - Röntgenphotoelektronenspektroskopie - *engl. X-Ray Photoelectron Spectroscopy*
- XRD - Röntgenbeugung - *engl. X-Ray Diffraction*

Einheiten

°C	- Grad Celsius, $1\text{ °C} = 1\text{ K}$, $0\text{ °C} = 273,15\text{ K}$
A	- Ampere
Å	- Ångström, $1\text{ Å} = 10^{-10}\text{ m}$
b. E.	- beliebige Einheit
cm	- Zentimeter, $1\text{ cm} = 0,01\text{ m}$
dyn	- $1\text{ dyn} = 10^{-5}\text{ N}$
eV	- Elektronenvolt, $1\text{ eV} = 1,602176462 \cdot 10^{-19}\text{ Ws}$
Gew.-%	- Gewichtsprozent
g	- Gramm, $1\text{ g} = 0,001\text{ kg}$
J	- Joule, $1\text{ J} = 1\text{ Ws}$
K	- Kelvin
keV	- Kiloelektronenvolt, $1\text{ keV} = 1000\text{ eV}$
kJ	- Kilojoule, $1\text{ kJ} = 1000\text{ J}$
kV	- Kilovolt, $1\text{ kV} = 1000\text{ V} = 1000\text{ W/A}$
m	- Meter
mA	- Milliampere, $1\text{ mA} = 0,001\text{ A}$
mbar	- Millibar, $1\text{ mbar} = 100\text{ Pa}$
min	- Minuten
mJ	- Millijoule, $1\text{ mJ} = 0,001\text{ J}$
ml	- Milliliter, $1\text{ ml} = 0,001\text{ l} = 10^{-6}\text{ m}^3$
mm	- Millimeter, $1\text{ mm} = 0,001\text{ m}$
mol	- Stoffmenge, $1\text{ mol} = 6,02214179 \cdot 10^{23}\text{ Einzelteilchen}$
µm	- Mikrometer, $1\text{ µm} = 10^{-6}\text{ m}$
nm	- Nanometer, $1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$
N	- Newton
Pa	- Pascal, $1\text{ Pa} = 1\text{ N/m}^2$
rad	- Hilfsmaßeinheit für das Bogenmaß, $1\text{ Vollwinkel} = 2\pi\text{ rad}$
V	- Volt, $1\text{ V} = 1\text{ W/A}$
W	- Watt

Physikalische Größen und Konstanten

α	- Winkel zwischen detektiertem Emissionsweg und Normalen der Probenoberfläche
α_G	- thermischer Ausdehnungskoeffizient Glas
α_L	- thermischer Ausdehnungskoeffizient Schmelze
Δ	- 95%-Konfidenzintervall
ε_k	- Orbitalenergie eines Elektrons
γ_m	- Oberflächenenergie Metall
γ_m^m	- Oberflächenenergie Metall (metallischer Anteil)
γ_m^d	- Oberflächenenergie Metall (Dispersionsanteil)
γ_{mp}	- Grenzflächenenergie Metall/Polymer
γ_p	- Oberflächenenergie Polymer
γ_p^d	- Oberflächenenergie Polymer (Dispersionsanteil)
θ	- Braggwinkel, Beugungswinkel
λ	- mittlere freie Weglänge des Elektrons - in (3-7) Elektronenwellenlänge - in (3-9) Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung
λ_m	- mittlere freie Weglänge des Elektrons in Metall
λ_p	- mittlere freie Weglänge des Elektrons in Polymer
ν	- Frequenz der elektromagnetischen Strahlung
ρ	- Dichte
Φ	- Austrittsarbeit
Φ_p	- Austrittsarbeit Probe
Φ_{Sp}	- Austrittsarbeit Spektrometer
A	- Atomgewicht
A_m	- Hamakerkonstante Metall

A_{Au}	- Hamakerkonstante Gold
A_{mp}	- Hamakerkonstante Metall/Polymer
C	- Wärmekapazität
d	- nominelle Schichtdicke des Polymerfilms über benetzten Metallclustern - in Gleichung (3-11) Gitterebenenabstand
d_{min}	- minimale Mikroskopieauflösung
E	- Elastizitätsmodul, E-Modul
ΔE_A	- Aufladung
E_B	- Bindungsenergie eines Elektrons
ΔE_B	- Potentialverschiebung relativ zur Bindungsenergie
ΔE_{chem}	- chemische Verschiebung in der XPS
E_F	- Fermi-Niveau
E_{kin}	- kinetische Energie des Photoelektrons
E_{kin}^A	- kinetische Energie des Photoelektrons in einem Analysator
ΔE_{korr}	- Energie der Korrelationseffekte in der XPS
ΔE_{Mad}	- Madelungterm in der XPS
ΔE_{rel}	- relativistische Energie in der XPS
ΔE_{Relax}^{Inter}	- interatomare Relaxationsenergie in der XPS
ΔE_{Relax}^{Intra}	- intraatomare Relaxationsenergie in der XPS
E_{Vac}	- Vakuumniveau des freien Elektrons
ΔF_p	- Freie Einbettungsenergie in das Polymer
G	- Schubmodul
h	- Plancksches Wirkungsquantum, $h = 6,62606896 \cdot 10^{-34} \text{J/s}$
H	- Enthalpie
I	- Intensität
I_0	- Anfangsintensität
$I_{Cluster}$	- Photoelektronenintensität eines Clusters
$I_{Cluster (u. Poly)}$	- Photoelektronenintensität eines Clusters unter einer Polymerschicht
$I_{Cluster (t < r)}$	- Photoelektronenintensität eines Clusters unter einer Polymerschicht, wenn die Einsinktiefe kleiner als der Radius ist.

$I_{Cluster (t = r)}$	- Photoelektronenintensität eines Clusters unter einer Polymerschicht, wenn die Einsinktiefe gleich dem Radius ist.
$I_{Cluster (t \geq r)}$	- Photoelektronenintensität eines Clusters unter einer Polymerschicht, wenn die Einsinktiefe größer oder gleich dem Radius ist.
$I_{Kugelzelle}$	- Photoelektronenintensität einer kubischen Zelle eines Clusters
I_{Probe}	- Photoelektronenintensität einer Probe mit freien Clustern
$I_{Probe, benetzt}$	- Photoelektronenintensität einer Probe mit benetzten Clustern
$I_{Zellensäule}$	- Photoelektronenintensität einer Zellensäule eines Clusters
$I_{Zylinder}$	- Photoelektronenintensität eines Zylinders aus kubischen Zellen eines Clusters
$I_{Zylinder (u. Poly)}$	- Photoelektronenintensität eines Zylinders aus kubischen Zellen eines Clusters unter einer Polymerschicht
k	- Boltzmann-Konstante, $k = 1,3806504 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
K	- freie Volumenkonstante nach <i>Simha und Boyer</i>
M_n	- Zahlenmittel der Molekülmasse
M_w	- Gewichtsmittel der Molekülmasse
n	- natürliche Zahl
n_c	- Summe aller von einer XPS-Messung erfassten Cluster
NA	- Numerische Apertur
r	- Clusterradius
r_A	- Atomradius
r_{Au}	- Atomradius Gold
s	- nominelle Schichtdicke
S	- Entropie
ΔS_m	- Schmelzentropie
ΔS_p	- Einbettungsentropie in das Polymer
t	- Einsinktiefe eines in ein Polymer eingesunkenen Clusters (ausgehend vom Clustermittelpunkt)
T	- Temperatur
T_{eg}	- kalorischer Glasübergang aus der extrapolierten Endtemperatur
T_g^s	- Oberflächenglasübergangstemperatur
T_g	- Volumenglasübergangstemperatur
T_{ig}	- kalorischer Glasübergang aus der extrapolierten Anfangstemperatur

T_K	- Kauzmann-temperatur
T_m	- Schmelzpunkt
T_{mg}	- kalorischer Glasübergang aus dem Mittelpunkt der Differenz der Wärmekapazitäten
ΔU_{VdW}	- Van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie zwischen Polymer und Cluster
V	- Volumen
v_f	- relatives freies Volumen
V_G	- Volumen des Glases
V_{In}	- Intensitätsverhältnis von Anfangsintensität und Intensität benetzter Cluster in der XPS
$V_{In(t < r)}$	- Intensitätsverhältnis von Anfangsintensität und Intensität eingesunkener Cluster in der XPS, wenn die Einsinktiefe kleiner als der Radius ist.
$V_{In(t \geq r)}$	- Intensitätsverhältnis von Anfangsintensität und Intensität eingesunkener Cluster in der XPS, wenn die Einsinktiefe größer oder gleich dem Radius ist.
V_K	- Kristallvolumen
w	- durchstrahlte Schichtdicke im Metallcluster
x	- mit dem Clusterradius normierte Einbettiefe, $x = z/r$
z	- Einbettiefe eines in ein Polymer eingebetteten Clusters (ausgehend von der Clusteroberfläche)
Z	- Kernladungszahl

1 Einleitung

Metall-Polymer-Verbunde haben in den letzten Jahrzehnten eine immer größere Bedeutung erlangt. So werden metallisierte Polymere häufig verwendet, wenn die gewünschten Oberflächeneigenschaften wie metallischer Glanz (z. B. bei Karosserieverzierungen), Reflektion (z. B. bei Sonnenbrillen), elektrische Eigenschaften (z. B. bei Kondensatoren), Gasundurchlässigkeit (z. B. bei Lebensmittelverpackungen) mit den speziellen Eigenschaften des Polymers wie Transparenz, elektrischer und thermischer Isolation, guter elastischer Verformbarkeit, niedrigem Gewicht, einfacher und schneller Herstellung oder hoher chemischer Beständigkeit verbunden werden sollen¹.

Viele einzigartige Eigenschaften lassen sich auch nur in dieser Kombination erreichen. In einigen Kunststoffkondensatoren nach DIN 41379 finden sich z. B. Polycarbonatfolien (Makrofol®) als Dielektrikum, die mit einer dünnen Metallschicht bedampft sind. Wenn es im Kondensator zum Durchschlag kommt, verdampft an der Durchschlagstelle die Metallschicht und der Kondensator „heilt sich selbst“.

Auch die Revolution bei den optischen Speichermedien von der *Compact Disc* (CD) über die *Digital Versatile Disc* (DVD) zur *Blu-ray Disc* (BD)² wäre ohne den Materialverbund aus Polycarbonat als Träger- und Datenschicht sowie Aluminium (oder seltener Gold) als Reflektionsschicht nicht möglich gewesen.

Die Metallisierung von Polymeren ist wegen der großen chemischen Unterschiede der beiden Stoffgruppen kein triviales Problem. Gerade die Edelmetalle zeigen eine relativ geringe Neigung, einen gut haftenden Metallfilm auf einer Polymeroberfläche zu bilden, da die chemischen Wechselwirkungen zur Polymeroberfläche klein sind³. Eine gute Haftung an der Metall-Polymergrenzfläche ist aber eine Grundvoraussetzung für viele Anwendungen. Die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten würden z. B. bei Temperaturschwankungen zur Delamination führen. Optische Datenträger mit mehreren Reflektionsschichten würden die großen Belastungen in den Laufwerken nicht überstehen.

Bei den klassischen Verfahren wird die Oberfläche vor der Metallisierung chemisch aktiviert, d. h. die chemischen Gruppen an der Oberfläche werden in einen reaktionsfreudigeren Zustand versetzt.

Beim nasschemischen Verfahren wird die Oberfläche z. B. mit aggressiven und häufig stark oxidierenden Säuren wie Chromschwefelsäure angeätzt. Nicht selten muss die Oberfläche zuvor

mit chlorierten Kohlenwasserstoffen gequollen werden. Dieses Verfahren verursacht wegen der notwendigen Maßnahmen zum Schutz des Personals, der Maschinen und der Umwelt sowie der Chemikalienentsorgung relativ hohe Kosten. Ein weiterer Nachteil für viele Anwendungen sind die oft auftretenden erhöhten Rauheiten nach der Säurebehandlung. In den letzten 20 Jahren wurden deshalb Trockenätzverfahren wie Plasmaätzen⁴, Corona-Entladung⁵ oder Ionenstrahlzerstäubung⁶ als Alternativen zum nasschemischen Verfahren entwickelt.

Ein alternatives Verfahren ist der Einsatz eines reaktiveren Metalls wie z. B. Chrom als Haftvermittler⁷. Mit einem Haftvermittler wird allerdings eine weitere Substanz in das Verbundsystem eingebracht, die bei den gewünschten Eigenschaften störend wirken kann. So haben z. B. Untersuchungen zur Herstellung von Dünnschichtelektrodensystemen aus Platin auf Polymeroberflächen in miniaturisierten Analysensystemen gezeigt, dass Chrom die gewünschten Elektrodeneigenschaften stark beeinträchtigt.⁸

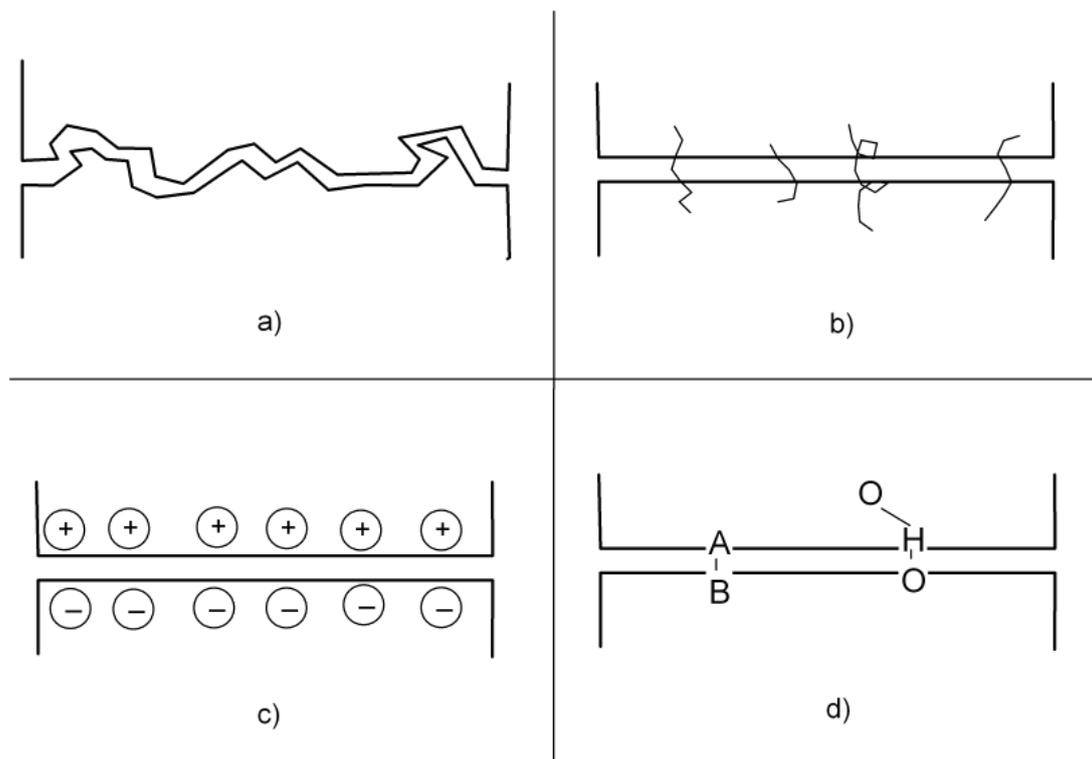


Abb. 1.1: Adhäsionsmechanismen: a) Mechanische Verankerungen und Oberflächenvergrößerung, b) Interdiffusion, c) elektrostatische Wechselwirkung und d) chemische Wechselwirkungen⁹

Die Adhäsion zweier Oberflächen hängt aber nicht nur von ihrer chemischen Zusammensetzung bzw. von den Wechselwirkungen ab, sondern auch von der Kontaktfläche und den mechanischen Verankerungen (vgl. Abb. 1.1). Eine weitere Möglichkeit ist das gezielte Design der Metall-

Polymer-Grenzfläche durch Einbetten von metallischen Nanopartikeln, sog. Clustern, dem sich diese Arbeit hauptsächlich widmet.

Von *Bechtolsheim et al.*¹⁰ erzielten erste Erfolge zur Adhäsionssteigerung mit der Auslagerung von mit Gold metallisierten Trimethylcyclohexan-Bisphenol-A-Polycarbonat (TMC)-Filmen oberhalb der Volumenglasübergangstemperatur (T_g). Diese grundlegenden Experimente wurden auf das weit verbreitete Bisphenol-A-Polycarbonat (BPA, Makrolon®) übertragen, die Zeit- und Temperaturabhängigkeit des Phänomens mit Schältests untersucht und nach Untersuchungen des abgeschälten Metallfilms mit der Rasterkraftmikroskopie (*engl. Atomic Force Microscopy*, AFM) ein Modell zur Adhäsionssteigerung vorgeschlagen.

Des Weiteren wurde die Möglichkeit des sog. *Nanonailings* durch gezielte Clustereinbettung überprüft. Die grundsätzliche Idee des *Nanonailings* ist, eine Adhäsionssteigerung durch teilweise Einbettung von Metallclustern zur Verankerung eines in einem dritten Verfahrensschritt aufgebrauchten Metallfilms (vgl. Abb. 1.2 - Abb. 1.4) zu erreichen.

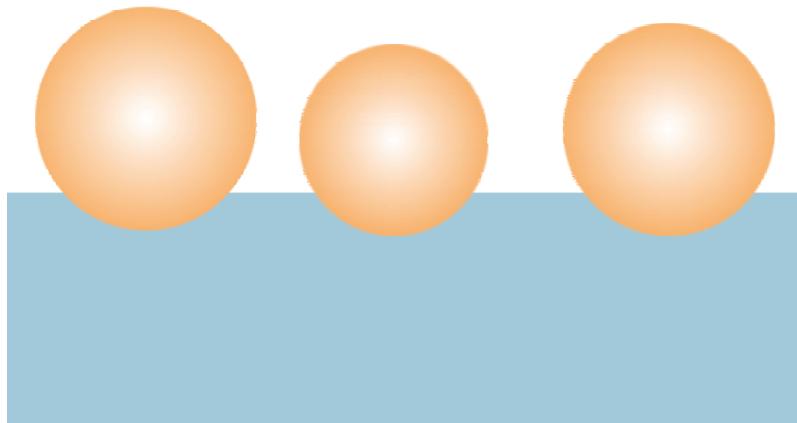


Abb. 1.2: Nanonailing: Im ersten Schritt werden möglichst große Metallcluster auf die Polymeroberfläche aufgedampft.

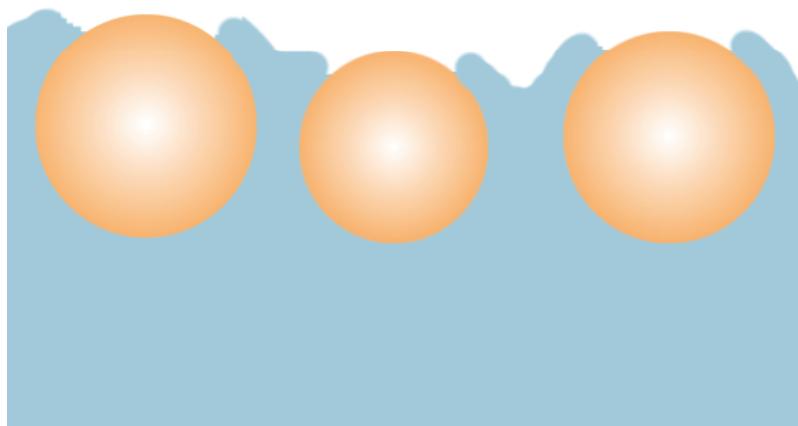


Abb. 1.3: Nanonailing: Im zweiten Schritt werden die Cluster durch thermische Auslagerung eingebettet.

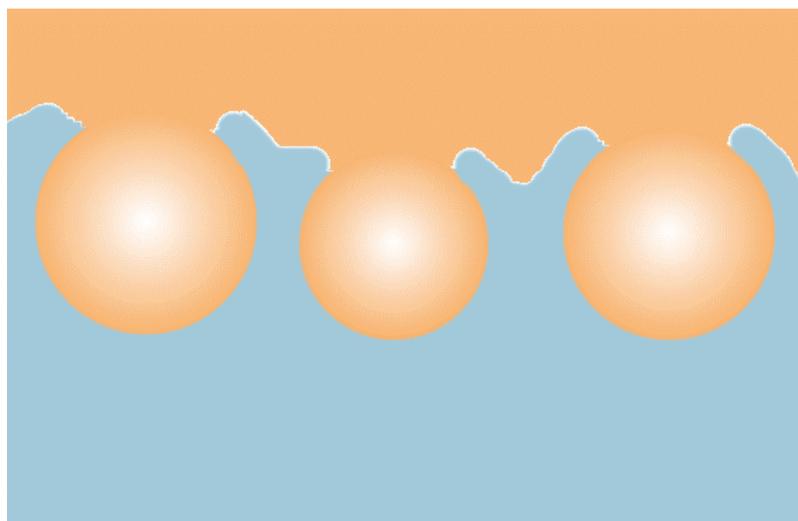


Abb. 1.4: Nanonailing: Im dritten Schritt wird ein geschlossener Metallfilm aufgedampft, der über die Cluster im Polymerfilm verankert ist.

Um geeignete Bedingungen für das dreistufige *Nanonailing* zu finden, wurden Experimente bei und unterhalb von T_g durchgeführt. Hierfür war u. a. die Kenntnis der Oberflächenglasübergangstemperatur (T_g^*) notwendig, die sich sowohl aus der thermischen Clustereinbettung und Intensitätsschwächung der Metallsignale aus der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) nach *Zaporojtchenko et al.*¹¹ und *Ericksen et al.*¹² als auch aus der Potentialverschiebung in den XP-Spektren bestimmen ließ.

Für ein erfolgreiches *Nanonailing* sind ferner die Bestimmung der Grenzflächenmorphologie und die Kenntnis des Einbettungsmechanismus notwendig. Hierfür wurden während dieser Arbeit eine Modellrechnung sowie ein entsprechendes Computerprogramm (XPSCalc) zur Ermittlung morphologischer Daten aus Röntgenphotoelektronenspektren erstellt und mit Transmissionselektronenmikroskopieabbildungen abgeglichen. Der Einbettungsmechanismus von metallischen Clustern ist darüber hinaus von großer Bedeutung für viele interessante optische^{13,14}, elektrische¹⁵, antibakterielle¹⁶, katalytische¹⁷ und magnetische Eigenschaften¹⁸.

Zudem wurde, basierend auf der von *Akamatsu und Deki*¹⁹ beobachteten Autodispersion von Gold in Nylon 11 mittels einer wärmeinduzierten Kristallisation, die Möglichkeit der Clustereinbettung durch Polymerkristallisation untersucht.

Da bei der thermischen Kristallisation von Bisphenol-A-Polycarbonat nach *Kämpf*²⁰ die ersten Sphärolithe erst nach 8 Tagen Auslagerung bei 180 °C zu beobachten waren, bot sich als mögliches schnelleres Kristallisationsverfahren die lösungsmitteldampfinduzierte Kristallisation (*engl. Vapor Induced Crystallization, VIC*) an. Nach den Arbeiten von *Mercier et al.*²¹ ist Aceton hierfür ein geeignetes Lösungsmittel.

Mit Hilfe der Infrarotabsorptionsspektroskopie, optischen Mikroskopie, Rasterkraftmikroskopie und Röntgendiffraktometrie wurde die Kristallisationskinetik eingehend untersucht. Die Einbettiefe der Goldcluster wurde durch Tiefenprofilierung mit XPS und Ionenstrahlzerstäubung bestimmt. Ferner wurde das Verfahren auf ein Polymer mit langsamerer Kristallisationskinetik (Tetramethyl-Bisphenol-A-Polycarbonat, TMBPA) übertragen und der Einfluss einer thermischen Voreinbettung geprüft.

Diese Arbeit gliedert sich in acht Kapitel. Im folgenden 2. Kapitel werden die Grundlagen zu Polymeren, Glasübergang, Kristallisation, Polycarbonaten, Metallisierung und Einbettung von Metallclustern in Polymeren zusammengefasst. Im 3. Kapitel werden die wichtigsten verwendeten Analysemethoden und im 4. Kapitel die experimentellen Einzelheiten dargestellt. Das Kapitel 5 umfasst die Grundlagen der Modellrechnungen. Im Kapitel 6.1 werden die experimentellen Ergebnisse der Adhäsionssteigerung durch Auslagerung zusammengefasst. Im Kapitel 6.2 wird der Versuch des *Nanonailings* bei T_g beschrieben. Die Ermittlung geeigneter Versuchsbedingungen für *Nanonailing* bei T_g^s inklusive der Anwendung der Modellrechnung und den Ergebnissen der Schältests sind in Kapitel 6.3 zusammengefasst. Ferner finden sich im Kapitel 6.4 die Ergebnisse der Goldeinbettung und -dispersion durch lösungsmitteldampfinduzierte Polymerkristallisation. Im

7. Kapitel werden die Verfahren zur Adhäsionssteigerung miteinander verglichen und Modelle für die Adhäsionssteigerung durch Auslagerung sowie für das Dreistufenverfahren vorgestellt. Weiter wird aus den XPS-Daten ein Modell für die Morphologie der thermischen Einbettung sphärischer Cluster vorgeschlagen. Abschließend wird ein möglicher Mechanismus für die Dispersion durch Kristallisation vorgeschlagen und mit dem Modell von *Grzywna und Stolarczyk*²² verglichen. Kapitel 8 fasst die Ergebnisse zusammen und gibt einen Ausblick auf die mögliche Weiterentwicklung der in dieser Arbeit entwickelten Methoden.

2 Grundlagen

2.1 Polymere

Die Bezeichnung Polymer wurde ursprünglich 1833 von *Jöns Jakob Berzelius* eingeführt. Er entlehnte sie aus dem altgriechischen Präfix für „viel“ (*πολύ-*, poly-) und der Bezeichnung für „Teil“ (*μέρος*, meros). In Unkenntnis der tatsächlichen Strukturformeln verwendete er die Bezeichnung für das Vielfache einer chemischen Summenformel. So war Zucker ($C_6H_{12}O_6$) ein „Polymer“ des Formaldehydes (CH_2O)²³.

Die Vorstellung, dass hochmolekulare Verbindungen aus langen Kettenmolekülen bestehen, bei denen immer der gleiche Grundbaustein (Monomer) kovalent verknüpft ist, geht auf Überlegungen von *Hermann Staudinger* aus den Jahren 1919 und 1920 zurück²⁴. Die grundsätzliche Richtigkeit dieser Annahme wurde 1927 von *Mie et al.*²⁵ experimentell nachgewiesen.

Diese Gruppe von Polymeren wird heute als Homopolymere bezeichnet, z. B. Polyethylen aus Ethen (Ethylen). Bei den Kopolymeren sind zwei oder mehr verschiedene Monomere miteinander verknüpft. Sie werden je nach Anordnung der unterschiedlichen Monomere in statistische, alternierende, Block- und Pfropfkopolymere unterschieden²⁶.

In der engeren Definition²⁷ müssen die Verknüpfungen über kovalente Bindungen (Atombindungen) erfolgen. Diese können durch drei verschiedene Reaktionsmechanismen gebildet werden:

1. Polymerisation: Bildung der Atombindung durch Auflösung von Mehrfachbindungen.
2. Polykondensation: Bildung der Atombindung durch Abspaltung einfach gebauter Moleküle wie Wasser oder Chlorwasserstoff.
3. Polyaddition: Bildung der Atombindung aus mindestens zwei verschiedenen Monomeren durch Wasserstoffwanderung und nucleophiler Addition.

Abhängig von den Monomeren und den Syntheseparametern können lineare, verzweigte oder vernetzte Primärstrukturen gebildet werden (vgl. Abb. 2.1).

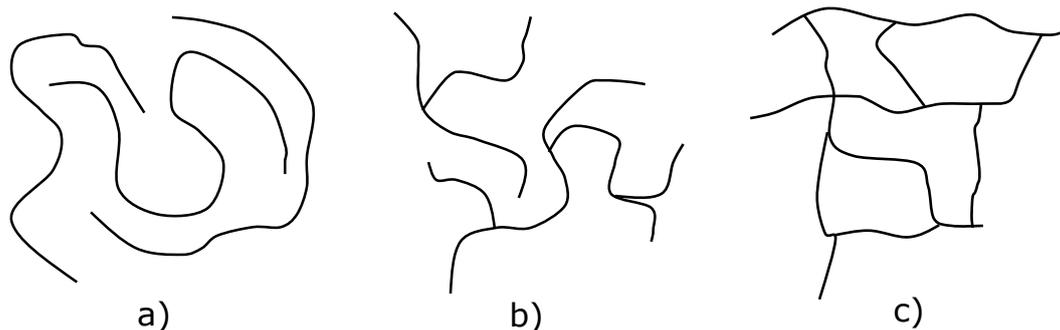


Abb. 2.1: a) lineare b) verzweigte und c) vernetzte Polymerketten

Zwischen den Ketten wirken Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Im Vergleich mit den kovalenten Atombindungen sind sie relativ schwach. Abstoßend wirken die elektrostatische Abstoßung und die Pauli-Abstoßung der besetzten Elektronenorbitale. Anziehend wirken die Keesom-Wechselwirkung zwischen zwei permanenten Dipolen, die Debye-Wechselwirkung zwischen einem permanenten und einem induzierten Dipol (Induktion) und die London-Wechselwirkung zwischen zwei polarisierbaren Molekülen (Dispersion)^{28,29}. In der älteren Literatur wird die Bezeichnung Van-der-Waals-Kraft synonym mit der London-Wechselwirkung verwendet. Häufig werden auch nur die anziehenden Van-der-Waals-Wechselwirkungen als solche bezeichnet.

Die Summe aller Wechselwirkungen lässt sich mit dem Lennard-Jones-Potential annähern³⁰ (vgl. Abb. 2.2).

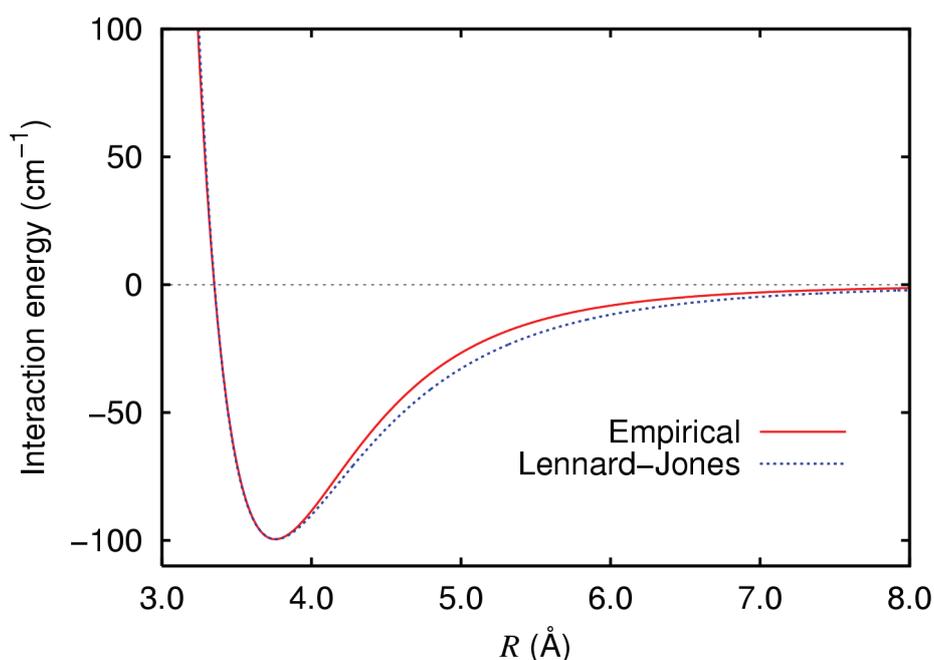


Abb. 2.2: Vergleich Lennard-Jones-Potential mit empirischen Daten für Argon-Dimere nach Aziz³¹

Des Weiteren können bei einigen Polymeren Wasserstoffbrückenbindungen auftreten, z. B. in Polyamiden und Polyurethanen. Sie lassen sich als starke Dipol-Dipol-Wechselwirkung betrachten, und es gibt den Vorschlag, sie ebenfalls bei den Van-der-Waals-Wechselwirkungen einzuordnen³². Jüngere Untersuchungen haben aber gezeigt, dass zumindest beim Wasser die Wasserstoffbrückenbindung einen deutlichen kovalenten Anteil³³ besitzt, so dass die Sonderstellung der Wasserstoffbrückenbindung weiterhin gerechtfertigt erscheint.

Die Van-der-Waals-Wechselwirkungen und die Wasserstoffbrückenbindungen beeinflussen u. a. die Konformation, die Sekundärstruktur und das Kristallisationsverhalten der Polymere.

Bei nicht vernetzten Polymeren wird zwischen amorphen und teilkristallinen Polymeren unterschieden.

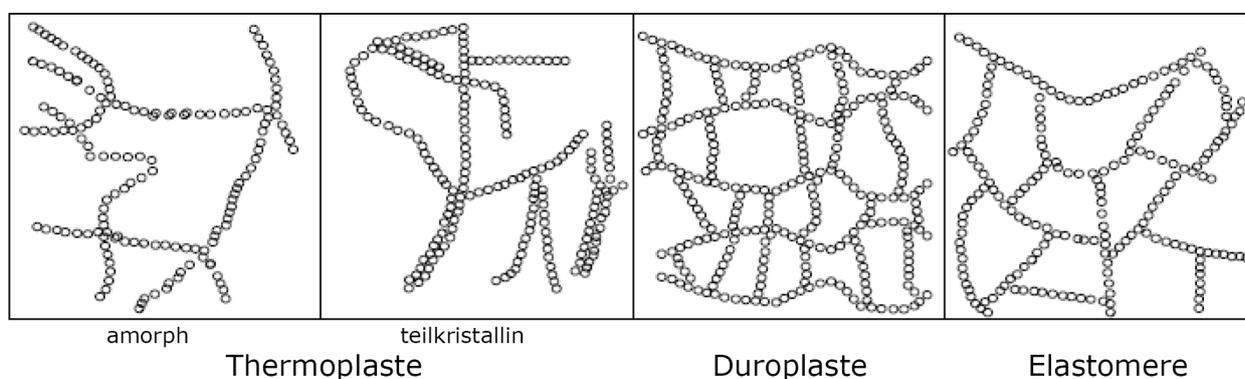


Abb. 2.3: Struktur der drei Polymerklassen³⁴

Entsprechend der Primärstruktur lassen sich die Polymere nach den daraus resultierenden physikalischen Eigenschaften in drei Klassen einteilen:

1. Thermoplaste haben lineare oder verzweigte Ketten. Unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g (vgl. Kap. 2.2) sind sie energieelastisch und spröde (Glaszustand). Bei Erwärmung beginnen Thermoplaste bei T_g zu erweichen, die Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Ketten werden immer mehr durch thermische Bewegungen überwunden und das Schubmodul fällt ab. Schließlich gehen die Thermoplaste über einen entropieelastischen Bereich in eine viskose Schmelze über (für BPA vgl. Abb. 2.11). Für die Entropieelastizität sind bei Thermoplasten die Polymerknäuel und Verschlaufungen verantwortlich. Der entropieelastische Bereich wird bei den Thermoplasten durch ein viskoses Fließen überlagert³⁵.

Bei teilkristallinen Thermoplasten sind oberhalb von T_g zunächst nur die amorphen Bereiche betroffen, da die kristallinen Bereiche energieelastisch bleiben. Je höher der Kristallisationsgrad ist, desto geringer ist der Abfall des Elastizitätsmoduls. Erst mit zunehmender Temperaturerhöhung und der damit verbundenen Schmelze der kleineren Kristallite sinkt das Elastizitätsmodul deutlich ab. Beim Erreichen des Schmelzpunkts T_m wird das Polymer schließlich zähflüssig.

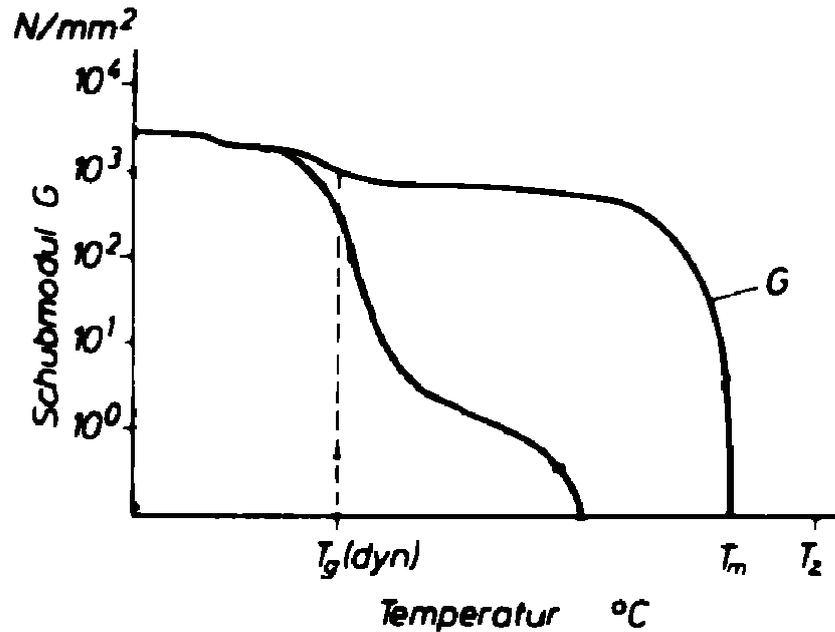


Abb. 2.4: Schematische Darstellung des Schubmoduls G für amorphe (linker Kurvenverlauf) und teilkristalline (rechter Kurvenverlauf) Thermoplaste nach Ebnstein³⁵

2. Elastomere sind gering vernetzte Polymere. Unterhalb von T_g sind sie wie die Thermoplaste spröde und glasartig. Oberhalb von T_g zeigen sie nach dem Erweichungsbereich einen stark ausgebildeten entropieelastischen Bereich, der sich hauptsächlich auf die Vernetzung zurückführen lässt³⁶. Da die Vernetzung das Fließen weitgehend verhindert, werden Elastomere bei weiterer Erwärmung thermisch zersetzt.

3. Duroplaste sind hoch vernetzte Polymere. Sie sind hart und spröde. Ihre elastische Verformbarkeit steigt mit der Temperatur nur gering. Bei weiterer Erwärmung werden sie thermisch zersetzt. Ihre Zersetzungstemperatur ist in der Regel deutlich höher als bei Thermoplasten.

2.2 Glasübergang

Wenn die Schmelze eines reinen Stoffes unter die Schmelztemperatur T_m abkühlt, dann bildet sich bei ausbleibender Kristallisation und weiterer Abkühlung aus der unterkühlten Schmelze am Glasübergang ein Glas. Thermodynamisch lässt sich der Glaszustand als eine gefrorene, unterkühlte Schmelze auffassen. Der Glaszustand ist amorph und seine freie Enthalpie ist höher als die der entsprechenden kristallinen Phase bei gleicher Temperatur. Der Glaszustand befindet sich also nicht im thermodynamischen Gleichgewicht.

Bei Abkühlung einer Polymerschmelze unter T_m kommt es bei Kristallisation zu der für Phasenübergänge erster Ordnung typischen sprunghaften Änderung von Volumen V , Enthalpie H , Entropie S und Wärmekapazität C . Bleibt die Kristallisation aus, dann sinken diese Größen zunächst in der unterkühlten Schmelze kontinuierlich weiter. Bei weiterer Abkühlung steigen die Viskosität und das E-Modul an.

Am Glasübergang ändern sich auch V , H , S stetig und C macht einen Sprung (vgl. für das Volumen Abb. 2.5, für die Entropie Abb. 2.7 und für den Wärmestrom Abb. 6.7). Dieses ist zwar charakteristisch für einen Phasenübergang zweiter Ordnung, da aber der Glaszustand keine Gleichgewichtsphase ist, ist die Voraussetzung für einen Phasenübergang nach *Ehrenfest*³⁷ nicht gegeben.

Der Glasübergang ist gekennzeichnet durch die Glasübergangstemperatur T_g . Sie ist ein wichtiges Merkmal der Formbeständigkeit eines Thermoplasten bei Erwärmung.

T_g ist nicht wie T_m ein rein stoffspezifischer Kennwert. Zunächst hängt T_g ähnlich wie T_m von stoffspezifischen Eigenschaften wie Primärstruktur, Kettenlänge, Kettensteifigkeit, Größe und Art der Seitenketten, Verzweigungsgrad sowie dem Vorhandensein von eventuellen Weichmachern ab. Zusätzlich hat aber auch die thermische Vorgeschichte der untersuchten Probe einen großen Einfluss. Bei schneller Abkühlung liegt $T_{g,2}$ deutlich höher als $T_{g,1}$ als bei langsamer Abkühlung (vgl. Abb. 2.5).

Nach der kinetischen Betrachtung des Glasübergangs ist die notwendige Zeit für die kooperativen Bewegungen von Kettensegmenten zur Relaxation in der gleichen Dimension wie die Abkühlungszeit. Je schneller abgekühlt wird, desto weniger Zeit haben die Kettensegmente für kooperative Bewegungen und desto mehr Nichtgleichgewichtszustände werden eingefroren. Dieses wiederum führt zu einem Anstieg von T_g .

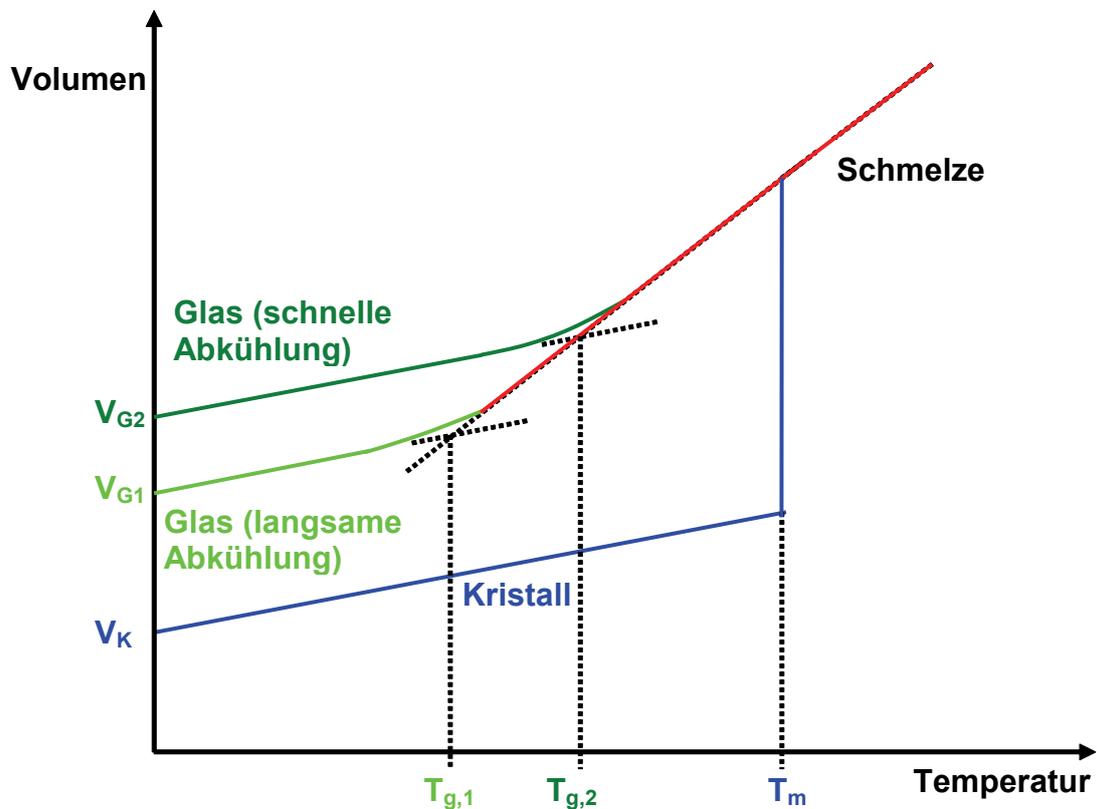


Abb. 2.5: Das Polymervolumen als Funktion der Temperatur: Bei Kristallisation nimmt das Volumen am Schmelzpunkt T_m sprunghaft ab. Bei schneller Abkühlung wird in der amorphen Phase mehr freies Volumen eingeschreckt und die Glasübergangstemperatur ist höher.

Die freie Volumentheorie nach *Simha und Boyer*³⁸ führt den Glasübergang auf das freie Volumen zurück. Das freie Volumen lässt sich hierbei als Exzessvolumen zu dem von den Molekülen minimal benötigten Volumen auffassen, das sich bei Polymeren aus den Van-der-Waals-Radien berechnen lässt. Ab einem bestimmten freien Volumen erhalten die Polymerketten die Möglichkeit zu kooperativen Bewegungen und die Viskosität verringert sich. Der Glasübergang beginnt, wenn bei Erwärmung ein Mindestwert des freien Volumens erreicht wird.

Simha und Boyer trafen zur Einschätzung dieses freien Volumens die folgenden Annahmen: Das Glas und der Polymerkristall haben den gleichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, während die Schmelze bei 0 K mit dem Polymerkristall im Gleichgewicht stehen muss. Das Verhältnis der Koeffizienten des Glases α_G und der unterkühlten Schmelze α_L multipliziert mit T_g sei konstant. *Simha und Boyer* bestimmten den Wert dieser Konstante K mit 0,113.

Die Bestimmung des relativen freien Volumens v_f ergibt sich aus der Extrapolation des spezifischen Volumens des Glases und der Schmelze auf 0 K. Der Achsenabschnitt entspricht dem gesuchten relativen freien Volumen v_f (vgl. Abb. 2.6).

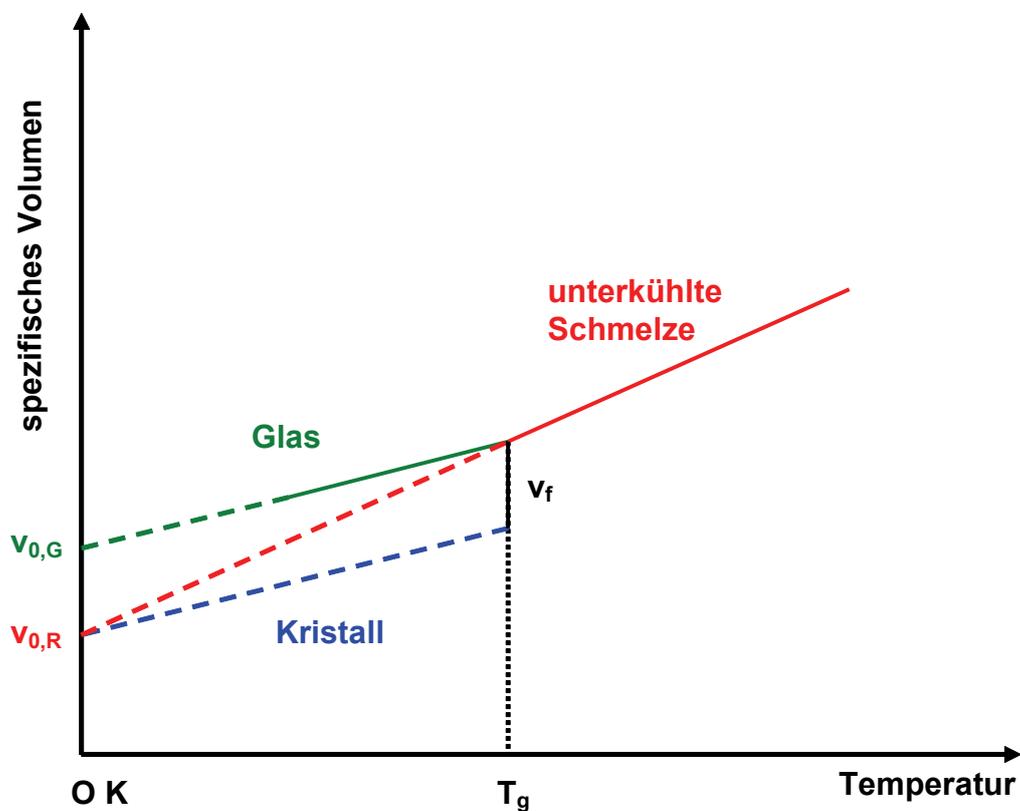


Abb. 2.6: Bestimmung des freien Volumens am Glasübergang nach Simha und Boyer

Mercier *et al.*³⁹ fanden für BPA eine gute experimentelle Übereinstimmung mit diesem Modell: $K = 0,115$ bzw. $K = 0,119$ für BPA mit der Molekülmasse $M_w = 40000$ g/mol bzw. $M_w = 90000$ g/mol.

Ein erweitertes Modell wurde von Vrentas und Duda^{40,41} vorgeschlagen: Sie unterteilten das freie Volumen in Freies Lochvolumen, Expansions- und Van-der-Waals-Volumen.

Diese kinetische Betrachtung des Glasüberganges ist seit über einem halben Jahrhundert Gegenstand intensiver wissenschaftlicher Diskussion. Schon 1948 hat Walter Kauzmann das nach ihm benannte Kauzmannparadoxon⁴² beschrieben (vgl. Abb. 2.7). Er machte dazu das folgende Gedankenexperiment: Wenn sich eine unterkühlte Polymerschmelze unendlich langsam abkühlen ließe, dann fiel bei T_K die Entropie der unterkühlten Schmelze unter die Entropie des Kristalls. Das sei aber nach dem 3. Hauptsatz der Thermodynamik unmöglich, da der Kristall die geordnetere Struktur besitze. Demnach müsste der Glasübergang immer vor Erreichen von T_K erfolgen.

Das wäre aber ein thermodynamisches Argument und widerspräche dem rein kinetischen Erklärungsmodell des Glasübergangs.

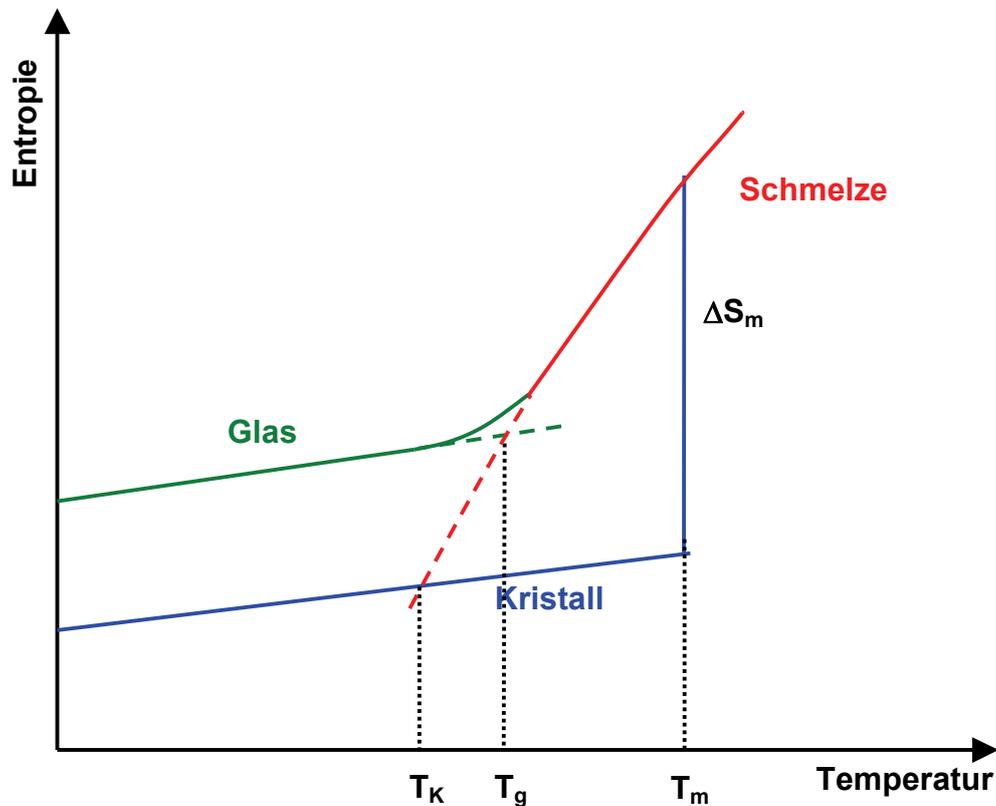


Abb. 2.7: Das Kauzmannparadoxon ($\Delta S_m = \text{Schmelzentropie}$)

Gibbs und Di Marzio⁴³ haben bereits 1958 postuliert, dass der experimentell beobachtete kinetisch kontrollierte Glasübergang nur die äußere Erscheinungsform eines Phasenüberganges 2. Ordnung im thermodynamischen Gleichgewicht sei.

Eine aktuelle Übersicht zum Stand der Diskussion und ein neuer Vorschlag zur thermodynamische Theorie des Glasüberganges finden sich bei Baeurle *et al.*⁴⁴.

2.3 Oberflächenglasübergang

An der Oberfläche ist eine Abweichung der Oberflächenglasübergangstemperatur T_g^s von der Volumenglasübergangstemperatur T_g zu erwarten, da eine Oberfläche eine grundsätzlich andere physikalische Umgebung als das Volumen hat.

In verschiedenen Arbeiten^{45,46} wurde bei Polystyrol eine T_g -Erniedrigung an der Oberfläche festgestellt. *Erichsen et al.*¹² haben nachgewiesen, dass dafür nicht die von *Mayes*⁴⁷ vorgeschlagene mögliche Segregation von Kettenenden im Oberflächenbereich verantwortlich ist.

Zudem konnte *Erichsen*⁴⁸ in seiner Dissertation mit der Untersuchung bimodaler Mischungen eine mögliche Anreicherung von kürzeren Molekülketten an der Oberfläche als Ursache ebenfalls ausschließen.

Erichsen et al. konnten für Polystyrol das Ergebnis der Simulationsrechnung von *Doruker und Mattice*⁴⁹ bestätigen, dass die erhöhte Mobilität oberflächennaher Kettenteile viel stärker zur T_g -Erniedrigung an der Oberfläche beiträgt als eine mögliche Segregation von Kettenenden.

2.4 Kristallisation von Polymeren

Wie bereits im Kap. 2.2 ausgeführt, ist unterhalb des Schmelzpunkts der kristalline Zustand thermodynamisch stabiler als der amorphe. Während sich z. B. bei Ionenkristallen nur Ionen aus einem oder wenigen Atomen periodisch anordnen, müssen sich bei Polymeren Ketten aus bis zu mehreren tausend Atomen parallel lagern. Viele Polymere sind deshalb nur schwer oder gar nicht kristallisierbar.

Grundsätzlich kristallisieren Polymere auch bei langsamen Abkühlraten aus der Schmelze nie vollständig. Polymere mit einem gleichmäßigen chemischen Aufbau, regelmäßig angeordneten, kleinen Substituenten sowie einer flexiblen Kette zeigen im Allgemeinen eine hohe Kristallisationsneigung. Große Substituenten wie Phenylringe, steife Ketten oder eine ataktische Konfiguration erniedrigen den erreichbaren Kristallinitätsgrad. Während z. B. isotaktisches Propylen einen Kristallinitätsgrad von 70 % - 80 % hat, besitzt ataktisches Propylen nur einen Kristallinitätsgrad von 50 % - 60 %³⁵.

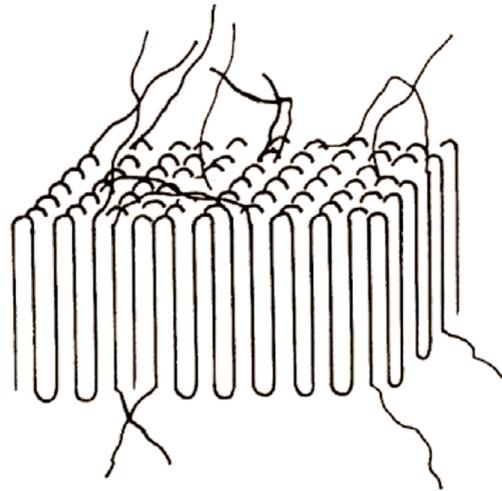


Abb. 2.8: Faltungsblock nach Ehrenstein ³⁵

Polymerketten falten sich bei der Kristallisation bevorzugt zu lamellenförmigen Strukturen (vgl. Abb. 2.8). Diese wiederum bilden in der Regel, ausgehend vom Kristallisationskeim, bei spannungsarmen Kristallisationsbedingungen einen zentralsymmetrischen Sphärolithen (vgl. Abb. 2.9). Zwischen den Lamellen befinden sich große amorphe Bereiche, so dass auch ein Sphärolith nur eine teilkristalline Struktur besitzt.

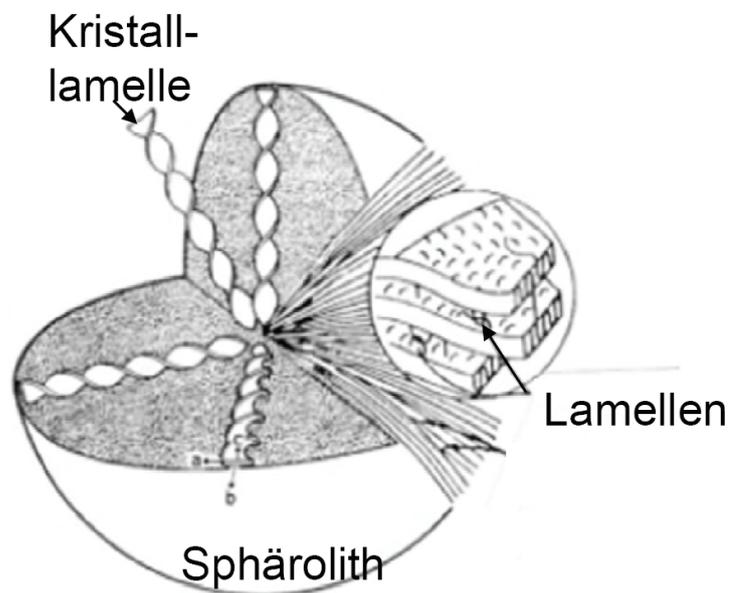


Abb. 2.9: Aufbau eines Polymersphärolithen

Aus einer Schmelze können unter Scherspannung fibrillenartige und Shish-Kebab-artige Strukturen entstehen⁵⁰. Einkristalle in Form von Plättchen oder Nadeln entstehen nur aus verdünnter Lösung einiger Polymere.

Zur Kristallisation ist eine langreichweitige Kettenmobilität notwendig, wie sie bei Abkühlung einer Polymerschmelze, Auslagerung über die Glasübergangstemperatur oder beim Auskristallisieren aus einer Lösung vorliegt.

Alternativ lässt sich eine Erhöhung der Kettenmobilität auch durch den Einsatz eines geeigneten Lösungsmittels erreichen. Wenn z. B. amorphes BPA einer Acetonatmosphäre ausgesetzt wird, dann wird dieses vom BPA absorbiert und quillt auf; es plastifiziert. Die Kettenabstände werden größer und die Van-der-Waals-Kräfte werden geringer, so dass sich die Ketten umordnen können. Das Verfahren wird lösungsmitteldampfinduzierte Kristallisation (*engl. Vapour Induced Crystallization*, VIC) genannt²¹. Alternativ lässt sich die Kristallisation auch durch direkte Oberflächenbenetzung mit dem Lösungsmittel erreichen. Dieses Verfahren wird lösungsmittelinduzierte Kristallisation (*engl. Solvent Induced Crystallization*, SIC) genannt⁵¹.

Bei der Untersuchung fester Proben, die aus experimentellen Gründen weder gelöst noch aufgeschmolzen werden sollen, sind die lösungsmittelinduzierten Verfahren eine gute Alternative zur Auslagerung oberhalb der Glasübergangstemperatur, da diese häufig einen sehr viel längeren Zeitraum beanspruchen würde.

2.5 Struktur und Eigenschaften von Bisphenol-A-Polycarbonat (BPA)

Polycarbonate sind Polymere, die formal aus einer Veresterung der Kohlensäure mit Diolen entstehen. Bereits 1898 entdeckte *Einhorn*⁵² die aromatischen Polycarbonate bei der Veresterung mit den Diphenolen Resorcin bzw. Hydrochinon. Sie waren allerdings in den damaligen Lösungsmitteln nicht löslich und damit nicht verwertbar. Eine systematische Untersuchung von Polycarbonaten in Hinblick auf ihre Verwendung erfolgte erstmals 1930 durch *Carothers und van Natta*⁵³. Die mechanischen Eigenschaften waren, bis auf das Polycarbonat aus Hexamethylenglykol, für die Polymerverarbeitung unbefriedigend. Das Polycarbonat aus Hexamethylenglykol hat aber einen Schmelzbereich von 55 °C - 60 °C und ist somit in seiner möglichen Anwendung stark eingeschränkt.

Erst 1953 gelang es *Schnell*⁵⁴, Bisphenol-A-Polycarbonat (BPA) zu synthetisieren. Es war das erste brauchbare Polycarbonat mit thermoplastischem Verhalten und einer relativ hohen Glasübergangstemperatur von ca. 150 °C. Die industrielle Produktion begann 1958.

Die Synthese erfolgt über eine Phasengrenzflächenpolykondensation des Natriumsalzes von 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A) mit Kohlenoxiddichlorid (Phosgen) in einem Gemisch aus wässriger Lösung, in der die Reaktion stattfindet, und einem geeigneten organischen Lösungsmittel (z. B. Dichlormethan), das das gebildete Polycarbonat löst und der Reaktion entzieht⁵⁵.

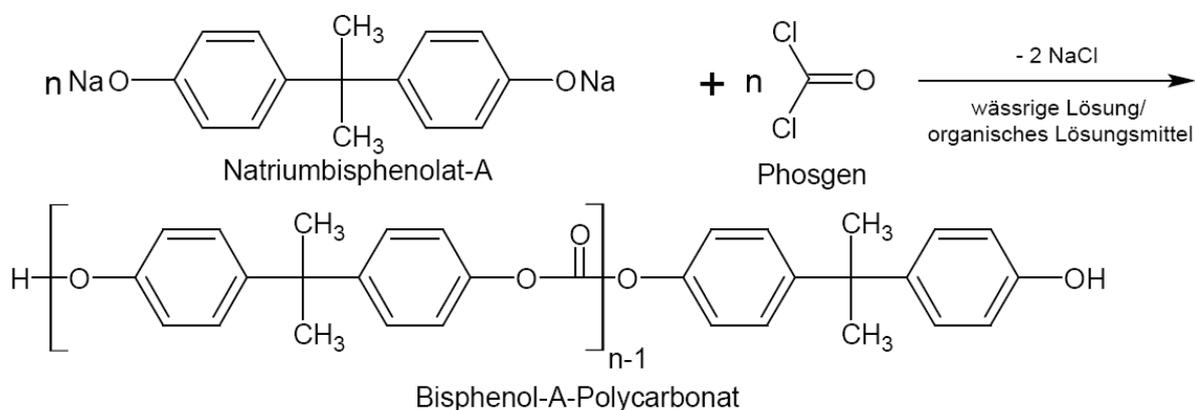


Abb. 2.10: Vereinfachte Darstellung der Polycarbonatsynthese nach Schnell⁵⁵.

BPA zeichnet sich durch eine hohe Kettensteifigkeit aus, die von den Phenylringen in der Kette herrührt. Die Phenylringe und die Dimethylseitengruppe zwischen ihnen behindern die Drehbarkeit der einzelnen Kettenglieder erheblich. BPA hat deshalb eine relativ große Persistenzlänge von 8,65 nm⁵⁶.

Hieraus begründet sich nach *Falkei und Rellensmann*⁵⁷ auch die geringe Neigung zur thermisch induzierten Kristallisation. Erst nach einer Auslagerung von 24 Stunden bei 181 °C ließ sich der Beginn der Kristallisation feststellen. Jüngere Untersuchungen von *Alizadeh et al.*⁵⁸ zeigen eine beginnende Kristallisation sogar erst nach 40 Stunden bei 185 °C. BPA kristallisiert monoklin⁵⁹. Die geringe Kristallisationsneigung und seine hohe Formbeständigkeitstemperatur (138 °C bei $4,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ⁶⁰) machen BPA ideal als amorphes und transparentes Thermoplast für optische Speichermedien.

Die Kettensteifigkeit ist nach *Schnell und Bottenbruch*⁵⁵ auch der Grund für die relativ hohe Glasübergangstemperatur von 150 °C und den hohen Schmelzbereich von 220 °C bis 230 °C.

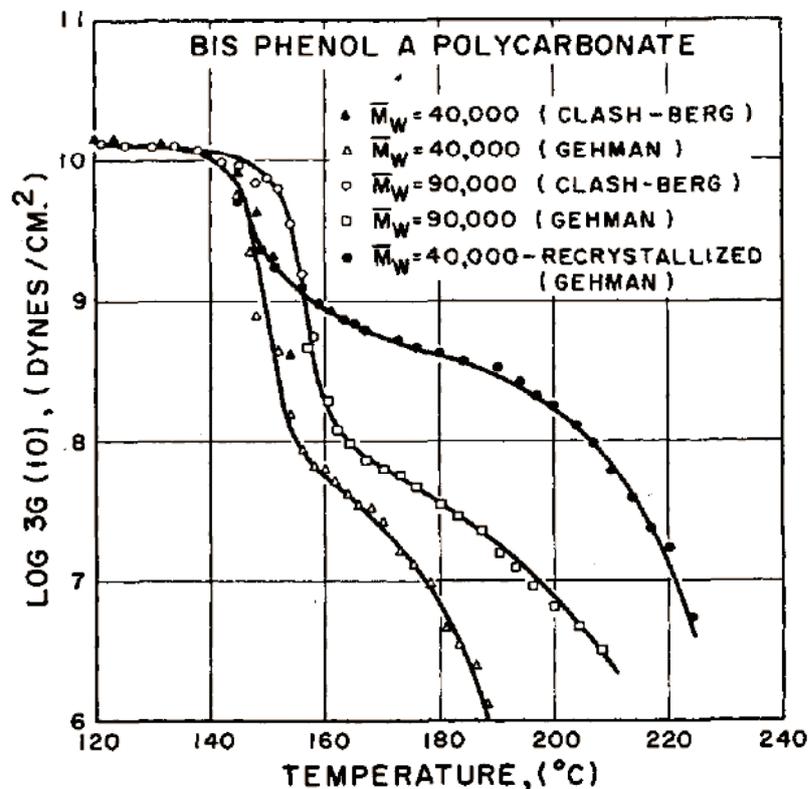


Abb. 2.11: Elastizitätsmodul E aus dem Schubmodul G (oberhalb T_g entspricht $E \approx 3G$) von amorphem und teilkristallinem BPA mit den Molekülmassen $M_w = 40000$ g/mol und $M_w = 90000$ g/mol als Funktion der Temperatur nach Mercier et al.³⁹ (Anm.: Die korrekte Schreibweise wäre $\log_{10}(3G/(\text{Dynes}/\text{cm}^2)), 1 \text{ Dynes}/\text{cm}^2 = 0,1 \text{ Pa}$).

Bei den mechanischen Eigenschaften ist die hohe Kerbschlagzähigkeit auffällig (über 70 kJ/m² bei 23 °C). 126 °C unterhalb des Glasübergangs wäre ein spröderes Verhalten zu erwarten gewesen. Nach *Morbitzer und Grigo*⁶¹ können Polycarbonate auch bei hoher Beanspruchungsgeschwindigkeit (Schlag) unter Scherdeformation plastische Zonen hinter dem Kerbgrund ausbilden.

BPA hat unterhalb des Glasüberganges ein E-Modul von $2,4 \cdot 10^9$ Pa (vgl. Abb. 2.11).

Aufgrund seiner im Vergleich zu anderen Thermoplasten höheren Herstellungskosten wird BPA in den Bereichen verwendet, bei denen eine oder mehrere dieser speziellen Eigenschaften erforderlich sind, wie bei optischen Datenspeichern, Steg- und Massivplatten für Dächer, Autoscheinwerfern, Panoramadächern, Schutzhelmen, Helmvisieren oder Sportbrillen.

2.6 Thermisches Aufdampfen zur Metallisierung von Polycarbonaten

Zur Metallisierung von Polymeren wird häufig das thermische Aufdampfverfahren verwendet. Hierbei wird ein Metall mit einem widerstandsgeheizten Tiegel oder mit einem Elektronenstrahl im Ultrahochvakuum ($< 10^{-7}$ mbar) verdampft.

Wenn ein Substrat bedampft wird, entscheiden bei thermodynamisch idealen Verhältnissen die Oberflächenenergie des Substrates (hier das Polymer) γ_p , des Kondensates (hier das Metall) γ_m sowie die Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Kondensat γ_{mp} über die Morphologie der aufwachsenden Kondensatschicht⁶².

Wenn

$$\gamma_p > \gamma_m + \gamma_{mp} \quad (2-1)$$

ist, dann kann das System durch die Bildung einer geschlossenen Monolage seine Energie minimieren. Auf dieser können weitere Lagen aufwachsen (Frank-van-der-Merwe-Wachstum). Wenn das Wachstum nur nach wenigen Lagen in ein Inselwachstum übergeht, z. B. durch Gitterverspannungen auf Grund von unterschiedlichen Gitterparametern von Substrat und Kondensat, wird dieses als Stranski-Krastanov-Wachstum klassifiziert.

Metalle haben im Allgemeinen aber eine relativ hohe und Polymere eine relativ niedrige Oberflächenenergie. Damit die Ungleichung für das Frank-van-der-Merwe-Wachstum erfüllt ist, müsste die Grenzflächenenergie γ_{mp} negativ sein. Dieses ist in der Regel nur bei chemischen Reaktionen zwischen reaktiven Metallen und Polymeren der Fall. Die in dieser Arbeit verwendeten Edelmetalle Kupfer und Gold sind wenig reaktiv, deshalb gilt für das System Edelmetall/Polycarbonat die folgende Ungleichung:

$$\gamma_p < \gamma_m + \gamma_{mp} \quad (2-2)$$

Für das System sind eine minimale Grenzfläche sowie eine minimale Metalloberfläche energetisch günstig. Dieses wird durch Inselwachstum unter Bildung von annähernd sphärischen Edelmetallclustern auf der BPA-Oberfläche erreicht (Volmer-Weber-Wachstum).

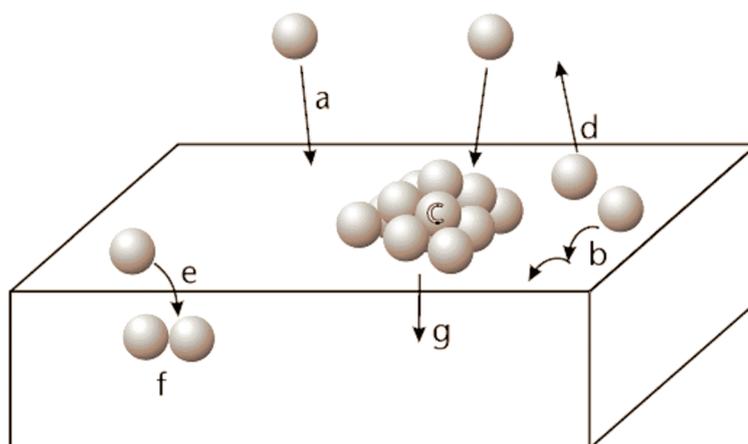


Abb. 2.12: Oberflächenprozesse bei Kondensation von Metallatomen aus der Gasphase⁶³

Treffen einzelne Edelmetallatome auf eine Polymeroberfläche, so kann es zu einer Reihe von Oberflächenprozessen kommen (vgl. Abb. 2.12):

(a) Die ankommenden Atome werden auf der Oberfläche adsorbiert. *Thran*⁶⁴ konnte zeigen, dass diese nicht direkt wieder zurückgestreut werden. Die adsorbierten Atome diffundieren auf der Oberfläche (b) bis sie entweder desorbieren (d) oder in das Polymer eindiffundieren (e) und Cluster im Volumen (f) oder auf der Oberfläche bilden (c). Bei Erwärmung oberhalb von T_g können die Cluster in das Polymer einsinken (g) (vgl. Kap. 2.7).

Es gibt zwei Arten der Nukleation: Präferenzielle Nukleation, bei der die Atome an bestimmten Nukleationszentren (reaktive Gruppen, Kettenenden, Verunreinigungen) gebunden werden oder statistische Nukleation, bei der sich zwei Metallatome treffen.

*Patnaik et al.*⁶⁵ haben aus XPS-Untersuchungen als Nukleationszentren für BPA die Carbonatgruppe vorgeschlagen. Hier komme es zu einer Gold-Carbonyl- π -Rückbindung (vgl. Abb. 2.12).

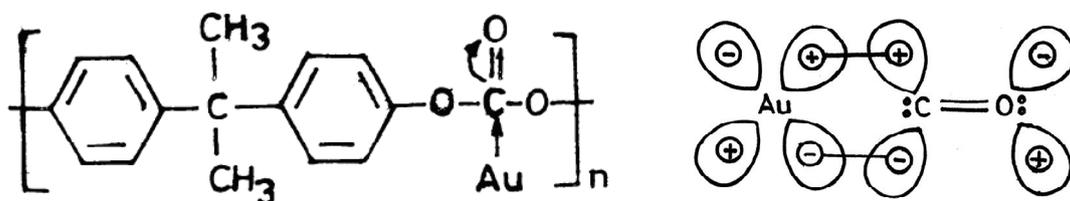


Abb. 2.13: Gold-Carbonyl- π -Rückbindung⁶⁵

2.7 Einbettung von Metallclustern in Polymeren

Wie in Kap. 2.6 erläutert, bilden Edelmetalle beim Aufdampfen auf Polymeroberflächen unterhalb der Glasübergangstemperatur Cluster, da dieses der thermodynamisch günstigste Zustand für dieses System aus mobiler Phase (Metall) und stationärer Phase (Polymer) ist. Unterhalb der Glasübergangstemperatur kann das Polymer seinerseits nicht durch Formänderungen bzw. Fließen zur Energieminimierung beitragen.

Wird eine mit Edelmetallclustern bedeckte Polymeroberfläche über die Glasübergangstemperatur hinaus erwärmt, kehren sich die Verhältnisse um: Das Polymer wird zur mobilen Phase und das Metall wird unter Vernachlässigung einer möglichen Clusterkoaleszenz zur stationären Phase, die ihre Form beibehält.

Wenn die Oberflächenenergie des Metalls größer ist als die Oberflächenenergie des Polymers und der Grenzflächenenergie, also die Ungleichung

$$\gamma_m > \gamma_p + \gamma_{mp} \quad (2-3)$$

erfüllt ist, dann muss analog zu Ungleichung (2-1) das Polymer (mobile Phase) das Metall (stationäre Phase) benetzen.

Die Oberflächenenergie eines Metalls teilt sich in einen Dispersionsanteil und einen metallischen Anteil

$$\gamma_m = \gamma_m^m + \gamma_m^d, \quad (2-4)$$

während bei Polymeren die Oberflächenenergie offensichtlich keinen metallischen Anteil hat.

Der polare Anteil durch die Carbonatgruppen ist gering, so dass folgt:

$$\gamma_p^d \approx \gamma_p \quad (2-5)$$

Nach *Fowkes*⁶⁶ lässt sich damit γ_{mp} wie folgt abschätzen:

$$\gamma_{mp} = \gamma_m + \gamma_p - 2\sqrt{\gamma_m^d \gamma_p} \quad (2-6)$$

Gleichung (2-4) und Gleichung (2-6) eingesetzt in Ungleichung (2-3) ergibt als Bedingung für die Clustereinbettung:

$$\gamma_m^d > \gamma_p \quad (2-7)$$

Für das System Edelmetallcluster/Polymer ist es demnach thermodynamisch günstig, wenn durch die Umhüllung des Metallclusters mit Polymer die freie Metalloberfläche verringert wird, wobei die Metall-Polymer-Grenzfläche sowie die freie Oberfläche des Polymers erhöht werden.

Die Oberflächenenergie von BPA beträgt 46 mJ/m^2 ⁶⁷. Der Dispersionsanteil der Oberflächenenergie eines Metalls lässt sich bei Kenntnis der Hamakerkonstanten A_m ⁶⁸ und des Atomradius r_A mit

$$\gamma_m^d = \frac{A_m}{24\pi r_A^2} \quad (2-8)$$

abschätzen.

Mit der Hamakerkonstante für Gold $A_{Au} = 4 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ⁶⁹ und dem Atomradius $r_{Au} = 0,144 \text{ nm}$ ergibt sich für den Dispersionsanteil der Oberflächenenergie $\gamma_{Au}^d = 255 \text{ mJ/m}^2$. Für das System Gold/BPA ist damit die Ungleichung (2-7) erfüllt, die Goldcluster werden bei Erwärmung über den Glasübergang vollständig eingebettet.

Der Einbettungsprozess lässt sich in drei Phasen aufteilen. In der ersten Phase wird die freie Oberfläche des Metalls und des Polymers durch das Einsinken des Clusters bis zur Äquatorebene verringert und die Metall-Polymer-Grenzfläche vergrößert. Für die erste Phase muss also nur

$$\gamma_m + \gamma_p > \gamma_{mp} \quad (2-9)$$

erfüllt sein.

Nachdem der Cluster bis zur Äquatorialebene eingesunken ist, kann er nur noch unter Vergrößerung der freien Polymeroberfläche weiter eingebettet werden. Dazu muss die Ungleichung (2-3) erfüllt sein.

Wenn aber die Ungleichung (2-9) erfüllt und die Ungleichung (2-3) nicht erfüllt ist, dann kommt der Prozess nach der ersten Phase zum Stillstand, die Cluster werden nur bis zur Äquatorialebene eingebettet.

Für Metalle sind reale Fälle nicht bekannt und aufgrund ihrer hohen Oberflächenenergien auch unwahrscheinlich. Für organische Verbindungen auf Styrol-Hexamethylacrylat-Kopolymer (P-37)^{70,71} und Natronkalkglaspartikel auf Polystyrol mit einem sehr hohen Weichmacheranteil⁷² (vgl. Abb. 2.14) wurden Teileinbettungen beobachtet.

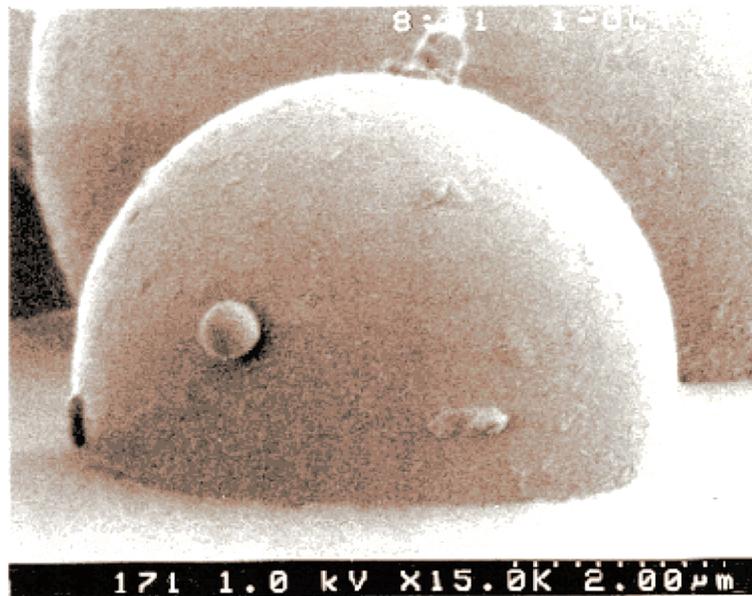


Abb. 2.14: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines halbeingesunkenen Natronkalkglaspartikels⁷²

Wenn die Ungleichung (2-3) erfüllt ist, ergeben sich für den Cluster zwei mögliche Einbettungsmechanismen. Der Cluster könnte von einer dünnen Polymerschicht benetzt werden oder weiter einsinken (vgl. Abb. 2.15).

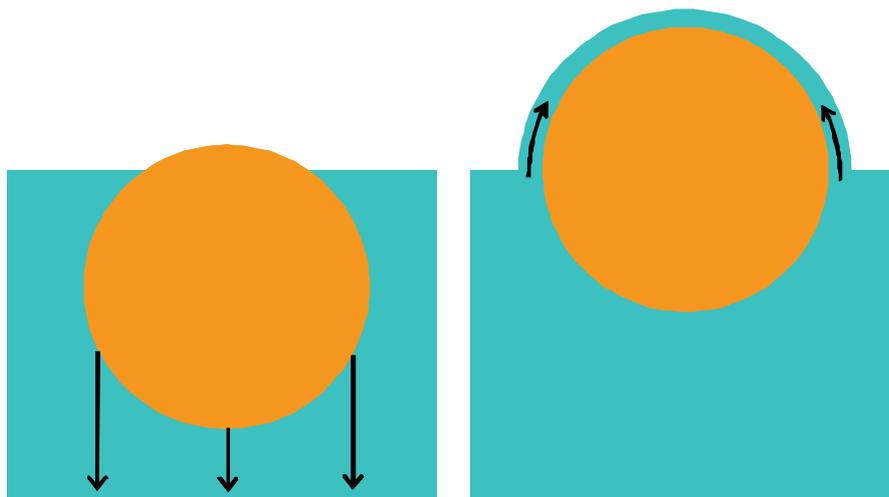


Abb. 2.15: Mögliche Einbettmechanismen der zweiten Phase: Einsinken (links) oder Benetzung (rechts).

Beim Einsinken wird die freie Polymeroberfläche zunächst weniger vergrößert als bei einer Benetzung. Da bei beiden Modellen die Metalloberfläche und die Grenzfläche gleich groß sind, spricht dieses Argument für das Einsinken.

Wenn die Cluster tiefer in das Polymer eindringen, dann üben sie eine komprimierende Kraft auf die darunter liegenden Polymerketten aus. Das freie Volumen nimmt ab, die Polymerketten rücken näher zusammen und die Entropie verringert sich. Diese Entropieverringerng wirkt mit $T\Delta S_p$ der freien Einbettungsenergie entgegen. Bei der Benetzung hingegen wird das Polymer nicht weiter komprimiert. Dieses Argument spricht für die Benetzung. Wie die Cluster tatsächlich in Polymere eingebettet werden, ist Teil der aktuellen Diskussion⁷³.

Nach vollständiger Einbettung gibt es nach obiger Betrachtung thermodynamisch keine Argumentation für eine gerichtete noch tiefere Einbettung in das Polymer. Stattdessen müssten die Cluster durch thermische Bewegung langsam im Polymer dispergieren. *Kovacs und Vincett*⁷⁴ beobachteten aber, dass in einer dritten Phase Selen-, Zinn- und Indiumcluster bis ca. 100 nm tief eingebettet werden und selbst nach langer Auslagerungszeit (> 3 Tage) in dieser Tiefe verblieben.

Zur Erklärung schlugen *Kovacs und Vincett* vor, die Van-der-Waals-Kräfte, die zwischen Polymer und Cluster wirken, in die Betrachtung mit einzubeziehen. Nur die Polymerbereiche unterhalb der Summe des doppelten Clusterradius r und der doppelten Einbetttiefe z trügen zur Van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie ΔU_{vdw} bei. Im Bereich zwischen der Polymeroberfläche und

$2r + 2z$ kompensierten sich die Van-der-Waals-Wechselwirkungen ober- und unterhalb des Clusteräquators (vgl. Abb. 2.16).

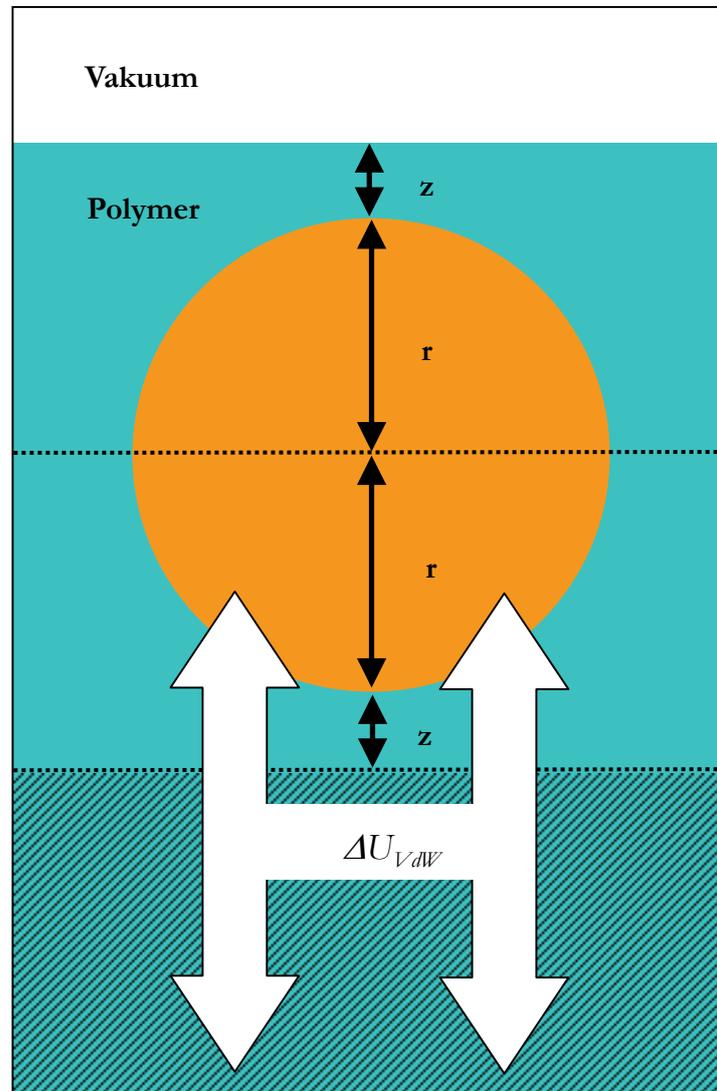


Abb. 2.16: Nur der schraffierte Bereich trägt zu ΔU_{VdW} bei. Zwischen der Polymeroberfläche und $2r + 2z$ heben sich die Van-der-Waals-Wechselwirkungen in der Summe auf.

Kovacs und Vinceti⁷⁴ schätzten nach dem Modell von Mahanty und Ninham⁷⁵ die resultierende ΔU_{VdW} mit der normierten Einbettiefe $x = z/r$ und der Hamakerkonstante A_{mp} für die Dispersionskräfte zwischen Metall und Polymer wie folgt ab:

$$\Delta U_{VdW} = \frac{A_{mp}}{6} \left[\frac{2 + 2x}{2x + x^2} + \ln \left(\frac{x}{2 + x} \right) \right] \quad (2-10)$$

Die resultierende Funktion fällt monoton ab. Bereits nach wenigen Clusterradien Einbettungstiefe wird ihr Betrag verschwindend gering:

$$\frac{\Delta U_{vdW}(z = 0,1r)}{\Delta U_{vdW}(z = 3r)} = 0,003 \quad (2-11)$$

Zudem wirkt die bereits oben erläuterte Verringerung der Entropie des Polymers der Einbettung entgegen, so dass für die freie Einbettungsenergie gilt:

$$\Delta F_p = \Delta U_{vdW} - T\Delta S_p \quad (2-12)$$

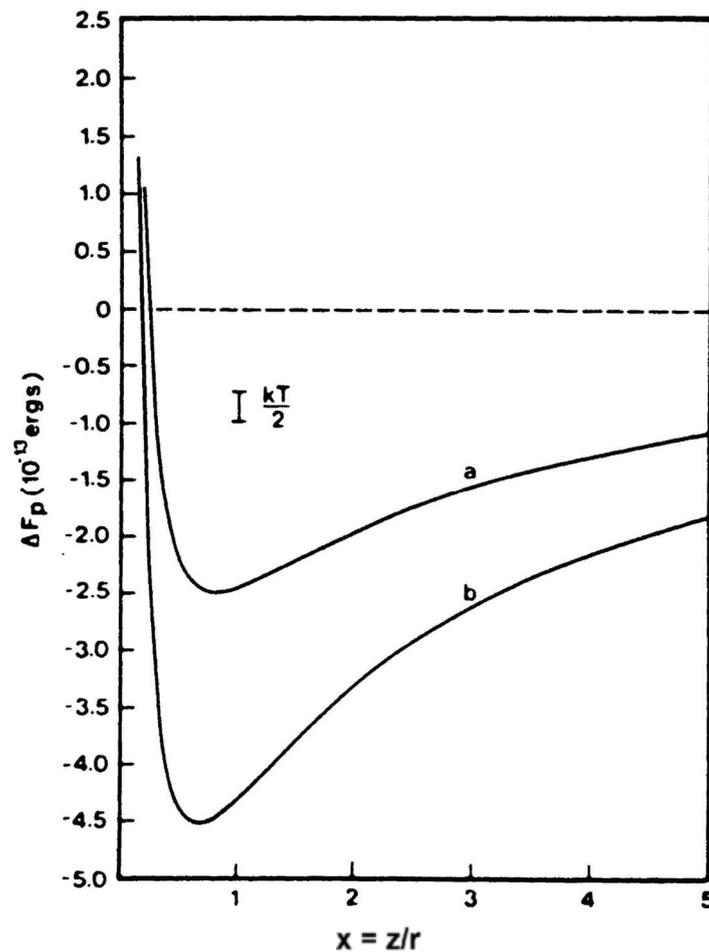


Abb. 2.17: Verlauf der Freien Energie für das Verhältnis Einbettungstiefe z / Clusterradius r für
(a) Selen/Polystyrol und (b) Zinn/Polystyrol nach Kovacs und Vincett⁷⁴

Da mit steigender Einbettiefe $\Delta U_{V_{dw}}$ fällt und die Entropie sinkt bzw. $-T\Delta S_p$ steigt, muss die resultierende Funktion (2-12) ein Minimum bei einer Einbettiefe von ca. einem Clusterradius haben. *Kovacs und Vincett*⁷⁴ haben diese für Selen und Zinn in Polystyrol abgeschätzt (vgl. Abb. 2.17).

Das Potentialminimum bzw. die Gleichgewichtseinbettiefe ist somit abhängig vom Metall, dem Polymer, der Clustergröße und der Temperatur. *Kovacs und Vincett* haben allerdings sehr große Cluster mit einem Radius von ca. 150 nm untersucht. Wie in Abb. 2.17 ersichtlich, ist $kT/2$ hier sehr viel kleiner als ΔF_p , d. h. die Clusterschicht ist stabil gegenüber einer möglichen Brownschen Bewegung.

In seiner Dissertation hat *von Bechtolsheim*⁷⁶ am System Gold/Trimethylcyclohexan-Polycarbonat gezeigt, dass Goldcluster mit einem Radius von 1 nm - 2 nm mit zunehmender Auslagerungszeit über T_g tief in das Polymer wandern. Wegen der geringen Größe dieser Cluster ist die Entropieabnahme beim Einbetten sehr klein, die Cluster werden nicht gegenüber der Brownschen Bewegung stabilisiert und wandern tiefer in das Polymer.

Bei einer hohen Clusterdichte, wie in der vorliegenden Arbeit, wird die Clusterschicht zusätzlich durch die anziehenden Wechselwirkungen nach *Hamaker*⁶⁸ zwischen den Clustern stabilisiert.

3 Zentrale Analysemethoden

3.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

3.1.1 Grundlagen

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) gehört zur Photoemissionsspektroskopie (PES). Sie wurde von 1954 bis 1967 von *Siegbahn*⁷⁷ entwickelt. Bei der XPS wird der von *Heinrich Rudolf Hertz* 1887 entdeckte äußere Photoeffekt⁷⁸ zur Analyse genutzt. Die Photoelektronen werden durch Bestrahlung mit monochromatischer Röntgenstrahlung freigesetzt. Als Röntgenquellen kommen häufig AlK_{α} ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$)- oder MgK_{α} ($h\nu = 1253,6 \text{ eV}$)-Quellen zum Einsatz. In einigen wenigen Anlagen steht auch Synchrotronstrahlung zur Verfügung, die jede beliebige Anregungsenergie bis ca. 20 keV erzeugen kann.

Die kinetische Energie der freigesetzten Elektronen oberflächennaher Atome wird detektiert. Die Energieverteilung und Intensität lässt Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung und die elektronische Struktur der Probe zu (vgl. Abb. 3.1).

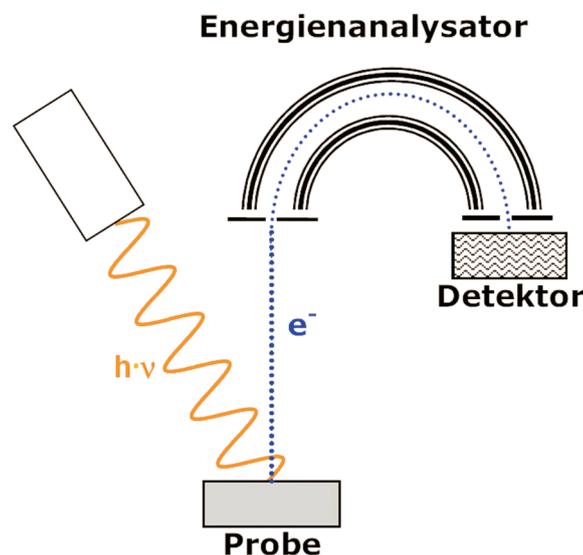


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau eines Photoelektronenspektroskops

Nach der Emission wird der frei gewordene Platz in der inneren Schale durch den Übergang eines Elektrons aus einem höheren Niveau wieder belegt. Die dabei freiwerdende Energie wird entweder als Photon (Röntgenfluoreszenz) abgegeben oder als kinetische Energie an ein noch höher gelegenes Elektron (Auger-Effekt) übertragen, das ebenfalls emittiert wird (vgl. Abb. 3.2).

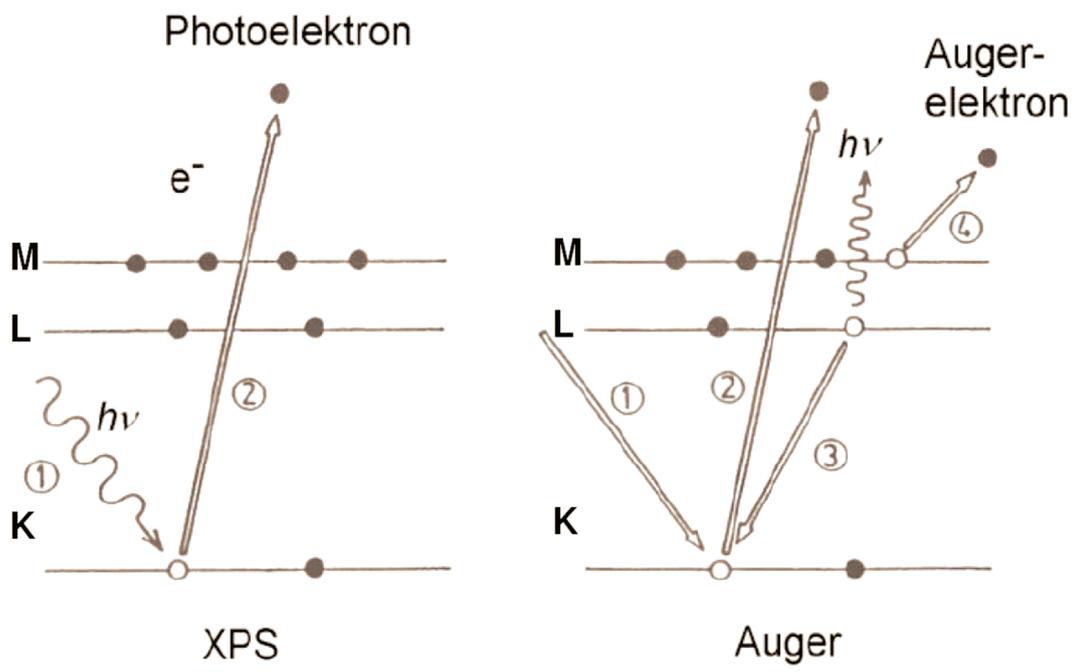


Abb. 3.2: Links: Ein Photon wird eingestrahlt, und ein Photoelektron wird emittiert.

Rechts: Ein Elektron aus der L-Schale geht in die K-Schale über und emittiert entweder ein Photon (Röntgenfluoreszenz) oder ein Elektron (Auger-Effekt)⁵.

Nach dem Koopmans-Theorem⁷⁹ ändert sich die Lage der Energieniveaus der nach der Ionisierung verbleibenden $N - 1$ Elektronen eines Kations im Vergleich zum Atom mit N Elektronen nicht. Nach dieser Näherung lässt sich die negative Orbitalenergie ε_k mit der Bindungsenergie E_B gleichsetzen.

$$E_B = -\varepsilon_k \quad (3-1)$$

Da nicht einzelne Atome, sondern Festkörper bestrahlt werden, muss zudem noch die Austrittsarbeit Φ erbracht werden. Sie ist notwendig, damit das Elektron vom Fermi-Niveau E_F in das Vakuum gebracht werden kann.

Wenn die eingestrahelte Energie $h\nu$ höher ist als die Bindungsenergie und die Austrittsarbeit, dann wird die Differenz in die kinetische Energie des Elektrons gewandelt und es lässt sich die folgende Beziehung aufstellen:

$$h\nu = E_B + \Phi + E_{kin} \quad (3-2)$$

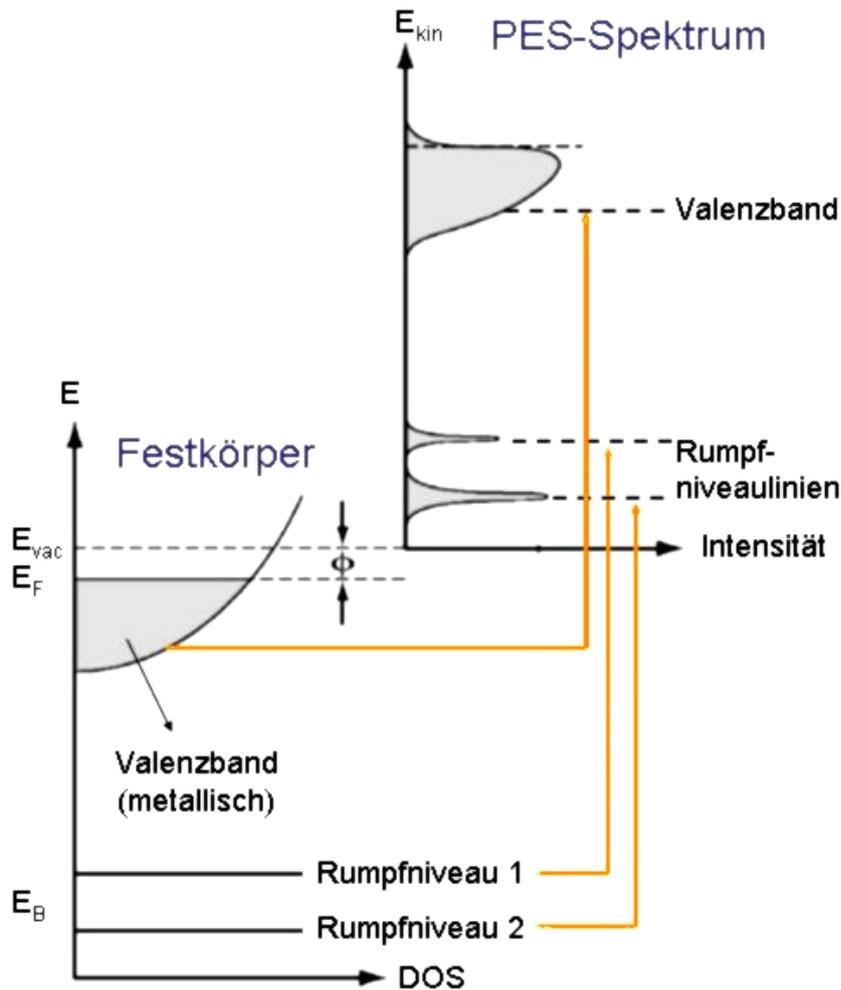


Abb. 3.3: Energieschema der Photoelektronenspektroskopie (PES). Durch die Messung bei endlicher Temperatur und die Geräteauflösung werden die scharfe Fermikante und die diskreten Rumpfniveaus verbreitert, wie es im rechten Graph als PES-Spektrum skizziert ist. DOS = Zustandsdichte (engl. density of states), E_B = Bindungsenergie des emittierten Elektrons, E_F = Fermi-Niveau, Φ = Austrittsarbeit, E_{vac} = Vakuumniveau⁸⁰.

Kernstück des eigentlichen Spektrometers ist der Analysator. Die am meisten verbreitete Form ist der Halbkugelanalysator. Mit einem elektrostatischen Linsensystem werden die Photoelektronen auf den Eintrittsspalt des Analysators fokussiert. Im Analysator werden sie entsprechend ihrer kinetischen Energie im elektrischen Feld zwischen den beiden Halbschalen abgelenkt. Nur die Photoelektronen, deren kinetische Energie der Passenergie entspricht, können den Austrittsspalt passieren und werden nach Verstärkung in einem Elektronenmultiplier detektiert. Durch Spannungsänderung wird die Passenergie kontinuierlich variiert und ein Spektrum der kinetischen Energie aufgenommen (vgl. Abb. 3.1). Die Passenergie ließe sich auch direkt im Analysator ändern; dann wäre aber die Auflösung des Analysators direkt von der Passenergie abhängig und würde somit innerhalb eines Spektrums variieren. Die Änderung der Passenergie wird deshalb über eine Bremsspannung zwischen Probe und Analysator realisiert.

Die kinetische Energie im Analysator E_{kin}^A entspricht aber nicht der kinetischen Energie im Vakuum nach Probenaustritt. Bei leitfähigen Proben sind Probe und Spektrometer über die Masse miteinander verbunden, die Fermi-Niveaus sind gleich. Deshalb müssen nach Abb. 3.4 die jeweiligen Summen von Austrittsarbeit und kinetischer Energie gleich sein.

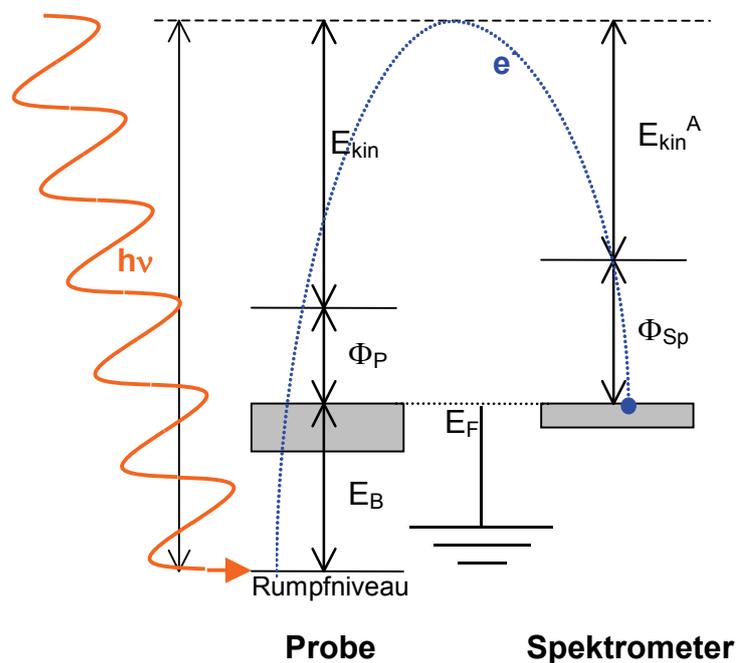


Abb. 3.4: Energieschema der Photoelektronenspektroskopie bei leitender Probe: E_B = Bindungsenergie des emittierten Elektrons, E_F = Fermi-Niveau, Φ_P = Austrittsarbeit Probe, Φ_{Sp} = Austrittsarbeit Spektrometer, E_{kin} = wahre kinetische Energie, E_{kin}^A = kinetische Energie im Analysator

Eingesetzt in (3-2) ergibt für die Bindungsenergie:

$$E_B = h\nu - E_{kin}^A - \Phi_{Sp} \quad (3-3)$$

Die Austrittsarbeit des Spektrometers wird durch leitende Referenzproben mit bekannten Bindungsenergien ermittelt. Φ_{Sp} ergibt sich aus der Differenz von gemessener und erwarteter Bindungsenergie der Referenz:

$$\Phi_{Sp} = E_B^{gemessen} - E_B \quad (3-4)$$

Der Auftrag der Zählrate über die Bindungsenergien ergibt das typische XP-Spektrum. Üblicherweise werden die Signale entsprechend der korrespondierenden Rumpfniveaus mit Atomsymbol + Hauptquantenzahl + Orbital (+ Gesamtdrehimpuls) bezeichnet.

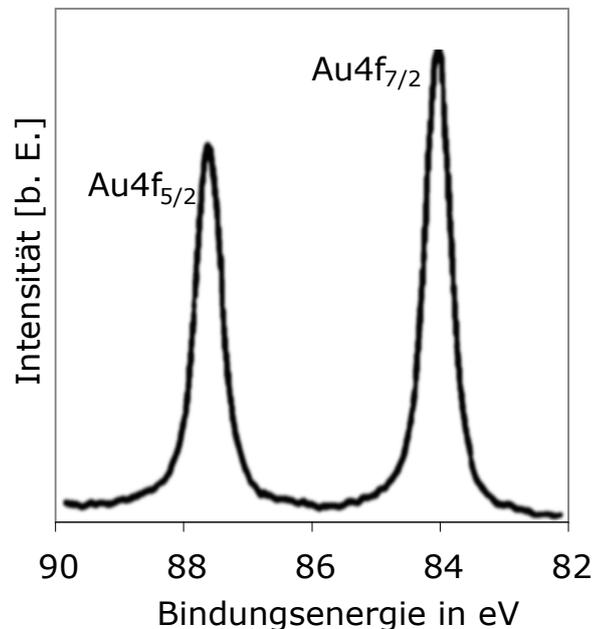


Abb. 3.5: Gold 4f-Dublett

Die so ermittelte Bindungsenergie ist nicht exakt die negative Orbitalenergie ϵ_b , denn die chemische Umgebung des Atoms kann zu einer Verschiebung führen. Bei Nachbaratomen mit einer höheren Elektronegativität ist das emittierende Atom partiell positiv geladen, das Signal wird zu höheren Bindungsenergien hin verschoben, bei niedrigerer Elektronegativität zu niedrigerer Bindungsenergie. Für verschiedene Nachbargruppen gibt es bestimmte chemische Verschiebungen (ΔE_{chem}), die Rückschlüsse auf die Oberflächenchemie zulassen.

Zudem ist Koopmans Theorem eine recht grobe Näherung, denn die zurückgebliebenen $N - 1$ Elektronen relaxieren wegen der geänderten Kernabschirmung (intraatomare Relaxation). Die dabei freiwerdende Energie ΔE_{Relax}^{Intra} wird an das Photoelektron übertragen und vermindert die gemessene Bindungsenergie. Hinzu kommt die interatomare Relaxation ΔE_{Relax}^{Inter} der Elektronen der polarisierbaren Gitteratome, um das Rumpfloch abzuschirmen. Des Weiteren wird die Bindungsenergie der inneren Elektronen durch relativistische (ΔE_{rel}) und Korrelationseffekte (ΔE_{korr}) erhöht. Bei Ionenkristallen muss zusätzlich noch das Potential der umgebenden Punktladungen, der Madelungterm ΔE_{Mad} , berücksichtigt werden. Für die gemessene Bindungsenergie aus der Photoemission folgt:

$$E_B = -\varepsilon_k + \Delta E_{chem} - \Delta E_{Relax}^{Intra} - \Delta E_{Relax}^{Inter} + \Delta E_{rel} + \Delta E_{korr} + \Delta E_{Mad} \quad (3-5)$$

3.1.2 Isolierende Proben

Wenn Photo- und Augerelektronen den Festkörper verlassen, bleiben die positiv geladenen Atomrümpfe zurück. Der Festkörper lädt sich positiv auf. Bei leitenden Proben erfolgt jedoch eine zeitgleiche Entladung, so dass die resultierende Aufladung $\Delta E_A = 0$ ist. Bei isolierenden Proben stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Aufladung durch die emittierten Elektronen und dem Entladestrom ein. Die Höhe der Aufladung ist abhängig von der Leitfähigkeit der Probe, der Probendicke und der Intensität der Röntgenstrahlung. Das positive Potential der Aufladung muss von den Photoelektronen zusätzlich überwunden werden. Die Fermi-Niveaus verschieben sich um den entsprechenden Betrag (vgl. Abb. 3.6).

Analog zur Gleichung (3-3) ergibt sich für die Bindungsenergie isolierender Proben:

$$E_B = h\nu - E_{kin}^A - \Phi_{Sp} - \Delta E_A \quad (3-6)$$

ΔE_A lässt sich durch interne Referenzierung bestimmen. Hierfür lässt sich z. B. die C1s-Linie mit einer Bindungsenergie von 284,5 eV oder die Au4f_{7/2}-Linie mit einer Bindungsenergie von 84 eV einer dünnen, aufgedampften Goldschicht nutzen.

Alternativ lässt sich ΔE_A bei bekannter Austrittsarbeit der Probe Φ_{Pr} nach

$$E_B = h\nu - E_{kin} - \Phi_{Pr} - \Delta E_A \quad (3-7)$$

bestimmen.

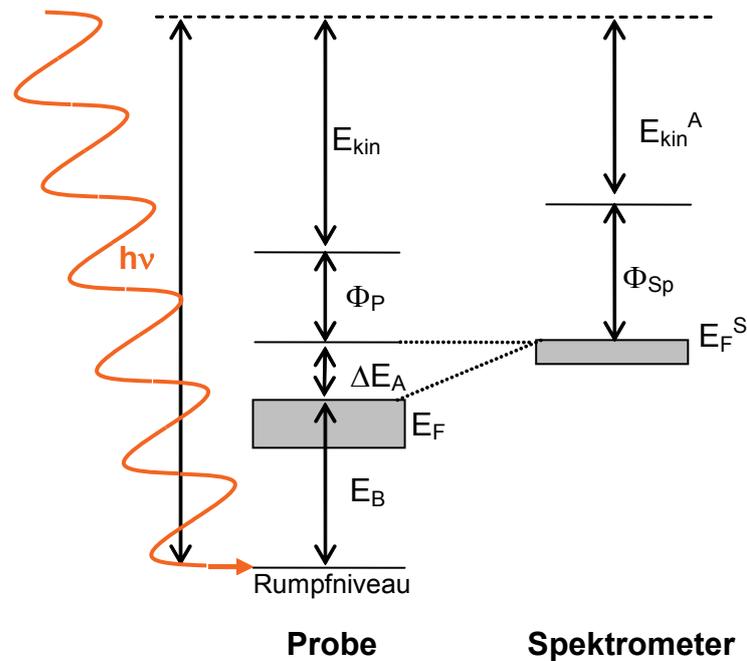


Abb. 3.6: Energieschema der Photoelektronenspektroskopie bei isolierender Probe: E_B = Bindungsenergie des emittierten Elektrons, E_F = Fermi-Niveau, E_F^S = Fermi-Niveau Spektrometer, ΔE_A = zusätzliches Potential durch positive Aufladung der Probe, Φ_P = Austrittsarbeit Probe (ohne Aufladung), Φ_{Sp} = Austrittsarbeit Spektrometer, E_{kin} = wahre kinetische Energie, E_{kin}^A = kinetische Energie im Analysator

Zum Ausgleich der Aufladung bietet sich der Beschuss mit einer Elektronenkanone nach *Lewis und Kelly*⁸¹ an. Wie das Spektrometer ist das Fermi-Niveau der Elektronenkanone um ΔE_A verschoben. Bei bekanntem ΔE_A lässt sich so die positive Aufladung ausgleichen.

3.1.3 Signalintensität

Die Oberflächenempfindlichkeit der XPS ergibt sich nicht aus der Eindringtiefe der Röntgenstrahlung, da diese im Allgemeinen die Probe durchdringt. Die emittierten Photoelektronen haben aber eine relativ geringe mittlere inelastische freie Weglänge (engl. *Inelastic Mean Free Path*,

IMFP, λ). Wenn Elektronen inelastisch gestreut werden, dann tragen sie nicht mehr zur Signalintensität bei. In Analogie zum Lambert-Beerschen Gesetz gilt für die Dämpfung der Photoelektronenemission mit I = Intensität, I_0 = Ausgangsintensität, d = durchstrahlte Schichtdicke, λ = IMFP und α = Winkel zwischen detektiertem Emissionsweg und Normalen der Probenoberfläche:

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{d}{\lambda \cos(\alpha)}} \quad (3-8)$$

Aus Gleichung (3-8) ergibt sich, dass bei $\alpha = 0^\circ$ die Strahlung am geringsten gedämpft wird. Zudem zeigt Gleichung (3-8), dass bei $\alpha = 90^\circ$ und $d = 4\lambda$ die Dämpfung schon 98 % beträgt. Da die IMFPs bei 1 nm bis 3 nm liegen, beträgt die von der XPS maximal erfasste Informationstiefe nur 4 nm bis 12 nm. Diese lässt sich durch eine Verringerung von α durch Verkippen der Probe weiter reduzieren.

Elastisch gestreute Photoelektronen sind bei einem Winkel nahe $\alpha = 90^\circ$ für die Signalintensität vernachlässigbar⁸² und tragen zusammen mit den inelastisch gestreuten Photoelektronen zum Untergrund bei.

Zur Untergrundkorrektur gibt es drei gängige Methoden. Die einfachste und ungenaueste ist, den Untergrund mit einer Geraden an der Signalfrequenz abzutrennen⁸³. Nach der Methode von Shirley⁸⁴ wird der Untergrund von den inelastisch gestreuten Elektronen bestimmt, die im Spektrum zu scheinbar höheren Bindungsenergien verschoben sind. Diese sind proportional zur Intensität der nicht gestreuten Elektronen. Der Untergrund wird dementsprechend unter Vernachlässigung der elastisch gestreuten Elektronen abgezogen. Die von Tougaard *et al.*^{85,86} entwickelte Methode berücksichtigt auch elastisch gestreute Elektronen, ist aber rechnerisch sehr aufwändig und wegen der geringen Schichtdicken und der unverkippten Proben in dieser Arbeit nicht notwendig.

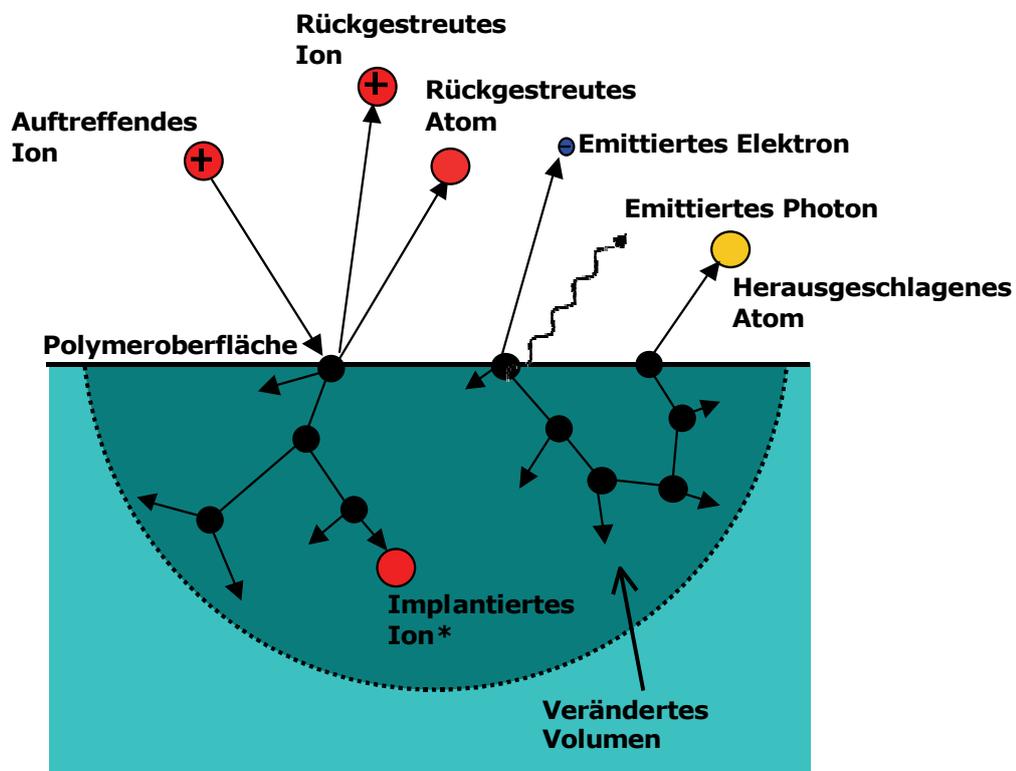
Als Alternative zum IMFP schlug Powell^{87,88} die Abklinglänge (*engl. attenuation length*, AL) vor, die er aus Beschichtungsexperimenten bestimmte. Die Unterschiede zwischen IMFP und AL wurden in den letzten zwanzig Jahren ausführlich diskutiert. Ein Vergleich zwischen IMFP und AL findet sich u. a. bei Jablonski und Ebel⁸⁹ und Cumpson und Seah⁹⁰.

3.2 Tiefenprofilierung mit Ionenstrahlzerstäubung (IBS) und XPS

Das Ziel der Ionenstrahlzerstäubung (*engl. Ion Beam Sputtering, IBS*) in Kombination mit XPS ist die Erzeugung von Tiefenprofilen einer Probe. Hierzu wird die Probe von der Oberfläche her schichtweise abgetragen. In Kombination mit der XPS lässt sich über mehrere Stufen ein Tiefenprofil der chemischen Elementzusammensetzung der einzelnen Schichten gewinnen.

Der Materialabtrag erfolgt mit Ionen eines schweren, chemisch inerten Gases (z. B. Argon). Durch Stoßionisation in einem Lichtbogen wird in dem Gas ein Plasma erzeugt. Aus diesem werden mit einem elektrischen Feld die Gasionen in Richtung Probe beschleunigt.

Bei der Kollision mit der Probenoberfläche wird die kinetische Energie zum größten Teil auf die Probe übertragen. Aus der Oberflächenregion werden einzelne Atome oder bei organischen Stoffen kleine Moleküle herausgeschlagen. Zudem werden Elektronen und Photonen emittiert. Ein kleiner Teil der Ionen wird z. T. als Atome zurückgestreut. Weiterhin können die Ionen auch tiefer im Polymer implantiert werden. Außerdem werden durch die Atomkollisionen die chemische Struktur des oberflächennahen Bereiches verändert und bei kristallinen Materialien Kristallbaufehler eingeführt (vgl. Abb. 3.7).



* Nach der Implantation ist es eigentlich ein Atom.

Abb. 3.7: Mögliche Wechselwirkungen des auftreffenden Ions bei der Zerstäubung nach Zekonyté⁶

Da die Abtragsrate nicht direkt gemessen werden kann, wird unter Annahme einer konstanten Abtragsrate bei konstantem Ionenstrom das Profil in festen Zeitintervallen bestimmt. Nach jedem Zeitintervall wird die chemische Zusammensetzung der neuen Probenoberfläche nach der Abtragung in-situ mit einer XPS analysiert. Nach Beendigung des letzten Zeitintervalls wird die tatsächliche Abtragtiefe mit einem Profilometer ermittelt und auf die Abtragtiefe der einzelnen Zeitintervalle zurückgerechnet.

Die Genauigkeit der Methode wird durch die unterschiedlichen Abtragsraten verschiedener Materialien (z. B. BPA und Gold) eingeschränkt. Zudem werden die zu bestimmenden Atome durch Stoßprozesse zum Teil tiefer in das Polymer eingetrieben als sie ursprünglich positioniert waren, weshalb bei der Ionenstrahlzerstäubung häufig ein „Verschmieren“ der Konzentration in tiefere Bereiche zu beobachten ist. Die ungefähre Dimension dieser „Verschmierung“ für das jeweilige System lässt sich durch das Aufdampfen einer Schicht eines weiteren Metalls (z. B. Aluminium oder Kupfer) vor Beginn der IBS einschätzen, dessen XP-Signale nicht mit den untersuchten Signalen des tiefenprofilierten Metalls überlappen. Im Idealfall müssten die Signale dieses nachträglich aufgebrauchten Metalls nach dem ersten Profilierungsschritt verschwinden. Aus dem realen Tiefenprofil lässt sich die ungefähre Größe des systematischen Fehlers der Tiefenprofilierung abschätzen. Zusätzlich wird die Auflösung der Tiefenprofilierung durch die Ortsauflösung der XPS (4 nm - 12 nm, vgl. Kap. 3.1.3) begrenzt.

3.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Bei der optischen Mikroskopie ist die minimale Auflösung d_{\min} neben der numerischen Apertur NA nach *Abbe*⁹¹ durch die Wellenlänge λ begrenzt. Die theoretische Auflösungsgrenze liegt bei ca. $0,6 \lambda \approx 200$ nm.

$$d_{\min} = 0,61 \frac{\lambda}{NA} \quad (3-9)$$

Bei der von *Knoll und Ruska*⁹² entwickelten Elektronenmikroskopie haben die Elektronen mit einer kinetischen Energie von z. B. 100 keV eine Wellenlänge von 0,0037 nm. Die theoretisch möglichen Auflösungen werden im Gegensatz zur optischen Mikroskopie vor allem wegen der Aberrationen der Elektronenoptik nicht erreicht. Die erreichbare maximale Auflösung liegt bei 0,1 nm. Bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) werden die Elektronen nach Durchstrahlung einer dünnen Probe (max. ~ 100 nm) detektiert.

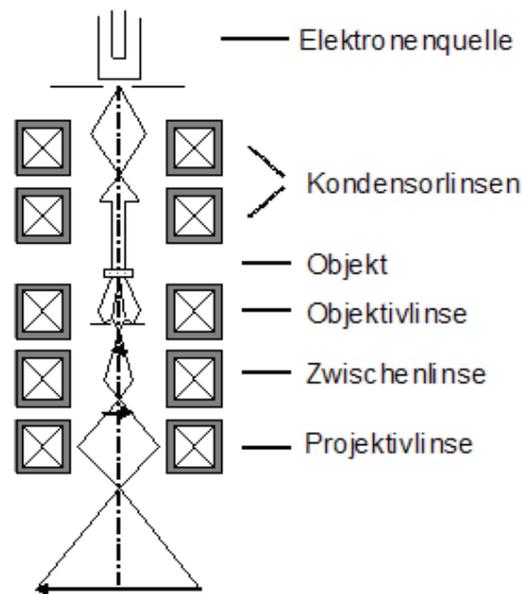


Abb. 3.8: Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops (schematisch)⁹³

Die in einer Elektronenquelle freigesetzten Elektronen werden zu Energien von 100 keV - 300 keV hin beschleunigt. In dem Kondensorlinsensystem werden die Elektronen zu einem möglichst parallelen Strahl gebündelt, der möglichst gleichmäßig die Probe beleuchtet. In der Probe wird ein Teil der Elektronen elastisch oder inelastisch gestreut.

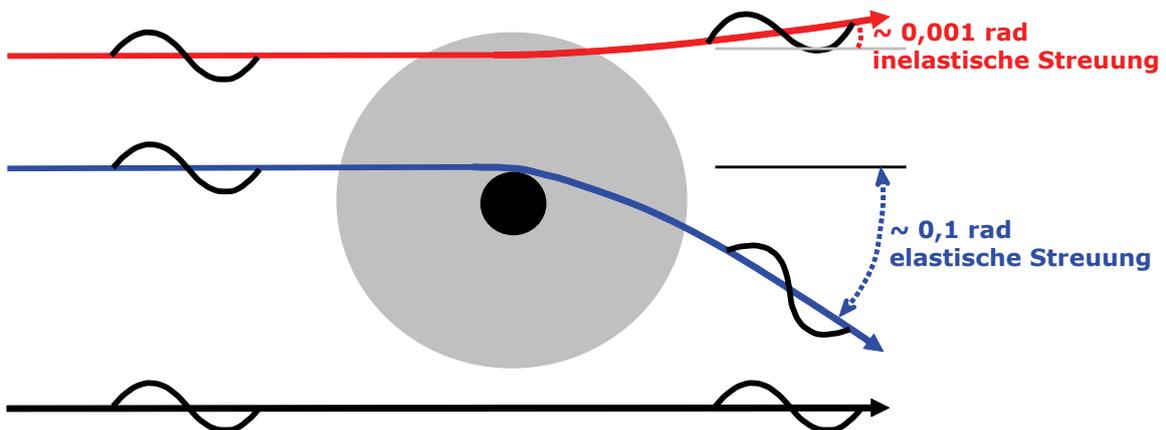


Abb. 3.9: Elektronenstreuung: Bei elastischer Streuung ist der Streuwinkel größer.

Die Objektivlinse fokussiert das entstandene Kontrastbild in der Zwischenbildebene. Das Zwischenbild wird von Zwischenlinse und Projektivlinse vergrößert und auf den Detektor projiziert.

Zur direkten Beobachtung werden Leuchtschirme verwendet, die mit fluoreszierendem Zinksulfid beschichtet sind. Zur Aufzeichnung kommen photographische Filme oder, nach Umwandlung der Elektronenintensität mit einem Szintillator in Licht, CCD-Kameras zum Einsatz.

Die Objektivlinse fokussiert zudem die Elektronen mit gleichem Transmissionswinkel in der hinteren Brennebene zu einem Elektronenbeugungsbild, das über Veränderung der Zwischenlinse ebenfalls auf dem Detektor abgebildet werden kann.

Die in dieser Arbeit untersuchten Metall-Polymer-Systeme bestehen aus einer amorphen bzw. teilkristallinen Polymermatrix und Metallen mit hoher Kernladungszahl. Für die Abbildung der amorphen Polymermatrix ist vor allem der Streukontrast bedeutend.

Nach *Reimer*⁹⁴ gilt für den Streukontrast mit I_0 = Eingangsintensität des Elektronenstrahls, I = Intensität nach Transmission, ρ = Dichte, d = Dicke des Objekts, Z = Kernladungszahl, A = Atomgewicht, a, b = instrumentelle Parameter:

$$\log \frac{I}{I_0} = -b \cdot d \cdot \rho \cdot \frac{Z^a}{A} \quad (3-10)$$

Aus Gleichung (3-10) folgt, dass dicke Filme, Bereiche mit hoher Dichte und Atome mit hoher Kernladungszahl stärker streuen. Mit einer Blende in der hinteren Brennebene des Objektivs, der Objektivaperturblende, lassen sich die stärker gestreuten Elektronen abfangen und der Kontrast steigern.

Aufnahmen, bei denen durch die Objektivaperturblende nur gering gestreute und ungestreute Elektronen erfasst werden, bezeichnet man als Hellfeld-Aufnahmen. Alternativ lassen sich durch Verschiebung des Elektronenstrahls oder der Objektivaperturblende bei den Dunkelfeld-Aufnahmen nur die stärker gestreuten Elektronen der Atome mit höherer Kernladungszahl erfassen.

Metallcluster sind meistens kristallin (Neuere Untersuchung von *Häkkinen et al.*⁹⁵ an kleinen Goldclustern (Au_{55} , $r = 0,72 \text{ nm}$) mit UV-Photoelektronenspektroskopie haben allerdings Hinweise auf eine amorphe Struktur für diese spezielle Clustergröße ergeben.). Neben dem Streukontrast ist hier der Beugungskontrast von Bedeutung. Wenn der Metallcluster so orientiert ist, dass er die Braggsche Beugungsbedingung mit $n = \text{natürliche Zahl}$, $d = \text{Gitterebenenabstand}$, $\lambda = \text{Elektronenwellenlänge}$, $\theta = \text{Winkel zwischen Strahl und Gitterebene (Braggwinkel)}$ ⁹⁶

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3-11)$$

erfüllt, so werden die Elektronen gebeugt und an der Objektivblende abgefangen. Je nach Ausrichtung finden sich also hellere und dunklere Metallcluster.

Eine detaillierte Darstellung der Kontrastentstehung findet sich u. a. bei *Williams*⁹⁷.

3.4 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (*engl. Atomic Force Microscopy, AFM*) gehört zur Rastersondenmikroskopie. Die Rastersondenmikroskopie umfasst alle Arten von Mikroskopen, bei denen das Bild mit einer Sonde und nicht mit einer optischen bzw. elektronenoptischen Abbildung erzeugt wird. Die Sonde rastert die zu untersuchende Oberfläche Punkt für Punkt ab und setzt diese zu einem Bild zusammen. Die Sonde muss hierfür mit der Oberfläche in Wechselwirkung stehen, entweder mechanisch, elektrisch, magnetisch oder mit Lichtwellen.

Die Rasterkraftmikroskopie wurde von *Binnig, Quate und Gerber*⁹⁸ entwickelt. Bei der Rasterkraftmikroskopie wird die Oberfläche mechanisch abgetastet bzw. die Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Probenoberfläche und Sonde gemessen. Die Van-der-Waals-Wechselwirkungen unterteilen sich in abstoßende (elektrostatische und Pauli-Abstoßung) und anziehende (Keesom-, Debye- und London-Wechselwirkung) (vgl. Kap. 2.1)²⁹.

Die Probe befindet sich auf einem mit Piezostellelementen beweglichen Probenstisch. Durch Verfahren des Tisches tastet eine sehr feine Spitze (*engl. tip*) mit einem Krümmungsradius von 5 nm - 20 nm, die an einem Federbalken (*engl. cantilever*; eigentl. Kragträger) befestigt ist, die Probe ab.

Die Auslenkung des Federbalkens bei Wechselwirkung mit der Probenoberfläche wird über die Reflektion eines Laserstrahls gemessen. Die Rückseite des Federbalkens, der typischerweise

aus Silizium oder Siliziumnitrid besteht, ist mit einer Reflexionsschicht aus z. B. Gold oder Aluminium bedampft. Von dieser wird der Laserstrahl auf eine geteilte Photodiode reflektiert. Wird der Federbalken durch Wechselwirkung mit einem Hindernis oder einer Vertiefung ausgelenkt, verschieben sich die gemessenen Lichtintensitäten an den Photodioden (vgl. Abb. 3.10). Diese initiieren einen Regelkreis, in dem die Piezostellelemente durch Verfahren der Probe den Federbalken wieder in die Ausgangslage bringen. Der Fahrweg ist das detektierte Signal für die Erstellung der Oberflächentopographie.

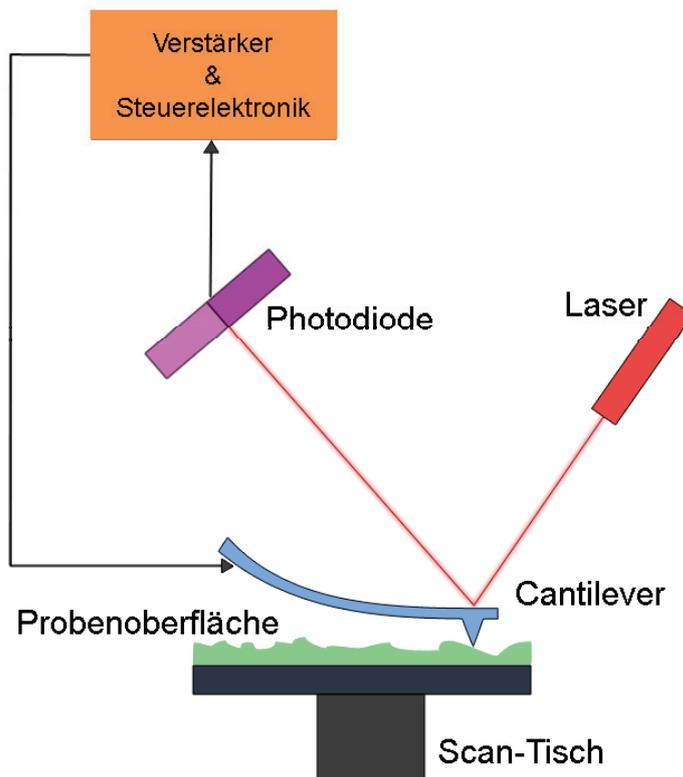


Abb. 3.10: Aufbau eines Rasterkraftmikroskops (schematisch)

Die höchstmögliche Auflösung wird maßgeblich durch den Krümmungsradius der Spitze bestimmt. Im Idealfall ist eine laterale Auflösung bis zu 0,2 nm möglich.

Beim AFM gibt es drei verschiedene Betriebsmodi:

1. Im Kontakt-Modus (*engl. contact mode*) werden die abstoßenden Van-der-Waals-Wechselwirkungen im direkten Kontakt zur Probenoberfläche gemessen. Es wird zwischen zwei Regelungsarten unterschieden. Im Konstante-Höhe-Modus (*engl. constant height mode*) wird die Probe unter dem Federbalken entsprechend der Rasterfläche zeilenweise

abgefahren. Entsprechend der Abstoßung bzw. Oberflächenrauheit wird der Federbalken verbogen. Im Konstante-Kraft-Modus (*engl. constant force mode*) wird die Auslenkung des Federbalkens von der Steuerelektronik mit den Piezostellelementen auf die Ausgangskraft kompensiert. Der Vorteil gegenüber dem *constant height mode* ist, dass auch rauere Oberflächen vermessen werden können, ohne die Probe anzuritzen oder gar die Spitze zu beschädigen. Andererseits ist die Rastergeschwindigkeit, bedingt durch die notwendige Regelungszeit, nur ca. ein Drittel so schnell wie im *constant height mode*. Trotzdem kann es durch Kontakt der Spitze mit der Oberfläche immer noch zu Messartefakten oder Veränderungen der Probenoberfläche kommen.

2. Im Nicht-Kontakt-Modus (*engl. non-contact mode*) werden die Probleme des Kontakt-Modus umgangen, indem die Berührung der Spitze mit der Probe vermieden wird. Die Probe wird in einem Abstand von wenigen Nanometern unter der Spitze geführt. Die Spitze wird von den anziehenden Van-der-Waals-Wechselwirkungen ausgelenkt. Die Auslenkung ist aber aufgrund der Schwäche der Wechselwirkungen so gering, dass eine statische Messung keine guten Ergebnisse liefern würde. Der Federbalken wird mit einem Piezoelement zur Schwingung nah oder bei seiner Resonanzfrequenz gebracht. Die Wechselwirkungen mit der Probe verändern spezifisch Frequenz, Amplitude und Phase. Bei der Frequenzmodulation ist die Frequenzänderung das Regelsignal, während bei der Amplitudenmodulation der Federbalken mit einer festen Frequenz angeregt wird und die Amplitudenänderung und die Phasenverschiebung gemessen werden. Die Methode ist sehr störepfindlich bei anhaftenden Flüssigkeitsfilmen und liefert die besten Ergebnisse im Ultrahochvakuum.
3. Der intermittierende Modus (*engl. intermittent contact mode* oder auch *tapping mode*) ist ebenfalls ein dynamischer Modus. Auch hier schwingt der Federbalken nah oder bei seiner Resonanzfrequenz mit einer großen Amplitude von mehr als 20 nm. Bei dieser Methode ist die Amplitude das Regelsignal. Trifft die Spitze auf eine Erhöhung, verringert sich die Amplitude. Trifft sie in eine Vertiefung, erhöht sich die Amplitude. Der Regelkreis regelt durch Abstandsänderung die Amplitude wieder auf den Ausgangswert.

3.5 90°-Schältests

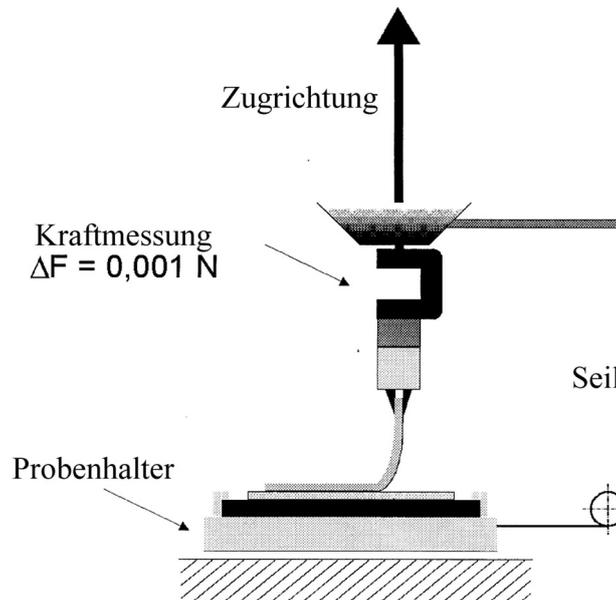


Abb. 3.11: Schematischer Aufbau einer Schältestmaschine nach von Bechtolsheim⁷⁶

Der 90°-Schältest ist ein halbquantitatives Verfahren, um die Adhäsion eines Films auf einem Substrat zu bestimmen. Der abzuziehende Film wird in die Filmaufnahme des Zugarms eingespannt. Mit einer Kraftmesszelle wird die zur Schichtentrennung notwendige Kraft bei definierter Abziehgeschwindigkeit gemessen. Ein System aus beweglichem Probenhalter und Seilzug ermöglicht einen konstanten Abzugswinkel von 90°.

Aus den gemessenen Kraft-Weg-Kurven lässt sich die Adhäsionskraft bestimmen. Die absoluten Werte werden nach *Mittal*⁹⁹ und *Kinloch*¹⁰⁰ von einer ganzen Reihe von Parametern beeinflusst, wie Temperatur, Feuchtigkeit, Probenalter, Filmdicke, plastische Verformung des Films, Abzugsgeschwindigkeit des Films oder Nachgiebigkeit des Substrates. Der 90°-Schältest eignet sich daher eher zum relativen Vergleich von Systemen, bei denen diese Parameter möglichst konstant gehalten werden.

4 Experimentelles

4.1 Ausgewählte Analysegeräte

4.1.1 XPS

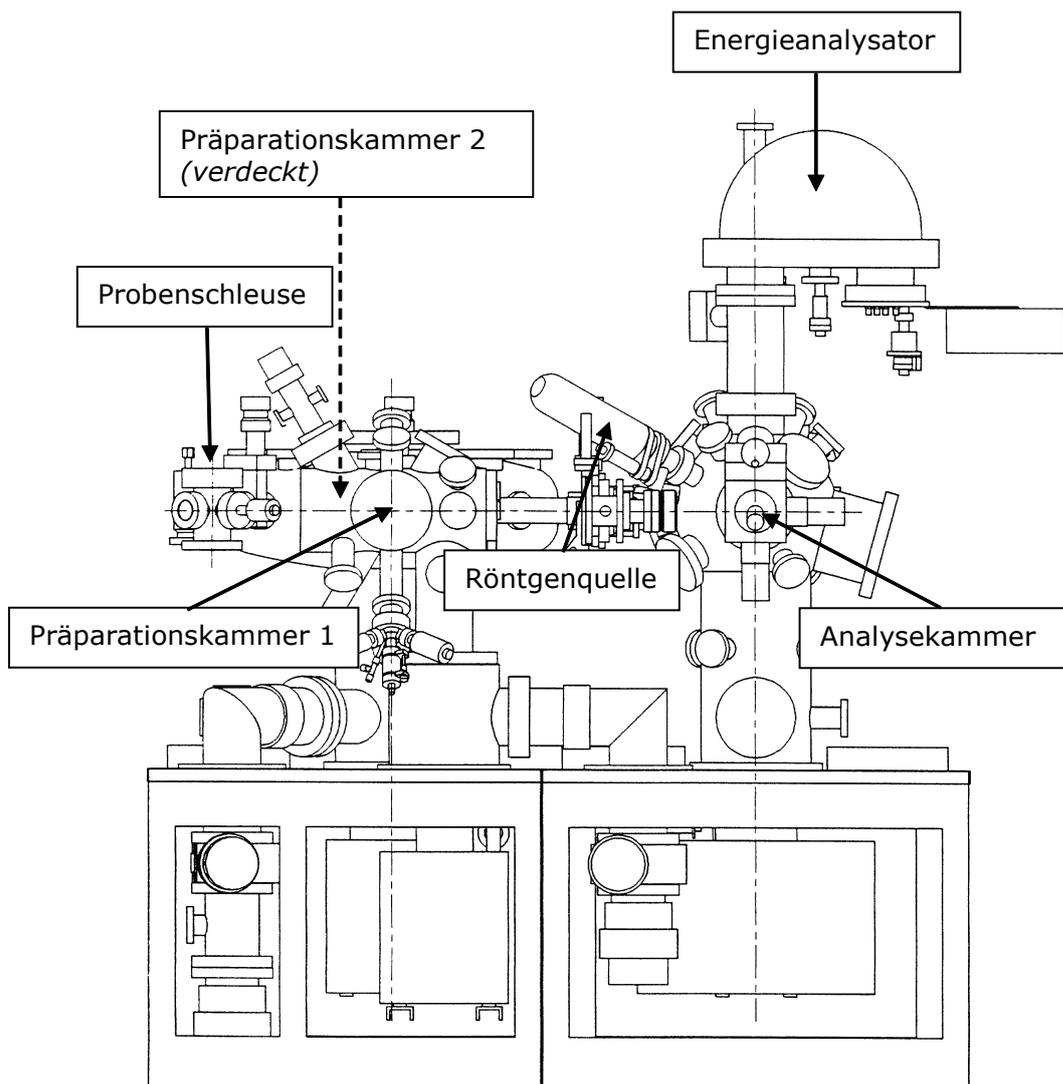


Abb. 4.1: Omnicron Full Lab mit XPS und Präparationskammern

Alle XP-Spektren wurden mit einem Omnicron Full Lab aufgenommen (vgl. Abb. 4.1). Die Röntgenquelle ist eine VG Microtech XR3E2 Doppelanodenquelle. Die Untersuchungen wurden mit der Aluminiumanode mit einer Leistung von 240 W (15 kV, 16 mA) durchgeführt. Die Photoelektronen wurden von einem hemisphärischen Energieanalysator (VSW Instruments EA 125)

4 Experimentelles

mit fünf Sekundärelektronenvervielfachern (engl. *channeltrons*) mit einer Hochspannung von 2 kV detektiert und mit der Software SPECTRA an einem Computer aufgezeichnet. Übersichtsspektren wurden mit einer Passenergie von 100 eV und Detailspektren mit 20 eV aufgenommen.

Die weitere Auswertung erfolgte mit der Software „CasaXPS“ Version 2.3.10 von Casa Software Limited. Die Untergründe der Detailspektren wurden mit dem Verfahren nach Shirley⁸⁴ korrigiert.

4.1.2 TEM

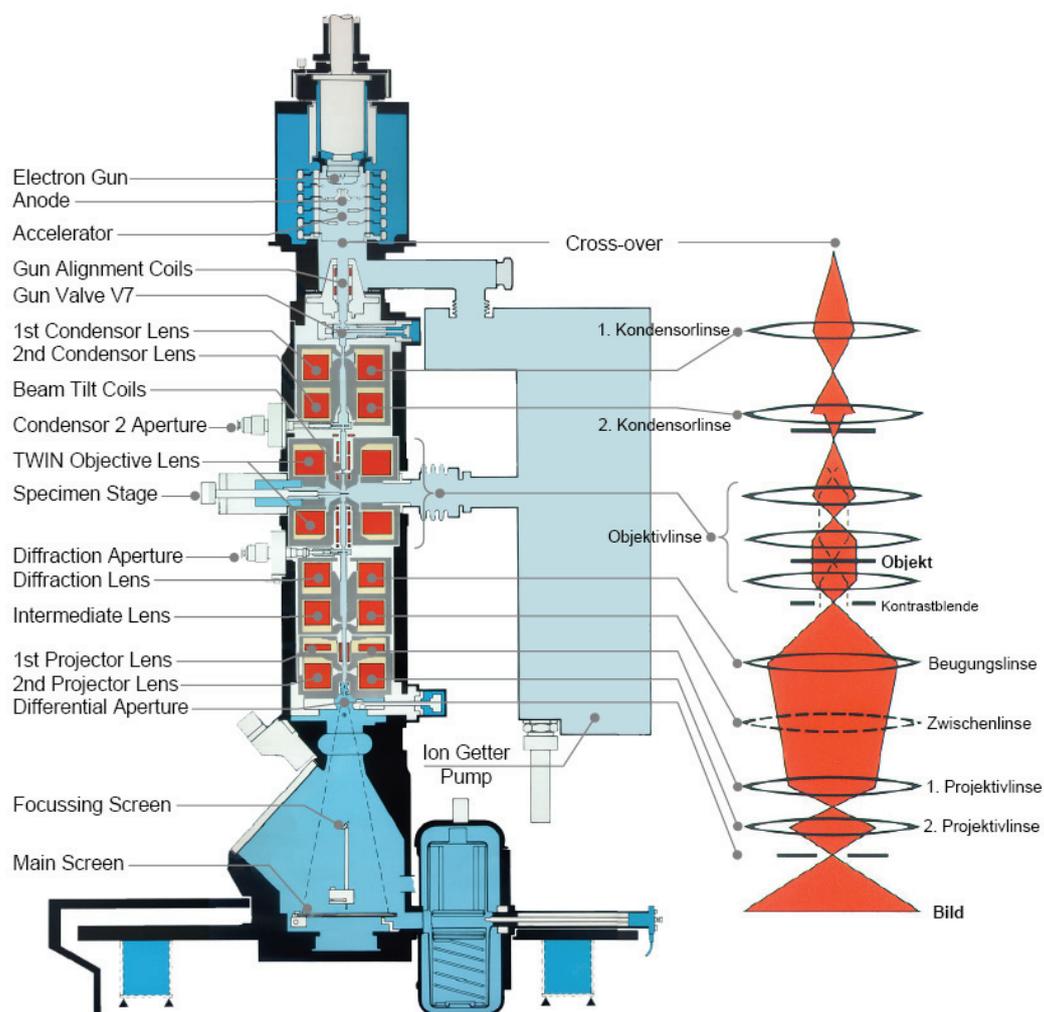


Abb. 4.2: Schema eines Philips CM30 Transmissionselektronenmikroskopes

Alle TEM-Aufnahmen in dieser Arbeit wurden mit einem CM30 von Philips bei 300 kV Beschleunigungsspannung angefertigt.

4.1.3 AFM



Abb. 4.3: Autoprobe cp-AFM von Park Scientific Instruments

In dieser Arbeit wurden die Proben mit einem Autoprobe-cp-AFM von Park Scientific Instruments im *contact mode* und im *non-contact mode* vermessen.

4.1.4 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

In dieser Arbeit wurde für die Dynamische Differenzkalorimetrie (*engl. Differential Scanning Calorimetry*, DSC) das Modell Pyris 1 von Perkin Elmer und 30 μl -Probentiegel aus Aluminium verwendet. Die Auswertung erfolgte mit der Software Pyris V 2.04 von Perkin Elmer.

4.1.5 Profilometer

Zur Bestimmung der Zerstäubungsrate bei der Tiefenprofilierung mit IBS (vgl. Kap. 3.2) und zur Bestimmung des Korrekturfaktors der Aufdampfplattenmessungen mit einem Quarzratenmonitor (vgl. Kap. 4.2.3.1) wurde das Profilometer DEKTAK 8000 der Firma Veeco mit einer Diamantnadel mit 12,5 μm Radius verwendet.

4.1.6 Röntgenbeugung (XRD)



Abb. 4.4: XRD 3000 Zweikreisdiffraktometer von Seifert

In dieser Arbeit wurde ein XRD 3000 Zweikreisdiffraktometer von Seifert verwendet (vgl. Abb. 4.4). Die Messungen wurden mit der Röntgenstrahlung einer Kupferanode mit einer Wellenlänge von 0,154 nm durchgeführt. Die BPA-Proben wurden auf einem Glasprobenträger in einem Beugungswinkel 2θ von 10° bis 30° vermessen.

4.2 Probenpräparation

4.2.1 Materialien

4.2.1.1 Polymere

Das in dieser Arbeit verwendete BPA wurde von der Bayer AG zur Verfügung gestellt. Es lag als transparentes, amorphes Granulat mit einem Gewichtsmittel der Molekülmasse $M_w = 29300$ g/mol, einem Zahlenmittel der Molekülmasse $M_n = 14200$ g/mol und einer Glasübergangstemperatur $T_g = 149$ °C¹⁰¹ vor.

Das verwendete 3,3',5,5'-Tetramethyl-Bisphenol-A-Polycarbonat (TMBPA) wurde ebenfalls von der Bayer AG als transparentes, amorphes Granulat mit einer Glasübergangstemperatur $T_g = 193 \text{ °C}^{102}$ zur Verfügung gestellt.

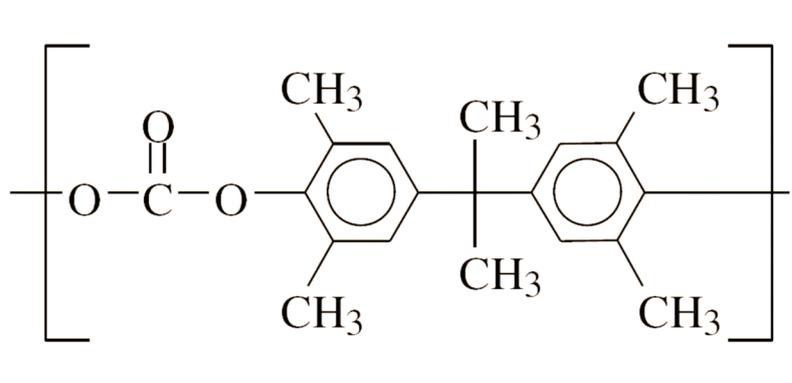


Abb. 4.5: Strukturformel des TMBPA

4.2.1.2 Lösungsmittel

Als Lösungsmittel für die Polymerfilmpräparation wurde Dichlormethan (DCM) mit einem Wasseranteil von unter 0,002 % und einer Reinheit von über 99,9 % verwendet.

Für die lösungsmitteldampfinduzierte Kristallisation wurde wasserfreies Aceton (Wasseranteil unter 0,02 %) mit einer Reinheit von über 99,5 % der Firma Merck benutzt.

4.2.1.3 Metalle

Für die Bedampfung mit Kupfer wurde Kupfer in Stangenform mit 3 mm Durchmesser der Firma Aldrich mit einer Reinheit von über 99,999 % eingesetzt.

Für die Bedampfung mit Gold wurde Gold in Drahtform der Firma Goodfellow mit einer Reinheit von über 99,99 % eingesetzt, außer bei den Experimenten zur lösungsmittelinduzierten Kristallisation von BPA. Hier wurde Gold in Pulverform der Firma Merck - Degussa mit einer Reinheit von über 99 % eingesetzt.

4.2.2 Herstellung der Polycarbonatfilme

Zur Durchführung der Experimente war es notwendig, möglichst ebene, amorphe und staubfreie Polymerfilme mit einer Dicke von ca. 2 μm herzustellen. Eine raue Oberfläche würde die AFM- und Profilometermessungen erschweren.

Um möglichst ebene Filme zu erhalten, wurden diese deshalb auf polierten Siliziumscheiben mit (100)-Orientierung der Firma Wacker mit einem Durchmesser von 12,7 cm präpariert. Zudem verhindert die Siliziumscheibe, dass bei den Schältests (vgl. Kap. 3.5) der Polymerfilm deformiert und eine zu hohe Adhäsionskraft gemessen wird.

Kristallite bzw. Verunreinigungen, die als Kristallisationszentren dienen könnten, würden die Ergebnisse der Kristallisationsuntersuchungen verfälschen. Obwohl die thermische Kristallisationsneigung von BPA gering ist (vgl. Kap. 2.5), kristallisiert es relativ leicht aus der Lösung, so dass eine rasche Filmabscheidung notwendig ist.

4.2.2.1 Aufgießen

Wegen der schlechten Benetzung des Siliziums durch das Lösungsmittel DCM erreichten die Filme beim Aufschleudern (*engl. Spin Coating*) (vgl. Kap. 4.2.2.2) nicht die notwendige Qualität. Das Aufgießen der Lösung und Verdunsten bei Raumtemperatur führten zu einer deutlichen Kristallitbildung. Um dieses zu vermeiden, wurde die so genannte Schnellverdampfungsmethode (*engl. Fast Evaporation Method*) angewandt. Das in einem Lösungsmittel gelöste Polymer wird auf ein Substrat aufgegossen und dieses auf eine Temperatur knapp oberhalb des Lösungsmittelsiedepunktes erwärmt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bleibt ein amorpher Film zurück¹⁰³.

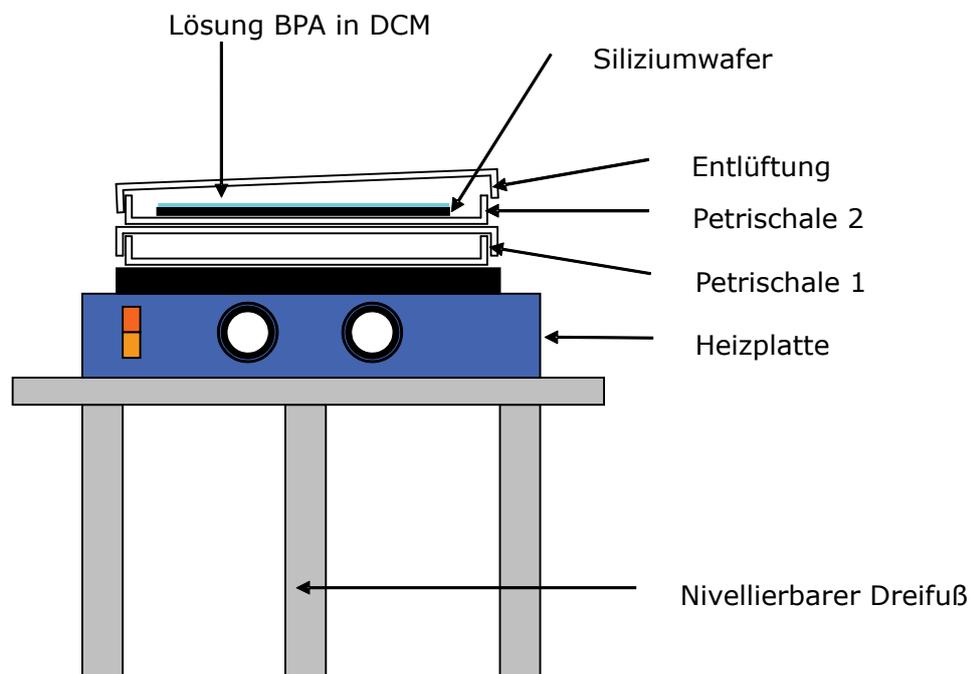


Abb. 4.6: Schematischer Aufbau der Polyfilmpräparationsanlage

Abb. 4.6 zeigt die verwendete Polymerfilmpräparationsanlage. Auf einem nivellierbaren Dreifuß steht eine Heizplatte. Auf dieser liegt eine Petrischale, die als Puffer für die gleichmäßige Erwärmung einer weiteren Petrischale dient, in der eine Siliziumscheibe als Substrat liegt. Mit Hilfe des Dreifußes und einer Wasserwaage wird diese in die exakte Waagerechte gebracht.

Zur Herstellung der Polycarbonatlösung wurden 160 mg BPA in einem Standzylinder in 25 ml Dichlormethan (DCM) in einem Ultraschallbad in ca. 15 Minuten - 20 Minuten lang bei Raumtemperatur gelöst. Die Konzentration dieser Lösung betrug ca. 0,5 Gew.-%. Mit einer Glasspritze, die zur Beseitigung eventueller Verunreinigungen mit einem Filteraufsatz (Nalgene® Spritzenfilter mit 0,2 µm Teflonmembran) versehen wurde, wurden 8 ml dieser Lösung gleichmäßig auf die Siliziumscheibe in der Präparationsanlage aufgebracht. Die obere Petrischale wurde bis auf einen schmalen Spalt von ca. 1 mm bis 2 mm, der mit einem Streifen Pappe offen gehalten wurde, verschlossen. Der Spalt ermöglichte das Entweichen des Lösungsmitteldampfes. Nun wurde die Anlage schrittweise bis ca. 80 °C aufgeheizt. Wenn die Heizleistung zu hoch war, kondensierte Lösungsmittel an der Unterseite der oberen Petrischale und zurücktropfendes Lösungsmittel zerstörte den sich abscheidenden Film. War die Heizleistung zu niedrig, verdampfte das Lösungsmittel zu langsam, und es entstanden Kristallite im amorphen Film.

Die abgeschiedenen BPA-Filme für die Kristallisationsexperimente wurden ca. 24 Stunden lang bei 80 °C im Vakuumofen bei 10^{-2} mbar getrocknet.

Die BPA-Filme für die Adhäsionsexperimente wurden 3 Stunden lang bei 80 °C im Vakuumofen bei 10^{-2} mbar getrocknet und zur Spannungsrelaxation und Befreiung von Lösungsmittel- und Feuchtigkeitsresten vor der jeweiligen Bedampfung 30 Minuten lang bei 160 °C im Ultrahochvakuum getempert. Die TMBPA-Filme wurden 30 Minuten lang bei 160 °C im Ultrahochvakuum getempert.

Die Schichtdicken der aufgegossenen Polymerfilme wurden mit dem Profilometer bestimmt.

4.2.2.2 *Aufschleudern*

Die Proben für die TEM-Querschnittsaufnahmen konnten nicht auf Siliziumscheiben präpariert werden, da Silizium im Ultramikrotom nicht schneidbar ist. Als Trägermaterial für die Proben eignet sich eine Folie aus Poly-4,4'-oxydiphenyl-pyromellitimid (Polyimid, PI, Kapton®). Es ist bis 400 °C stabil, gast im Ultrahochvakuum nicht aus, wird von DCM nicht angelöst und lässt sich im Ultramikrotom gut schneiden (vgl. Kap. 4.2.4).

Für das Aufschleudern stand der Spincoater P-6708D der Firma Specialty Coating Systems zur Verfügung. Eine genaue Beschreibung findet sich bei *Zekonyte*⁶. Die Polymerlösung wurde analog zu Kap. 4.2.2.1 hergestellt und mit der gleichen Glasspritze mit Filteraufsatz auf eine rotierende Polyimidfolie gegeben. Die anfängliche Drehzahl betrug 400 min^{-1} und wurde im zweiten Schritt auf 1000 min^{-1} erhöht.

4.2.3 Metallisierung

4.2.3.1 Metallisierung mit Kupfer zur Adhäsionssteigerung

Die BPA-Filme zur Adhäsionssteigerung durch Auslagerung (vgl. Kap. 6.1) und im Dreistufenprozess bei der Volumenglasübergangstemperatur (vgl. Kap. 6.2) wurden in der Präparationskammer 2 an der XPS (vgl. Abb. 4.1) im Ultrahochvakuum bei 10^{-7} mbar mit Kupfer bedampft.

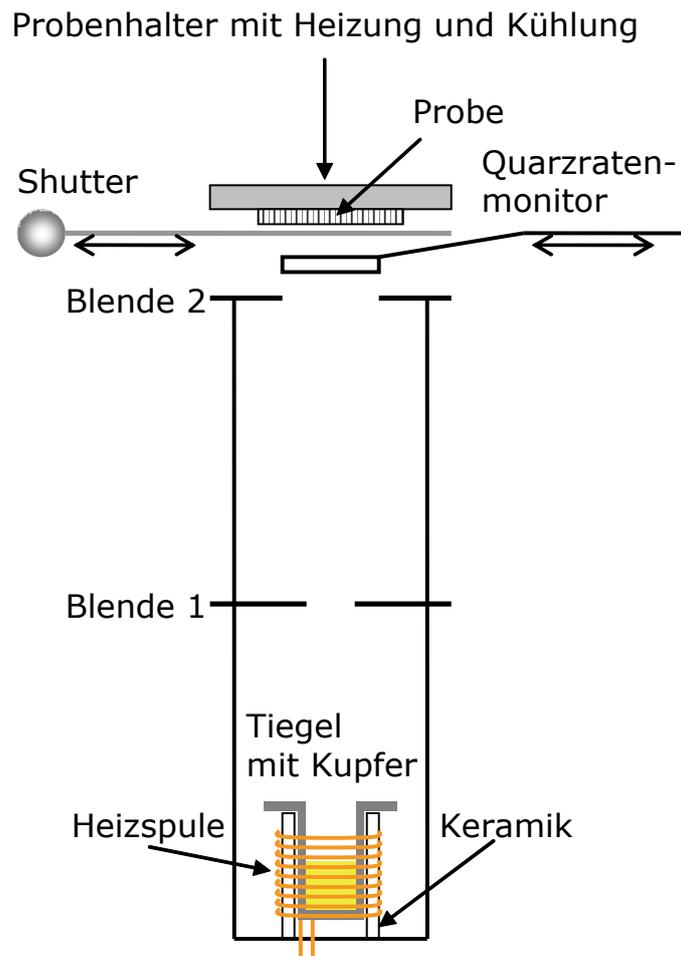


Abb. 4.7: Schematischer Aufbau der Präparationskammer 2

Die Präparationskammer 2 (vgl. Abb. 4.7) enthält zur thermischen Metallverdampfung eine Knudsen-Zelle mit Molybdäntiegel, die statt eines Zylinders mit Lochblende mit einem großen Metallzylinder (20 cm hoch, 5 cm Durchmesser) mit zwei quadratischen Blenden ausgestattet ist. Die Widerstandsheizung ist mit einer regel- und programmierbaren Stromquelle verbunden.

Die Aufdampfrate kann mit einem verfahrbaren Quarzratenmonitor bestimmt werden. Da der Quarzratenmonitor vor die Probe gefahren wird, misst er zu hohe Aufdampfraten. Die gemessenen Aufdampfraten müssen mit einem entsprechenden Korrekturfaktor in die wahren Aufdampfraten umgerechnet werden. Hierfür wurde eine relativ dicke Schicht von 1 μm (gemäß Quarzratenmonitor) bei konstanter Aufdampfrate aufgedampft und die wahre Schichtdicke mit einem Profilometer bestimmt. Der Korrekturfaktor für die Präparationskammer ist $0,87 \pm 0,02$.

Bis die Aufdampfrate konstant ist, kann die Probe mit einer beweglichen Blechblende (*engl. shutter*) abgeschirmt werden.

Es standen zwei Probenhaltersysteme zur Verfügung:

1. Ein starrer, beheizbarer Probenhalter mit Wasserkühlung und Thermoelement, auf dem Proben bis zu einer Größe von 5 cm x 5 cm montiert werden können. Zudem kann eine Blende zur Präparation der Proben für die Schältests montiert werden (vgl. Kap. 4.3). Das Thermoelement wurde mit dem Schmelz- bzw. Erstarrungspunkt von Indium im Vakuum kalibriert.

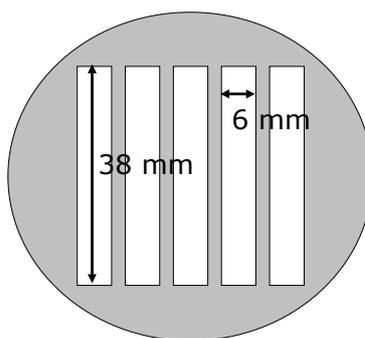


Abb. 4.8: Blende für Schältests

2. Weiterhin stand ein Manipulator zur Verfügung, der einen transferierbaren Probenhalter mit Thermoelement der Größe 1,5 cm x 1,9 cm x 0,1 cm aufnehmen kann (vgl. Abb. 4.9). Auf diesem können Proben bis zu einer Größe von 1 cm x 1 cm montiert werden. Diese Kombination entspricht dem Transfersystem der verwendeten XPS-Anlage (vgl. Abb. 4.1). Die präparierten Proben konnten zur weiteren Analytik in die Analysekommer

transferiert werden. Das Thermoelement wurde nach den von *Erichsen*⁴⁸ für diese Anlage bestimmten Korrekturfaktoren für verschiedene Aufheizraten kalibriert.

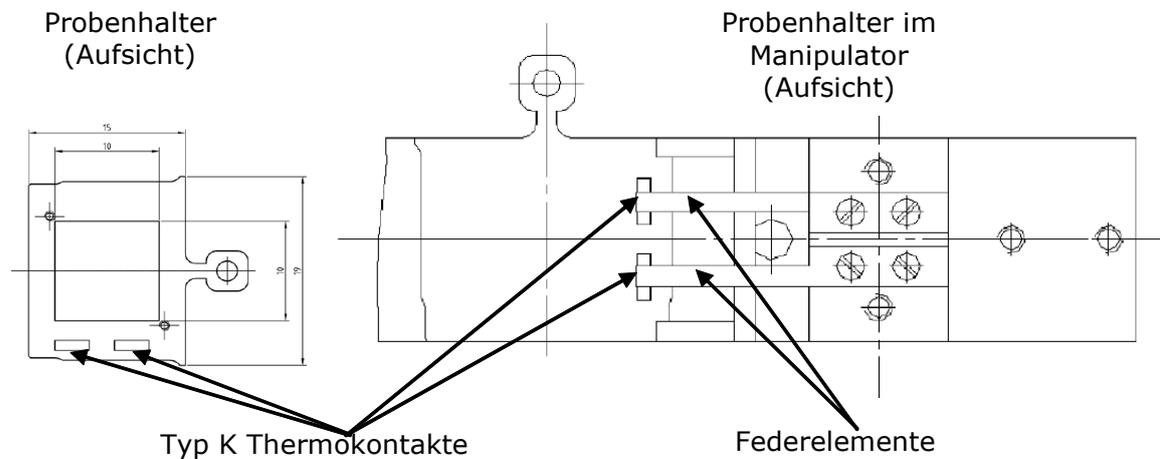


Abb. 4.9: Probenhalter (links) und Probenhalter im Manipulator (rechts)

Zur Adhäsionssteigerung durch Auslagerung sind nach *von Bechtolsheim*⁷⁶ möglichst große Cluster günstig, die zu einer hohen Rauheit des aufgedampften Metallfilms führen.

Nach *Behnke et al.*¹⁰⁴ werden die Cluster umso größer, je geringer die anfängliche Aufdampfrate ist, da auf der Oberfläche eine geringere Dichte stationärer Metallatome zu einer geringeren Clusterdichte führt. Daraus folgt bei gleicher nomineller Schichtdicke des aufgedampften Metalls eine größere durchschnittliche Clustergröße.

Ein Stück Silizium (1 cm x 1 cm) mit einem 2 µm dicken BPA-Film wurde auf einem transferierbaren Probenhalter montiert und in 147 Minuten und einer Aufdampfrate von 0,017 nm/min mit einer Schicht Kupfer mit der nominellen Schichtdicke von 2,5 nm bedampft. Danach wurde die Clustergröße in der XPS bestimmt (vgl. Kap. 6.1.1).

Für die Schältests wurden die Proben (2 µm BPA-Film auf 4 cm x 4 cm Silizium) ca. 3 mm im oberen und unteren Bereich der Schältestblende (vgl. Abb. 4.8) eingefettet, um die späteren Schältests zu erleichtern (vgl. Kap. 4.3). Danach wurden diese Proben auf dem großen Probenhalter montiert und in einem ersten Schritt wie oben mit Kupfer bedampft.

In einem zweiten Schritt wurde mit einer Aufdampfrate von 25 nm/min in 160 Minuten ein geschlossener Kupferfilm von 4 µm aufgedampft.

Die so präparierten Proben wurden bei verschiedenen Temperaturen unterschiedlich lange ausgelagert und die Adhäsion mit Schältests bestimmt. Die Ergebnisse finden sich in Kapitel 6.1.2.

Bei den Proben für Adhäsionssteigerung im Dreistufenprozess (*Nanonailing*) bei der T_g wurde zwischen dem ersten Schritt und dem zweiten Schritt noch 30 Minuten lang bei T_g getempert. Die Ergebnisse finden sich in Kapitel 6.2.2.

Bei den Proben für die Getterung durch Auslagerung wurde nach dem zweiten Schritt noch zusätzlich 30 Minuten bei T_g getempert. Die Ergebnisse finden sich in Kapitel 6.2.3.

4.2.3.2 Metallisierung mit Gold und Kupfer zur Adhäsionssteigerung im Dreistufenprozess unterhalb der Volumenglasübergangstemperatur (*Nanonailing*)

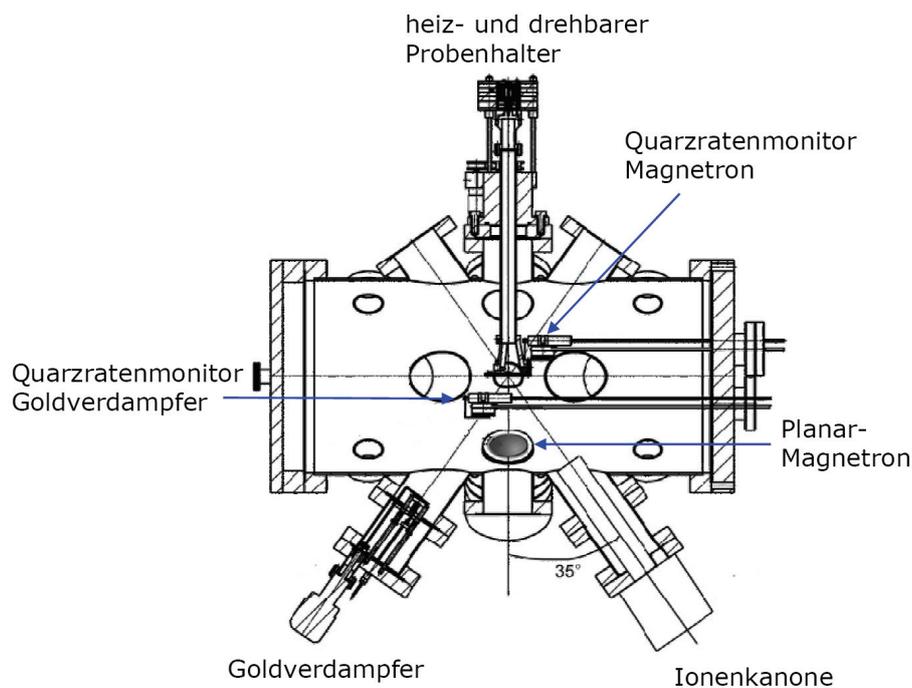


Abb. 4.10: Vakuummutter mit Verdampfer und Magnetron

Die Proben zur Adhäsionssteigerung im Dreistufenprozess unterhalb der Volumenglasübergangstemperatur wurden in einer Vakuummutter mit Verdampfer und Planar-Magnetron mit Gold und Kupfer metallisiert (vgl. Abb. 4.10). Die BPA-Proben, die Geometrie und die Blende entsprachen denen der BPA-Proben für die Schältests im vorhergehenden Kapitel.

Bei den Proben für die Schältests wurde in einem ersten Schritt mit einem thermischen Goldverdampfer und einer Aufdampfrate von 0,1 nm/min eine nominelle Goldschicht von 3 nm aufgedampft. Dann wurden die Proben über verschieden lange Zeiträume bei 135 °C ausgelagert und mit einer Aufdampfrate von 1 nm/min eine zweite, geschlossene, 30 nm dicke Goldschicht aufgedampft. Um eine geeignete Dicke für die Schältests zu erhalten, wurde aus Kostengründen eine Kupferschicht mit einer Dicke von 4 µm durch Kathodenzerstäubung mit einem Planar-Magnetron aufgebracht. Eine detaillierte Beschreibung des verwendeten Magnetrons findet sich bei *Zekonyte*⁶. Die Ergebnisse der so präparierten Proben finden sich in Kapitel 6.3.8.

4.2.3.3 *Metallisierung mit Gold für die lösungsmitteldampfinduzierte Kristallisation (VIC)*

Die Proben für die VIC wurden in der Präparationskammer 2 bei 10^{-7} mbar (vgl. Abb. 4.7) mit einer Aufdampfrate von 0,1 nm/min bis 0,15 nm/min mit Gold bedampft.

Die Proben für die VIC mit thermisch voreingebetteten Clustern in TMBPA (vgl. Kap. 6.4.3.1) wurden nach der Bedampfung 3 Stunden lang bei 180 °C ausgelagert.

4.2.3.4 *Metallisierung mit Kupfer oder Aluminium für die Tiefenprofilierung mit IBS*

Zur Einschätzung des systematischen Fehlers der Tiefenprofilierung der VIC-Experimente wurde bei den BPA 1 nm Kupfer und bei TMBPA 1 nm Aluminium mit jeweils 0,1 nm/min thermisch aufgedampft. Dieses erfolgte bei einem Druck von 10^{-7} mbar bis 10^{-8} mbar in der bei *Behnke*¹⁰⁵ beschriebenen Präparationskammer 1 der XPS-Anlage.

4.2.3.5 *Metallisierung mit Gold für die XPS*

Die BPA-Proben zur Bestimmung der Oberflächenglasübergangstemperatur (vgl. Kap. 6.3.1), Aufladung (vgl. Kap. 6.3.2), isothermen Intensitätsverminderung und Entladung (vgl. Kap. 6.3.6) und der Koaleszenzschwelle (Kap. 6.3.3) mit der XPS wurden ebenfalls in der Präparationskammer 1 bei 10^{-7} mbar bis 10^{-8} mbar mit einer Aufdampfrate von 0,1 nm Gold pro Minute metallisiert.

4.2.3.6 *Metallisierung mit Kupfer als Kontrastschicht für TEM-Querschnittsaufnahmen*

Die 20 nm dicke Kontrastschicht aus Kupfer für die TEM-Querschnittsaufnahmen in Kap. 6.3.5 wurde durch Kathodenzerstäubung mit einem Planar-Magnetron in der in Kap. 4.2.3.2 beschriebenen Vakuumkammer aufgebracht.

4.2.4 Schneiden der TEM-Querschnittsproben

Die nach Kap. 4.2.3.6 präparierten BPA-Filme auf PI wurden in Plastikkapseln mit Epoxydharz eingebettet. Nach vollständiger Aushärtung nach 3 Tagen wurde die Kapsel entfernt und die Probe zurechtgeschnitten. Danach wurden mit einem Ultramikrotom (Ultracut S der Firma Reichert) ca. 100 nm dicke Schnitte angefertigt und auf graphitbeschichteten TEM-Netzchen aufgefangen. Eine detaillierte Beschreibung findet sich bei *von Bechtolsheim*⁷⁶.

4.2.5 Lösungsmitteldampfinduzierte Kristallisation (VIC)

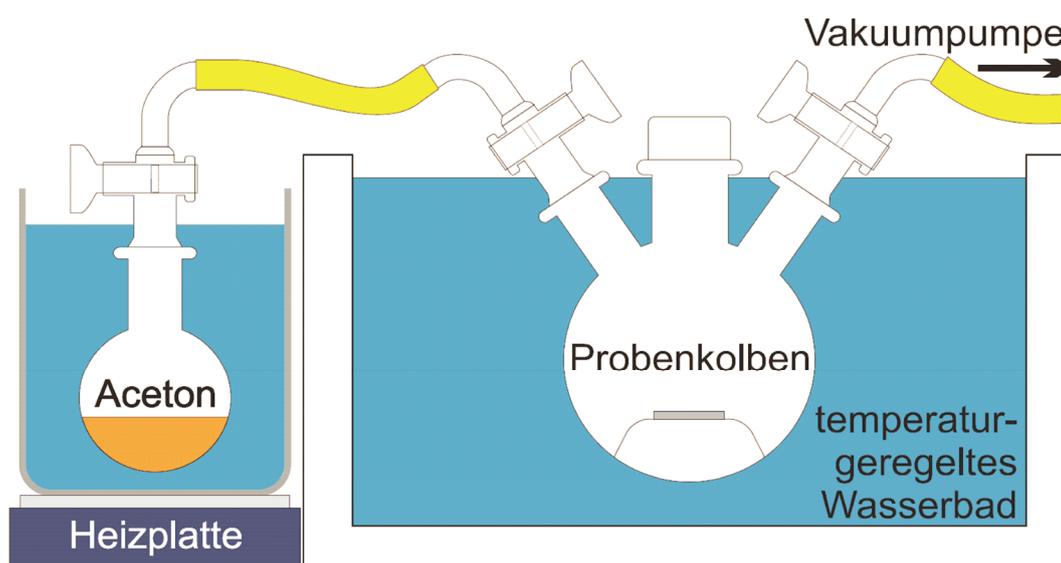


Abb. 4.11: Schematischer Versuchsaufbau (ohne Manometer und Thermometer) zur VIC

Die Anlage zur VIC besteht aus zwei Kammern. In der Lösungsmittelkammer befindet sich das Lösungsmittel und in der anderen Kristallisationskammer die zu kristallisierenden Polymerproben (vgl. Abb. 4.11). Bei den Experimenten zur Kristallisation mit BPA war nur die Acetonkammer temperaturgeregelt. Bei den späteren Experimenten zur Kristallisation von TMBPA waren beide Kammern temperaturgeregelt.

Nachdem die Proben in die Kristallisationskammer gelegt wurden, wurde diese auf einen Druck von unter 1 mbar evakuiert. Um eine Kondensation des Acetons auf der Probenoberfläche zu verhindern, wurde die Kristallisationskammer auf 28 °C und die Lösungsmittelkammer auf 25 °C eingeregelt. Dann wurde die Kristallisationskammer durch Öffnen der Ventile zur Lö-

sungsmittelkammer mit einer Acetonatmosphäre gefüllt. Nach der Beendigung des Druckausgleichs nach 5 Minuten bis 15 Minuten wurden die Ventile wieder geschlossen.

Nach dem Ende der Einwirkzeit der Acetonatmosphäre wurde die Kristallisationskammer zunächst evakuiert und dann gelüftet, um die Kondensation von Aceton durch die einströmende Luft zu vermeiden.

4.3 Absorptionsanalyse mit einer Schwingquarzmikrowaage

Zur Analyse des Sorptionsverhaltens von BPA in Aceton wurde von *Zaporojtchenko*¹⁰⁶ ein einfaches Verfahren unter Verwendung einer Schwingquarzmikrowaage entwickelt.

Schwingquarzmikrowaagen werden üblicherweise als Quarzratenmonitore zur Aufdampfratenbestimmung in UHV-Bedampfungsanlagen eingesetzt (vgl. Abb. 4.7).

Analog zur Probenpräparation in Kap. 4.2.2.1 wurde ein 2 μm dicker BPA-Film durch das Aufgießen einer Lösung von BPA in DCM mit einer Konzentration 0,5 Gew.-% auf eine Schwingquarzmikrowaage (LPSH von Caburn-MDC) präpariert.

Diese Schwingquarzmikrowaage wurde in die Kristallisationskammer (vgl. Abb. 4.11) montiert, Acetondampf eingeleitet und die Zeitabhängigkeit der Massenzunahme gemessen.

Nach *Sauerbrey*¹⁰⁷ ändert sich die Resonanzfrequenz des Schwingquarzes bei dünnen, steifen Filmen näherungsweise umgekehrt proportional zur Filmdicke. Erheblich schwieriger ist die Auswertung bei viskoelastischen Materialien. Mit Aceton plastifiziertes BPA ist viskoelastisch, weshalb es nicht möglich ist, die von der Schwingquarzmikrowaage angezeigte Massenveränderung direkt in die reale Massenzunahme umzurechnen. Für die Kristallisationsexperimente in dieser Arbeit war diese Information verzichtbar, da für die Erklärung des untersuchten Effektes der zeitliche Verlauf der Absorption und damit der Plastifikation des BPAs, nicht aber die absolute Massenzunahme von Bedeutung ist. Der Vorteil dieses Verfahrens gegenüber der klassischen Analyse (z. B. mit Thermogravimetrie) ist, dass auch die sehr kurzen Absorptionszeiten in dünnen Filmen mit einer zufrieden stellenden zeitlichen Genauigkeit gemessen werden können.

Um einen möglichen Fehler durch Adsorption von Aceton auf dem Schwingquarz selbst zu bestimmen, wurde als Vergleichsmessung ein Schwingquarz ohne BPA-Film 40 Minuten lang Acetondampf ausgesetzt. Es wurde keine messbare Massenveränderung festgestellt.

4.4 Schältests

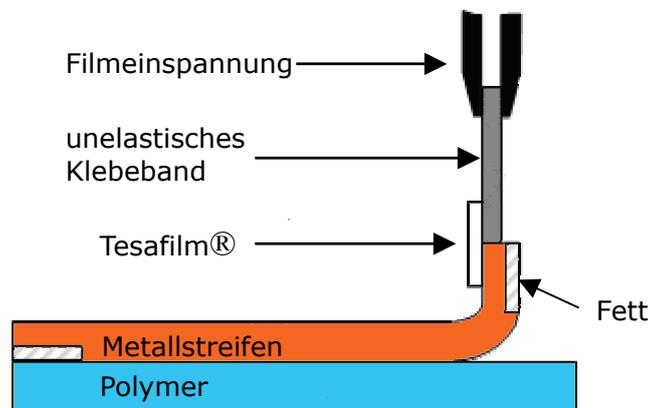


Abb. 4.12: Abgelöste und eingespannte Schältestprobe

Die Schältests der Kupferstreifen wurden an einer Quicktest-3-Kleinzugmaschine der Firma Prüfparameter GmbH mit einer Kraftmesszelle der Firma Huppert GmbH mit einer Auflösung von 0,001 N durchgeführt.

Um den Anfang des Kupferstreifens besser vom Polymer lösen zu können, waren die Proben vor der Metallisierung entsprechend eingefettet worden (vgl. Kap. 4.2.3.1). Das abgelöste Ende wurde mit einem gut haftenden Klebefilm (TesaFilm®) mit einem unelastischen Klebeband verbunden. Dieses wiederum wurde in die Filmeinspannung eingespannt (vgl. Abb. 4.12).

Die Abzugsgeschwindigkeit betrug für alle Proben 5 mm/min. Der Film wurde immer in 2 mm-Abschnitten abgezogen. Nach jedem Abschnitt wurde der Streifen durch Zurückfahren des Zugarms entspannt, um Fehlmessungen durch Verformung des Streifens zu minimieren. Aus den so erhaltenen Messkurven wurde mit dem zugehörigen Messrechner aus dem Kurvenplateau die Schälstärke ermittelt (vgl. Abb. 4.13).

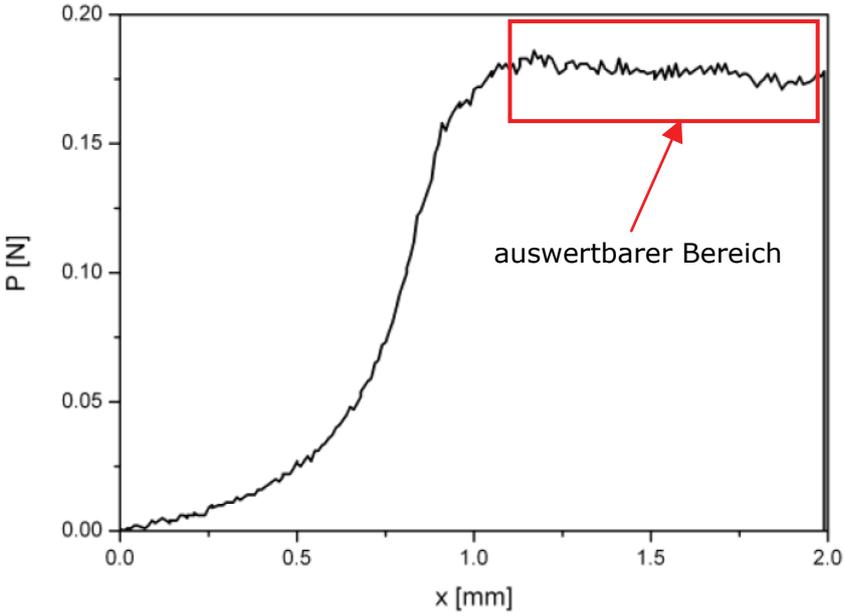


Abb. 4.13: Typische Schälkurve aus Zekonyt⁶

5 Modellrechnung

5.1 Berechnungen der Photoelektronenemission von sphärischen Clustern

5.1.1 Der freie Cluster und die Clustergröße

Der sphärische Cluster sei in unendlich viele kubische Kugelzellen aufgeteilt (vgl. Abb. 5.1a). Für die Extinktion der Photoelektronenintensität einer Zelle ($I_{Kugelzelle}$) gilt nach der Gleichung (3-8) bei einem Emissionswinkel von 0° zur Oberflächennormalen (mit $I_0 =$ Anfangsintensität; $w =$ durchstrahlte Schichtdicke im Cluster und $\lambda_m =$ mittlere freie Weglänge im Metall):

$$I_{Kugelzelle} = I_0 \cdot e^{-\frac{w}{\lambda_m}} \quad (5-1)$$

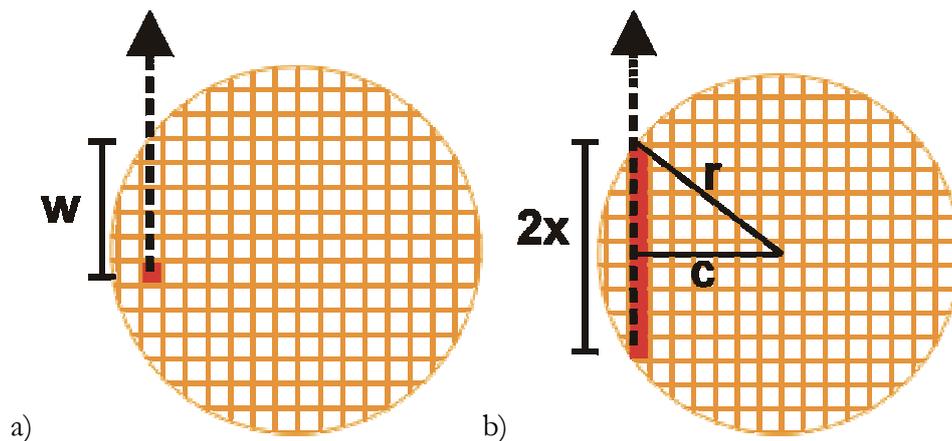


Abb. 5.1: a) Aufteilung des Clusters in Zellen b) Zellsäule senkrecht zum Analysator

Der Photoelektronendetektor "sieht" die Aufsummierung aller Intensitäten aller Zellen senkrecht zum Analysator (vgl. Abb. 5.1b).

$$I_{Zellsäule} = I_0 \int_0^{2x} I_{Zelle} dw \quad (5-2)$$

Daraus folgt:

$$I_{Zellsäule} = I_0 \int_0^{2x} e^{-\frac{w}{\lambda_m}} dw \quad (5-3)$$

Daraus folgt:

$$I_{\text{Zellensäule}} = I_0 \left(\lambda_m - \lambda_m \cdot e^{-\frac{2x}{\lambda_m}} \right) \quad (5-4)$$

Wenn r der Radius des Clusters ist, dann ergibt das für eine Säule aus Zellen mit $x = \sqrt{r^2 - c^2}$:

$$I_{\text{Zellensäule}} = I_0 \left(\lambda_m - \lambda_m \cdot e^{-\frac{2\sqrt{r^2 - c^2}}{\lambda_m}} \right) \quad (5-5)$$

Für den Analysator sind alle Zellensäulen, die sich in einem Zylinder senkrecht zu ihm befinden, gleichartig. Die Zylinderintensität ergibt sich demnach durch einfache Multiplikation mit $2\pi c$.

$$I_{\text{Zylinder}} = 2\pi c I_0 \cdot \left(\lambda_m - \lambda_m \cdot e^{-\frac{2\sqrt{r^2 - c^2}}{\lambda_m}} \right) \quad (5-6)$$

Aus der Integration aller Zylinder ergibt sich die Gesamtintensität des Clusters.

$$I_{\text{Cluster}} = I_0 \int_0^r 2\pi c \cdot \left(\lambda_m - \lambda_m \cdot e^{-\frac{2\sqrt{r^2 - c^2}}{\lambda_m}} \right) dc \quad (5-7)$$

Daraus folgt:

$$I_{\text{Cluster}} = \frac{\pi}{2} I_0 \left(\lambda_m^2 \cdot e^{-\frac{2r}{\lambda_m}} \cdot (\lambda_m + 2r) + 2\lambda_m r^2 - \lambda_m^3 \right) \quad (5-8)$$

Die gemessene Gesamtintensität einer Probe mit nicht eingesunkenen Clustern ergibt sich aus der Multiplikation mit der Anzahl der Cluster n_c .

$$I_{\text{Probe}} = n_c \frac{\pi}{2} I_0 \left(\lambda_m^2 \cdot e^{-\frac{2r}{\lambda_m}} \cdot (\lambda_m + 2r) + 2\lambda_m r^2 - \lambda_m^3 \right) \quad (5-9)$$

Die direkte Bestimmung der Clustergröße aus TEM-Aufnahmen ist schwierig, zeitaufwändig und zum Teil wegen zu kleiner Cluster und mangelndem Kontrast nicht möglich.

Theoretisch ließe sich aus einer gemessenen XP-Linie eine Aussage über die Clustergröße treffen, da sich λ_m für die verschiedenen Bindungsenergien nach *Tanuma et al.*¹⁰⁸ hinreichend genau

berechnen lässt. Es ist aber nicht möglich, nur einen einzigen Cluster zu messen, sondern es wird immer eine Anzahl von Clustern n_i gemessen.

Aus Gleichung (5-9) lässt sich nach *Zaporojtschenko et al.*¹⁰⁹ die durchschnittliche Clustergröße indirekt bestimmen. Die Emissionslinien im XP-Spektrum verschiedener Bindungsenergien führen zu unterschiedlichen kinetischen Energien der Photoelektronen. Die unterschiedlichen kinetischen Energien führen zu unterschiedlichen mittleren freien Weglängen λ_1 und λ_2 . Wenn man die entsprechenden Ausdrücke für die beiden Emissionslinien dividiert, kürzen sich die unbekannte Anzahl der Cluster n_i und die Anfangsintensität I_0 heraus.

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\lambda_1^2 \cdot e^{-\frac{2r}{\lambda_1}} \cdot (\lambda_1 + 2r) + 2\lambda_1 r^2 - \lambda_1^3}{\lambda_2^2 \cdot e^{-\frac{2r}{\lambda_2}} \cdot (\lambda_2 + 2r) + 2\lambda_2 r^2 - \lambda_2^3} \quad (5-10)$$

Für Kupfer (gemessen mit AlK_{α}) mit $\lambda_{2p} = 1,085 \text{ nm}$ ($E_{kin} = 551 \text{ eV}$) und $\lambda_{3p} = 2,128 \text{ nm}$ ($E_{kin} = 1410 \text{ eV}$) ist das Intensitätsverhältnis in einem Bereich von ca. 0,4 nm bis 6 nm abhängig von der Clustergröße.

Bei größeren Clustern spielt die Eigenschwächung keine Rolle mehr, so dass die Intensität nur noch von dem quadratischen Term abhängig ist. Das Verhältnis wird unabhängig von der Clustergröße.

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \quad (\text{für } r \gg \lambda) \quad (5-11)$$

Für die Auswertung experimentell bestimmter Intensitäten ist noch zu berücksichtigen, dass die Quantität der Photoelektronenemission bei gleicher Röntgenstrahlung emissionslinienspezifisch ist und dass verschiedene apparative Gegebenheiten die Messung beeinflussen. Eine Korrektur und Normierung der gemessenen Intensitäten ist erforderlich. Zweckmäßigerweise wird dieser experimentelle Korrekturfaktor an einer geschlossenen dicken Schicht bestimmt ($> 10 \text{ nm}$), da für diese das Intensitätsverhältnis ebenfalls konstant ist, und auf 1 normiert. Die Gleichung ist nicht analytisch nach r auflösbar, mit Hilfe numerischer Verfahren kann man jedoch recht genau die Clustergröße aus dem Intensitätsverhältnis bestimmen.

5.1.2 Einbettung durch Benetzung

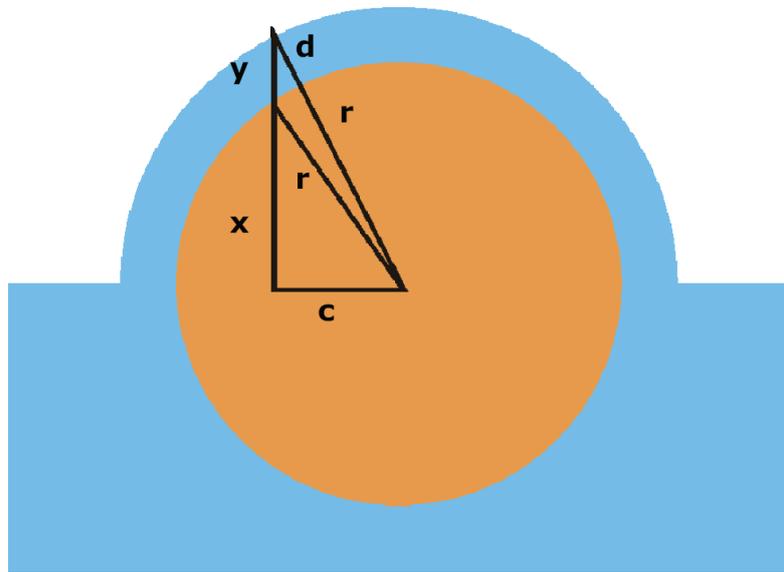


Abb. 5.2: Eingebetteter, benetzter sphärischer Cluster

Ein mögliches Modell für die thermische Einbettung von Edelmetallclustern in Polymere ist die Benetzung der Cluster durch das Polymer.

Für eingebettete Cluster, die von einer Polymerschicht benetzt sind, muss die Gleichung (5-4) mit einem Schwächungsterm für die Polymerschicht mit der nominellen Schichtdicke d erweitert werden, da über jeder Zellsäule mit dem Radius c noch eine Polymerschicht y mit der mittleren freien Weglänge λ_p liegt:

$$I_{\text{Zellsäule}} = I_0 \cdot \left(\lambda_m - \lambda_m \cdot e^{-\frac{2x}{\lambda_m}} \right) e^{-\frac{y}{\lambda_p}} \quad (5-12)$$

Aus einfachen geometrischen Überlegungen (vgl. Abb. 5.2) folgt:

$$x = \sqrt{r^2 - c^2} \quad \text{und} \quad x + y = \sqrt{(r + d)^2 - c^2}$$

$$\Rightarrow y = \sqrt{(r + d)^2 - c^2} - \sqrt{r^2 - c^2} \quad (5-13)$$

Eingesetzt in Gleichung (5-12) folgt

$$I_{\text{Zellensäule}} = I_0 \cdot \left(\lambda_m - \lambda_m \cdot e^{-\frac{2\sqrt{r^2-c^2}}{\lambda_m}} \right) e^{-\frac{\sqrt{(r+d)^2-c^2}-\sqrt{r^2-c^2}}{\lambda_p}} \quad (5-14)$$

Die Zylinderintensität ergibt sich wieder durch einfache Multiplikation mit 2π .

$$I_{\text{Zylinder}} = 2\pi I_0 \cdot \left(\lambda_m - \lambda_m \cdot e^{-\frac{2\sqrt{r^2-c^2}}{\lambda_m}} \right) e^{-\frac{\sqrt{(r+d)^2-c^2}-\sqrt{r^2-c^2}}{\lambda_p}} \quad (5-15)$$

Daraus folgt

$$I_{\text{Cluster}} = 2\pi I_0 \int_0^r c \cdot \left(\lambda_m - \lambda_m \cdot e^{-\frac{2\sqrt{r^2-c^2}}{\lambda_m}} \right) e^{-\frac{\sqrt{(r+d)^2-c^2}-\sqrt{r^2-c^2}}{\lambda_p}} dc \quad (5-16)$$

$$I_{\text{Probe, benetzt}} = n_c 2\pi I_0 \int_0^r c \cdot \left(\lambda_m - \lambda_m \cdot e^{-\frac{2\sqrt{r^2-c^2}}{\lambda_m}} \right) e^{-\frac{\sqrt{(r+d)^2-c^2}-\sqrt{r^2-c^2}}{\lambda_p}} dc \quad (5-17)$$

Gleichung (5-17) dividiert durch die Gleichung für eine Probe mit freien Clustern (5-9) ergibt unter Wegfall der Unbekannten I_0 und n_c die Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses $V_{In} = I_{\text{Probe}} / I_{\text{Probe, benetzt}}$ von der nominellen Schichtdicke d des Polymers über den Cluster.

$$V_{In} = \frac{4 \int_0^r c \cdot \left(\lambda_m - \lambda_m \cdot e^{-\frac{2\sqrt{r^2-c^2}}{\lambda_m}} \right) e^{-\frac{\sqrt{(r+d)^2-c^2}-\sqrt{r^2-c^2}}{\lambda_p}} dc}{\lambda_m^2 \cdot e^{-\frac{2r}{\lambda_m}} \cdot (\lambda_m + 2r) + 2\lambda_m r^2 - \lambda_m^3} \quad (5-18)$$

Bei Gültigkeit des Modells der Clustereinbettung durch Benetzung des Clusters lässt sich mit Gleichung (5-18) die nominelle Schichtdicke des Polymers über dem Cluster d nach Messung der Intensitäten vor Auslagerung (I_{Probe}) und nach Auslagerung ($I_{\text{Probe, benetzt}}$) bei bekannter durchschnittlicher Clustergröße r bestimmen. Aus Gleichung (5-18) lässt sich d allerdings nur numerisch bestimmen.

Die Gleichung (5-18) berücksichtigt nicht die Möglichkeit teilweise benetzter Cluster. Hierfür wurde das Programm XPSCalc entwickelt (vgl. Kap. 5.2).

5.1.3 Einsinkende Cluster

Ein alternatives Modell zu dem in Kap. 5.1.2 vorgestellten Modell der „Umarmung“ durch das Polymer ist die Einbettung durch das Einsinken der Cluster in die Polymeroberfläche.

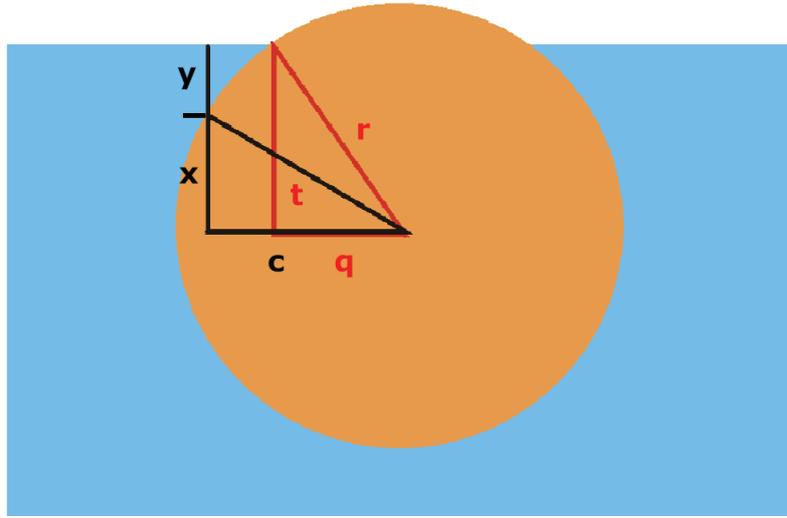


Abb. 5.3: Eingesunkener, sphärischer Cluster

Es gelten die folgenden einfachen geometrischen Beziehungen:

$$q = \sqrt{r^2 - t^2}, \quad x = \sqrt{r^2 - c^2}, \quad y = t - \sqrt{r^2 - c^2}$$

Aus der Integration von Gleichung (5-6) von 0 nach q ergibt sich die Formel für den nicht vom Polymer bedeckten Anteil des Clusters.

$$I_{\text{Cluster (freie Fläche)}} = 2\pi \int_0^q c \cdot \left(\lambda_m - \lambda_m \cdot e^{-\frac{2\sqrt{r^2 - c^2}}{\lambda_m}} \right) dc \quad (5-19)$$

Für den polymerbedeckten Teil ergibt sich aus Gleichung (5-6) erweitert mit einem Schwächungsterm für die Polymerschicht der Dicke y und mit der mittleren freien Weglänge λ_p :

$$I_{\text{Zylinder (u. Poly.)}} = 2\pi I_0 c \cdot \left(\lambda_m - \lambda_m \cdot e^{-\frac{2\sqrt{r^2-c^2}}{\lambda_m}} \right) \cdot e^{-\frac{y}{\lambda_p}} \quad (5-20)$$

Mit $y = t - \sqrt{r^2 - c^2}$ folgt:

$$I_{\text{Zylinder (u. Poly.)}} = 2\pi I_0 c \cdot \left(\lambda_m - \lambda_m \cdot e^{-\frac{2(\sqrt{r^2-c^2})}{\lambda_m}} \right) \cdot e^{-\frac{t-\sqrt{r^2-c^2}}{\lambda_p}} \quad (5-21)$$

Aus der Integration von q nach r ergibt sich die Formel für den bedeckten Anteil des Clusters:

$$I_{\text{Cluster (u. Poly.)}} = \int_q^r 2\pi I_0 c \cdot \left(\lambda_m - \lambda_m \cdot e^{-\frac{2\sqrt{r^2-c^2}}{\lambda_m}} \right) \cdot e^{-\frac{t-\sqrt{r^2-c^2}}{\lambda_p}} dc \quad (5-22)$$

Die Summe von Gleichung (5-19) und Gleichung (5-22) ergibt die Emission des Gesamtclusters nach Substitution von $q = \sqrt{r^2 - t^2}$:

$$I_{\text{Cluster (t < r)}} = 2I_0\pi \left[\int_0^{\sqrt{r^2-t^2}} c \cdot \left(\lambda_m - \lambda_m \cdot e^{-\frac{2\sqrt{r^2-c^2}}{\lambda_m}} \right) dc + \int_{\sqrt{r^2-t^2}}^r c \cdot \left(\lambda_m - \lambda_m \cdot e^{-\frac{2\sqrt{r^2-c^2}}{\lambda_m}} \right) \cdot e^{-\frac{t-\sqrt{r^2-c^2}}{\lambda_p}} dc \right] \quad (5-23)$$

Aus der Integration folgt:

$$I_{\text{Cluster (t < r)}} = I_0\pi \cdot (a + b)$$

mit (5-24)

$$a = \lambda_m \cdot (r^2 - 2\lambda_p^2 + 2\lambda_p t - t^2) + \lambda_m^2 \left(r + \frac{\lambda_m}{2} \right) \cdot e^{-\frac{2r}{\lambda_m}}$$

$$b = \frac{16(\lambda_p - \lambda_m)\lambda_p^3 \cdot e^{-\frac{t}{\lambda_p}} - (\lambda_m^2 + 2\lambda_m \cdot (t - 2\lambda_p) - 4\lambda_p t) \cdot \lambda_m^3 \cdot e^{-\frac{2t}{\lambda_m}}}{2 \cdot (\lambda_m - 2\lambda_p)^2}$$

Gleichung (5-24) gilt für $0 \leq t \leq r$, d. h. nur für teilweise eingesunkene Cluster. Wenn sich die Polymerschicht schließt, dann wird $q = 0$ und $t = r$. Eingesetzt in Gleichung (5-22) ergibt sich für den gesamten Cluster:

$$I_{Cluster(t=r)} = I_0 2\pi \int_0^r c \left(\lambda_m - \lambda_m \cdot e^{-\frac{2\sqrt{r^2-c^2}}{\lambda_m}} \right) \cdot e^{-\frac{c-\sqrt{r^2-c^2}}{\lambda_p}} dc \quad (5-25)$$

Daraus folgt

$$I_{Cluster(t=r)} = I_0 2\pi \cdot (g + h)$$

mit

$$g = \lambda_m \lambda_p (r - \lambda_p) \quad (5-26)$$

$$h = \frac{4(\lambda_p - \lambda_m) \lambda_p^3 \cdot e^{-\frac{r}{\lambda_p}} + \lambda_m^2 \lambda_p \cdot e^{-\frac{2r}{\lambda_m}} \cdot (\lambda_m \lambda_p - r \cdot (\lambda_m - 2\lambda_p))}{(\lambda_m - 2\lambda_p)^2}$$

Für den Fall, dass $t \geq r$, d. h. der Cluster weiter einsinkt, müssen wir einen weiteren Schwächungsterm für die darüberliegende Polymerschicht der Dicke $d = t - r$ einführen:

$$I_{Cluster(t \geq r)} = I_0 2\pi \cdot (g + h) \cdot e^{-\frac{t-r}{\lambda_p}} \quad (5-27)$$

Für die Intensitätsverhältnisse $V_{In(t < r)}$ bzw. $V_{In(t \geq r)}$ müssen Gleichung (5-24) bzw. Gleichung (5-27) wiederum durch die Gleichung für die Intensität des freien Clusters (5-9) geteilt werden:

$$V_{In(t < r)} = 2 \frac{a + b}{k} \quad (5-28)$$

mit

$$k = \lambda_m^2 \cdot e^{-\frac{2r}{\lambda_m}} \cdot (\lambda_m + 2r) + 2\lambda_m r^2 - \lambda_m^3$$

$$V_{In(t \geq r)} = 4 \frac{g + h}{k} \cdot e^{-\frac{t-r}{\lambda_p}} \quad (5-29)$$

Bei Gültigkeit des Modells der Clustereinbettung durch Einsinken lässt sich mit Gleichung (5-28) für $t < r$ bzw. Gleichung (5-29) für $t \geq r$ die Einsinktiefe t des Clusters in das Polymer nach Messung der Intensitäten vor und nach Auslagerung bei bekannter durchschnittlicher Clustergröße r bestimmen. Aus den Gleichungen (5-28) und (5-29) lässt sich t allerdings nur numerisch bestimmen.

5.2 XPSCalc

Zur Intensitätsberechnung komplexerer Geometrien wurde im Rahmen dieser Arbeit das Programm XPSCalc entwickelt. Der Quellcode findet sich im Anhang.

Grundlage der Modellierung ist die Gleichung (5-4). Ein dreidimensionaler Simulationskasten mit $128^3 = 2097152$ kubischen Elementarzellen bildet die Basis. In ihm werden der zur Photoemission angeregte Körper sowie die Einbettungsmatrix eingeschrieben. Jede dieser Elementarzellen wird bei der Initialisierung mit einer spezifischen Kennzahl für das Material (z. B. Gold, BPA, Vakuum) belegt.

Es wurden in dieser Arbeit nur sphärische Körper auf glatter Oberfläche betrachtet. Prinzipiell sind aber beliebige Geometrien, bis zu 256 verschiedene Materialien und beliebige Analysatorwinkel bei entsprechender Anpassung des Quellcodes realisierbar.

Zur Geschwindigkeitsoptimierung berechnet das Programm nicht die Intensitätsschwächung jeder einzelnen Elementarzelle, sondern bestimmt zunächst die Emission einer kompletten Zellsäule mit Eigenschwächung gemäß Gleichung (5-4) mit der Säulenhöhe $2x$ und der mittleren freien Weglänge λ_m des Clustermetalls. Diese Emission wird dann zusätzlich durch die darüberliegende Polymerschicht entsprechend der allgemeinen Extinktionsgleichung (5-1) mit y für die durchstrahlte Polymerschicht und λ_p für die mittlere freie Weglänge im Polymer geschwächt:

$$I_{\text{Zellsäule}} = I_0 \left(\lambda_m - \lambda_m \cdot e^{-\frac{2x}{\lambda_m}} \right) \cdot e^{-\frac{y}{\lambda_p}} \quad (5-30)$$

Die Summe aller Zellsäulen ergibt die Gesamtintensität des eingebetteten Clusters. Aus dem Quotienten aus Gesamtintensität und der Intensität des freien Clusters nach Gleichung (5-8) ergibt sich unter Wegfall der unbekanntenen Anfangsintensität (I_0) das Intensitätsverhältnis für die mit einer graphischen Benutzeroberfläche einstellbaren geometrischen Parameter.

Die Clustergröße kann unter „*Cluster Size*“ eingegeben werden. „*Cluster Size*“ bezieht sich auf den Radius des Clusters. Unter „*Depth*“ kann die gewünschte Einsinktiefe eingegeben werden. Soll kein Einsinken, sondern ein Überkriechen der Polymerketten simuliert werden, so kann unter „*Thickness*“ die Dicke der Polymerschicht eingetragen werden. Mit „*Angle*“ lässt sich bestimmen, wie weit sich das Polymer bereits über dem Cluster befinden soll. Bei 90° ist eine komplette Bedeckung erreicht. Mit „*Upscaling*“ lässt sich der Maßstab optimal anpassen. Zudem erlaubt das Programm die Darstellung der Intensitätsverteilung im Cluster durch eine abschaltbare Graustufenendarstellung.

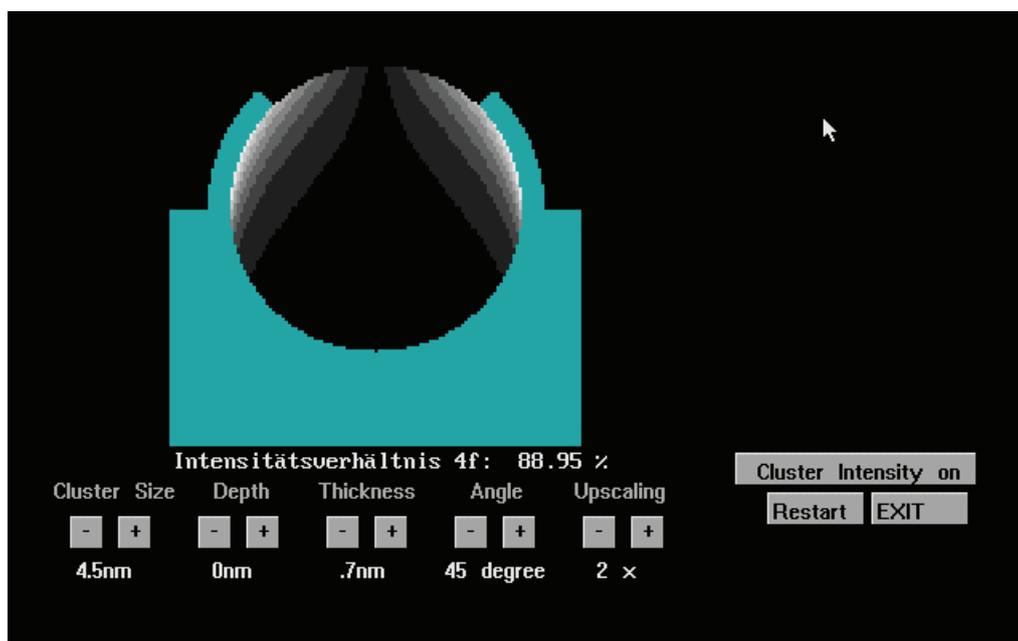


Abb. 5.4: XPSCalc

6 Ergebnisse

6.1 Adhäsionssteigerung durch Auslagerung

Zunächst wurde die Übertragbarkeit der Ergebnisse von *von Bechtolsheim et al.*¹⁰ auf das System Kupfer/BPA untersucht und die Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Adhäsionssteigerung durch Auslagerung bestimmt (vgl. Kap. 6.1.2).

6.1.1 Bestimmung der Clustergröße aus XPS

Die Clustergröße ließ sich aufgrund der geringen Größe der Kupfercluster und des im Vergleich zu Gold schlechteren Kontrastes mit TEM-Querschnittsaufnahmen nicht sicher bestimmen, so dass der durchschnittliche Clusterradius mittels XPS nach Gleichung (5-10) aus dem Verhältnis der Cu3p und Cu2p XP-Emissionslinien mit $2,6 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$ bestimmt wurde.

6.1.2 Adhäsionssteigerung

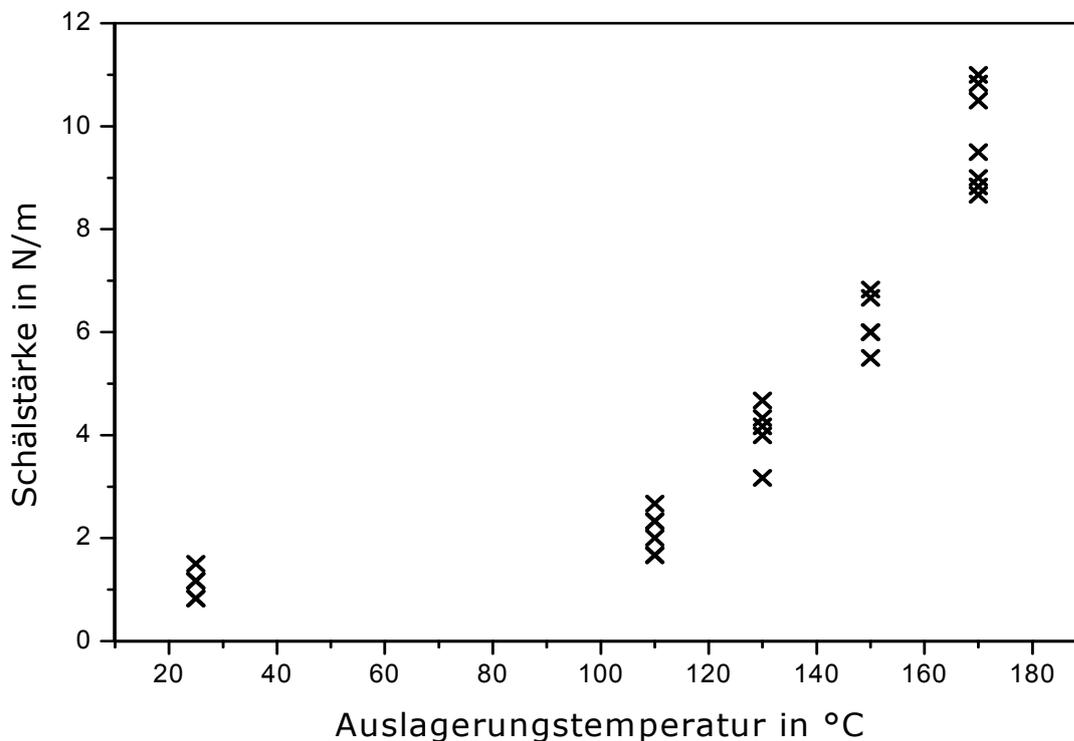


Abb. 6.1: Schälstärke von Kupfer auf BPA: Temperaturabhängigkeit, 200 min Auslagerungszeit

Temperatur in °C	Schälstärke in N/m							Mittelwert in N/m	$\Delta^{1)}$ in N/m	Adhäsions- steigerung ²⁾
25	0,83	1,17	1,17	1,5	0,83	--	--	1,10	0,28	0 %
110	1,67	2,67	1,67	2	2,33	2,33	--	2,11	0,35	+ 92 %
130	4	4,17	4,67	4,33	3,17	--	--	4,07	0,55	+ 270 %
150	5,5	6	6	6,83	6,67	--	--	6,20	0,53	+ 464 %
170	8,67	8,83	10,5	9,5	11	9	10,83	9,76	0,80	+ 787 %

¹⁾ 95 %-Konfidenzintervall

²⁾ Adhäsionssteigerung relativ zur Raumtemperatur ohne Behandlung

Tab. 6.1: Schälstärke von Kupfer auf BPA: Temperaturabhängigkeit

Wie Zekonyte in ihrer Dissertation⁶ gezeigt hat, liegt der Übergang vom Adhäsionsbruch zum Kohäsionsbruch von Kupfer- bzw. Goldfilmen auf BPA bei einer Schälstärke von über 90 N/m. Diese Schälstärken werden hier nicht erreicht, so dass bei allen Experimenten in Tab. 6.1 und Tab. 6.2 Adhäsionsbrüche vorliegen.

Mit zunehmender Temperatur ist eine deutliche Erhöhung der Schälstärke zu beobachten. Bemerkenswert ist die signifikante Adhäsionssteigerung schon deutlich unterhalb der Volumenglasübergangstemperatur bei 110 °C um 92 % und bei 130 °C um 270 % (vgl. Tab. 6.1).

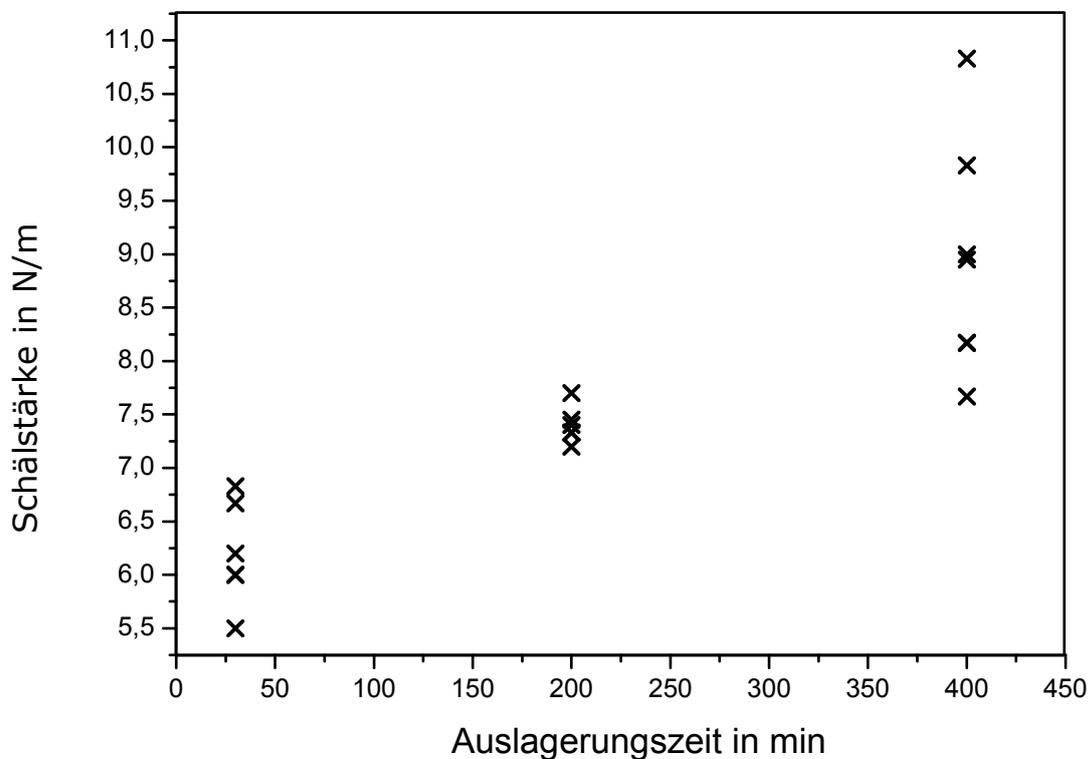


Abb. 6.2: Schälstärke von Kupfer auf BPA: Zeitabhängigkeit, 150 °C Auslagerungstemperatur

Zeit in min	Schälstärke in N/m						Mittelwert in N/m	$\Delta^{1)}$ in N/m	Adhäsions- steigerung ²⁾
	5,5	6	6	6,83	6,67	--			
30	5,5	6	6	6,83	6,67	--	6,20	0,48	+ 464 %
200	7,3	7,33	7,7	7,2	--	--	7,39	0,21	+ 572 %
400	7,6	8,17	9	8,17	10,8	9,83	8,95	0,91	+ 713 %

¹⁾ 95 %-Konfidenzintervall

²⁾ Adhäsionssteigerung relativ zur Raumtemperatur ohne Behandlung

Tab. 6.2: Schälstärke von Kupfer auf BPA: Zeitabhängigkeit

Auch durch Verlängerung der Auslagerungszeit lässt sich eine Adhäsionssteigerung von bis zu 713 % erreichen (vgl. Tab. 6.2).

Höhere Temperaturen oder längere Auslagerungszeiten sind experimentell nicht zugänglich. Bei 200 °C und 200 Minuten Auslagerungszeit lässt sich eine deutliche Kristallitbildung beobachten. Zudem werden die Ränder der metallischen Teststreifen von Polymer überflossen. Dadurch werden die Metallränder im Polymer verankert. Die gemessenen Schälstärken enthalten zusätzlich zur tatsächlichen Adhäsion einen unbestimmbaren Betrag für das Lösen dieser Verankerung und sind deshalb nicht mehr mit den anderen Proben vergleichbar (vgl. Abb. 6.3 und Abb. 6.4).

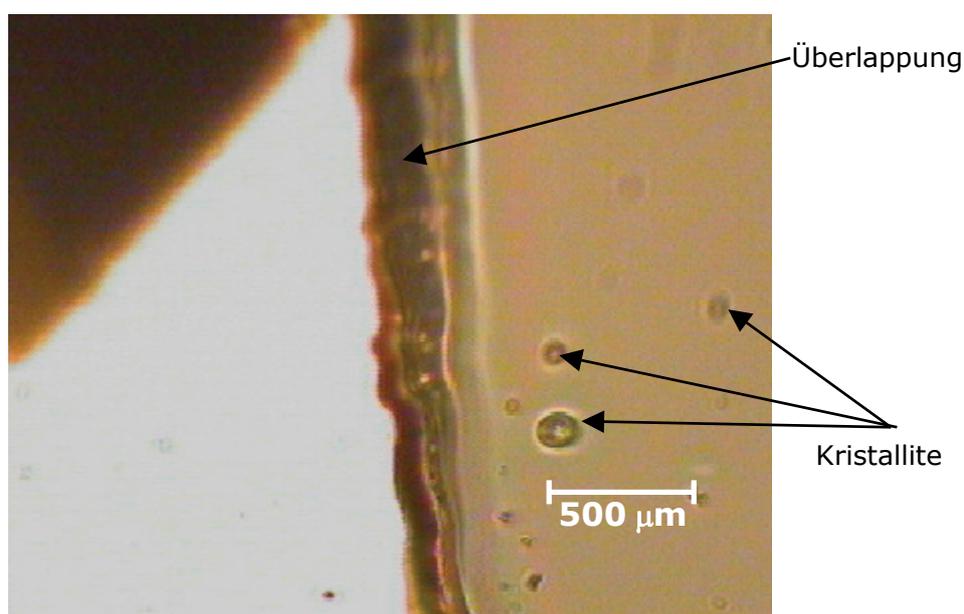


Abb. 6.3: Bei 200 °C für 200 Minuten ausgelagerte Probe (Abbildung der Profilometerkamera)

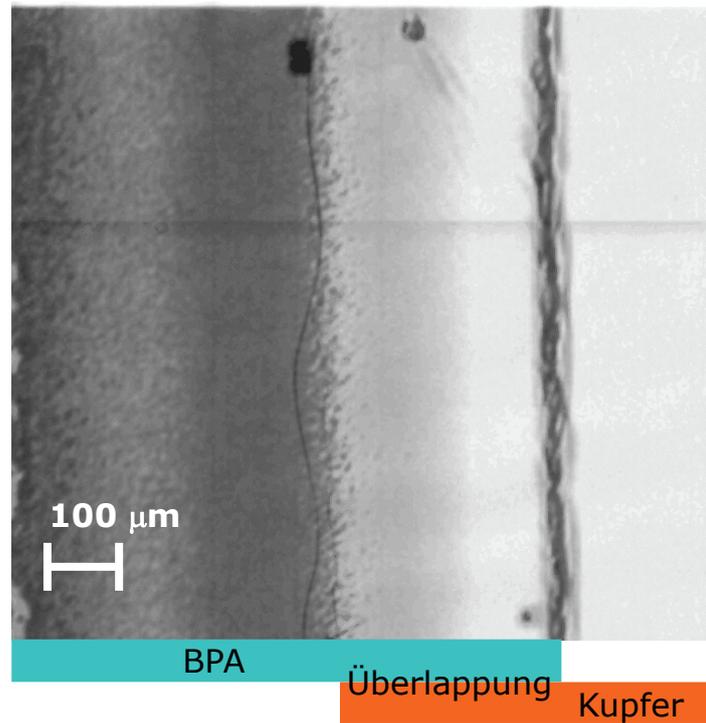


Abb. 6.4: Bei 150 °C für 800 Minuten ausgelagerte Probe (lichtmikroskopische Abbildung): Das BPA ist in der Überlappungszone über den Kupferfilm geflossen.

Die AFM-Aufnahme der Unterseite eines abgeschälten Kupferfilms zeigt eine raue Struktur mit Spalten und Kanälen (vgl. Abb. 6.5).

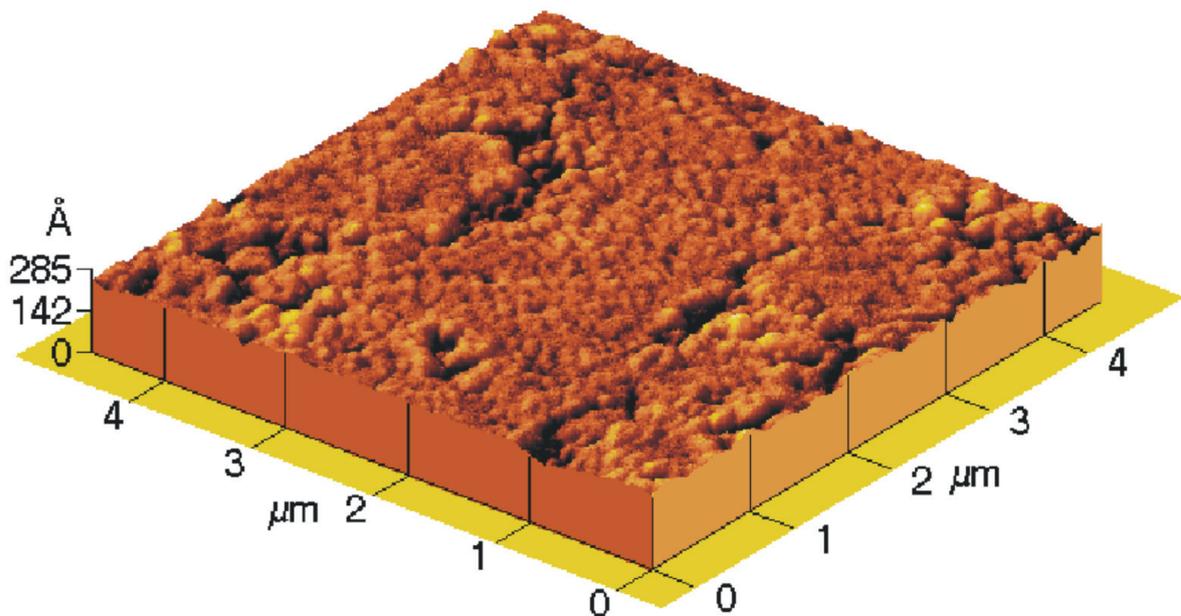


Abb. 6.5: AFM-Aufnahme (contact mode) der Rückseite eines abgeschälten Kupferfilms

6.2 Adhäsionssteigerung im Dreistufenprozess bei der Volumenglasübergangstemperatur (*Nanonailing*)

Entsprechend der Idee des *Nanonailings* im Dreistufenprozess (vgl. Kap. 1, Abb. 1.2 - Abb. 1.4) wurden zunächst die geeigneten Versuchsbedingungen bestimmt (vgl. Kap. 6.2.1). Es wurden die Möglichkeiten des direkten *Nanonailings* (vgl. Kap. 6.2.2) sowie die der Adhäsionssteigerung durch Getterung (vgl. Kap. 6.2.3) bei der Volumenglasübergangstemperatur überprüft.

6.2.1 Bestimmung der kalorimetrischen Volumenglasübergangstemperatur mit DSC

Zur definierten Clustereinbettung ist zunächst die Kenntnis der kalorimetrischen Glasübergangstemperatur notwendig. Das in der Arbeit verwendete BPA sollte nach Angaben des Herstellers eine Volumenglasübergangstemperatur von 149 °C haben.

Mit der DSC lässt sich T_g über den Wärmefluss bestimmen. Da die Wärmekapazität im Glaszustand geringer ist als in der unterkühlten Schmelze, ist der Glasübergang als endotherme Stufe in der DSC bestimmbar. Hierbei werden die drei für den kalorimetrischen Glasübergang charakteristischen Temperaturen ermittelt:

- die extrapolierte Anfangstemperatur (*engl. extrapolated onset*, T_{ig}) zwischen der Basislinie vor dem Glasübergang und der Stufentangente,
- der Mittelpunkt der Differenz der Wärmekapazitäten (*engl. mid-point*, T_{mg}) und
- die extrapolierte Endtemperatur (*engl. extrapolated end*, T_{eg}) zwischen der Basislinie vor dem Glasübergang und der Stufentangente

Eine ausführliche Beschreibung findet sich bei *Hemminger und Cammenga*¹¹⁰.

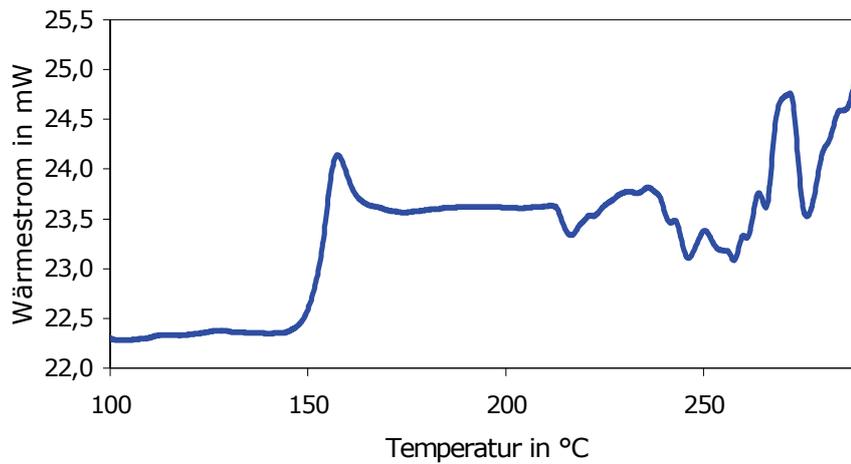


Abb. 6.6: DSC Übersichtsmessung von BPA (20 K/min)

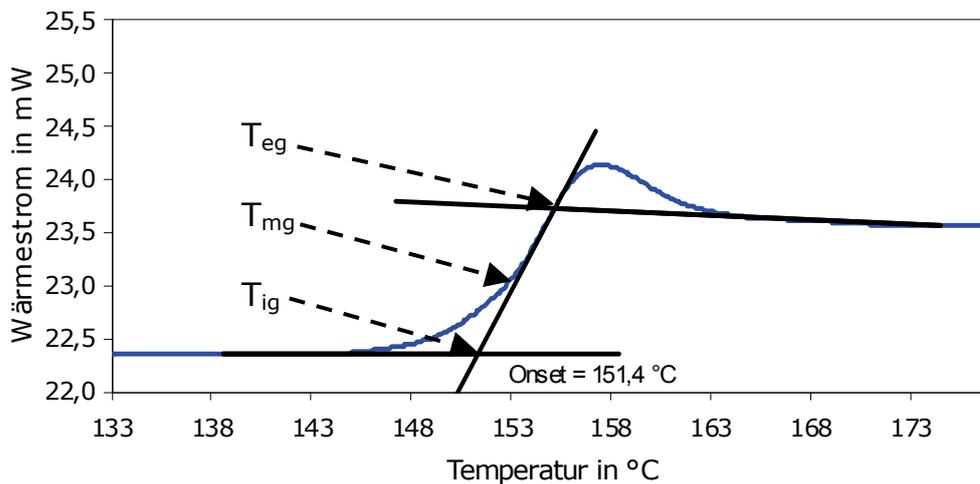


Abb. 6.7: Bestimmung des T_g -Onset von BPA

Probe 1	Probe 2	Probe 3	T_{ig}	ΔT_{ig}
151,6 °C	151,4 °C	151,4 °C	151,5 °C	0,1 °C

Tab. 6.3: T_g -Onset von BPA-PC aus DSC

Da für die thermische Cluster-Einbettung der Beginn des Glasüberganges entscheidend ist, wurde die extrapolierte Anfangstemperatur T_{ig} bestimmt (vgl. Abb. 6.7 und Tab. 6.3). Sie beträgt für das in dieser Arbeit verwendete BPA 151,5 °C \pm 0,1 °C. Das liegt etwas höher als die Herstellerangabe von 149 °C (vgl. Kap. 4.2.1.1).

6.2.2 Versuch des *Nanonailings* durch Auslagerung

Es wurden insgesamt vier Proben mit je fünf Teststreifen mit einer nominellen Schichtdicke von 2,5 nm Kupfer mit einer Aufdampfrate von 0,017 nm/min auf einem 2 μm dicken BPA-Film präpariert. Die Proben wurden danach 30 Minuten lang bei 152 °C ausgelagert. Im dritten Schritt wurde ein geschlossener Kupferfilm mit 25 nm/min und einer Dicke von 3 μm aufgedampft.

Schälstärke in N/m				Mittelwert in N/m	$\Delta^{1)}$ in N/m	Adhäsions- steigerung ²⁾
1,83	2,17	1,33	1,67	1,75	0,25	+ 59%

¹⁾ 95 %-Konfidenzintervall

²⁾ Adhäsionssteigerung relativ zur Raumtemperatur ohne Behandlung

Tab. 6.4: Schälstärke Cu auf BPA: Dreistufenprozess

Offenbar gelang es trotz der kurzen Auslagerungszeit bei T_g nicht, die Cluster unvollständig einsinken zu lassen, um einen weiteren Film zu verankern.

6.2.3 Versuch der Getterung durch Auslagerung

Zwei weitere Proben, die wie in Kap. 6.2.2 präpariert wurden, wurden nach der Bedampfung mit den Teststreifen noch für weitere 30 Minuten bei 150 °C ausgelagert, um eine mögliche Verankerung durch Getterung der eingesunkenen Metallcluster durch den aufgedampften Metallfilm zu bestimmen.

Schälstärke in N/m			Mittelwert in N/m	$\Delta^{1)}$ in N/m	Adhäsions- steigerung ²⁾
2	2,5	2,13	2,21	0,29	+ 101%

¹⁾ 95 %-Konfidenzintervall

²⁾ Adhäsionssteigerung relativ zur Raumtemperatur ohne Behandlung

Tab. 6.5: Schälstärke Cu auf BPA: Getterung

Die gemessene Adhäsionssteigerung liegt deutlich unter der Adhäsionssteigerung durch eine 30-minütige Auslagerung bei T_g von 464 % (vgl. Kap. 6.1.2). Die eingesunkenen Cluster haben die Adhäsion nicht gesteigert, sondern sogar verringert.

6.3 *Nanonailing* unterhalb der Volumenglasübergangstemperatur

Die Einbettung von Kupferclustern bei T_g hat im Vergleich zur einfachen Auslagerung zu keiner nennenswerten Adhäsionssteigerung geführt (vgl. Kap. 6.2.2 und Kap. 6.2.3), die Cluster waren für ein erfolgreiches *Nanonailing* offenbar zu tief eingebettet.

Um eine geringere Einbetttiefe zu erreichen, wurde eine Einbettung unterhalb von T_g bei der Oberflächenglasübergangstemperatur T_g^s versucht. Neben der Bestimmung von T_g^s (vgl. Kap. 6.3.1) war auch die Kenntnis der Perkolationschwelle (vgl. Kap. 6.3.3), der Clustergröße (vgl. Kap. 6.3.4), der Einbettungstiefe (vgl. Kap. 6.3.5 und Kap. 6.3.6) und des Einbettungsmechanismus (vgl. 6.3.7) zur Ermittlung der geeigneten Versuchsbedingungen für ein erfolgreiches *Nanonailing* notwendig.

Zudem wurde in der ersten Stufe statt Kupfer in diesem Teil der Arbeit Gold aufgedampft, da es wegen seiner geringeren chemischen Wechselwirkung mit dem Polymer größere Cluster bildet. Diese sind auch wegen der höheren Kernladungszahl und des höheren Atomgewichts im TEM besser abbildbar. Außerdem ist wegen der geringeren chemischen Wechselwirkung mit dem Polymer die Wahrscheinlichkeit der Getterung der eingebetteten Goldcluster durch den in der dritten Stufe aufgedampften Schälteststreifen erhöht.

6.3.1 Bestimmung der Oberflächenglasübergangstemperatur von BPA

Nach *Zaporojtchenko et al.*¹¹ und *Erichsen et al.*¹² lässt sich T_g^s eines Polymers mit Hilfe der Intensitätsschwächung eines charakteristischen XP-Signals eines Edelmetalls bei Erwärmung über den Glasübergang einer metallisierten Polymerprobe bestimmen. Hierzu wurden Proben mit verschiedenen nominellen Goldschichtdicken präpariert und unter Erwärmung mit einer XPS analysiert (vgl. Abb. 6.8, Abb. 6.9 und Abb. 6.10). Nach der von *Erichsen et al.* beschriebenen Methode wurde die Oberflächenglasübergangstemperatur durch den Schnittpunkt der linearen Anpassungen für den Übergangsbereich bestimmt.

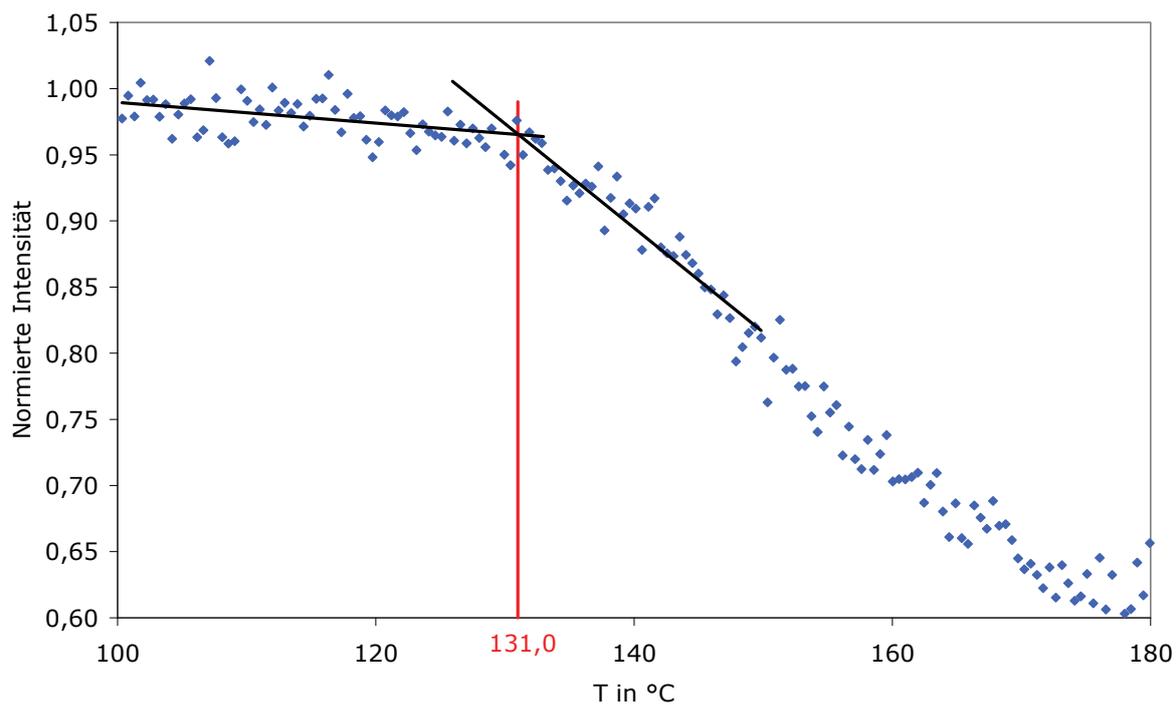


Abb. 6.8: Bestimmung von T_g^s von BPA durch die Schwächung des $Au4f$ -XPS-Signals (0,05 nm nominelle Schichtdicke, Heizrate: 0,5 °C/min)

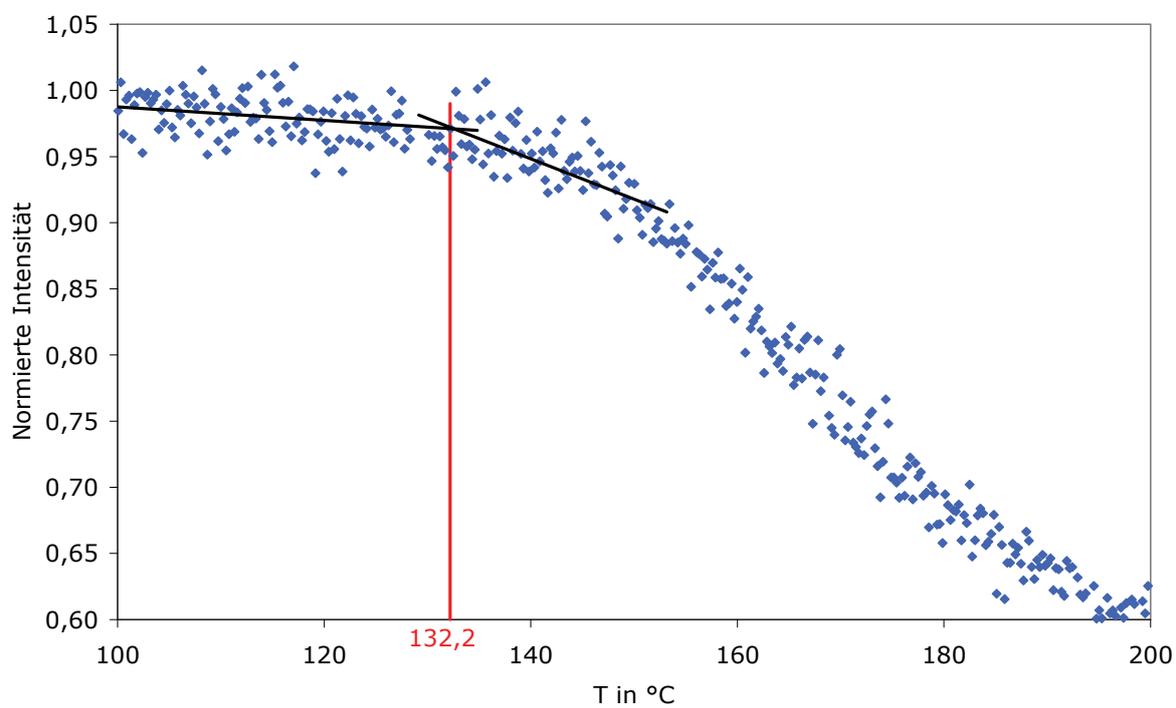


Abb. 6.9: Bestimmung von T_g^s von BPA durch die Schwächung des $Au4f$ -XPS-Signals (0,12 nm nominelle Schichtdicke, Heizrate: 0,5 °C/min)

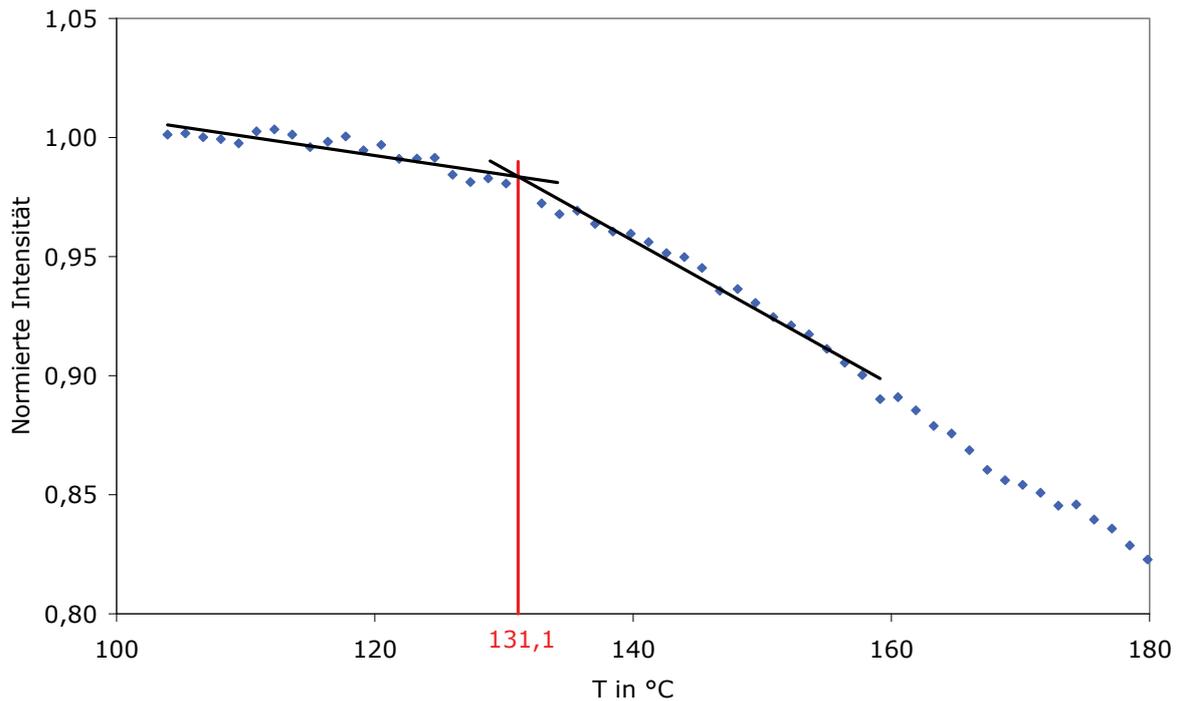


Abb. 6.10: Bestimmung von T_g^s von BPA durch die Schwächung des Au4f-XPS-Signals (3,3 nm nominelle Schichtdicke, Heizrate: 0,5 °C/min)

Nominelle Schichtdicke in nm	T_g^s in °C	Δ in °C
0,05	131,0	2,4 (graphisch)
0,12	132,2	3,8 (graphisch)
3,30	131,1	3,6 (graphisch)
Gesamt	131,4	4,4 (95 % Konfidenzintervall)

Tab. 6.6: T_g^s von BPA aus XPS-Messungen, Abhängigkeit von der nominellen Schichtdicke

Aus den Einbettungsmessungen lässt sich die T_g^s von BPA mit 131,4 °C \pm 4,4 °C bestimmen (vgl. Tab. 6.6).

6.3.2 Entladungsmessung bei steigender Temperatur mit XPS

Bei den Einbettungsmessungen in Kap. 6.3.1 traten auch Potentialverschiebungen der untersuchten Emissionslinien auf. Diese beruhen auf Aufladungs- und Entladungseffekten in der XPS (vgl. Kap. 3.1.2).

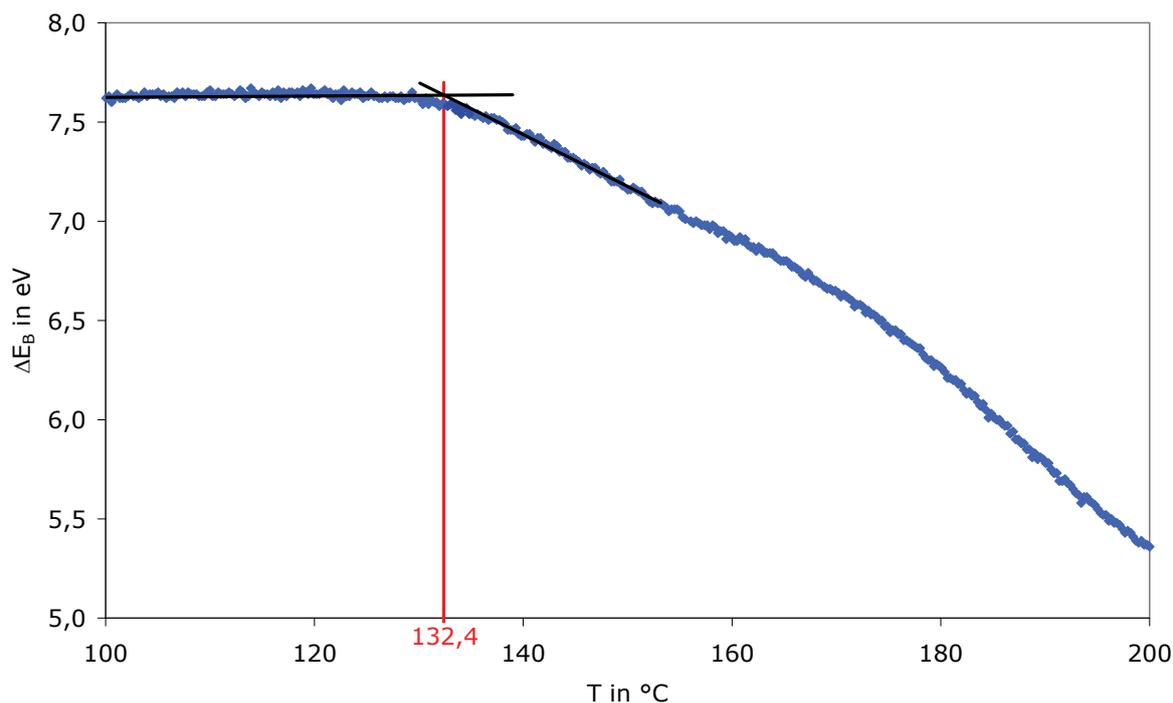


Abb. 6.11: Potentialverlauf des $Au4f_{7/2}$ -XP-Signals relativ (0,12 nm nominelle Schichtdicke, Heizrate: $0,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$), ΔE_B = Potentialverschiebung relativ zur Bindungsenergie in einem geschlossen Goldfilm nach Moulder et al.¹¹¹

Auffallend in Abb. 6.11 ist die Entladungstemperatur bei $132,4\text{ }^\circ\text{C} \pm 0,9\text{ }^\circ\text{C}$. Nach der Methode von Erichsen et al.¹¹² zur Bestimmung von T_g aus der Potentialverschiebung isolierender Proben müsste sich T_g durch den Schnittpunkt der linearen Anpassungen für den Übergangsbereich bestimmen lassen. Der Schnittpunkt in Abb. 6.11 liegt aber nicht bei der kalorimetrischen Volumenglasübergangstemperatur von $151,5\text{ }^\circ\text{C}$, sondern bei der im vorhergehenden Kapitel bestimmten Oberflächenglasübergangstemperatur von $132,2\text{ }^\circ\text{C}$ (vgl. Abb. 6.9).

Ähnliche Entladungstemperaturen finden sich auch bei der Erwärmung von unmetallisiertem BPA im Potentialverlauf des Sauerstoffsignals (O1s) und des Kohlenstoffsignals (C1s) (vgl. Abb. 6.12 und Abb. 6.13).

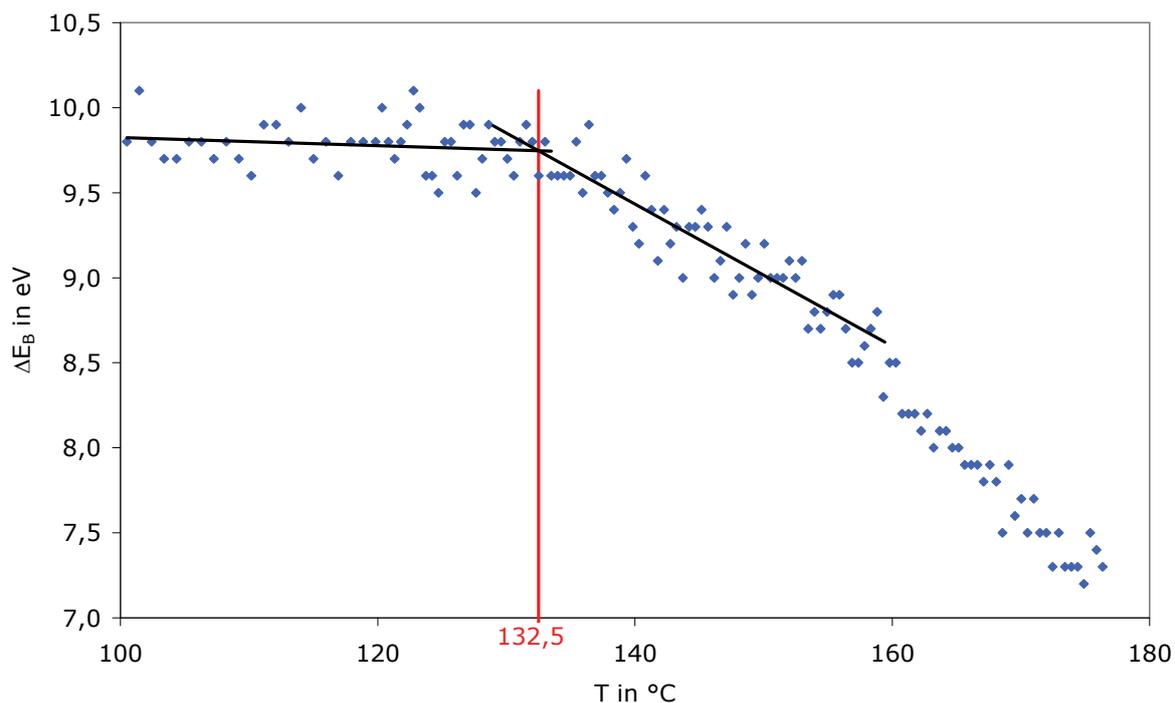


Abb. 6.12: Potentialverlauf des O1s-XPS-Signals von unmetallisiertem BPA, ΔE_B = Potentialverschiebung relativ zur Bindungsenergie des O1s in Saphir (Al_2O_3) nach Moulder et al.¹¹¹

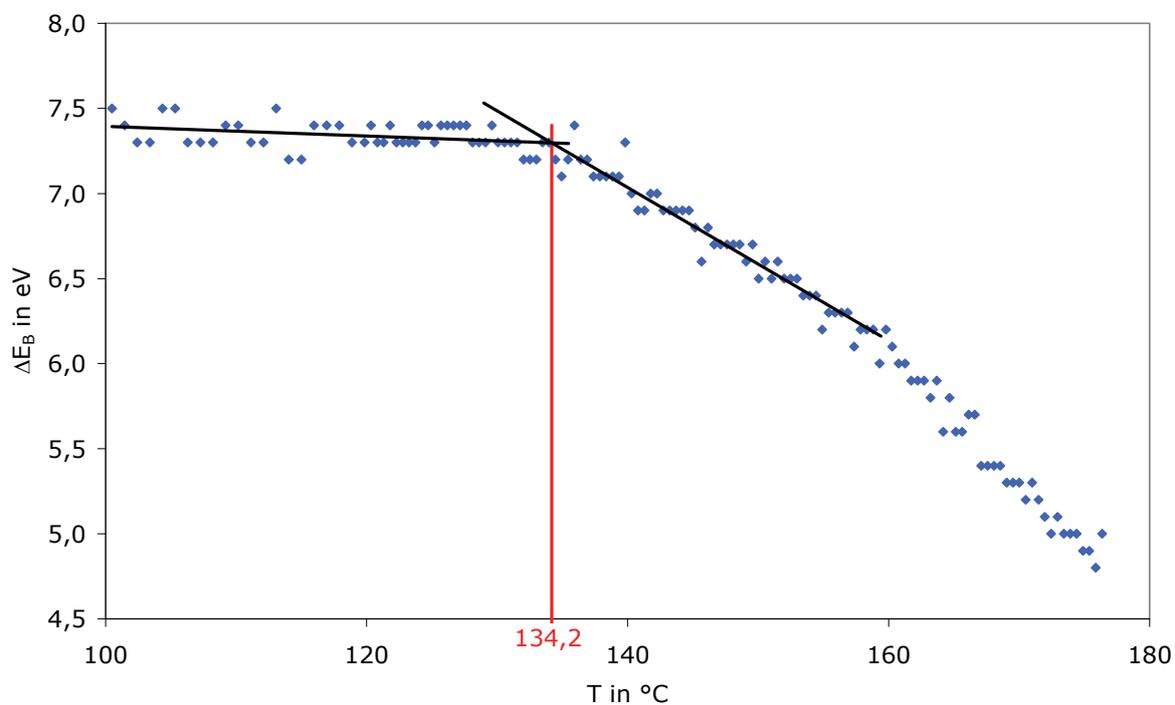


Abb. 6.13: Potentialverlauf des C1s-XPS-Signals von unmetallisiertem BPA, ΔE_B = Potentialverschiebung relativ zur Bindungsenergie des C1s in Graphit nach Moulder et al.¹¹¹

Zur Abschätzung des Einflusses der Metallisierung auf die Aufladung wurde eine Probe mit einer nominellen Schichtdicke von 0,23 nm Gold präpariert. Dann wurde die Probe aufgeheizt, abgekühlt und wieder aufgeheizt und der Potentialverlauf der $4f_{7/2}$ -Linie gemessen.

Aus Abb. 6.14 ist ersichtlich, dass die Aufladung der Probe höher ist, wenn die Goldcluster auf der Oberfläche lokalisiert sind. Nach Einbettung der Cluster steigt das Potential beim Abkühlen nicht mehr auf den vorherigen Wert an. Die Kurvenform ändert sich aber nicht mehr beim zweiten Aufheizen. Daraus folgt, dass die Entladung mit zunehmender Temperatur auf Entladungsvorgänge im Polymer zurückzuführen ist. Die Metallisierung bewirkt nur eine höhere anfängliche Aufladung und verstärkt die Potentialverschiebung.

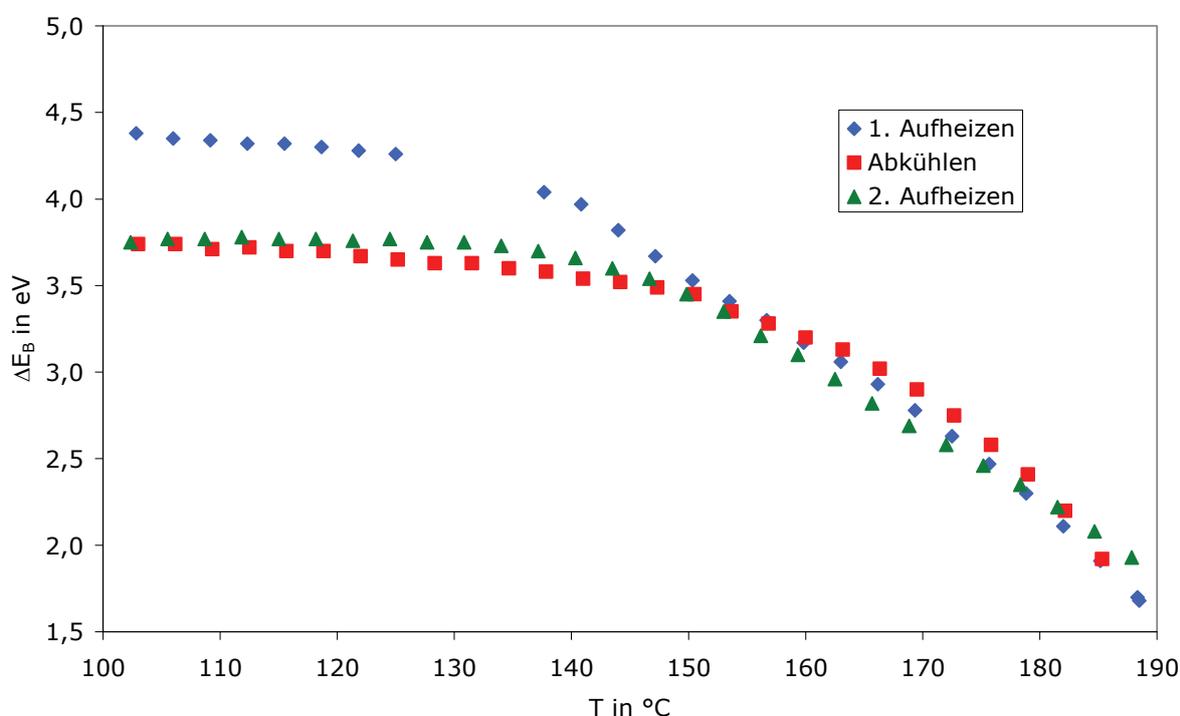


Abb. 6.14: Potentialverlauf des $Au4f_{7/2}$ -XP-Signals beim Aufheizen, Abkühlen und erneutem Aufheizen, ΔE_B = Potentialverschiebung relativ zur Bindungsenergie in einem geschlossenen Goldfilm nach Moulder et al.¹¹¹

6.3.3 Bestimmung der Perkolationsschwelle über Entladungsmessungen

Zur Erzielung einer möglichst großen Adhäsionssteigerung ist es günstig, möglichst große Cluster und einen hohen Bedeckungsgrad zu präparieren. Wenn die Cluster zu groß werden, kommt es zur sog. Koaleszenz, d. h. zum Zusammenwachsen der Cluster. Es wird zunächst ein

starres Netzwerk gebildet und schließlich eine geschlossene Schicht, mit der das gewünschte *Nonailing* nicht mehr möglich ist.

Bevor es zur Clusterkoaleszenz kommt, müssen sich die Cluster berühren. Die Perkolations-*theorie* beschreibt das Ausbilden von solchen Gebieten aus zusammenhängenden Clustern. Eine detaillierte Einführung in die Perkolations*theorie* findet sich bei *Stauffer und Aharony*¹¹³.

BPA-Filme sind isolierende Proben, bei denen es zu den in Kap. 3.1.2 beschriebenen Aufladungen bzw. in dieser Arbeit gemessenen Potentialverschiebungen (vgl. Kap. 6.3.2) kommt.

Die Probenoberfläche entlädt sich noch vor Erreichen der Perkolations*schwelle*. Diese Entladung lässt sich auf die bei *Neugebauer und Webb*¹¹⁴ und *Swanson et al.*¹¹⁵ beschriebenen Tunnelprozesse von leitenden Partikeln in einer isolierenden Matrix zurückführen.

Es wurden verschiedene nominelle Schichtdicken von Gold auf BPA aufgedampft und die Lagen des $4f_{7/2}$ -Signals des Golds und des $1s$ -Signals des Kohlenstoffs gemessen.

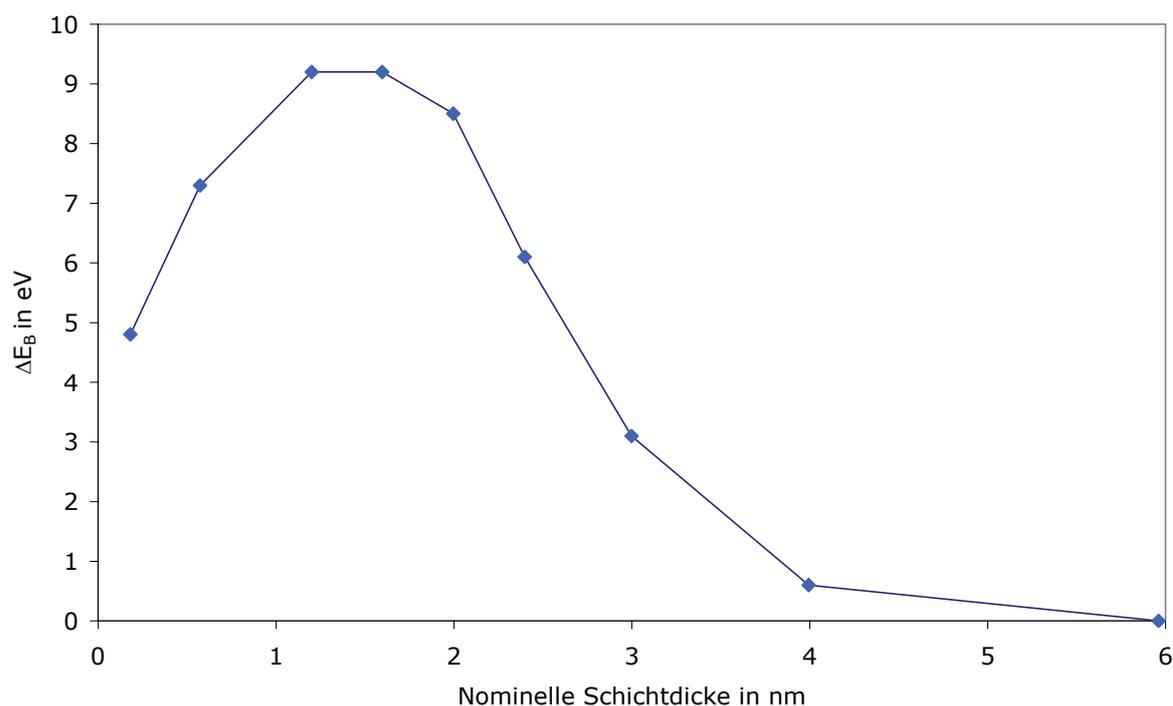


Abb. 6.15: Potentiallage des $Au4f_{7/2}$ -XP-Signals von Proben mit verschiedenen nominellen Schichtdicken Gold. Die Verbindungslinie dient lediglich der Orientierung. $\Delta E_B =$ Potentialverschiebung relativ zur Bindungsenergie in einem geschlossenen Goldfilm nach Moulder et al.¹¹¹

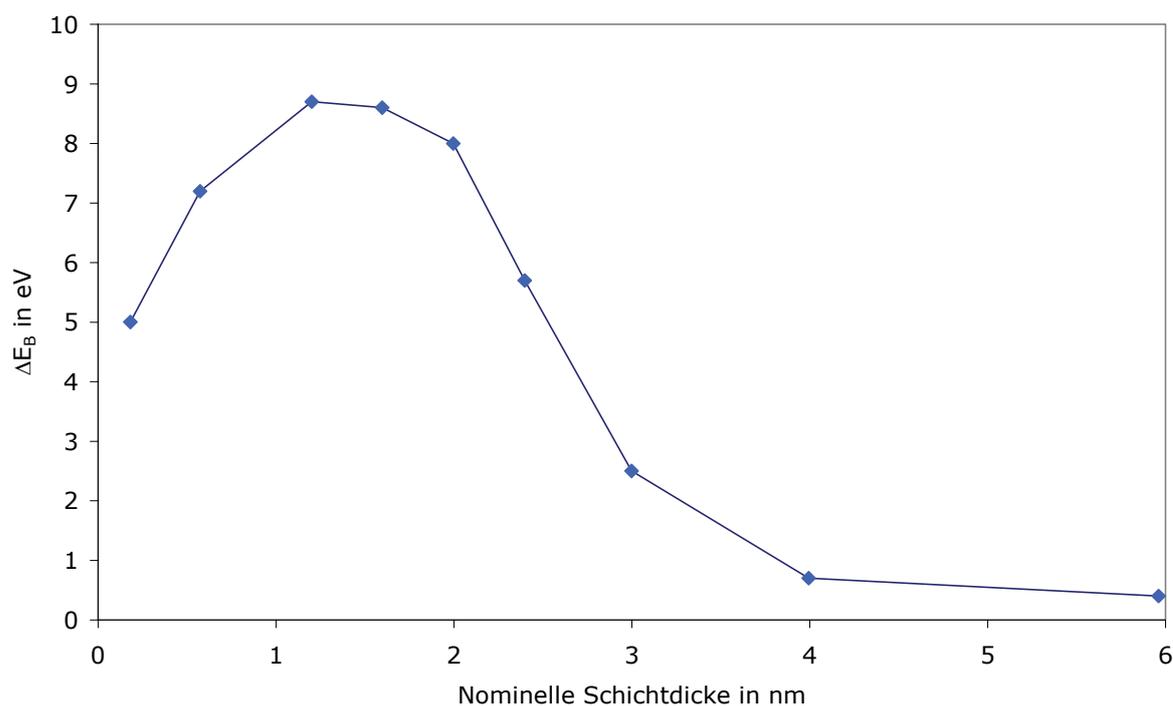


Abb. 6.16: Potentiallage des C1s-XP-Signals von Proben mit verschiedenen nominellen Schichtdicken Gold.

Die Verbindungslinie dient lediglich der Orientierung. ΔE_B = Potentialverschiebung relativ zur Bindungsenergie des C1s in Graphit nach Moulder et al.¹¹¹

Bis zu einer nominellen Schichtdicke von ca. 1,5 nm nimmt das Potential zu. Wie schon in Kap. 6.3.2 ausgeführt, verstärken Metallcluster die Potentialverschiebung. Ab 1,5 nm sind die Cluster so dicht zusammen, dass sich die Oberfläche durch Tunneleffekte leichter entladen kann. Die Potentialverschiebung durch Aufladung wird immer geringer und verschwindet bei ca. 6,0 nm vollständig.

Am Aufladungsmaximum bei 1,5 nm Schichtdicke kann es noch nicht zur Ausbildung eines koaleszierten Netzwerks von Goldclustern gekommen sein. Wegen der oben beschriebenen Tunneleffekte zwischen den Clustern wäre es auch möglich, dass selbst bei einer Schichtdicke von 3,0 nm die Cluster zwar noch kein physikalisch zusammenhängendes Netzwerk bilden, aber schon ein „ableitendes“ Netzwerk entstanden ist. Um diese Fragen zu beantworten und ein geeignetes System für das *Nanonailing* zu finden, wurden Proben mit 1,5 nm und 3,0 nm nomineller Schichtdicke präpariert und im TEM untersucht (vgl. Kap. 6.3.4).

6.3.4 Bestimmung der Clustergröße mit TEM-Querschnittsabbildungen

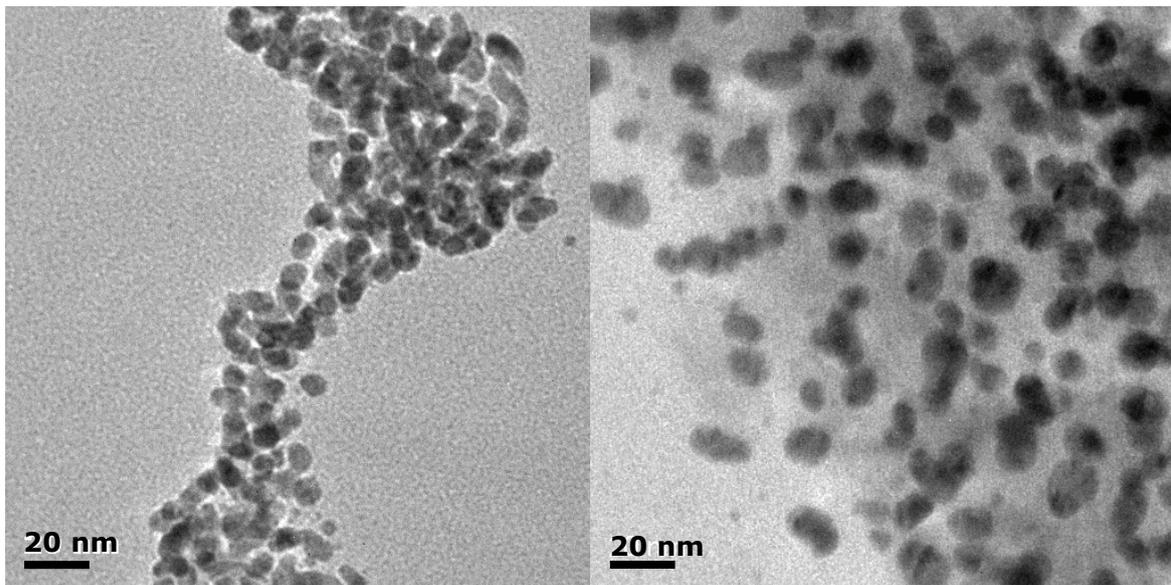


Abb. 6.17: TEM-Querschnittsabbildungen von in BPA eingebetteten Goldclustern: 1,5 nm (links) und 3,0 nm (rechts) nominelle Goldschichtdicke (Proben verküppt).

Im Gegensatz zu Kupferclustern (vgl. Kap. 6.1.1) ließ sich die Größe der Goldcluster bei verschiedenen nominellen Schichtdicken aus TEM-Abbildungen gut bestimmen (vgl. Abb. 6.17). Für eine nominelle Schichtdicke von 1,5 nm Gold wurde die durchschnittliche Clustergröße mit $4,5 \text{ nm} \pm 0,6 \text{ nm}$ und für 3,0 nm Gold mit $6,5 \text{ nm} \pm 1,1 \text{ nm}$ bestimmt.

Zudem zeigen die Abbildungen, dass auch bei einer nominellen Schichtdicke von 3,0 nm die Einbettung einzelner Cluster möglich ist. Die in Kap. 6.3.3 beschriebene Entladung tritt also noch vor der Bildung eines koaleszierten Netzwerks ein.

Eine nominelle Schichtdicke von 3,0 nm Gold auf BPA erfüllte also die notwendigen Kriterien für weitere Experimente, um die geeigneten Bedingungen für das *Nanonailing* zu finden.

6.3.5 Bestimmung der Einbettungstiefe mit TEM und XPS

Zur Klärung der Frage, ob und wie tief Goldcluster in BPA eingebettet werden, wurde eine Probe mit 3 nm nomineller Schichtdicke Gold bedampft und 20 Stunden bei 200 °C ausgelagert. Vor und nach der Auslagerung wurde die Intensität des Au4f-Dubletts in der XPS bestimmt. Danach wurde eine 20 nm dicke Kontrastschicht aus Kupfer durch Kathodenzerstäubung aufge-

bracht, um in der TEM-Querschnittsabbildung den Abstand der Cluster zur Polymeroberfläche bestimmen zu können.

Die XP-Intensität war nach der Auslagerung auf 38 % des Ausgangswertes geschwächt, was gemäß der numerischen Lösung der Gleichung (5-18) nach d einer mittleren Polymerschicht über den Clustern von 2,9 nm entspricht. In der TEM-Querschnittsabbildung ist zu erkennen, dass die Goldcluster im BPA vollständig eingebettet sind. Der freie Bereich zwischen den Clustern und der Kupferschicht entspricht ungefähr der aus der XPS-Intensität ermittelten Schichtdicke.

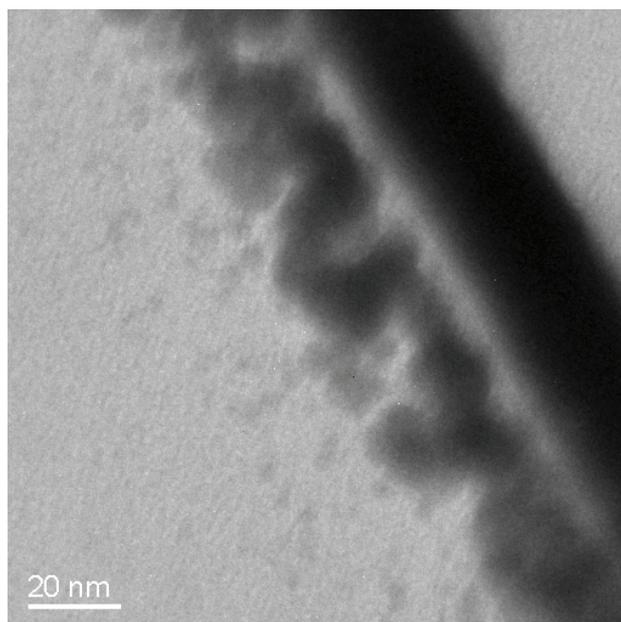


Abb. 6.18: TEM-Querschnittsabbildung: Eingebettete Goldcluster (3 nm nominelle Schichtdicke) in BPA nach 20 Stunden Auslagerung bei 200 °C mit 20 nm Kontrastschicht aus Kupfer.

6.3.6 Isotherme Intensitäts- und Entladungsmessung

Eine geeignete Einbetttemperatur für das *Nanonailing* wäre eine Temperatur knapp oberhalb T_g^s und unterhalb von T_g , damit die Cluster nicht zu tief einsinken können (vgl. Kap. 6.2).

Gemäß den Ergebnissen aus Kap. 6.3.1 und Kap. 6.3.2 wäre eine geeignete Einbetttemperatur für das angestrebte *Nanonailing* 135 °C. Nach Kap. 6.3.4 und Kap. 6.3.5 bilden sich bei einer nominellen Schichtdicke von 3 nm Gold auf BPA Cluster mit einem mittleren Radius von 6,5 nm, die nicht zu einem Netzwerk koalesziert sind.

Um die Clustereinbettung ca. 17 °C unterhalb der Volumenglasübergangstemperatur zu überprüfen, wurde eine entsprechende Probe präpariert und 8,75 Stunden lang bei 135 °C ausgelagert.

gert. Hierbei wurde in der XPS der Intensitätsverlauf des $Au4f_{5/2}$ -Signals (vgl. Abb. 6.14) sowie die entsprechende Potentialverschiebung (vgl. Abb. 6.15) gemessen.

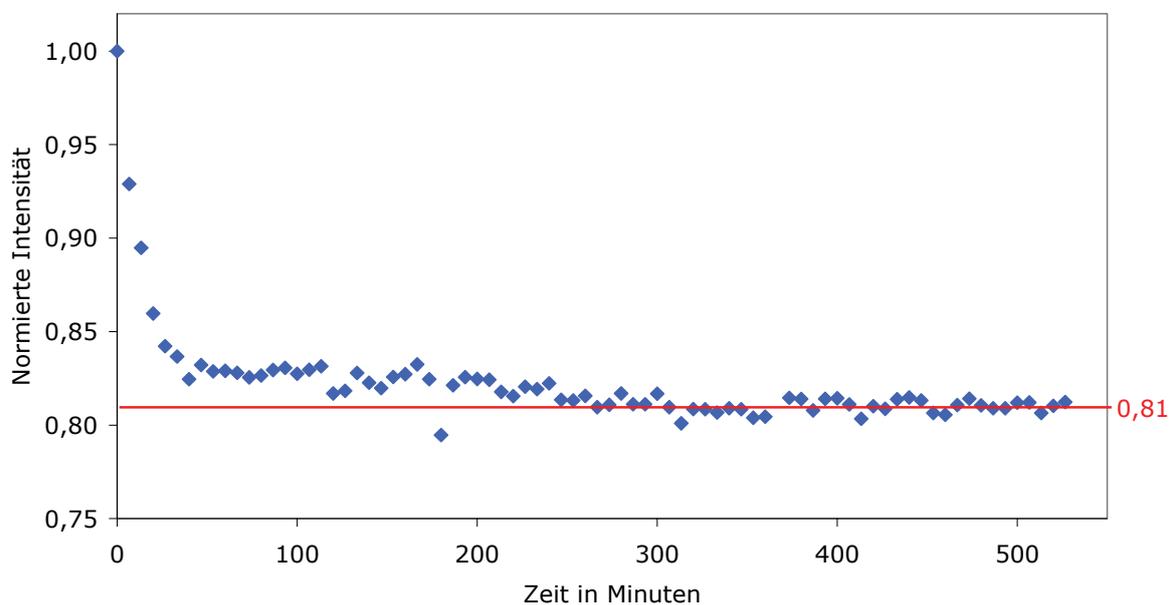


Abb. 6.19: Isotherme Einbettung bei 135 °C: Intensitätsverlauf des $Au4f_{5/2}$ -XP-Signals (3 nm nominelle Schichtdicke)

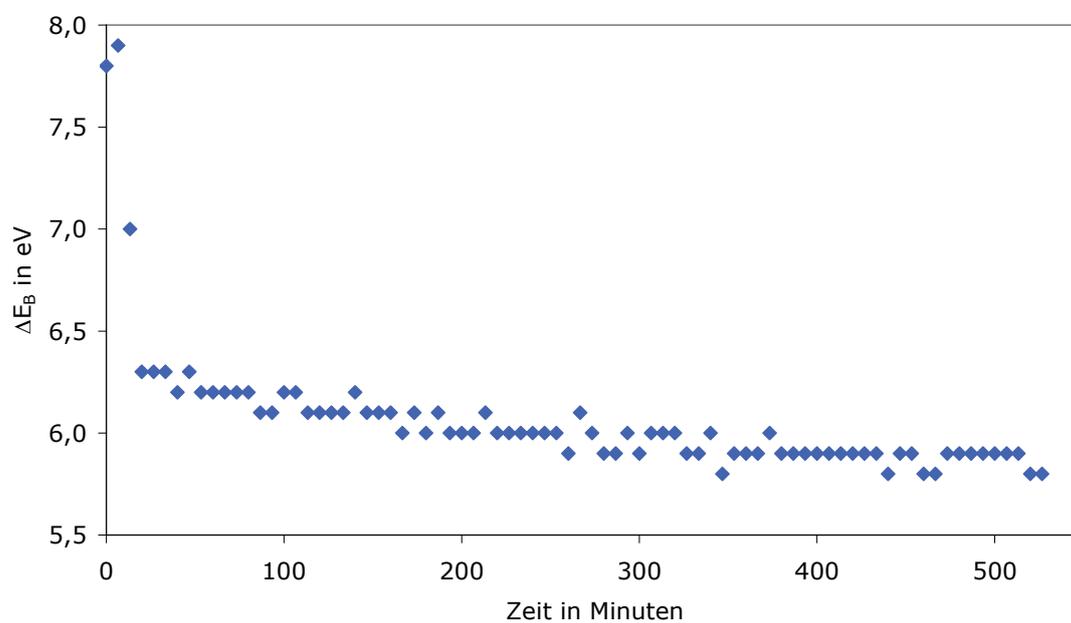


Abb. 6.20: Isotherme Einbettung bei 135 °C: Potentialverlauf des $Au4f_{5/2}$ -XP-Signals (3 nm nominelle Schichtdicke), ΔE_B = Potentialverschiebung relativ zur Bindungsenergie in einem geschlossenen Goldfilm nach Moulder et al.¹¹¹

Der Intensitätsabfall auf 81 % zeigt deutlich, dass 16 °C unterhalb von T_g auch relativ große Cluster eingebettet werden, wobei der Einbettungsvorgang schon nach 50 Minuten größtenteils abgeschlossen zu sein scheint. Entsprechend des in Kap. 6.3.2 beschriebenen Verstärkungseffektes der Potentialverschiebung durch Metallcluster auf der Oberfläche (vgl. Abb. 6.14), nimmt auch bei der isothermen Clustereinbettung das Potential entsprechend ab (vgl. Abb. 6.20).

6.3.7 Ergebnisse der Modellrechnung

Die in Kap. 5 ausführlich dargelegten Betrachtungen zur Intensitätsschwächung von XP-Signalen lassen genauere Aussagen zu der Einsinktiefe der Goldcluster in Kap. 6.3.6 bei 135 °C zu. Die gemessene Restintensität des $Au4f_{5/2}$ -Signals wurde nach isothermer Einbettung durch Auslagerung bei 135 °C für 8,75 Stunden mit 81 % der Anfangsintensität bestimmt. Der mittlere Clusterradius ließ sich aus einer TEM-Aufnahme mit 6,5 nm bestimmen (vgl. Kap. 6.3.4).

Die inelastische mittlere freie Weglänge von $Au4f_{5/2}$ -Elektronen, emittiert durch Röntgenstrahlen einer Aluminiumanode (1486,6 eV), beträgt in Gold nach *Tanuma et al.*¹⁰⁸ ca. 1,65 nm (λ_m) und in BPA nach *Tanuma et al.*¹¹⁶ (λ_p) ca. 3,96 nm.

Je nach vorgeschlagener Einbettungsmorphologie lässt sich die Einbettungstiefe bzw. die Schichtdicke bestimmen.

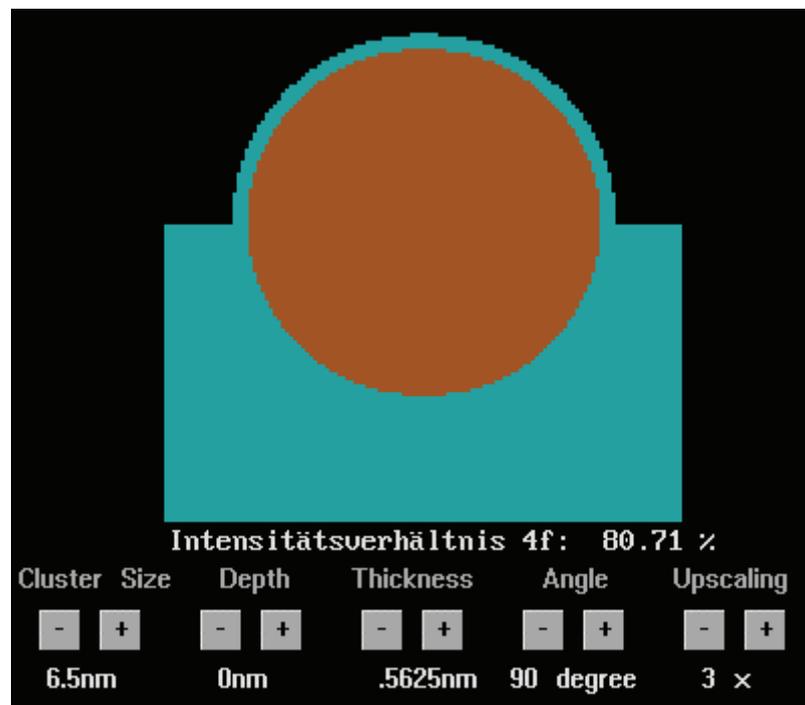


Abb. 6.21: Modell Einbetten durch Schichtüberzug (XPSCalc 0.32)

Ausgehend von der Annahme, dass die Goldcluster von einer dünnen Schicht BPA-Kettenenden benetzt werden, ergibt XPSCalc eine Schichtdicke von ca. 0,56 nm bei 80,7 % Anfangsintensität (vgl. Abb. 6.21). Die numerische Lösung der (5-18) nach d ergibt eine nominale Schichtdicke von 0,55 nm bei 81 % Anfangsintensität.

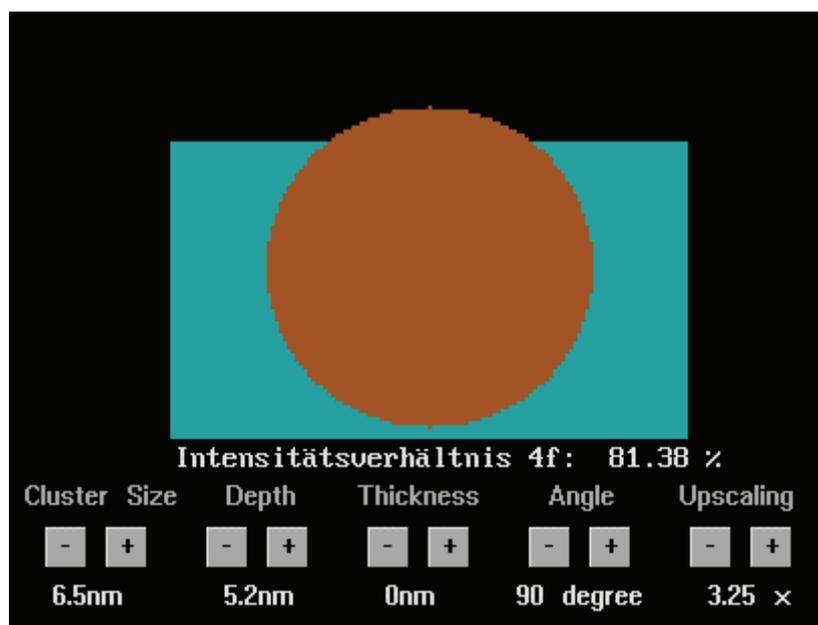


Abb. 6.22: Modell Einbetten durch Einsinken (XPSCalc 0.32)

Unter der Annahme, dass die Goldcluster in das Polymer einsinken, ergibt XPSCalc eine Einsinktiefe (ausgehend vom Clustermittelpunkt) von 5,2 nm (vgl. Abb. 6.22). Die numerische Lösung von (5-28) ergibt eine Einsinktiefe von 5,15 nm. Die Cluster mit einem mittleren Radius von 6,5 nm wären also nicht vollständig im Polymer eingesunken.

6.3.8 Schältests

Es wurden entsprechend der in den vorhergehenden Kapiteln ermittelten Versuchsparameter (135 °C Einbettungstemperatur, 3 nm nominelle Schichtdicke Gold) Proben mit verschiedenen Auslagerungszeiten nach Kap. 4.2.3.2 präpariert. Der BPA-Film mit den eingebetteten Clustern wurde mit einer geschlossenen Goldschicht und danach mit einer geschlossenen Kupferschicht bei Raumtemperatur metallisiert. Anschließend wurde die Schälstärke gemessen (vgl. Abb. 6.23).

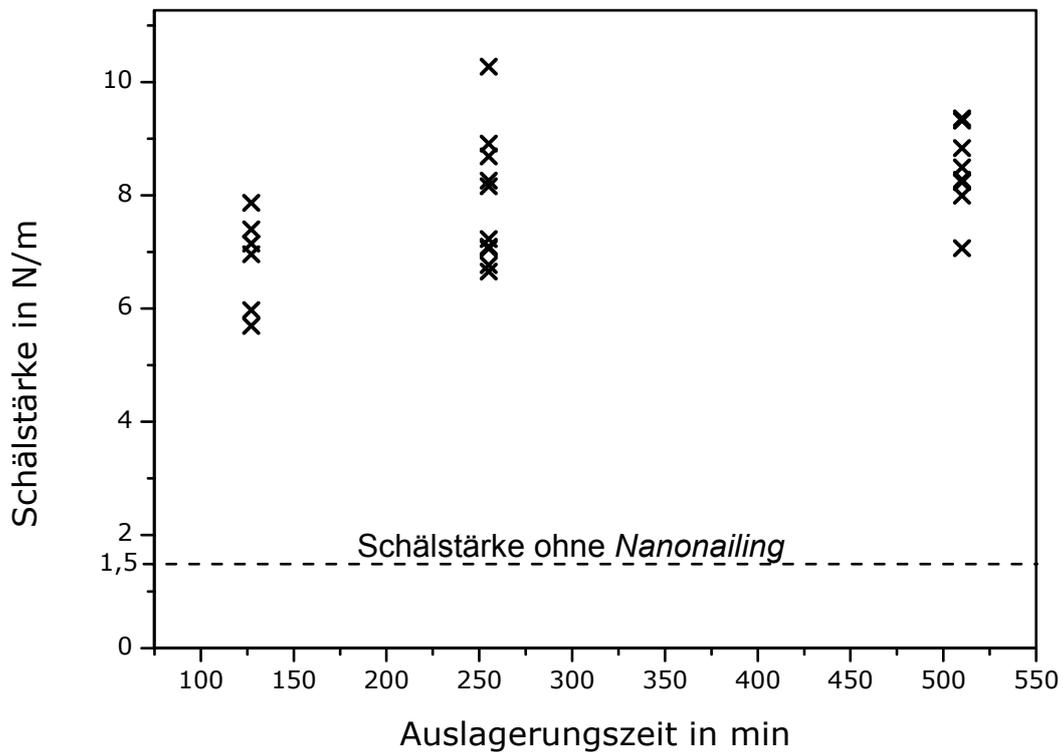


Abb. 6.23: Schälstärke von Gold auf BPA: Verschiedene Auslagerungszeiten

Zeit in min	Schälstärke in N/m						Mittelwert in N/m	Δ ¹⁾ in N/m	Adhäsions- steigerung ²⁾
127	5,97	7,87	7,15	7,40	7,00	6,86	7,26	1,09	+ 485 %
	5,54	5,70	5,96	8,68	9,28	9,78			
255	8,69	10,27	7,10	7,06	8,91	8,04	7,97	1,20	+ 532 %
	8,47	8,26	8,16	7,23	6,66	6,77			
510	9,32	8,84	8,50	8,24	8,28	9,36	8,57	1,29	+ 572 %
	8,00	7,07	8,57	9,55	--	--			

¹⁾ 95 %-Konfidenzintervall

²⁾ Adhäsionssteigerung relativ zur Probe ohne Nanonailing (1,5 N/m \pm 0,47 N/m, 0 min Einbettzeit)

Tab. 6.7: Schälstärke von Gold auf BPA: Verschiedene Einbettzeiten

Auch bei den Experimenten in Tab. 6.7 liegen nach *Zekonyte*⁶ nur Adhäsionsbrüche vor. Die große Streuung der Messwerte lässt keine Aussage darüber zu, ob eine Verlängerung der Auslagerungszeit zu einer Erhöhung der Schälstärke führt, da jeder Wert innerhalb der Fehlerbreiten der jeweils anderen Werte liegt.

6.4 Ergebnisse der lösungsmitteldampfinduzierten Kristallisation

6.4.1 Kristallisation des reinen Polymers

Zum Verständnis der Clustereinbettung durch lösungsmitteldampfinduzierte Kristallisation war es zunächst notwendig, die Kinetik der VIC von BPA mit Aceton zu klären.

6.4.1.1 Plastifikation von BPA in Acetondampf

Die Kinetik der Plastifikation eines 2 μm dicken BPA-Films mit Acetondampf wurde, wie in Kap. 4.3 beschrieben, mit einer Schwingquarzmikrowaage gemessen.

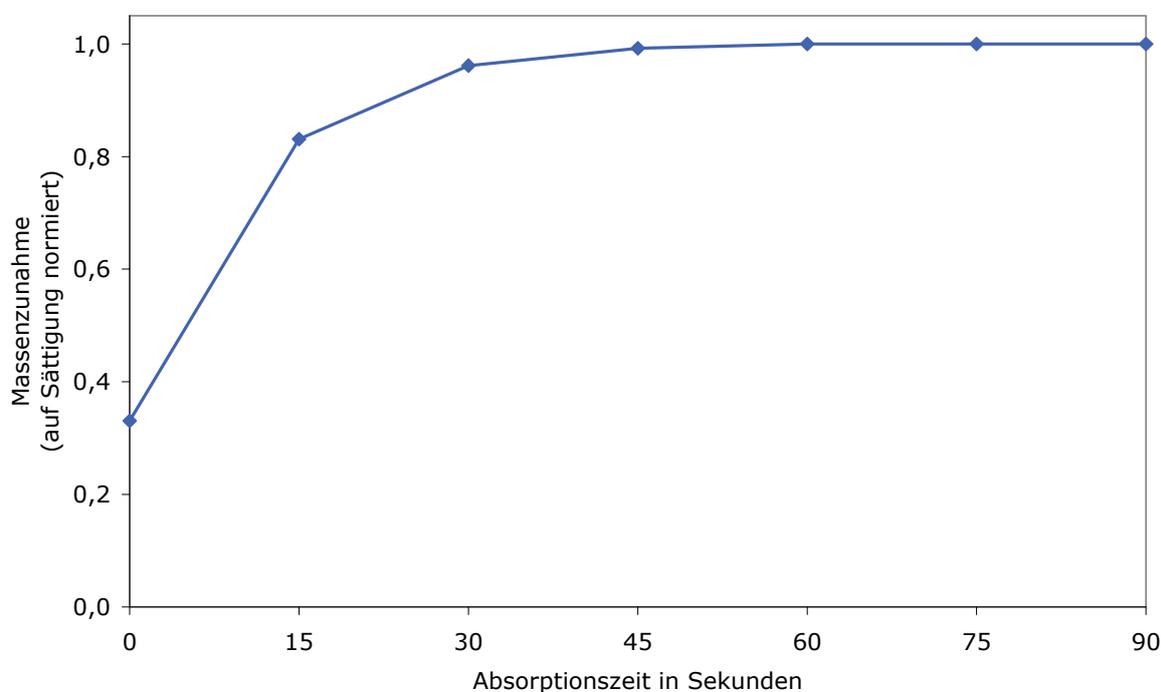


Abb. 6.24: Absorption von Aceton in BPA (2 μm auf Schwingquarz). Die Verbindungslinie dient lediglich der Orientierung.

Wie Abb. 6.24 zeigt, wird der BPA-Film in ca. 45 Sekunden vollständig plastifiziert.

6.4.1.2 Infrarot-Reflexionsabsorptionsspektroskopie

Trotz der Diskussion über die tatsächliche Vorzugskonformation des amorphen BPAs¹¹⁷ haben Dybal *et al.*¹¹⁸ gezeigt, dass die Verschiebungen in den Absorptionsbanden der Ether-

(C-O-C)- und der Carbonylstreckschwingung (C=O) in der Infrarotspektroskopie ein Maß für den Kristallinitätsgrad von BPA auch ohne die Kenntnis der amorphen Vorzugskonformation sind (vgl. Abb. 6.25).

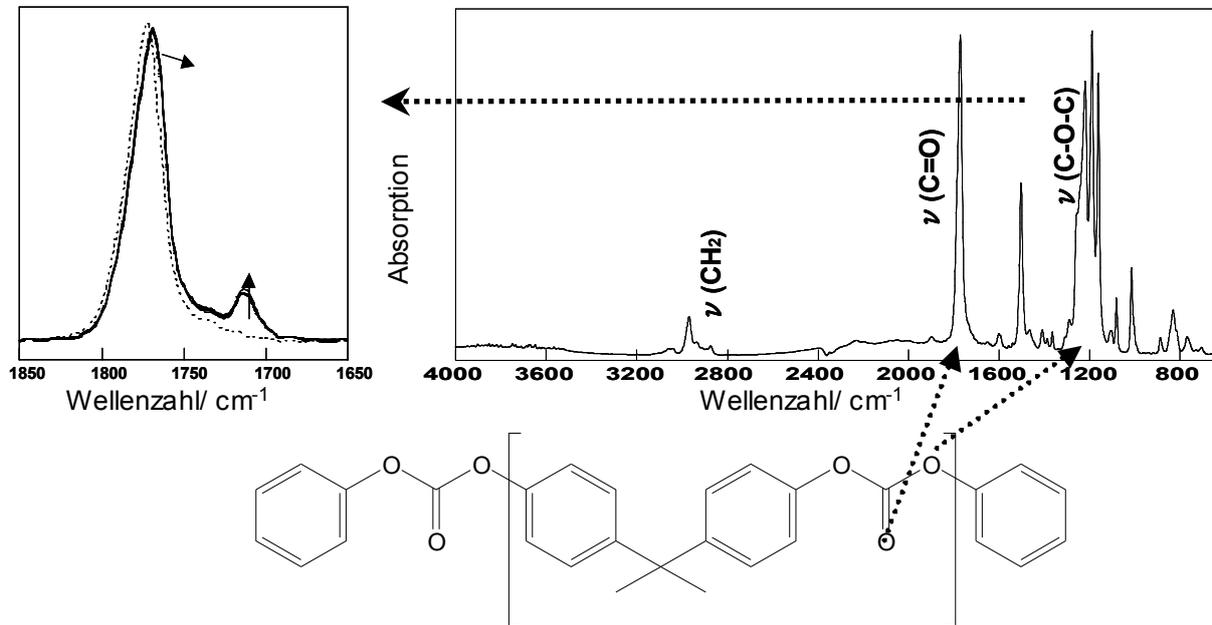


Abb. 6.25: Verschiebung der (C-O-C)- und (C=O)-Streckschwingung im Infrarotspektrum bei Kristallisation

Die folgenden Infrarot-Reflexionsuntersuchungen wurden freundlicherweise von der Arbeitsgruppe von Prof. Shigehito Deki¹⁹ durchgeführt. Die Verschiebung der Absorptionsbande der (C=O)-Streckschwingung zeigt, dass die Kristallisation von BPA nach 6 Stunden bis 12 Stunden größtenteils abgeschlossen ist (vgl. Abb. 6.25).

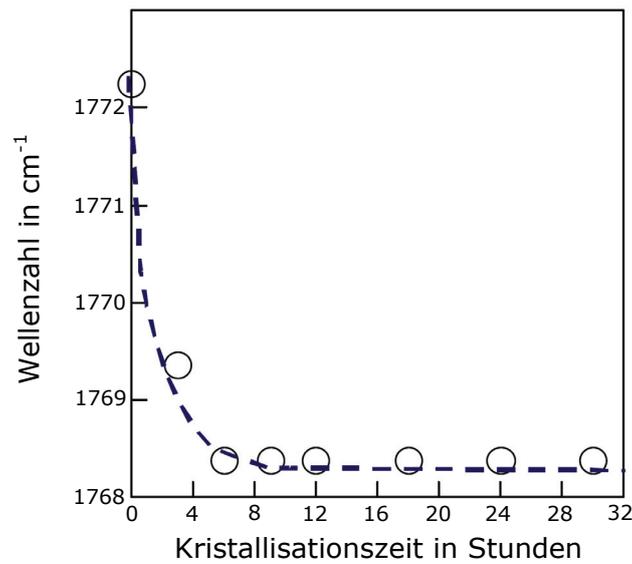


Abb. 6.26: Kristallisationszeitabhängigkeit der Carbonylbande im Infrarotspektrum von BPA

6.4.1.3 Lichtmikroskopie

Die Ergebnisse der Infrarot-Reflexionsabsorptionsspektroskopie aus Kap. 6.4.1.1 wurden durch lichtmikroskopische Untersuchungen der Oberfläche bestätigt. Nach einer Stunde waren erste kleine Sphärolithe zu beobachten, die nach 16 Stunden die Oberfläche vollständig bedeckt hatten (vgl. Abb. 6.27).

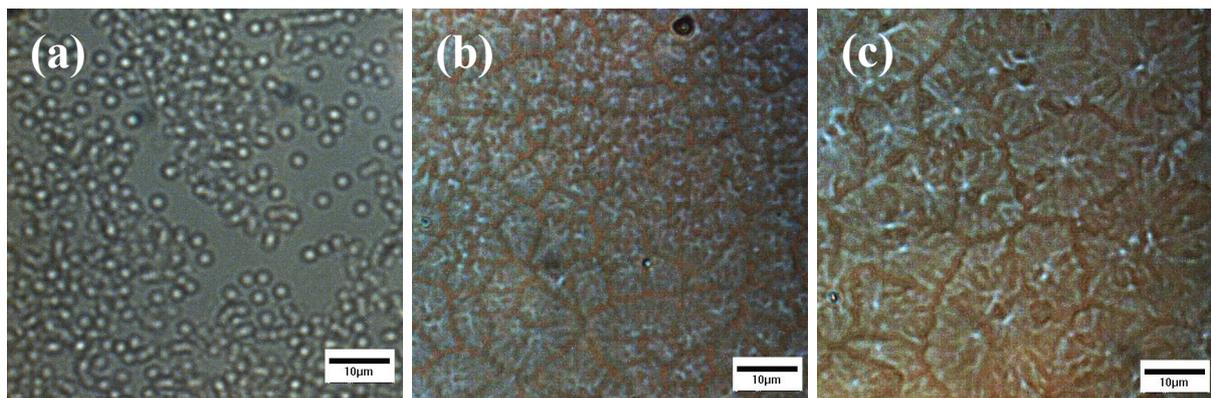


Abb. 6.27: Lichtmikroskopische Aufnahmen der kristallisierten Oberfläche nach a) 1 Stunde, b) 4 Stunden und c) 16 Stunden

6.4.1.4 AFM

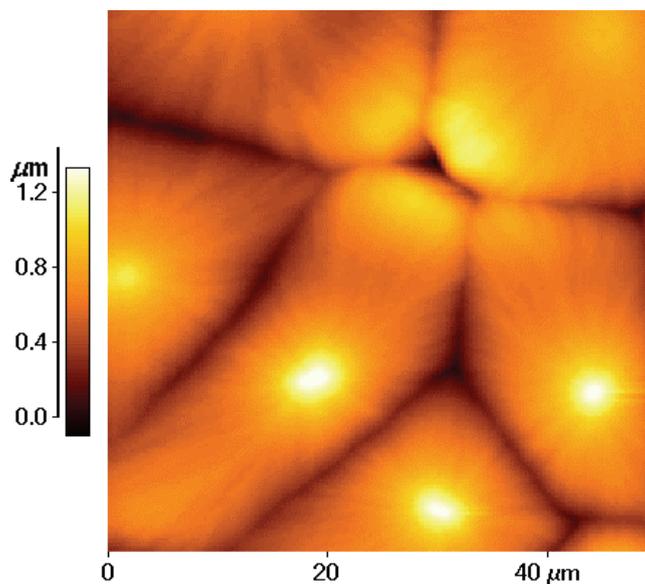


Abb. 6.28: AFM-Abbild (contact mode) der BPA-Oberfläche nach 10 Stunden VIC

Wie Abb. 6.28 zeigt, ist die Oberfläche nach 10 Stunden fast vollständig kristallisiert. In den Zentren der Sphärolithe befinden sich häufig spitze Erhebungen (weiß-gelb), die in der Darstellung in Abb. 6.29 besonders gut erkennbar sind.

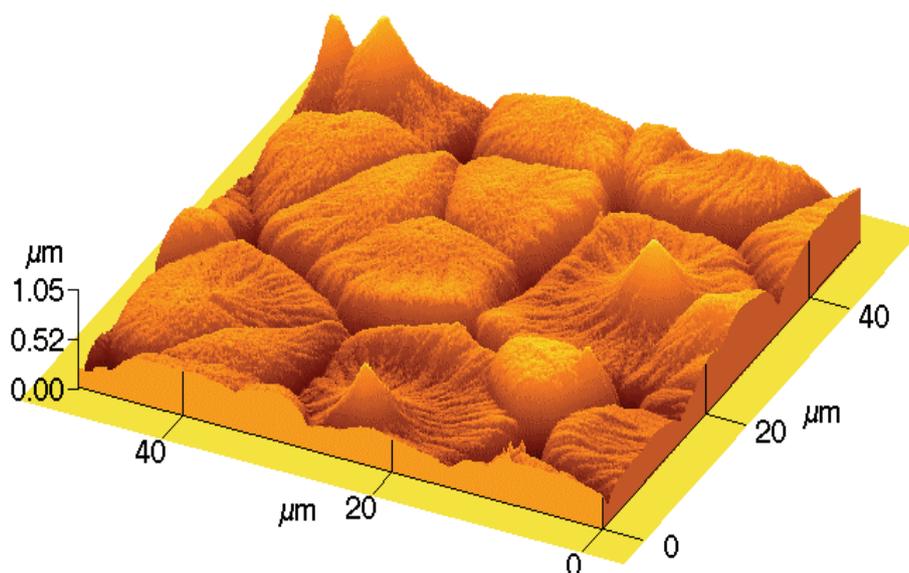


Abb. 6.29: AFM-Abbild der BPA-Oberfläche nach 96 Stunden VIC

6.4.1.5 XRD

Weitere Aussagen über die Kristallinität lieferte die Röntgendiffraktometrie. Hierzu wurden eine amorphe, eine mit VIC 17 Stunden kristallisierte und eine aus Dichlormethan kristallisierte Probe miteinander verglichen. Im Rahmen der Messgenauigkeit zeigten die aus der Lösung und die mit VIC kristallisierten Proben keine bedeutenden Unterschiede (vgl. Abb. 6.30). Die Kristallisation scheint also nach 17 Stunden weitgehend abgeschlossen zu sein.

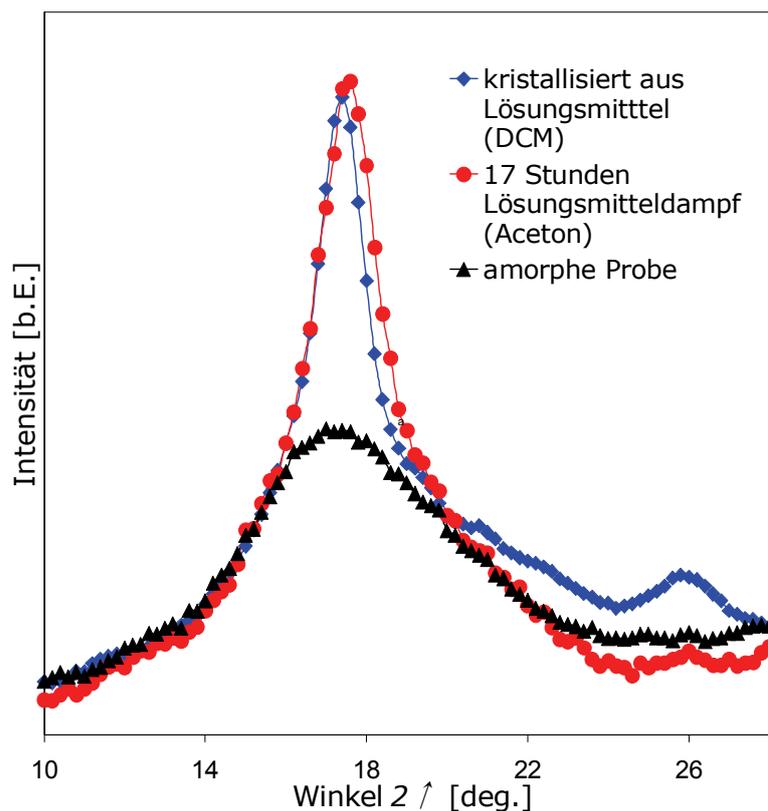


Abb. 6.30: Vergleich der Diffraktogramme von amorphem BPA und aus Lösungsmittel und mit VIC kristallisiertem BPA.

6.4.2 Golddispersion durch VIC in BPA

Nach der Aufklärung der Kristallisationskinetik des reinen BPA wurde die Kinetik der Golddispersion untersucht. Hierzu wurde die Clusterabnahme bei der lösungsmitteldampfinduzierten Kristallisation an der Oberfläche (vgl. Kap. 6.4.2.1) mit XPS sowie die Dispersion ins Polymervolumen mit Tiefenprofilierung (vgl. Kap. 6.4.2.2) und Querschnitts-TEM (vgl. Kap. 6.4.2.3) bestimmt.

6.4.2.1 XPS-Untersuchung der Oberfläche

Es wurde eine Reihe von mit Gold (1,5 nm nominelle Schichtdicke) metallisierten BPA-Proben über verschiedene Zeiträume mit Acetondampf kristallisiert und das Au4f-Signal in der XPS gemessen (vgl. Abb. 6.31).

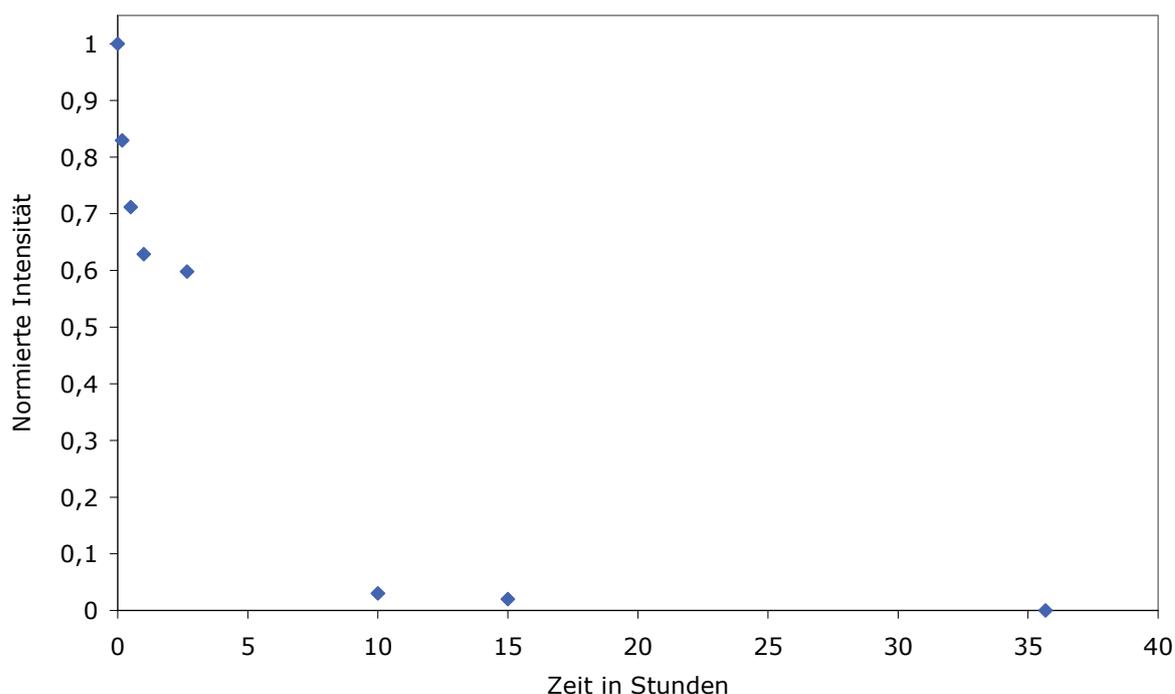


Abb. 6.31: Intensitätsverlauf des Au4f-XPS-Signals für mit 1,5 nm nomineller Schichtdicke Gold metallisierte BPA-Filme mit unterschiedlichen VIC-Zeiten

Nach 10 Stunden ist nur noch wenig Gold von der XPS im oberflächennahen Bereich (bis ca. 10 nm) erfassbar. Nach 35,5 Stunden ist das Signal vollständig verschwunden. Die Goldcluster wurden während der lösungsmitteldampfinduzierten Kristallisation offenbar tiefer in das Polymer eingebettet.

6.4.2.2 Tiefenprofilierung von BPA

Mit einer Tiefenprofilierung mit Ionenstrahlzerstäubung (IBS) und XPS sollte die Einbetttiefe durch die Kristallisation bestimmt werden. Aus Abb. 6.32 lässt sich eine mittlere Einbetttiefe von 10 nm nach 2,5 Stunden VIC und von ca. 100 nm nach 35,5 Stunden VIC abschätzen.

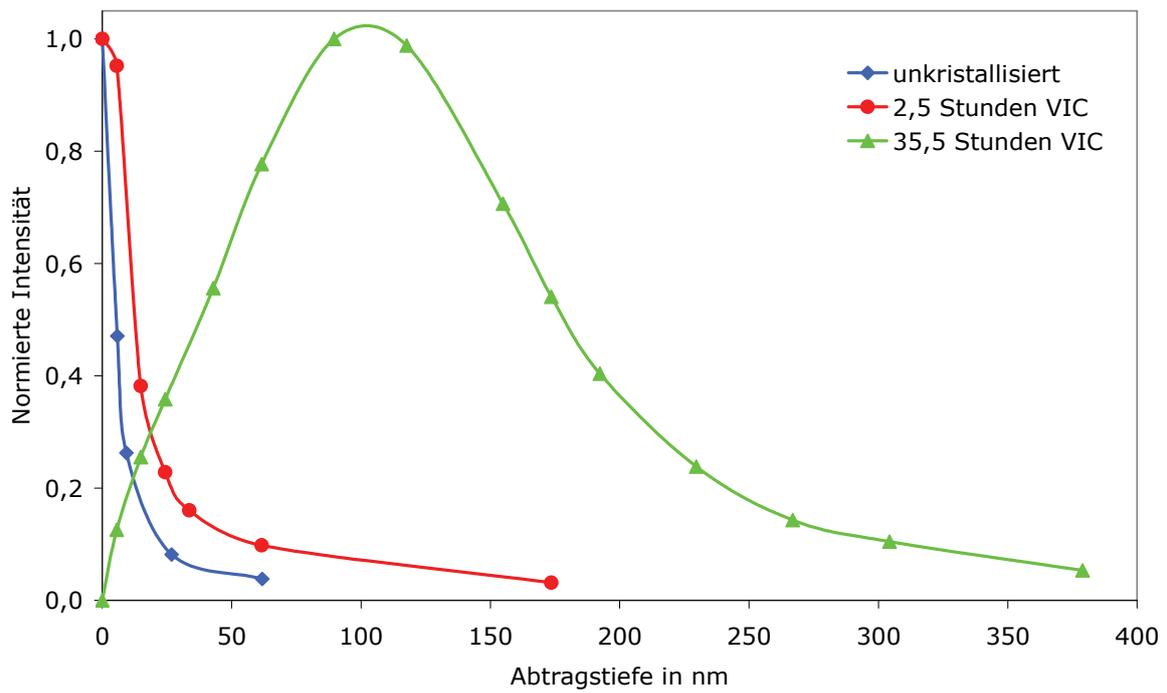


Abb. 6.32: Tiefenprofilierung mit IBS: Intensitätsverlauf des Au4f-XP-Signals metallisierter BPA-Filme (1,5 nm nominelle Schichtdicke) ohne Kristallisation, nach 2,5 Stunden und nach 35,5 Stunden VIC. Die Verbindungslinien dienen lediglich der Orientierung.

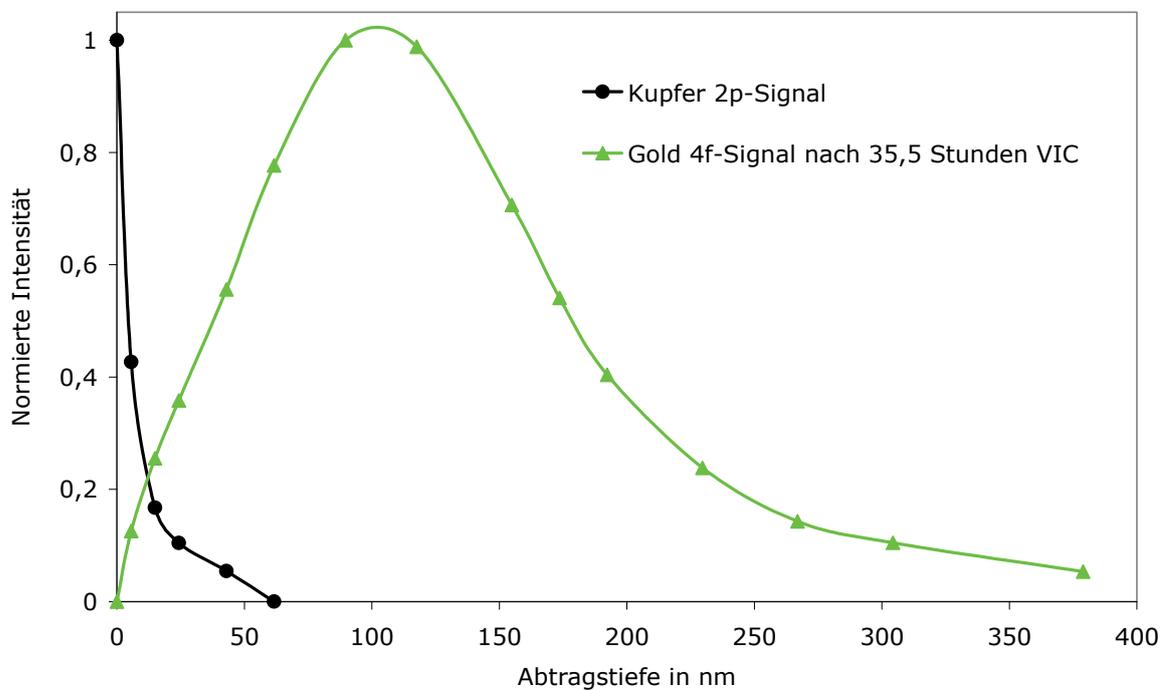


Abb. 6.33: Tiefenprofilierung mit IBS: Einschätzung des systematischen Zerstäubungsfehlers. Die Verbindungslinien dienen lediglich der Orientierung.

Wie die Fehlerabschätzung in Abb. 6.33 und der Vergleich mit der unkristallisierten Probe in Abb. 6.32 zeigen, wurden die Cluster durch die VIC eingebettet. Die gefundenen Einbettiefen sind nicht auf systematische Fehler der Ionenstrahlzerstäubung (vgl. Kap. 3.2) zurückzuführen. Nach 35,5 Stunden VIC sind die Cluster offenbar nicht nur eingebettet, sondern auch in einer Breite von ca. 100 nm im Polymer dispergiert.

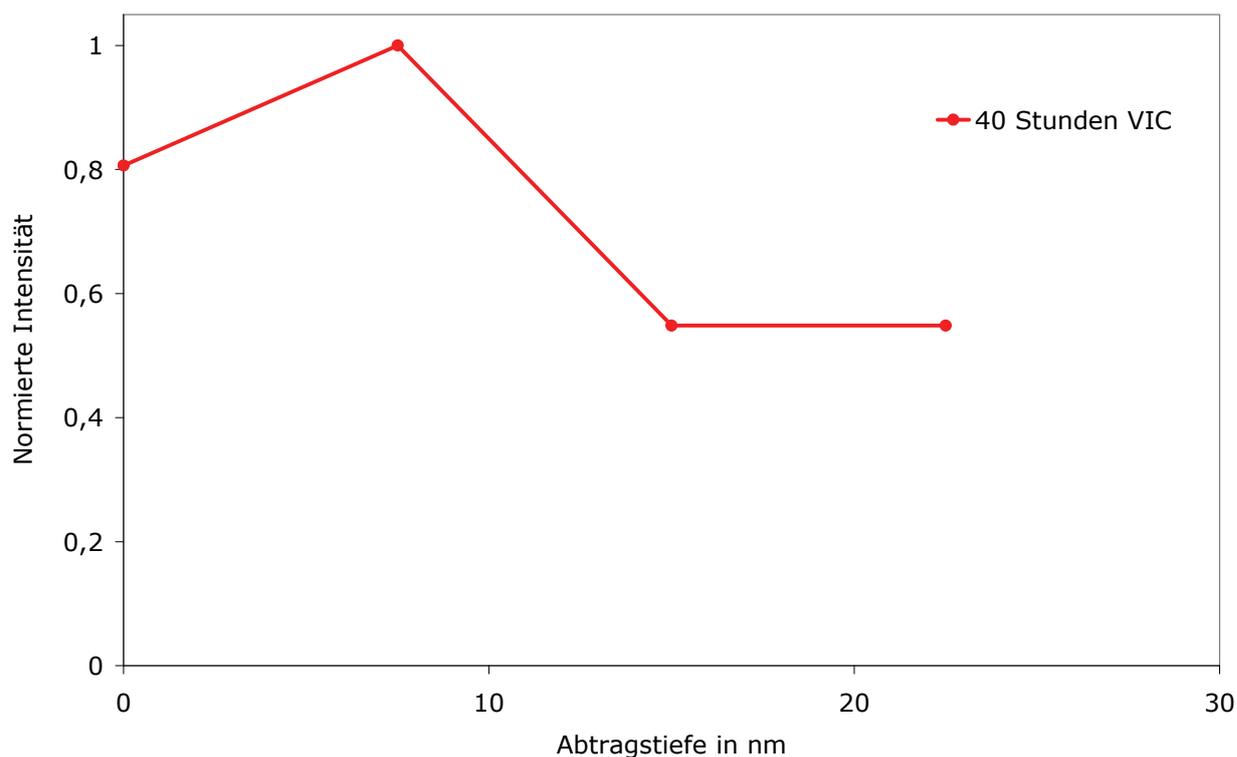


Abb. 6.34: Tiefenprofilierung mit IBS: Intensitätsverlauf des Au-4f-XP-Signals metallisierter BPA-Filme (0,6 nm nominelle Schichtdicke) nach 40 Stunden VIC. Die Verbindungslinien dienen lediglich der Orientierung.

Ein Versuch mit einer geringeren nominellen Schichtdicke (0,6 nm Gold) (vgl. Abb. 6.34) zeigte, dass kleine Cluster nicht so tief in das Polymer eingebettet (ca. 10 nm) und nicht so breit dispergiert (ca. 30 nm) werden. Zudem verbleibt ein deutlicher Anteil an der Oberfläche.

6.4.2.3 TEM-Querschnittsabbildung nach VIC

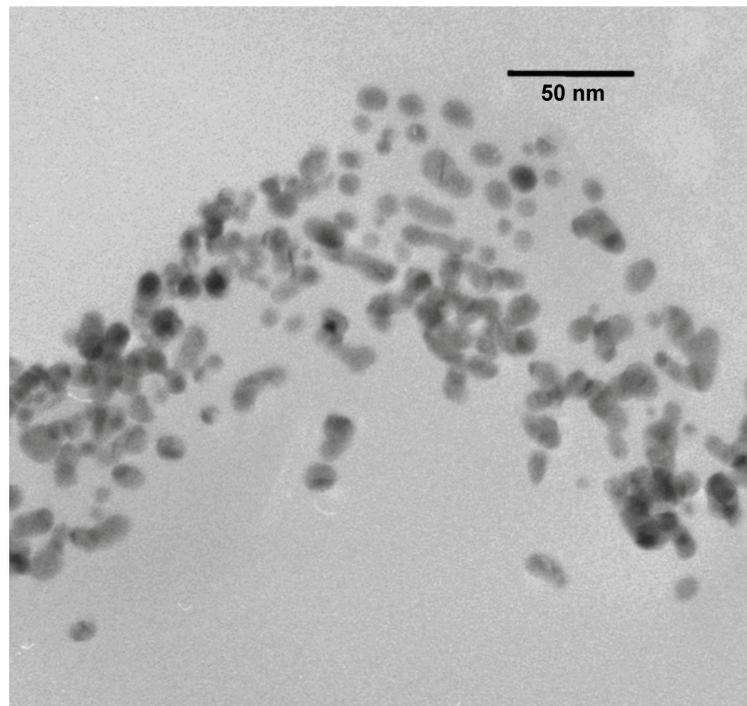


Abb. 6.35: TEM-Querschnittsabbildung der dispergierten Cluster nach VIC.

Abb. 6.35 zeigt, dass die Goldcluster nach VIC auf einer Breite von ca. 100 nm im BPA dispergiert sind. Dieses korreliert mit den Ergebnissen der Tiefenprofilierung mit IBS und XPS (vgl. Kap. 6.4.2.2).

6.4.3 Golddispersion durch VIC in TMBPA

Nach der erfolgreichen Goldclustereinbettung durch VIC in BPA (vgl. Kap. 6.4.2) wurde die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf das kristallisationsträgere TMBPA überprüft. Zudem wurden Experimente mit thermisch voreingebetteten Clustern gemacht, um den Effekt der Voreinbettung auf Kristallisation und Dispersion zu bestimmen. Alle folgenden Experimente wurden mit metallisierten TMBPA-Filmen mit einer nominellen Goldschichtdicke von 2 nm durchgeführt.

Die mittlere Clustergröße wurde wie folgt bestimmt: Unter der Voraussetzung einer ähnlichen Clusterdichte wie beim chemisch sehr ähnlichen BPA stehen die Clusterradien r_1 und r_2 mit den nominellen Schichtdicken s_1 und s_2 in folgender einfachen Beziehung:

$$r_2 = r_1 \cdot \sqrt[3]{\frac{s_2}{s_1}} \quad (6-1)$$

Aus Kap. 6.3.4 folgt somit ein durchschnittlicher Clusterradius von 5 nm - 5,5 nm.

6.4.3.1 Thermische Voreinbettung von Goldclustern in TMBPA unterhalb von T_g

Die thermische Voreinbettung wurde 13 °C unterhalb der Volumenglasübergangstemperatur durchgeführt, um eine mögliche Verfälschung der Ergebnisse durch Bildung thermisch erzeugter Kristallisationskeime auszuschließen.

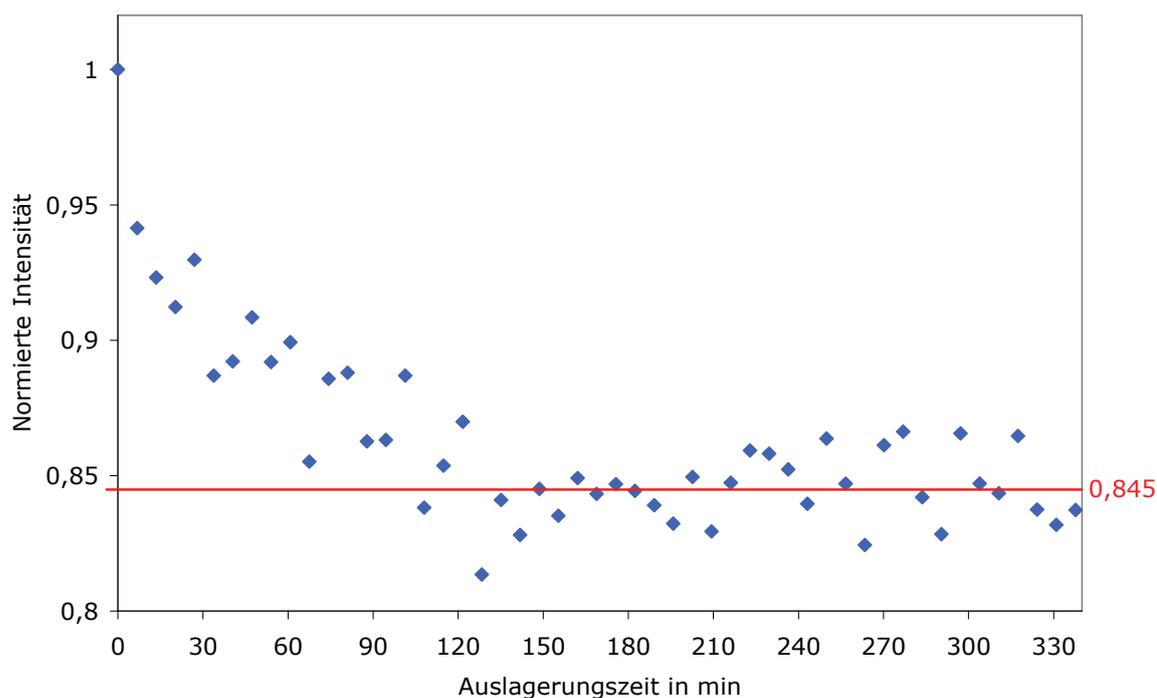


Abb. 6.36: Isotherme Einbettung bei 180 °C: Intensitätsverlauf des Au-4f-XP-Signals (3 nm nominelle Schichtdicke)

Die Analyse der Voreinbettung erfolgte mit der XPS analog zu Kap. 6.3.1. Nach ca. 120 Minuten blieb die Intensität konstant bei 84,5 % des Ausgangssignals (vgl. Abb. 6.36). Die numerische Lösung der (5-18) nach d ergibt bei $r = 5$ nm eine nominale Schichtdicke von 0,45 nm bzw.

bei $r = 5,5$ nm eine nominelle Schichtdicke von 0,48 nm TMBPA über den Goldclustern nach der Einbettung.

Bei allen folgenden Experimenten mit thermischer Voreinbettung wurden die metallisierten TMBPA-Filme 3 Stunden lang bei 180 °C ausgelagert.

6.4.3.2 Tiefenprofilierung von TMBPA ohne und mit thermischer Voreinbettung und VIC

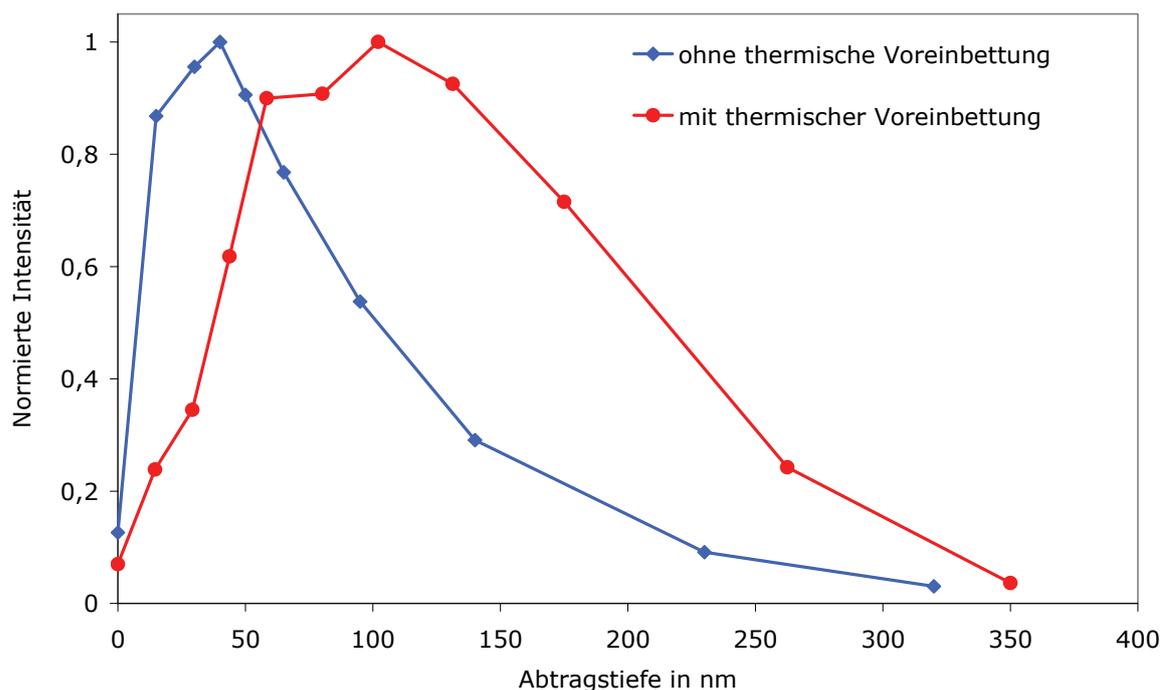


Abb. 6.37: Tiefenprofilierung mit IBS: Intensitätsverlauf des Au-4f-XP-Signals metallisierter TMBPA-Filme (2 nm nominelle Schichtdicke) ohne und mit thermischer Voreinbettung.

Obwohl die XPS-Analyse der thermischen Voreinbettung nur eine geringe Polymerschichtdicke von 0,45 nm bis 0,48 nm über den Goldclustern ergab (vgl. Kap. 6.4.3.1), zeigte sich ein deutlicher Effekt auf die Einbettungstiefe. Die thermisch voreingebetteten Cluster werden bei der VIC nach ca. 24 Stunden gut doppelt so tief eingebettet und doppelt so breit dispergiert.

6.4.3.3 Tiefenprofilierung von TMBPA zur Untersuchung der Einbettungskinetik

Da die thermische Voreinbettung zu einer Vergrößerung der Einbettiefen führte, wurde die Einbettungskinetik mit thermisch voreingebetteten Proben untersucht.

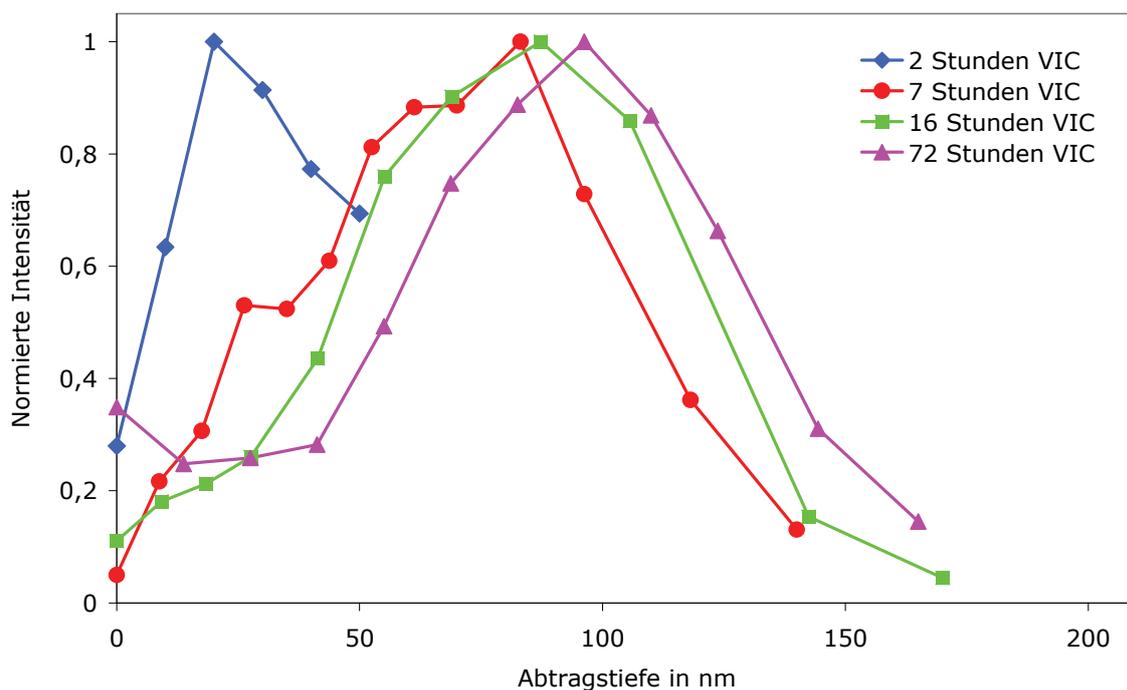


Abb. 6.38: Tiefenprofilierung mit IBS: Intensitätsverlauf des Au4f-XP-Signals metallisierter TMBPA-Filme (2,0 nm nominelle Schichtdicke Gold) nach verschiedenen VIC-Zeiten. Die Verbindungslinien dienen lediglich der Orientierung.

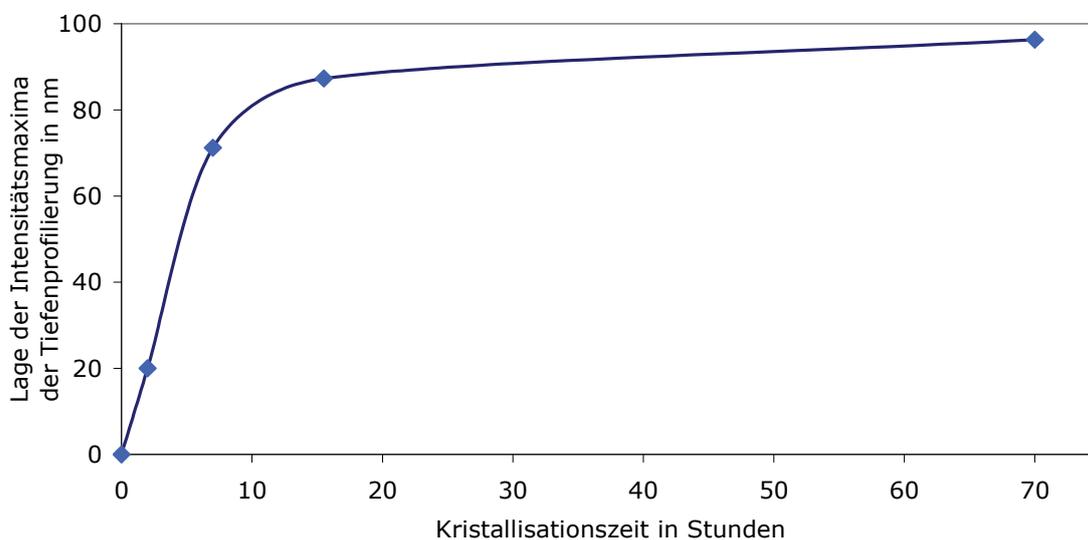


Abb. 6.39: Tiefenprofilierung mit IBS: Lage der Intensitätsmaxima des Au4f-XP-Signals metallisierter TMBPA-Filme (2,0 nm nominelle Schichtdicke Gold) nach verschiedenen VIC-Zeiten. Die Verbindungslinie dient lediglich der Orientierung.

Wie Abb. 6.38 und Abb. 6.39 zeigen, ist die Einbettung durch Kristallisation nach 16 Stunden größtenteils abgeschlossen.

6.4.3.4 AFM ohne Metallisierung, ohne und mit thermischer Voreinbettung

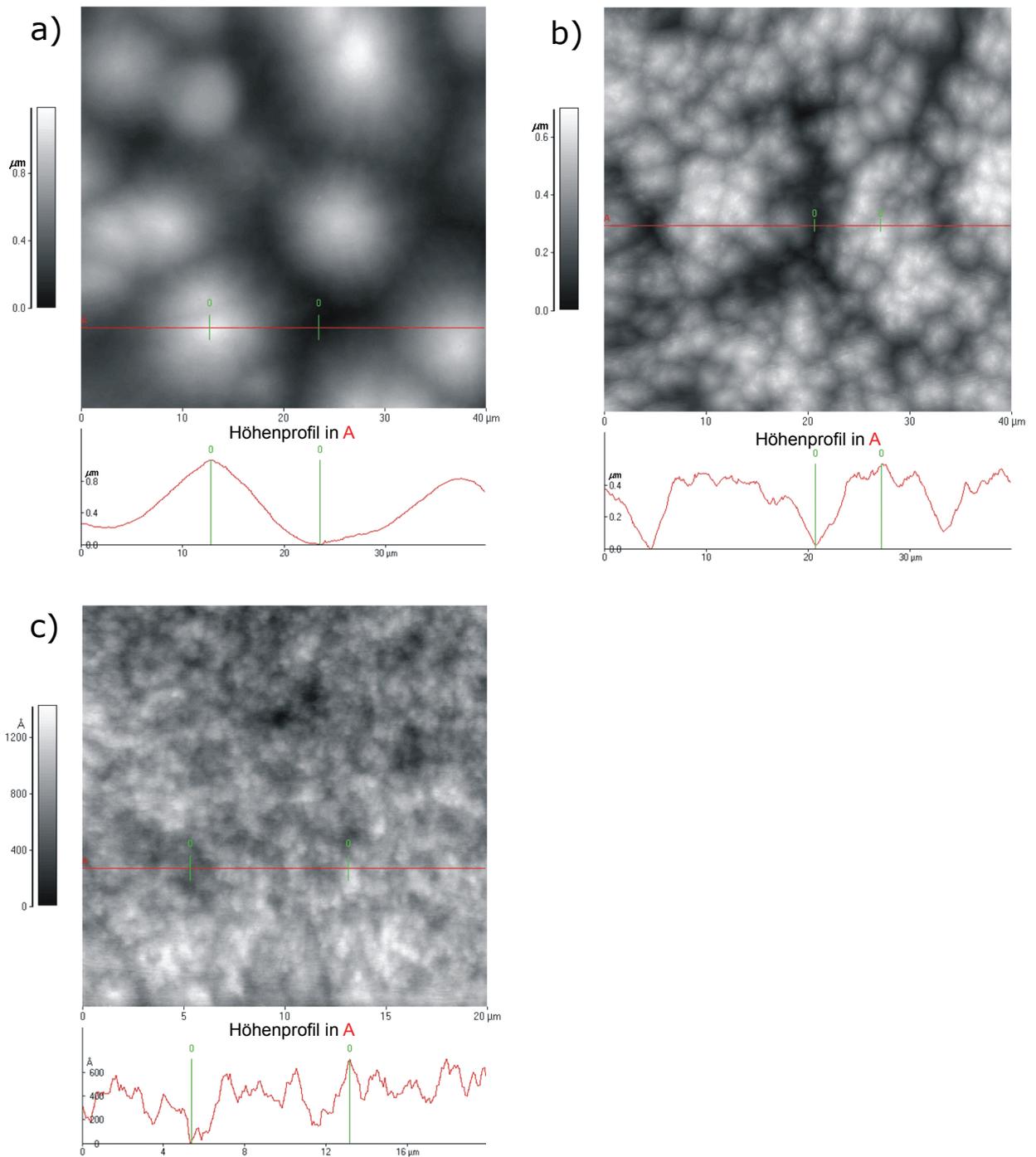


Abb. 6.40: TMBPA-Oberfläche nach 16 Stunden VIC: a) ohne Metallisierung, b) mit Metallisierung und c) mit Metallisierung und Voreinbettung.

Wie in Abb. 6.40a gut zu erkennen ist, weist das nicht metallisierte, kristallisierte TMBPA eine ähnliche Struktur wie kristallisiertes BPA (vgl. Abb. 6.28) auf. Es haben sich Sphärolithe mit einem Durchmesser von $10\ \mu\text{m}$ – $15\ \mu\text{m}$ gebildet, und die Oberfläche besitzt eine Rauheit von ca. $0,5\ \mu\text{m}$. Wenn die TMBPA-Probe vor der VIC mit Gold metallisiert wurde (vgl. Abb. 6.40b), nimmt die Rauheit auf ca. $0,3\ \mu\text{m}$ ab, und auf den Sphäroliten finden sich kleinere Kristallite mit einem Durchmesser bis zu $3\ \mu\text{m}$. Die Oberfläche der Probe mit voreingebetteten Goldclustern zeigt mit $0,05\ \mu\text{m}$ nur noch eine geringe Rauheit und keine großen Sphärolithe (vgl. Abb. 6.40c).

Dieses zeigte sich auch in ihrer Transparenz. Die Proben mit den voreingebetteten Clustern waren nach der VIC klar und durchsichtig. Die Proben ohne thermisch voreingebettete Goldcluster waren nach der VIC milchig-trüb.

7 Diskussion und Vergleich

7.1 Adhäsionssteigerung durch Auslagerung

Nach dem Aufdampfen des Kupfers auf das BPA-Polycarbonat bei Raumtemperatur ist die Kontaktfläche zwischen Metall und Polymer nicht perfekt, da das Vollmer-Weber-Wachstum zur Clusterbildung geführt hat. Die Metalloberfläche ist rau, es haben sich während der Aufdampfung Kanäle und Spalten gebildet (vgl. Abb. 6.5).

Nach *von Bechtolsheim et al.*¹⁰ erlangen die Polymerketten durch Auslagerung oberhalb der Glasübergangstemperatur eine langreichweitige Mobilität und können in die Hohlräume einfließen (vgl. Abb. 7.2). Die Adhäsion erhöht sich durch Vergrößerung der Kontaktfläche und der Bildung von mechanischen Verankerungen (vgl. Abb. 7.1).

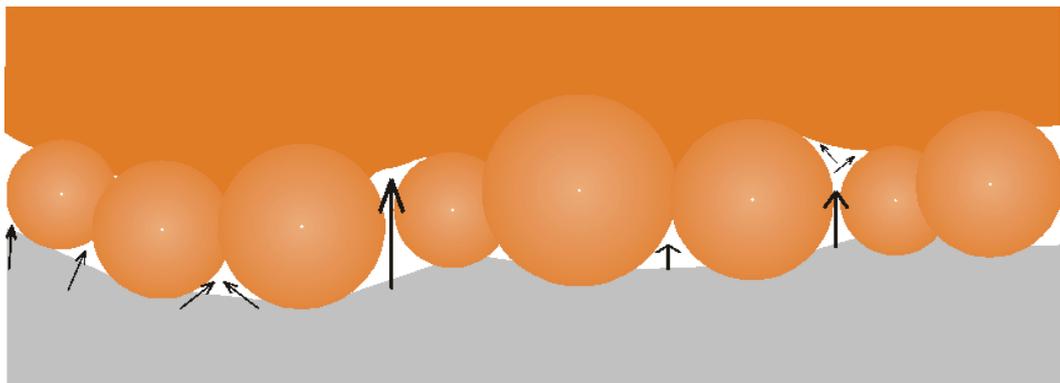


Abb. 7.1: Einfließen von BPA in Hohlräume

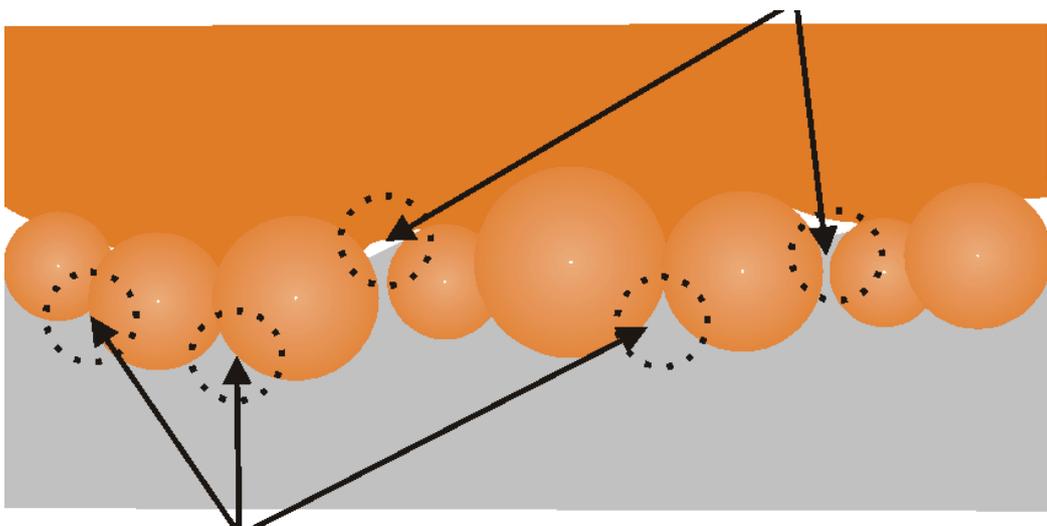


Abb. 7.2: Vergrößerung der Kontaktfläche (unten) und mechanische Verankerungen (oben)

Je länger ausgelagert wird (vgl. Abb. 6.2), bzw. je stärker die Viskosität des BPA durch Temperaturerhöhung erniedrigt wird (vgl. Abb. 6.1), desto größer ist die Adhäsionssteigerung.

Die Adhäsionssteigerung beginnt aber nicht bei der Volumenglasübergangstemperatur, sondern schon 40 °C niedriger bei 110 °C. Die Adhäsionssteigerung beträgt schon bei dieser relativ geringen Temperatur 92 % (vgl. Abb. 6.1). Die in Kap. 6.3.1 bestimmte Oberflächenglasübergangstemperatur von 131,4 °C bei BPA ist bei dieser Temperatur nicht erreicht.

Eine möglich Erklärung für die beobachtete Adhäsionssteigerung wäre, dass die erhöhte Temperatur die Mobilität der C-C-Achsen im Polymer erhöht und sich die Carbonylgruppen des BPA näher an die Metalloberfläche orientieren können. So könnte eine größere Anzahl von π -Rückbindungen aufgebaut werden. Dieses würde auch die makroskopische Adhäsion erhöhen.

Bei 130 °C ist der Bereich der Oberflächenglasübergangstemperatur erreicht, die Kettenenden der Polycarbonatketten an der Oberfläche können in die Kanäle und Spalten vordringen und die Adhäsion um 370 % erhöhen.

Sowohl durch Erhöhung der Auslagerungstemperatur als auch der Auslagerungszeit ließen sich Adhäsionssteigerungen bis maximal 787 % erzielen.

Von Bechtolsheim⁷⁶ hat in seinen Untersuchungen zur Adhäsionssteigerung durch Auslagerung in dem System Kupfer/Trimethylcyclohexan-Polycarbonat (TMC) Adhäsionssteigerungen von bis zu 3700 % festgestellt.

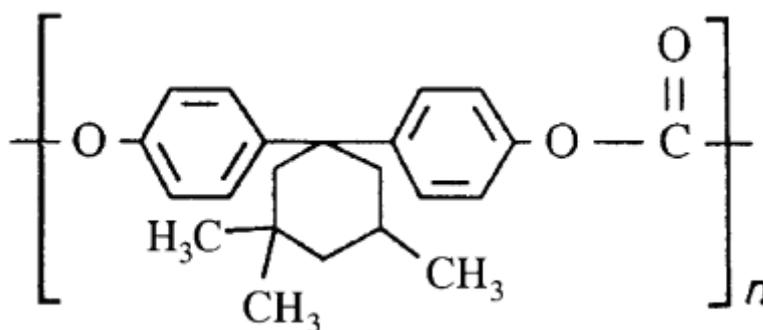


Abb. 7.3: Trimethylcyclohexan-Polycarbonat (TMC)

TMC ist chemisch dem BPA sehr ähnlich. Die Trimethylcyclohexangruppe hat einen viel höheren Raumbedarf als die beiden entsprechenden Methylgruppen am BPA (vgl. Abb. 2.10). Es kristallisiert langsamer, hat ein höheres freies Volumen, eine etwas geringere Dichte

($\rho_{\text{TMC-PC}} = 1,107 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{BPA}} = 1,2 \text{ g/cm}^3$) sowie eine höhere Glasübergangstemperatur ($232 \text{ }^\circ\text{C}$). Die anfängliche Adhäsion nach Bedampfung bei Raumtemperatur war mit $0,8 \text{ N/m}$ etwas geringer als bei BPA mit $1,1 \text{ N/m}$. Da das TMC pro Ketteneinheit mehr Volumen benötigt als die entsprechende Ketteneinheit beim BPA-PC, ist bei gleicher Oberfläche die Dichte an reaktiven Carbonylgruppen für die dominierende π -Rückbindung entsprechend geringer. Eine alternative Erklärung wäre die höhere Steifigkeit der TMC-Ketten. Diese könnten sich nicht so gut an die Goldcluster anpassen, die Kontaktfläche und die Anfangshaftung wären somit geringer.

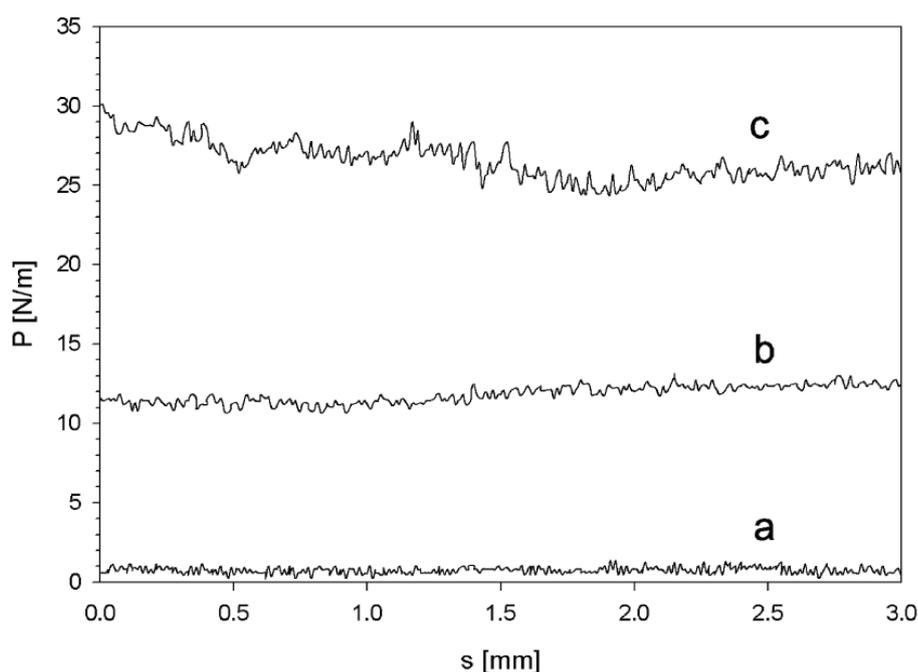


Abb. 7.4: Kupfer auf TMC: a) Schältest ohne Auslagerung, b) Nach Auslagerung für 10 min bei $250 \text{ }^\circ\text{C}$ und c) Nach Auslagerung für 12 Stunden bei $250 \text{ }^\circ\text{C}^{10}$.

Die höhere Adhäsionssteigerung nach Auslagerung lässt sich daraus allerdings nicht erklären. Von Bechtolsheim hat die Proben sehr lange (12 Stunden) $18 \text{ }^\circ\text{C}$ über T_g ausgelagert. Bei BPA ist nach 13,33 Stunden Auslagerung schon bei T_g ein deutliches makroskopisches Überfließen über die Teststreifen bis zu einer Breite von $0,3 \text{ mm}$ zu beobachten (vgl. Abb. 6.4), so dass die Schälstärken nicht mehr unabhängig von diesem makroskopischen Effekt zu ermitteln sind. Ob ein ähnlicher Effekt bei den hohen Adhäsionssteigerungen bei von Bechtolsheim auftrat oder nicht, lässt sich aus den Veröffentlichungen nicht erschließen und müsste in einer Folgeuntersuchung geklärt werden.

7.2 *Nanonailing* bei T_g

Der Versuch des *Nanonailings* bei Volumenglasübergangstemperatur führt zu einer Adhäsionssteigerung von ca. 59 % (vgl. Kap. 6.2.2). Diese Adhäsionssteigerung ist geringer als die einer einfachen Auslagerung. Selbst unterhalb T_g lässt sich schon eine Adhäsionssteigerung von 92 % bei 110 °C und von 270 % bei 130 °C beobachten (vgl. Kap. 6.1.2).

Auch eine anschließende nochmalige Auslagerung bei 150 °C erbrachte nur eine Haftungssteigerung von 101 %. Eine nennenswerte Getterung von Kupferclustern durch den aufgedampften Metallfilm ist offenbar durch Auslagerung bei T_g nicht möglich. Diese geringe Adhäsionssteigerung ist insofern bemerkenswert, als durch einfache Auslagerung ohne Clustereinbettung unter den gleichen Bedingungen eine Adhäsionssteigerung von 464 % erzielbar ist.

Eine plausible Erklärung für dieses Ergebnis ist, dass die Cluster bei T_g schon zu tief in das Polymer eingebettet wurden, so dass eine Verankerung des Metallfilms nicht mehr möglich ist.

Zudem behindern offenbar die dicht unter der Oberfläche lokalisierten relativ großen Kupfercluster die Bewegung der Polymerketten. Dieses scheint auch eine Adhäsionssteigerung durch langreichweitige Mobilität der Polymerketten und deren Einfließen in Hohlräume des Metallfilms, wie in Kap. 7.1 beschrieben, zu verhindern.

Der Dreistufenprozess bei der Volumenglasübergangstemperatur eignet sich also weder mit noch ohne nachgelagerte Auslagerung zur nennenswerten Adhäsionssteigerung.

7.3 Glastemperatur und Aufladung

Wie in Kap. 3.1.2 beschrieben, laden sich isolierende Proben in der XPS auf. Es können sowohl Ladungen an singulären energetischen Zuständen (*engl. traps*) lokalisiert sein als auch Dipole ausgerichtet werden. *Van Turnhout*¹²⁰ hat gezeigt, dass sich aufgeladene Polymerfilme bei der Volumenglasübergangstemperatur entladen. Eine ausführliche Beschreibung findet sich bei *Erichsen*⁴⁸. *Erichsen et al.*¹¹² haben nachgewiesen, dass die Entladung von Polystyrolfilmen durch Erwärmung mit der Volumenglasübergangstemperatur korreliert.

Wie aus Abb. 6.11, Abb. 6.12, Abb. 6.13 und Abb. 6.14 ersichtlich ist, korrelieren die nach dem Verfahren von *Erichsen et al.* bestimmbaren Entladungstemperaturen für BPA (132,2 °C, 132,5 °C und 134,2 °C) im Rahmen der Fehlerbreite überraschenderweise mit der Oberflächen-glasübergangstemperatur von 131,4 °C (vgl. Kap. 6.3.1). Nach *Erichsen et al.* wäre aber eine Kor-

relation mit der Volumenglasübergangstemperatur von $151,5\text{ °C}$ (vgl. Kap. 6.2.1) zu erwarten gewesen.

Ein Temperaturunterschied von $20,1\text{ °C}$ ist auch nicht über Messfehler erklärbar. Abb. 6.11 zeigt eine extrem geringe Streuung, die sogar deutlich unter der Streuung der korrespondierenden Intensitätskurve in Abb. 6.9 liegt. Somit wurde gezeigt, dass Verfahren *Erichsen et al.* zur Bestimmung der Volumenglasübergangstemperatur nicht ohne Weiteres auf BPA übertragbar ist.

Für die thermische Entladung eines Polymerfilms gibt es grundsätzlich die Möglichkeit der Entladung über die Oberfläche und die der Entladung durch das Volumen. Offenbar dominiert bei Polystyrol die Volumenentladung und bei BPA die Oberflächenentladung. Die Polymere haben einen sehr unterschiedlichen chemischen Aufbau. Polycarbonate haben mit der Carbonatgruppe eine stark polarisierte Gruppe, eine erheblich höhere Persistenzlänge (vgl. Kap. 7.5) und einen höheren Glasübergang. Während sich bei *Erichsen*⁴⁸ die Potentialverschiebungen bei Entladung des Polystyrols im Bereich der Bruchteile eines eV bewegen, sind die Potentialverschiebungen bei BPA mehrere eV groß. Die Differenz zwischen T_g und T_g^s ist mit $20,1\text{ °C}$ bei BPA auch bis zu fünfmal so hoch wie bei Polystyrol, so dass bei BPA der Einfluss der Oberflächenentladung deutlich besser erkennbar ist als bei Polystyrol.

Bei entsprechend geeignet gewählten Versuchsparametern (sehr langsame Aufheizraten $<0,05\text{ °C/min}$, Variation der Polymerschichtdicken, Variation der elektrischen Kontaktierung der Oberfläche, Variation des Polymers) sollte es möglich sein, den Einfluss sowohl des Oberflächen- als auch des Volumenglasübergangs auf die Entladung zu bestimmen.

In Abb. 6.12, Abb. 6.13 ist bei 160 °C und in Abb. 6.11 ist bei 170 °C eine weitere Änderung der jeweiligen Steigung zu erkennen. Dieses könnte ein Hinweis auf den Einfluss des Überschreitens der Volumenglasübergangstemperatur sein. Eine genaue Aufklärung muss zukünftigen Arbeiten vorbehalten sein.

7.4 Vorschlag für den Einbettmechanismus

Für die Morphologie der Einbettung von Metallclustern in Polymere gibt es zwei denkbare Modelle. Die Cluster könnten entweder direkt in das Polymer einsinken oder sie könnten zunächst von einer dünnen Schicht Polymer benetzt werden.

Aus einer Energieminimierungsrechnung mit dem Programm PCModel 1.0 von Serena Software, der Annahme von π -Rückbindungen der Goldatome zu den Carbonylgruppen⁶⁵, Van-der-

Waals-Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen und den entsprechenden Van-der-Waals-Radien lässt sich die durchschnittliche Dicke einer Monolage BPA-Kettenenden auf Goldclustern mit ca. 0,5 nm bis 0,7 nm annehmen.

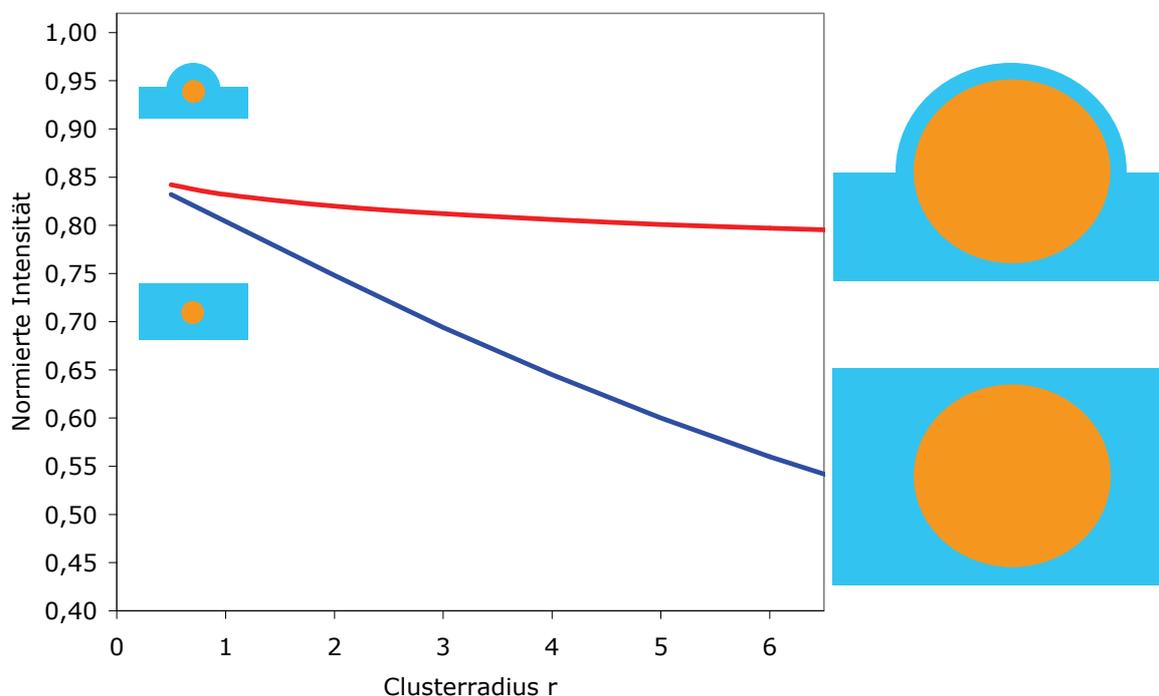


Abb. 7.5: Vergleich der verschiedenen Einbettungsmechanismen: Clustergrößenabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der Gold-4f-Linie nach den Gleichungen (5-18) und (5-29) für 0,55 nm BPA über Gold.

Abb. 7.5 zeigt die zu erwartende Clustergrößenabhängigkeit der normierten Intensitäten nach Gleichung (5-18) für die Einbettung durch Benetzung und nach Gleichung (5-29) für die Einbettung durch Einsinken.

Der Verlauf des XP-Signals der Gold-4f-Linie der isothermen Clustereinbettung durch Auslagerung bei 135 °C (vgl. Abb. 6.19) zeigt, dass die Einbettung bereits nach ca. 15 Minuten größtenteils abgeschlossen ist. Ab 300 Minuten ist keine weitere Intensitätsabschwächung mehr zu beobachten, der Einbettungsprozess scheint mit einem Intensitätsverhältnis von 81 % zum Stillstand gekommen zu sein. Die Goldcluster und die BPA-Matrix befinden sich im thermodynamischen Gleichgewicht.

Bei vollständiger Einbettung durch Einsinken der Goldcluster mit dem Radius 6,5 nm unter einer minimalen Monolage von 0,55 nm BPA-Kettenenden läge das zu erwartende Intensitätsverhältnis aber bei 57,25 %.

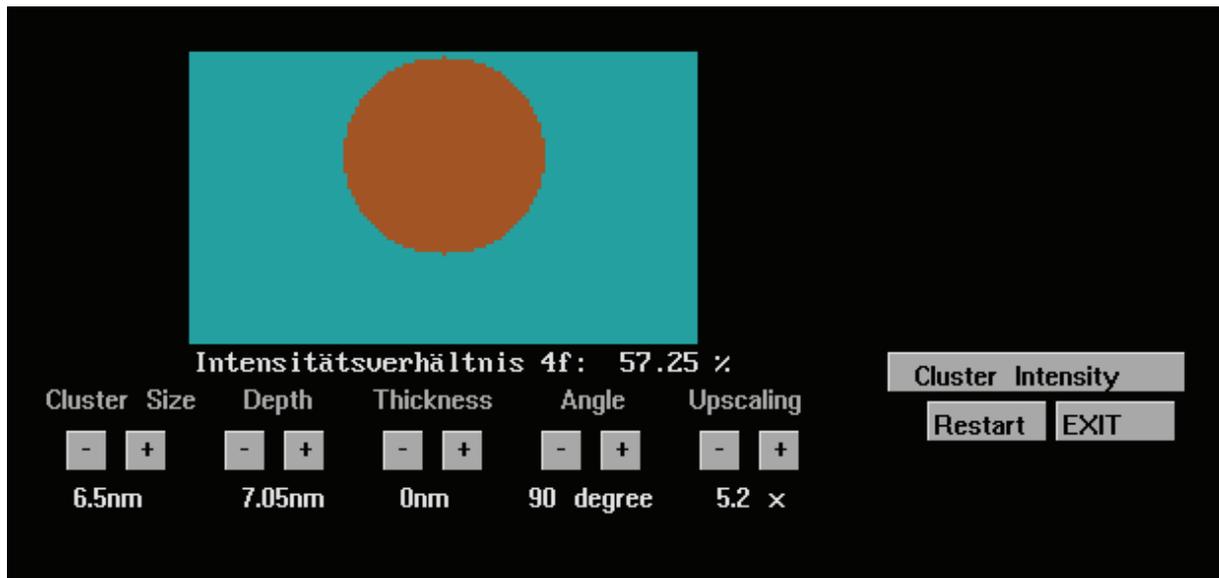


Abb. 7.6: Erwartetes Intensitätsverhältnis nach Einsinken durch Einbetten (XPSCalc)

Das tatsächliche Intensitätsverhältnis von 81 % ließe sich im Einsinkmodell nur mit halbeingesunkenen Clustern erklären, bei denen große Teile der Oberfläche nicht von BPA bedeckt sind (vgl. Kap. 6.3.7). Die Cluster würden ca. 1,25 nm - 1,3 nm aus dem Polymer "herausragen".

Nach *Kovac und Vinceti*⁷⁴ ist die treibende Kraft für die Einbettung von Metallclustern in Polymeren der große Unterschied in den Oberflächenenergien von Metallen und Polymeren.

Wenn die Oberflächenenergie des Metalls höher ist als die des Polymers und der Grenzflächenenergie der Metall-Polymer-Grenzfläche zusammen, dann führt die Benetzung der Metalloberfläche im thermodynamischen Gleichgewicht zur vollständigen Einbettung (vgl. Kap. 2.7).

Ein Zustand wie in Abb. 6.22 mit halbeingesunkenen Clustern wäre deshalb thermodynamisch nicht stabil. Eine weitere Auslagerung müsste in diesem Fall zu einer weiteren Intensitätsabnahme bis auf 57,25 % führen, das Intensitätsverhältnis bleibt aber auch bei längerer Auslagerung bei 81 %. Eine Einbettung durch Einsinken kann demnach mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.

In dem alternativen Einbettmodell werden die Cluster von einer Monolage BPA-Kettenenden benetzt. Das gemessene Intensitätsverhältnis von 81 % lässt auf eine nominale Schichtdicke von 0,56 nm schließen (vgl. Kap. 6.3.7). Die theoretischen Überlegungen passen gut zu dem experimentellen Befund, so dass dieses Modell plausibel erscheint.

7.5 Bestimmung von T_g^s von BPA, Vergleich mit Polystyrol

Die Bestimmung von T_g^s von BPA nach der Methode von *Zaporojtchenko et al.*¹¹ ergibt eine Differenz der Oberflächenglastemperatur (vgl. Kap. 6.3.1) zur Volumenglasübergangstemperatur (vgl. Kap. 6.2.1) von 20,1 °C. Sowohl Polystyrole als auch BPA zeigen eine deutliche Erniedrigung des Glasübergangs an der Polymeroberfläche. *Erichsen et al.*¹² haben für verschiedene Polystyrole die Erniedrigung mit 3,4 °C - 8,8 °C bestimmt. Bei BPA ist die Erniedrigung deutlich stärker ausgeprägt. Nach den Simulationsrechnungen von *Doruker und Mattice*⁴⁹ und dem experimentellen Nachweis von *Erichsen et al.*¹² ist hierfür die erhöhte Mobilität oberflächennaher Kettenanteile verantwortlich, die bei BPA bei einem erheblich größeren Temperaturabstand zu T_g einsetzt.

Bei der Bestimmung von T_g^s von BPA nach der Methode von *Zaporojtchenko et al.*¹¹ fällt auf, dass T_g^s von der nominellen Schichtdicke unabhängig ist. *Erichsen*⁴⁸ hingegen hatte in seiner Dissertation am System Gold/Polystyrol eine starke Abhängigkeit von der nominellen Schichtdicke festgestellt. Bei einer nominellen Goldschichtdicke von 0,04 nm lag die Einbetttemperatur in Polystyrol bei 96 °C und bei 1,5 nm schon bei 115 °C.

Erichsen schlug in seiner Dissertation⁴⁸ fünf verschiedene Erklärungsmodelle vor:

1. Die verzögerte Kinetik bei der Einbettung,
2. die Beschränkung der Polymerkettenmobilität durch eine höhere Bedeckung,
3. die fehlende notwendige Kettenmobilität tieferer Schichten bei größeren Clustern,
4. die verwendete Messmethodik oder
5. die Persistenzlänge des Polymers.

Diese Plausibilität dieser Erklärungsmodelle wurde in dieser Arbeit im System Gold/BPA wie folgt verifiziert:

1. Wie Abb. 6.10 zeigt, führt eine höhere Bedeckung mit größeren Clustern, verglichen mit der sehr geringen Bedeckung (vgl. Abb. 6.8), zwar zu einem schwächeren Intensitätsabfall, aber die Einbettung selbst ist bei BPA auch bei größeren Clustern nicht verzögert.

2. Die vollständige Einbettung größerer Cluster gelingt schon knapp oberhalb von T_g^s (vgl. Abb. 6.10), obwohl die Bedeckung mit einer nominellen Schichtdicke von 3,3 nm schon zu einer

weitgehenden Entladung der Oberfläche in der XPS führt (vgl. Abb. 6.15). Die Oberflächenbedeckung hat demnach nur einen sehr geringen bis gar keinen Einfluss auf die Einbetttemperatur.

3. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass Edelmetallcluster nicht durch Einsinken in tiefere Schichten, sondern durch Benetzung mit dem Polymer in das BPA eingebettet werden (vgl. Kap. 7.4), wobei die bestimmte Polymerschichtdicke für die Einbettung ca. 0,55 nm beträgt, was ungefähr einer Monolage BPA-Kettenenden entspricht. Bei Polystyrol wäre auch nur eine mobile Schicht mit einer Dicke von 0,55 nm oder weniger für die Benetzung der Cluster notwendig, da eine Monolage Polystyrolkettenenden einen geringeren Raumbedarf als BPA haben dürfte. Nach dem Schichtenmodell von *Teichroeb und Forrest*¹²¹ ist bei Polystyrol die Oberflächenschicht mit erhöhter Mobilität ca. 3 nm - 4 nm dick. Diese dürfte also mehr als ausreichend für die Benetzung sein. Die mangelnde Kettenmobilität tieferer Schichten konnte also auch nicht bei *Erichsen* für die starke Erhöhung der Einbetttemperatur bei größeren Clustern verantwortlich sein.

4. Die Messmethodik in dieser Arbeit unterscheidet sich nicht von der Dissertation von *Erichsen*, also kann auch sie nicht die Ursache für die Abhängigkeit (bei Polystyrol) bzw. Unabhängigkeit (bei BPA) der Einbetttemperatur von der nominellen Schichtdicke und damit der Clustergröße sein.

5. Als letzte mögliche verbleibende Erklärung bleibt der große Unterschied in den Persistenzlängen der beiden Polymere. Die Persistenzlänge ist die Länge des kleinsten frei beweglichen Kettensegments. Nach *Abaroni*⁵⁶ besitzt BPA eine Persistenzlänge von 8,65 nm und Polystyrol eine Persistenzlänge von 1,65 nm. Zudem ist die Clusterdichte von Gold auf BPA höher als von Gold auf Polystyrol, was zu deutlich größeren Clustern auf Polystyrol führt. Während *Erichsen*⁴⁸ für eine nominelle Bedeckung von 0,1 nm Gold auf Polystyrol einen mittleren Clusterradius von 5,5 nm \pm 2,1 nm bestimmte, beträgt in dieser Arbeit bei einer nominellen Bedeckung von 3,0 nm Gold auf BPA der mittlere Clusterradius nur 6,5 nm \pm 1,1 nm (vgl. Abb. 6.17).

Bei Polystyrol sind demnach die Clusterradien schon bei geringen nominellen Schichtdicken deutlich größer als die Persistenzlänge. Beim BPA hingegen sind selbst kurz vor der Perkolationsschwelle die Clusterradien noch deutlich kleiner als die Persistenzlänge.

Nach dem in Kap. 7.4 vorgestellten Modell zur Clustereinbettung bei T_g^s benetzen die Polymerketten den Cluster mit einer Monolage relativ kurzer Kettenenden. Bei einem Clusterradius von 6,5 nm müssten diese Enden gemäß einer einfachen geometrischer Überlegung eine Min-

destlänge von $l = 0,5 \cdot \pi r \approx 10$ nm haben. Dieses ist knapp oberhalb einer Persistenzlänge von BPA.

Bei der Einbettung von Polystyrolclustern mit einem Radius von 5,5 nm (nominelle Schichtdicke 0,1 nm) müssten die Kettenenden schon eine Länge von $l = 8,6$ nm haben. Dieses entspräche bei Polystyrol bereits mehr als fünf Persistenzlängen. Bei einer nominellen Schichtdicke von nur 0,2 nm Gold auf Polystyrol könnte die Einbettung bereits soweit gehindert sein, dass eine Einbettung erst beim Volumenglasübergang stattfindet.

Aus den obigen Überlegungen wird deutlich, dass die plausibelste Erklärung für die unterschiedliche Abhängigkeit der Einbetttemperatur bei Polystyrol und BPA die kürzere Persistenzlänge von Polystyrol im Vergleich zu BPA ist. Die anderen vier von *Erichsen* vorgeschlagenen Erklärungen für die Schichtdickenabhängigkeit der Einbetttemperatur lassen sich, wie oben ausgeführt, ausschließen.

7.6 *Nanonailing* bei T_g^s

Mit der thermischen Einbettung von Goldclustern mit einem Radius von ca. 6,5 nm bei T_g^s und einem nachfolgend aufgebracht Gold/Kupferfilm lässt sich eine deutliche Adhäsionssteigerung von 485 % bis 572 % erzielen.

Wie die Ergebnisse in Kap. 6.3.7 und die Überlegungen zur Einbettung in Kap. 7.4 zeigen, ist für die beschriebenen Versuchsbedingungen (3 nm nominelle Goldschichtdicke, Einbettung bei 135 °C), eine Benetzung der Cluster mit einer Monolage Polymerkettenenden am wahrscheinlichsten.

Die im zweiten Schritt aufgebrachte geschlossene Goldschicht kann offenbar selbst bei Raumtemperatur aufgrund der hohen Kohäsionsenergie von Gold die BPA-Kettenenden zurückdrängen und sich mit den Goldclustern verbinden. Andernfalls müssten die gemessenen Werte bei den Schältests denen der Blindprobe entsprechen. Für die mechanische Verankerung stehen wegen der geringen Polymerschichtdicke nur wenige Kettenenden zur Verfügung, so dass der Anteil einer möglichen mechanischen Verankerung geringer sein dürfte als die Adhäsionssteigerung durch die Oberflächenvergrößerung. Die Adhäsionssteigerung liegt deshalb auch in einer ähnlichen Größenordnung wie bei der einfachen Auslagerung eines Metallfilms.

Wie aus Abb. 6.19 ersichtlich, ist die Clusterbenetzung mit einem Polymerfilm selbst 15 °C unterhalb der Volumenglasübergangstemperatur schon nach 15 Minuten größtenteils abgeschlossen. Für ein erfolgreiches *Nanonailing* mit mechanischer Verankerung wären größere Cluster, eine langsamere Einbettungskinetik und eine dickere Polymerschicht zur Benetzung notwendig. Eine weitere Erhöhung der Clustergröße ist im System BPA/Gold nicht möglich, da, wie in Kap. 6.3.3 gezeigt, die gewählte nominelle Schichtdicke schon nah an der Perkolationsschwelle ist. Die Einbettung erfolgte nur 3,4 °C oberhalb des Oberflächenglasübergangs und schon 16,5 °C unterhalb des Volumenglasübergangs. Eine weitere große Verlangsamung der Einbettungskinetik ist deshalb in dem gewählten System nicht möglich.

Da die durch *Nanonailing* bei BPA erzielten Adhäsionssteigerungen auch durch einfache Auslagerung eines aufgedampften Metallfilms erreichbar sind, ist *Nanonailing* von Goldclustern in BPA trotz der Adhäsionssteigerung von bis zu 572 % auch aufgrund des hohen Präparationsaufwands kein sinnvolles Verfahren zur Adhäsionssteigerung. Alternative Verfahren zur Oberflächenbehandlung, wie z. B. Plasmaätzen⁴, Corona-Entladung⁵ oder Ionenstrahlzerstäubung⁶, erzielen deutlich bessere Ergebnisse.

7.7 Lösungsmittelinduzierte Einbettung

Bei der lösungsmitteldampfinduzierten Kristallisation von BPA werden zunächst einzelne Kristallisationskeime gebildet. Die Polymerketten falten sich und bilden Lamellen mit einer Dicke von 10 nm - 20 nm. Im Normalfall breiten sich diese Lamellen wie die Speichen eines Rades in alle drei Dimensionen aus. In dieser Arbeit ist das Polymer aber ein dünner Polycarbonatfilm mit einer Schichtdicke von ca. 2 µm, so dass die Lamellen nicht in alle Richtungen gleichmäßig wachsen können. Die resultierenden Sphärolithe sind also eher flach.

Die Polymeroberfläche kommt zuerst mit der Acetonatmosphäre in Kontakt, hat kleine Verunreinigungen und Staubpartikel und die größte Kettenmobilität. Metallcluster können zudem als Kristallisationskeime dienen. Wie die AFM-Aufnahmen der Probenoberfläche zeigen (vgl. Abb. 6.40), bilden sich bei Anwesenheit von Goldclustern auf der Probenoberfläche kleinere Kristallite. Dieses zeigt, dass die Goldcluster als Kristallisationskeime gedient haben. Die Annahme ist also gerechtfertigt, dass die Kristallisation an der Oberfläche ihren Ausgang nimmt, so dass die Lamellen von der Oberfläche in das Volumen hineinwachsen. Die sich ausbreitenden Lamellen generieren Tochterlamellen, wenn der Raum zwischen ihnen groß genug wird.

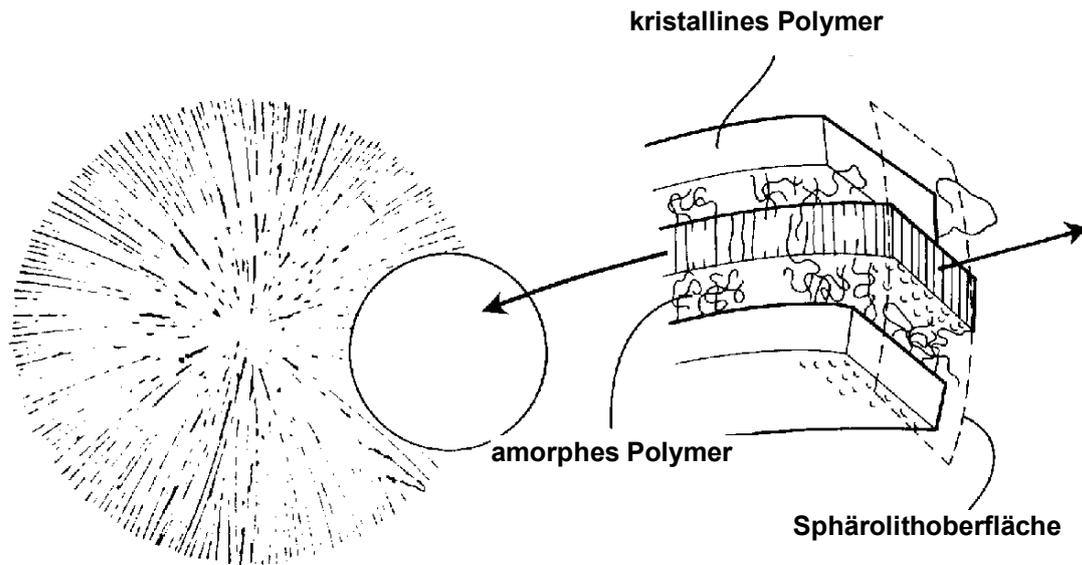


Abb. 7.7: Wachsender Sphärolith: Zwischen den sich verzweigenden Lamellen verbleiben amorphe Bereiche (nach Young und Lovell²²).

Zwischen den Lamellen ist amorphes, plastifiziertes Polycarbonat gefangen (vgl. Abb. 7.7). Für die Goldcluster ist die thermodynamisch unvorteilhafteste Position die innerhalb einer Lamelle. Es ist deshalb sehr unwahrscheinlich, dass die Cluster in die Struktur einer Lamelle eingebaut werden, da sie eine große strukturelle Störung der Kristallstruktur wären. Der amorphe Bereich ist durch das Aceton plastifiziert und hat deshalb eine erheblich niedrigere Viskosität als der kristalline Bereich und eine ungeordnete Struktur; er ist thermodynamisch für die Cluster erheblich vorteilhafter.

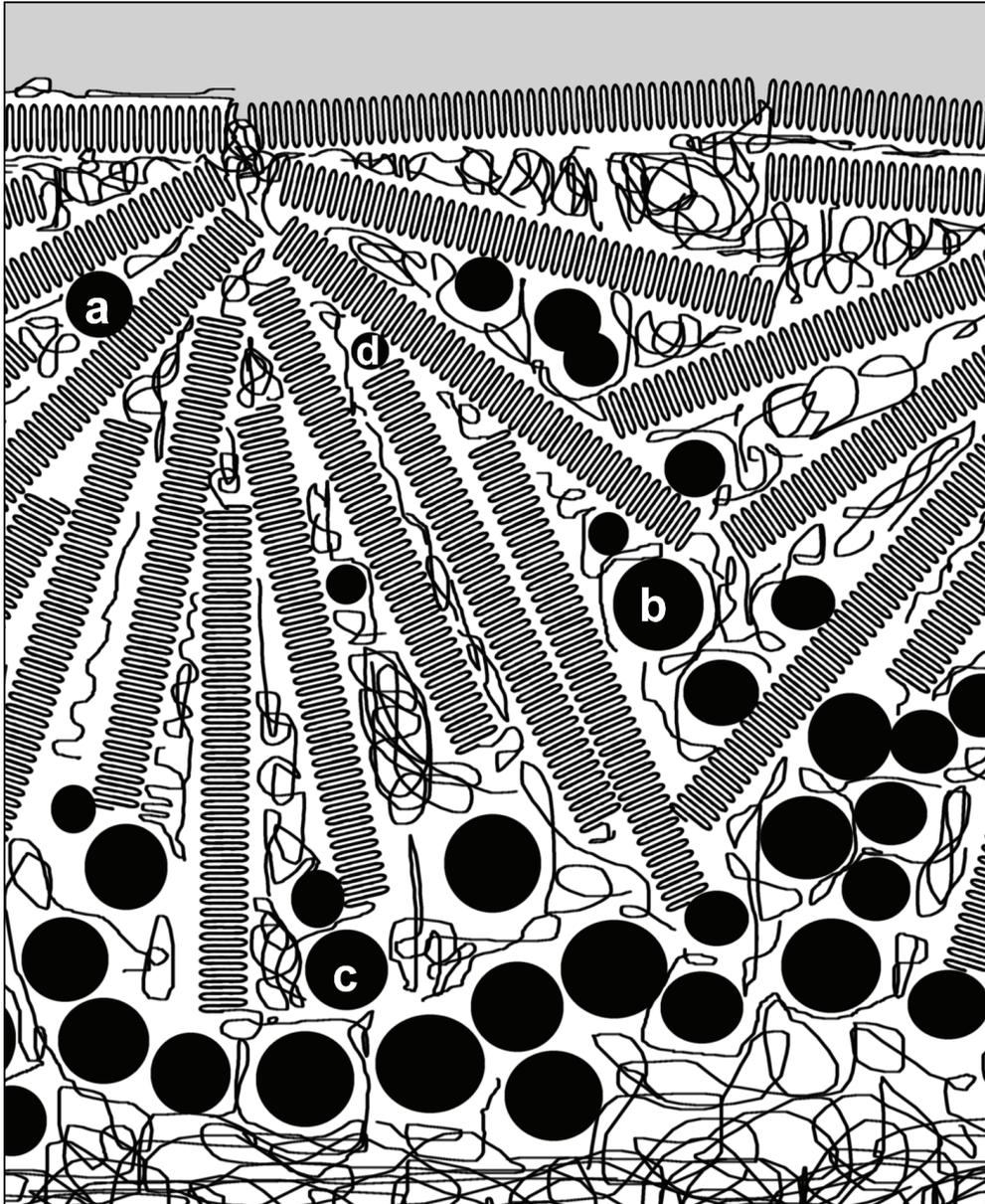


Abb. 7.8: Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Dispersionsmodells: (a) Cluster gefangen zwischen sich verzweigenden Lamellen (b) Cluster gefangen zwischen Sphärolithen (c) Cluster im amorphen, plastifizierten Bereich (d) kleiner Cluster, der die Kristallstruktur nur gering stört.

Im amorphen Bereich hat ein größerer Cluster drei mögliche Positionen (vgl. Abb 7.8), von denen (c) im amorphen, plastifizierten Bereich vor der Kristallisationsfront die thermodynamisch zunächst wahrscheinlichste ist. Einige Cluster werden allerdings zwischen den Sphärolithen (b) oder den sich verzweigenden Lamellen (c) „eingefangen“.

Wenn die Kristallite tiefer in das Volumen wachsen, erhöht sich der Anteil dieser „gefangenen“ amorphen Bereiche, und immer mehr Cluster werden in diesen zurückbleiben, so dass im Ergebnis die Dispersion mit fortschreitender Kristallisation immer langsamer wird und schließlich vollständig zum Erliegen kommt (vgl. Abb. 6.39).

Kleinere Cluster (d) bilden eine erheblich geringere strukturelle Störung der Kristallisation, so dass eine erheblich geringere Dispersion zu erwarten ist. Dieses deckt sich mit dem experimentellen Befund (vgl. Abb. 6.34).

Erstaunlich ist der Effekt der thermischen Voreinbettung von Goldclustern in TMBPA. Obwohl die Polymerschicht über den Clustern dünner als 0,5 nm war (vgl. Kap. 6.4.3.1), wurden die Cluster gut doppelt so tief eingebettet (vgl. Abb. 6.36).

Wie die AFM-Aufnahme in Abb. 6.40 zeigt, führte die thermische Clustervoreinbettung zu einer sehr feinen Kristallitstruktur. Die Rauheit wurde um das zehnfache verringert, und die Proben waren im Gegensatz zu den Proben ohne Voreinbettung optisch durchsichtig und nicht getrübt.

Wie in Kap. 2.7 beschrieben, sinkt bei der thermischen Einbettung durch Kompression der Polymerketten unterhalb des Clusters die Entropie des Polymers. Das abnehmende Volumen und Absenken der Entropie bedingen aber einen höheren Ordnungsgrad der Ketten unterhalb der Cluster, die Kristallisationsneigung dürfte also bei den eingesunkenen Clustern besonders hoch sein. Die feinere Kristallstruktur lässt auch weniger Raum für die oben beschriebenen „gefangenen“ amorphen Bereiche, so dass dieses die Ursache für die tiefere Einbettung sein könnte.

*Grzywna und Stolarczyk*²² haben für die Einbettung von Gold in BAP durch VIC vorgeschlagen, dass Einbettung und Dispersion die Folge von Spannungen im plastifizierten Polymer durch das Sphärolithenwachstum sei. Dieses ist sehr unwahrscheinlich, da plastifiziertes BPA viskoelastisch ist. Im Vergleich zu der langen gemessenen Kristallisationszeit von ca. 6 Stunden bis 12 Stunden (vgl. Kap. 6.4.1) würde es innerhalb kürzester Zeit relaxieren.

Nach *Grzywna und Stolarczyk* baut sich der Spannungsgradient durch den während der fortschreitenden Plastifikation entstandenen unterschiedlichen Kristallinitätsgrad in der Probe auf. Nach 45 Sekunden ist der BPA-Film aber durch Acetonabsorption fast vollständig plastifiziert (vgl. Abb. 6.24), während die Kristallisation mehrere Stunden in Anspruch nimmt. Daraus kann nach allgemeinem Verständnis kein unterschiedlicher Kristallinitätsgrad entstehen.

Wenn ein Spannungsgradient, bedingt durch einen unterschiedlichen Kristallinitätsgrad, verantwortlich für die Clustereinbettung und -dispersion wäre, dann dürfte die thermische Voreinbettung beim TMBPA keinerlei Auswirkung auf die mittlere Einbetttiefe haben (abgesehen vielleicht von dem ca. 0,45 nm dicken Polymerfilm über den Clustern). Die voreingebetteten Cluster werden aber durchschnittlich 50 nm tiefer in das Polymer eingebettet als ohne thermische Voreinbettung.

Ein Spannungsgradient nach *Gzyna und Stolarczyk* kann also nicht für die Einbettung verantwortlich sein, da Spannungen in einem plastifizierten Polymer sehr schnell abgebaut werden, nennenswert unterschiedliche Kristallinitätsgrade wegen der kurzen Plastifikationszeit nicht entstehen können und auch der Effekt der thermischen Voreinbettung mit ihm nicht erklärt werden kann.

8 Zusammenfassung und Ausblick

8.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Adhäsionssteigerung durch Auslagerung von Polycarbonat-Metallfilmverbunden weiter aufgeklärt. Die beobachtete Adhäsionssteigerung lässt sich sowohl auf eine Erhöhung der Kontaktfläche als auch auf eine Auffüllung von bei der Präparation entstandenen Hohlräumen, die zu einer zusätzlichen mechanischen Verankerung führen, zurückführen.

Es wurde zudem nachgewiesen, dass eine Adhäsionssteigerung auch unterhalb der kalorischen Glasübergangstemperatur T_g von Bisphenol-A-Polycarbonat (BPA) möglich ist.

Um eine Metalloberfläche nach der Idee des *Nanonailings* im Polymer zu verankern, wurden Goldcluster dicht oberhalb der Oberflächenglasübergangstemperatur T_g^s von BPA eingebettet, ein weiterer Goldfilm aufgedampft und durch Getterung der eingebetteten Cluster verankert.

Die hierbei erzielten Adhäsionssteigerungen sind vergleichbar mit denen, die sich durch Auslagerung erzielen lassen. Verglichen mit anderen Methoden, die die Polymeroberfläche chemisch modifizieren, z. B. durch Behandlung mit Argonionen⁶ oder Corona-Entladung¹²³, sind diese jedoch eher gering, und der präparative Aufwand ist hoch.

Die erstmalige Aufklärung des Einbettvorgangs von Gold in BPA durch den Vergleich von XPS-Daten und Modellrechnungen zur Intensitätsschwächung von XP-Signalen liefert eine schlüssige Erklärung für diese geringe Adhäsionssteigerung: Bei der Clustereinbettung von Gold in BPA werden die Cluster von einer Monolage von ca. 0,55 nm Polycarbonatkettenenden überzogen und nicht vollständig eingebettet. Diese Monolage wird bei der Getterung zum Teil wieder beiseite gedrängt. Eine Monolage aus einzelnen Polymerkettenenden besitzt allerdings nicht die Steifigkeit, um einen nennenswerten Beitrag für eine zusätzliche mechanische Verankerung zu leisten. Nach Abschluss der experimentellen Arbeiten dieser Dissertation wurde die Einbettung durch Benetzung im System Gold/Polystyrol von *Deshmukh und Composto*⁷³ mit TEM-Querschnittsabbildungen bestätigt.

Das Verständnis des Einbettvorgangs ist von großer Bedeutung, da viele interessante optische^{13,14}, elektrische¹⁵, antibakterielle¹⁶, katalytische¹⁷ und magnetische Eigenschaften¹⁸ von der Größe und der Lage eingebetteter metallischer Cluster abhängig sind.

Die geringe Einbettiefe erklärt außerdem, warum es von *Bechtolsheim*⁷⁶ nicht gelang, eingebettete Kupfercluster unterhalb T_g bei Trimethylcyclohexan-Polycarbonat mittels Querschnitts-TEM nachzuweisen: Das von ihm eingesetzte Transmissionselektronenmikroskop konnte eine so geringe Polymerschichtdicke über den Clustern nicht auflösen.

Mit XPS-Messungen des Einbettverhaltens von Edelmetallclustern wurde die von *Zaporozhchenko al.*¹¹ veröffentlichte Methode zur Oberflächenglasübergangstemperaturbestimmung auf BPA ausgeweitet. Mit 20,1 °C ist die Erniedrigung des Glasübergangs an der Oberfläche deutlich stärker ausgeprägt als bei Polystyrolen mit 3,4 °C - 8,8 °C⁴⁸; die Polymerkettenenden werden bei BPA deutlich früher mobilisiert.

Im Unterschied zu der von *Erichsen et al.*¹¹² nachgewiesenen Spezifität der Potentialverschiebung im XP-Spektrum für den kalorischen Volumenglasübergang bei Polystyrol lässt sich für BPA eine Korrelation mit dem Oberflächenglasübergang nachweisen. Diese Korrelation mit dem Oberflächenglasübergang erlaubt im System BPA die Bestimmung der Oberflächenglasübergangstemperatur auch ohne Metallcluster. Ein möglicher Einfluss der Metallcluster als Messsonde kann somit ausgeschlossen werden.

Eine mögliche Erklärung für die unterschiedliche Spezifität bei Polystyrolen und bei BPA wäre, dass der Ladungsabfluss der oberflächennahen Ladung über die Oberfläche als Konkurrenzmechanismus zu einem Ladungsabfluss durch das Volumen bei Polycarbonaten wegen der unterschiedlichen chemischen und physikalischen Struktur bevorzugt ist. Bei der vergleichenden Betrachtung der XP-Spektren muss zudem berücksichtigt werden, dass der Unterschied zwischen Volumen- und Oberflächenglasübergangstemperatur bei BPA 2,3mal bis 5,9mal stärker ausgeprägt ist, als bei den von *Erichsen* untersuchten Polystyrolen. Außerdem sind die Potentialverschiebungen in den XP-Spektren bei BPA erheblich größer als bei den Polystyrolen. Der Effekt eines möglichen Ladungsabflusses über erhöhte Kettenbeweglichkeiten an der Oberfläche wäre in den Spektren der Polystyrole also deutlich weniger erkennbar.

Zudem konnte in dieser Arbeit im Vergleich von Polystyrol und BPA gezeigt werden, dass von den fünf Modellen, die *Erichsen*⁴⁸ als Erklärung für die von ihm gefundene Abhängigkeit der thermischen Einbettungstemperatur vorschlägt, der Einfluss der Persistenzlänge der Polymere die plausibelste Erklärung ist.

Alternativ zur thermischen Einbettung wurde die lösungsmitteldampfinduzierte Kristallisation geprüft. Erste XP-Messungen zeigten jedoch, dass nach der Kristallisation die Goldcluster voll-

ständig aus den oberflächennahen Bereichen verschwunden waren. Mit Tiefenprofilierung mit XPS und Ionenstrahlzerstäubung ließ sich eine mittlere Einbettiefe von ca. 100 nm nach 35,5 Stunden Kristallisationszeit ermitteln.

Nach weiteren Experimenten zur Kristallisationskinetik und zum Einfluss der Clustergröße wurde ein schlüssiges Dispersionsmodell entwickelt, das auf der Betrachtung der thermodynamischen Vorzugspositionen der Goldcluster in den amorphen Bereichen in Gegensatz zu den Lamellen des kristallisierenden Polycarbonats beruht. Weiterhin gelang der Nachweis der Übertragbarkeit der Ergebnisse auf ein anderes System mit Tetramethyl-Bisphenol-A-Polycarbonat als Matrix. Weitere Experimente zum Einfluss thermischer Voreinbettung stützen das Modell und lassen das von *Grzywna und Stolarczyk*²² vorgeschlagene Modell einer stressinduzierten Dispersion in einem plastifizierten, amorphen Polymer wenig plausibel erscheinen.

8.2 Ausblick

Diese Arbeit hat gezeigt, dass in dem System Edelmetall/Polycarbonat die Möglichkeiten der Adhäsionssteigerung über rein thermische Verfahren im Vergleich zu einer Oberflächenvorbehandlung des Polymers sehr begrenzt sind. Auch das erfolgreiche *Nanonailing* in einem dreistufigen Verfahren brachte quantitativ keine Verbesserung der Adhäsion im Vergleich zur Auslagerung. Eine weitere Verfolgung der Thematik in diesem System scheint auch angesichts der vorhandenen erfolgreicherer Konkurrenzverfahren⁶ nur wenig zweckmäßig.

Die gewonnenen Erkenntnisse zur Clustereinbettung sowie die schnelle in-situ Aufklärung des Einbettungsvorganges mit XPS und die gelungene Getterung eröffnen die Möglichkeit, andere Polymer-Metall-Grenzflächen gezielt zu untersuchen. Größere Cluster, die von einer dickeren Polymerschicht überzogen werden, wären eine Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche mechanische Verankerung.

Das während dieser Arbeit entwickelte Programm XPSCalc erlaubt, auch andere Clustermorphologien als sphärische Cluster zu untersuchen. Eine Fortentwicklung könnte die aus den TEM-Aufnahmen mittlerweile gut zugänglichen Clustergrößenverteilungen in die Intensitätsberechnung mit einbeziehen oder elastische Stöße der emittierten Elektronen berücksichtigen. Eine weiter realisierbare Funktion wäre die Simulation des Verkippen der Polymeroberfläche zum Analysator.

Mit Hilfe der Modellrechnung ist es ferner möglich, durch Variation der Clustergröße und der Temperatur von isothermen Messungen die Dicke der nicht glasartigen Oberflächenschicht unterhalb T_g in-situ zu bestimmen und diese mit denen aus den AFM-Messungen von *Dement'eva et al.*¹²⁴ zu vergleichen.

Des Weiteren ist die Klärung des scheinbaren Widerspruchs zwischen der von *Erichsen et al.* für Polystyrol gefundenen Signifikanz der Potentialverschiebung in den XP-Spektren für die Volumenglasübergangstemperatur der in dieser Arbeit gefundenen Korrelation von Potentialverschiebung und Oberflächenglasübergangstemperatur notwendig. Hierzu böte sich die systematische Untersuchungen verschiedener Polymere und Versuchsbedingungen an. Das Ziel dieser Untersuchungen wäre, sowohl Oberflächen- als auch Volumenglasübergang in einer Potentialverschiebungskurve zu ermitteln.

In jüngster Vergangenheit ist das Interesse an Polymer-Metall-Nanokompositen¹²⁵ stark gestiegen. Wegen der breiten Anwendbarkeit und der relativen Einfachheit des Verfahrens wäre eine Übertragung der Ergebnisse für die Einbettung durch lösungsmitteldampfinduzierte Kristallisation auf weitere Polymere eine lohnenswerte Fragestellung für zukünftige Arbeiten.

Der Effekt der thermischen Voreinbettung auf die Transparenz der kristallisierten Proben macht gerade dieses Verfahren interessant, da eingebettete Goldcluster in einem optisch klaren Polymer in Verbindung mit der Plasmonenresonanz des Goldes viele Anwendungsmöglichkeiten eröffnen würden.

A Literatur

- ¹ K. L. Mittal (Ed.), *Metallized Plastics 5&6: Fundamental and Applied Aspects*, VSP, Utrecht (1998).
- ² W. Wenning, K. Kühn, W. Plischke, R. Pott „*Blaues Wunder*“ für mehr Bits und Bytes, *Pressemitteilung*, Bayer AG, Leverkusen (2007).
- ³ V. Zaporojtchenko, K. Behnke, A. Thran, T. Strunskus, F. Faupel, *Appl. Surf. Sci.* **144–145**, 355 (1999).
- ⁴ S. J. Moss, A. M. Jolly, B. J. Tighe, *Plasma. Chem. Plasma. Process.* **6 (4)**, 401 (1986).
- ⁵ C. M. Chan, *Polymer Surface Modification and Characterization*, Hanser Publishers, Munich (1994).
- ⁶ J. Zekonyte, *Sputtering and Surface Modification of Thermoplastic Polymers with Low Energy Ion Beams*, Dissertation, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2005).
- ⁷ C. Bischof, A. Bauer, W. Possart, R. Kapelle, R. D. Schulze, *Acta Polymerica* **10**, 214 (1989).
- ⁸ O. Vogt, *Charakterisierung gesputterter Dünnschichtelektroden auf Kunststoffoberflächen zum Einsatz in miniaturisierten Analysensystemen*, Dissertation, Technische Universität Dortmund (2004).
- ⁹ F. Garbassi, M. Morra, E. Occhiello, *Polymer Surfaces: from Physics to technology*, John Wiley & Sons, Chichester (1998).
- ¹⁰ C. v. Bechtolsheim, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, *Appl. Surf. Sci.* **151**, 119 (1999).
- ¹¹ V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, J. Erichsen, F. Faupel, *Macromolecules* **34**, 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 A. Heilmann, *Polymer Films with Embedded Metal Nanoparticles*, Springer, Berlin (2003).
- ¹⁴ I. Tokareva, S. Minko, J. H. Fendler, E. J. Hutter, *J. Am. Chem. Soc.* **126(49)**, 15950 (2004).
- ¹⁵ W. A. Lopes, H. M. Jaeger, *Nature* **414 (6865)**, 735 (2001).
- ¹⁶ J. W. Kim, J. E. Lee, S. J. Kim, J. S. Lee, J. H. Ryu, J. Kim, S. H. Han, I. S. Chang, K. D. Suh, *Polymer* **45(14)**, 4741 (2004).
- ¹⁷ T. F. Jaramillo, S. H. Baeck, B. R. Cuenya, E. W. McFarland, *J. Am. Chem. Soc.* **125(24)**, 7148 (2003).
- ¹⁸ S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* **27(2)**, 1989 (2000).
- ¹⁹ K. Akamatsu, S. Deki, *J. Mater. Chem.* **8 (3)**, 637 (1998).
- ²⁰ G. Kämpf, *Kolloid Zeitschrift* **172 (1)**, 50 (1960).
- ²¹ J. P. Mercier, G. Groeninckx, M. J. Lesne, *J. Polym. Sci. Part* **16**, 2059 (1967).
- ²² Z. J. Grzywna, J. Stolarczyk, *Int. J. Mod. Phys. C* **13**, 1301 (2002).

- ²³ J. Berzelius, *Fortschr. Phys. Wissensch.* **12**, 66 (1833).
- ²⁴ H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **53**, 1973 (1920).
- ²⁵ G. Mie, J. Hengstenberg, H. Staudinger, H. Johner, M. Lüthy, R. Signer, *Naturwissenschaften* **16**, 379 (1927).
- ²⁶ J. M. G. Cowie, *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*, Vieweg, Braunschweig (1997).
- ²⁷ *Chemikaliengesetz, § 3 Absatz 3a, BGBI. I*, Berlin (2002).
- ²⁸ A. D. Buckingham, P. W. Fowler, J. M. Hutson, *Chem. Rev.* **88 (6)**, 963 (1988).
- ²⁹ *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, Electronic version, <http://goldbook.iupac.org/V06597.html> (1994).
- ³⁰ J. E. Lennard-Jones, *Proc. Phys. Soc.* **43**, 461 (1931).
- ³¹ R. A. Aziz, *J. Chem. Phys.* **99**, 4518 (1993).
- ³² A. D. Buckingham, *The Hydrogen Bond in Recent Theoretical and Experimental Advances in Hydrogen Bonded Clusters*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2000).
- ³³ E. D. Isaacs, A. Shukla, P. M. Platzman, D. R. Hamann, B. Barbiellini, C. A. Tulk, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 600 (1999).
- ³⁴ F. S. Rostásy, *Baustoffe*, Verlag Kohlhammer, Stuttgart (1983).
- ³⁵ G. W. Ehrenstein, *Polymerwerkstoffe*, Hanser, München, Wien (1978).
- ³⁶ L. R. G. Treloar, *Proc. R. Soc. Lond. A.* **351**, 301 (1976).
- ³⁷ G. Jaeger, *Arch. Hist. Exact Sci.* **53**, 51 (1998).
- ³⁸ R. Simha, R. F. Boyer, *J. Chem. Phys.* **37**, 1003 (1962).
- ³⁹ J. P. Mercier, J. J. Aklonis, M. Litt, A. V. Tobolsky, *J. Appl. Polymer. Sci.* **9 (2)**, 447 (1965).
- ⁴⁰ J. S. Vrentas, J. L. Duda, *J. Appl. Polymer. Sci.* **22 (8)**, 2325 (1978).
- ⁴¹ J. S. Vrentas, J. L. Duda, *AIChE Journal* **25 (1)**, 1 (1979).
- ⁴² W. Kauzmann, *Chem. Rev.* **43 (2)**, 219 (1948).
- ⁴³ E. A. Di Marzio, J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **28 (5)**, 807 (1958).
- ⁴⁴ S. A. Baeurle, A. Hotta, A. A. Gusev, *Polymer* **47**, 6243 (2006).
- ⁴⁵ Y. C. Jean, R. Zhang, H. Cao, J.-P. Yuan, C.-M. Huang, B. Nielsen, P. Asoka-Kumar, *Phys. Rev. B* **56**, 8459 (1997).
- ⁴⁶ J. A. Forrest, *Eur. Phys. J. E* **8**, 261 (2002).
- ⁴⁷ A. M. Mayes, *Macromolecules* **27**, 3114 (1994).

- ⁴⁸ J. Erichsen, *Untersuchungen des Oberflächenglasüberganges von Polystyrol mittels des Einbettens von Edelmetall-Clustern*, Dissertation, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2004).
- ⁴⁹ P. Doruker, W. L. Mattice, *J. Phys. Chem. B* **103**, 178 (1999).
- ⁵⁰ T. A. Osswald, G. Menges, *Materials Science of Polymers for Engineers*, 2. ed., Hanser, München (2003).
- ⁵¹ R. P. Sheldon, P.R. Blakey, *Nature* **195**, 172 (1962).
- ⁵² A. Einhorn, *Liebigs Ann. Chem.* **300**, 135 (1898).
- ⁵³ W. H. Carothers, F. J. van Natta, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 314 (1930).
- ⁵⁴ H. Schnell, *Angew. Chem.* **68**, 633 (1956).
- ⁵⁵ H. Schnell, L. Bottenbruch, *Naturwissenschaften* **54**, 306 (1967).
- ⁵⁶ S. M. Aharoni, *Macromolecules* **16**, 1722 (1983).
- ⁵⁷ B. v. Falkai, W. Rellensmann, *Makromol. Chem.* **75 (1)**, 112 (1964).
- ⁵⁸ A. Alizadeh, S. Jeff Quinn, H. Marand, L. C. Shank, H. D. Iler, *Macromolecules* **34**, 4066 (2001).
- ⁵⁹ R. Bonart, *Makromol. Chem.* **92**, 149 (1966).
- ⁶⁰ *Makrolon® 2805, 2865, 2807, 2867 und 2858 Technische Information*, Bayer Material Science, Leverkusen (2004).
- ⁶¹ L. Morbitzer, U. Grigo, *Angew. Makromol. Chem.* **162**, 88 (1988).
- ⁶² E. Bauer, *Z. Kristallogr.* **110**, 372 (1958).
- ⁶³ F. Faupel, V. Zaporotchenko, T. Strunskus, J. Erichsen, K. Dolgner, A. Thran, and M. Kiene, in: *Metallization of Polymers 2, ACS Symposium Series*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 73 (2002), invited keynote paper given at the 2nd int. Workshop on Polymer Metallization, Montreal 2001.
- ⁶⁴ A. Thran, *Diffusion von Gasen in Metallen und Polymeren: Datenanalysen, Experimente und Simulationen*, Dissertation, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (1999).
- ⁶⁵ A. Patnaik, C. Li, *J. Appl. Phys.* **83**, 3049 (1998).
- ⁶⁶ F. M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem.* **56**, 40 (1964).
- ⁶⁷ K. W. Gerstenberg, *Datenblatt*, Tigres GmbH, Rellingen (2005).
- ⁶⁸ H. C. Hamaker, *Physica* **4 (10)**, 1058 (1937).
- ⁶⁹ V. A. Parsegian, G. H. Weiss, *J. Colloid Interface Sci.* **81**, 285 (1981).
- ⁷⁰ G. J. Kovacs, P. S. Vincett, C. Tremblay, A. L. Pundsack, *Thin Solid Films* **101**, 21 (1983).
- ⁷¹ G. J. Kovacs, P. S. Vincett, *Thin Solid Films* **111**, 65 (1984).

- ⁷² D. S. Rimai, D. M. Schaefer, R. C. Bowen, J. D. Quesnel, *Langmuir* **18** (12), 4592 (2002).
- ⁷³ R. D. Deshmukh, R. J. Composto, *Langmuir* **23**, 13169 (2007).
- ⁷⁴ G. J. Kovacs, P. S. Vincett, *J. Colloid Interface Sci.* **90**, 335 (1982).
- ⁷⁵ J. Mahanty, B. W. Ninham, *Dispersion Forces*, Academic Press, New York/London (1976).
- ⁷⁶ C. v. Bechtolsheim, *Struktur und Entstehung von Metall/Polymer-Grenzflächen am Beispiel des Systems Gold/Trimethylcyclohexan-Polycarbonat*, Dissertation, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (1998).
- ⁷⁷ K. Siegbahn, C. Nordling, *ESCA, Atomic, Molecular and Solid State Structure Studies by Means of Electron Spectroscopy*, Almquist & Wiksells, Uppsala (1967).
- ⁷⁸ H. Hertz, *Annalen der Physik und Chemie* **267**(8), 983 (1887).
- ⁷⁹ T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1933).
- ⁸⁰ D. Schrupp, *Von David Schrupp generierte Zusammenstellung des Energieschemas der PES*, Wikipedia, (2006).
- ⁸¹ R. T. Lewis, M. A. Kelly, *J. Electron Spectrosc.* **20** (1-2), 105 (1980).
- ⁸² A. Jablonski, C. J. Powell, *Appl. Surf. Sci.* **242**, 200 (2005).
- ⁸³ M. P. Seah, in *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, D. Briggs and M. P. Seah, Eds., John Wiley & Sons, Chichester (1983).
- ⁸⁴ D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **5**, 4709 (1972).
- ⁸⁵ S. Tougaard, P. Sigmund, *Phys. Rev. B* **25**(7), 4452 (1982).
- ⁸⁶ S. Tougaard, A. Jablonski, *Surf. Interface Anal.* **25**, 404 (1997).
- ⁸⁷ J. Powell, *Scanning Electron Microsc.* **IV**, 1649 (1984).
- ⁸⁸ J. Powell, *Surf. Interface Anal.* **7**, 256 (1985).
- ⁸⁹ A. Jablonski, H. Ebel, *Surf. Interface Anal.* **11**, 404 (1988).
- ⁹⁰ P. J. Cumpson, M. P. Seah, *Surf. Interface Anal.* **25**, 430 (1997).
- ⁹¹ E. Abbe, *Abhandlungen über die Theorie des Mikroskops*, Fischer, Jena (1904).
- ⁹² M. Knoll, E. Ruska, *Z. Physik* **78**, 318 (1932).
- ⁹³ L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy* 2. ed., Springer, Berlin, Heidelberg (1989).
- ⁹⁴ L. Reimer, *Z. Angew. Phys.* **13**, 432 (1961).
- ⁹⁵ H. Häkkinen, M. Moseler, O. Kostko, N. Morgner, M. Astruc Hoffmann, B.v. Issendorff, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 093401 (2004).
- ⁹⁶ W. L. Bragg, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **17** (93), 43 (1913).

- ⁹⁷ D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission electron microscopy I: Basics*, Springer, New York (1996).
- ⁹⁸ G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Physical Review Letters* **56**, 930 (1986).
- ⁹⁹ K. L. Mittal, *J. Vac. Sci. Technol.* **13(1)**, 19 (1976).
- ¹⁰⁰ A. J. Kinloch, *Adhesion and Adesives: Science and Technology*, Chapman & Hall, London (1994).
- ¹⁰¹ C. v. Bechtolsheim, *persönliche Mitteilung*, Kiel (1998).
- ¹⁰² A. Thran, *persönliche Mitteilung*, Kiel (1998).
- ¹⁰³ D. Huang, Y. Yang, G. Zhuang, B. Li, *Macromolecules* **32**, 6675 (1999).
- ¹⁰⁴ K. Behnke, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, F. Faupel, *Herstellung von Edelmetallcluster/Polymer-Kompositfilmen durch ein Gasphasenabscheidungsverfahren in: Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde*, K. Schulte und K.U. Kainer (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, 549 (1999).
- ¹⁰⁵ K. Behnke, *Herstellung und Charakterisierung von gasphasenabgeschiedenen metallhaltigen Polymerfilmen*, Dissertation, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2000).
- ¹⁰⁶ V. Zaporojtchenko, *persönliche Mitteilung*, Kiel (2001).
- ¹⁰⁷ G. Sauerbrey, *Z. Phys.* **155**, 206 (1959).
- ¹⁰⁸ S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interf. Anal.* **17 (13)**, 911 (1991).
- ¹⁰⁹ V. Zaporojtchenko, K. Behnke, T. Strunskus und F. Faupel, *Surf. Interf. Anal.* **30**, 439 (2000).
- ¹¹⁰ W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer, Berlin (1989).
- ¹¹¹ J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Waltham (1992).
- ¹¹² J. Erichsen, K. Dolgner, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, *Macromolecules* **37**, 8813 (2004).
- ¹¹³ D. Stauffer, A. Aharony, *Perkolationsstheorie - Eine Einführung*, VCH Verlag, Weinheim (1995).
- ¹¹⁴ C. A. Neugebauer, M.B. Webb; *J. Appl. Phys.* **33**, 74 (1962).
- ¹¹⁵ J. G. Swanson, D. S. Campbell, J. C. Anderson, *Thin Solid Films* **1**, 325 (1967).
- ¹¹⁶ S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surface and Interface Analysis* **21 (3)**, 165 (1994).
- ¹¹⁷ M. Tomaselli, M. M. Zehnder, P. Robyr, C. Grob-Pisano, R. R. Ernst, U. W. Suter, *Macromolecules* **30**, 3579 (1997).
- ¹¹⁸ J. Dybal, P. Schmidt, J. Baldrian, J. Kratochvy, *Macromolecules* **31**, 6611 (1998).
- ¹¹⁹ S. Deki, *persönliche Mitteilung*, Department of Chemical Science and Engineering, University of Kobe (2001).
- ¹²⁰ J. van Turnhout, in *Electrets*, G. Sessler, Ed., Springer, Berlin (1987).
- ¹²¹ J. H. Teichroeb, J. A. Forrest, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 106104-1 (2003).

- ¹²² R. J. Young, P.A. Lovell, *Introduction to Polymers*, 2. ed, Chapman & Hall, London (1991).
- ¹²³ S. O. Kim, S. W. Na, N.-E. Lee, Y. W. Nam, Y.-O. Kim, *Surf. Coat. Technol.* **200 (7)**, 2072 (2005).
- ¹²⁴ O. V. Dement'eva, A. V. Zaitseva, M. E. Kartseva, V. A. Ogarev, V. M. Rudoy, *Colloid Journal* **69 (3)**, 278 (2007).
- ¹²⁵ F. Faupel, V. Zaporojtchenko, H. Greve, U. Schürmann, H. Takele, C. Pochstein, V. S. K. Chakravadhanula, A. Biswas, A. Gerber, E. Quandt, R. Podschun, *Invited talk given at the 2nd International Conference on Electroactive Polymers: Materials & Devices (ICEP-2007)*, Goa (2007).

B Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1: Adhäsionsmechanismen: a) Mechanische Verankerungen und Oberflächenvergrößerung b) Interdiffusion c) Elektrostatische Wechselwirkung d) Chemische Wechselwirkungen.....	2
Abb. 1.2: Im ersten Schritt werden möglichst große Metallcluster auf die Polymeroberfläche aufgedampft.....	3
Abb. 1.3: Im zweiten Schritt werden die Cluster durch thermische Auslagerung eingebettet.	4
Abb. 1.4: Im dritten Schritt wird ein geschlossener Metallfilm aufgedampft, der über die Cluster im Polymerfilm verankert ist.....	4
Abb. 2.1: a) lineare b) verzweigte und c) vernetzte Polymerketten.....	8
Abb. 2.2: Vergleich Lennard-Jones-Potential mit empirischen Daten für Argon-Dimere nach Aziz.....	8
Abb. 2.3: Struktur der drei Polymerklassen	9
Abb. 2.4: Schematische Darstellung des Schubmoduls G für amorphe (linker Kurvenverlauf) und teilkristalline (rechter Kurvenverlauf) Thermoplaste nach Ebnstein.....	10
Abb. 2.5: Das Polymervolumen als Funktion der Temperatur: Bei Kristallisation nimmt das Volumen am Schmelzpunkt T_m sprunghaft ab. Bei schneller Abkühlung wird in der amorphen Phase mehr freies Volumen eingeschreckt und die Glasübergangstemperatur ist höher.....	12
Abb. 2.6: Bestimmung des freien Volumens am Glasübergang nach Simha und Boyer.....	13
Abb. 2.7: Das Kauzmannparadoxon ($\Delta S_m =$ Schmelzentropie).....	14
Abb. 2.8: Faltungsbloch nach Ehrenstein	16
Abb. 2.9: Aufbau eines Polymersphärolithen	16
Abb. 2.10: Vereinfachte Darstellung der Polycarbonatsynthese nach Schnell.....	18
Abb. 2.11: Elastizitätsmodul E aus dem Schubmodul G (oberhalb T_g entspricht $E \approx 3G$) von amorphem und teilkristallinem BPA mit den Molekülmassen $M_w = 40000$ g/mol und $M_w = 90000$ g/mol als Funktion der Temperatur nach Mercier et al. (Anm.: Die korrekte Schreibweise wäre $\log_{10}(3G/(\text{Dynes}/\text{cm}^2)), 1 \text{ Dynes}/\text{cm}^2 = 0,1 \text{ Pa}$).....	19
Abb. 2.12: Oberflächenprozesse bei Kondensation von Metallatomen aus der Gasphase.....	21
Abb. 2.13: Gold-Carbonyl- π -Rückbindung.....	21
Abb. 2.14: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines halbeingesunkenen Natronkalkglaspartikels.....	24
Abb. 2.15: Mögliche Einbettmechanismen der zweiten Phase: Einsinken (links) oder Benetzung (rechts).....	25
Abb. 2.16: Nur der schraffierte Bereich trägt zu ΔU_{vdW} bei. Zwischen der Polymeroberfläche und $2r + 2z$ heben sich die Van-der-Waals-Wechselwirkungen in der Summe auf.....	26
Abb. 2.17: Verlauf der Freien Energie für das Verhältnis Clusterradius r zur Einbettungstiefe für (a) Selen/Polystyrol und (b) Zinn/Polystyrol nach Kovacs und Vincett	27
Abb. 3.1: Schematischer Aufbau eines Photoelektronenspektroskopes	29
Abb. 3.2: Links: Ein Photon wird eingestrahlt, und ein Photoelektron wird emittiert. Rechts: Ein Elektron aus der L-Schale geht in die K-Schale über und emittiert entweder ein Photon (Röntgenfluoreszenz) oder ein Elektron (Auger-Effekt).	30
Abb. 3.3: Energieschema der Photoelektronenspektroskopie (PES). Durch die Messung bei endlicher Temperatur und Geräteauflösung werden die scharfe Fermikante und die diskreten Rumpfniveaus verbreitert, wie es im rechten Graph als PES-Spektrum skizziert ist. DOS = Zustandsdichte (engl. density of states), E_B = Bindungsenergie des emittierten Elektrons, E_F = Fermi-Niveau, Φ = Austrittsarbeit, E_{Vac} = Vakuumniveau	31

Abb. 3.4:	Energieschema der Photoelektronenspektroskopie bei leitender Probe: E_B = Bindungsenergie des emittierten Elektrons, E_F = Fermi-Niveau, Φ_P = Austrittsarbeit Probe, Φ_{Sp} = Austrittsarbeit Spektrometer, E_{kin} = wahre kinetische Energie, E_{kin}^A = kinetische Energie im Analysator.....	32
Abb. 3.5:	Gold 4f-Dublett.....	33
Abb. 3.6:	Energieschema der Photoelektronenspektroskopie bei isolierender Probe: E_B = Bindungsenergie des emittierten Elektrons, E_F = Fermi-Niveau, E_F^S = Fermi-Niveau Spektrometer, ΔE_A = zusätzliches Potential durch positive Aufladung der Probe, Φ_P = Austrittsarbeit Probe (ohne Aufladung), Φ_{Sp} = Austrittsarbeit Spektrometer, E_{kin} = wahre kinetische Energie, E_{kin}^A = kinetische Energie im Analysator.....	35
Abb. 3.7:	Mögliche Wechselwirkungen des auftreffenden Ions bei der Zerstäubung nach Zekonyte.....	37
Abb. 3.8:	Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops (schematisch).....	39
Abb. 3.9:	Elektronenstreuung: Bei elastischer Streuung ist der Streuwinkel größer.....	39
Abb. 3.10:	Aufbau eines Rasterkraftmikroskops (schematisch).....	42
Abb. 3.11:	Schematischer Aufbau einer Schältestmaschine nach von Bechtolsheim.....	44
Abb. 4.1:	Omicron Full Lab mit XPS und Präparationskammern.....	45
Abb. 4.2:	Schema eines Philips CM30 Transmissionselektronenmikroskopes.....	46
Abb. 4.3:	“Autoprobe cp”-AFM von Park Scientific Instruments.....	47
Abb. 4.4:	XRD 3000 Zweikreisdiffraktometer von Seifert.....	48
Abb. 4.5:	Strukturformel des TMBPA.....	49
Abb. 4.6:	Schematischer Aufbau der Polyfilmpräparationsanlage.....	50
Abb. 4.7:	Schematischer Aufbau der Präparationskammer 2.....	52
Abb. 4.8:	Blende für Schältests.....	53
Abb. 4.9:	Probenhalter (links) und Probenhalter im Manipulator (rechts).....	54
Abb. 4.10:	Vakuumkammer mit Verdampfer und Magnetron.....	55
Abb. 4.11:	Schematischer Versuchsaufbau (ohne Manometer und Thermometer) zur VIC von TMBPA.....	57
Abb. 4.12:	Abgelöste und eingespannte Schältestprobe.....	59
Abb. 4.13:	Typische Schälkurve aus Zekonyte.....	60
Abb. 5.1:	a) Aufteilung des Clusters in Zellen b) Zellensäule senkrecht zum Analysator.....	61
Abb. 5.2:	Eingebetteter, benetzter sphärischer Cluster.....	64
Abb. 5.3:	Eingesunkener, sphärischer Cluster.....	66
Abb. 5.4:	XPS Calc.....	70
Abb. 6.1:	Schälstärke von Kupfer auf BPA: Temperaturabhängigkeit, 200 min Auslagerungszeit.....	71
Abb. 6.2:	Schälstärke von Kupfer auf BPA: Zeitabhängigkeit, 150 °C Auslagerungstemperatur.....	72
Abb. 6.3:	Bei 200 °C für 200 Minuten ausgelagerte Probe (Abbildung der Profilometerkamera).....	73
Abb. 6.4:	Bei 150 °C für 800 Minuten ausgelagerte Probe (lichtmikroskopische Abbildung): Das BPA ist in der Überlappungszone über den Kupferfilm geflossen.....	74
Abb. 6.5:	AFM-Aufnahme (contact mode) der Rückseite eines abgeschälten Kupferfilms.....	74
Abb. 6.6:	DSC-Übersichtsmesskurve von BPA (20 K/min).....	76
Abb. 6.7:	Bestimmung des T_g -Onset von BPA.....	76

B Abbildungsverzeichnis

Abb. 6.8: Bestimmung von T_g^s von BPA durch die Schwächung des Au4f-XPS-Signals (0,05 nm nominelle Schichtdicke, Heizrate: 0,5 °C/min).....	79
Abb. 6.9: Bestimmung von T_g^s von BPA durch die Schwächung des Au4f-XPS-Signals (0,12 nm nominelle Schichtdicke, Heizrate: 0,5 °C/min).....	79
Abb. 6.10: Bestimmung von T_g^s von BPA durch die Schwächung des Au4f-XPS-Signals (3,3 nm nominelle Schichtdicke, Heizrate: 0,5 °C/min).....	80
Abb. 6.11: Potentialverlauf des Au4f _{7/2} -XP-Signals relativ (0,12 nm nominelle Schichtdicke, Heizrate: 0,5 °C/min), $\Delta E_B =$ Potentialverschiebung relativ zur Bindungsenergie in einem geschlossenen Goldfilm nach Moulder et al.	81
Abb. 6.12: Potentialverlauf des O1s-XPS-Signals von unmetallisierten BPA, $\Delta E_B =$ Potentialverschiebung relativ zur Bindungsenergie des O1s in Saphir (Al ₂ O ₃) nach Moulder et al.	82
Abb. 6.13: Potentialverlauf des C1s-XP-Signals von unmetallisierten BPA, $\Delta E_B =$ Potentialverschiebung relativ zur Bindungsenergie des C1s in Graphit nach Moulder et al.	82
Abb. 6.14: Potentialverlauf des Au4f _{7/2} -XP-Signals beim Aufheizen, Abkühlen und erneutem Aufheizen, $\Delta E_B =$ Potentialverschiebung relativ zur Bindungsenergie in einem geschlossenen Goldfilm nach Moulder et al.	83
Abb. 6.15: Potentiallage des Au4f _{7/2} -XP-Signals von Proben mit verschiedenen nominellen Schichtdicken Gold. Die Verbindungslinie dient lediglich der Orientierung. $\Delta E_B =$ Potentialverschiebung relativ zur Bindungsenergie in einem geschlossenen Goldfilm nach Moulder et al.	84
Abb. 6.16: Potentiallage des C1s-XP-Signals von Proben mit verschiedenen nominellen Schichtdicken Gold. Die Verbindungslinie dient lediglich der Orientierung. $\Delta E_B =$ Potentialverschiebung relativ zur Bindungsenergie des C1s in Graphit nach Moulder et al.	85
Abb. 6.17: TEM-Querschnittsabbildungen von in BPA eingebetteten Goldclustern: 1,5 nm (links) und 3,0 nm (rechts) nominelle Goldschichtdicke (Proben verküppt).....	86
Abb. 6.18: TEM-Querschnittsabbildung: Eingebettete Goldcluster (3 nm nominelle Schichtdicke) in BPA nach 20 Stunden Auslagerung bei 200 °C mit 20 nm Kontrastschicht aus Kupfer.	87
Abb. 6.19: Isotherme Einbettung bei 135 °C: Intensitätsverlauf des Au4f _{5/2} -XP-Signals (3 nm nominelle Schichtdicke)	88
Abb. 6.20: Isotherme Einbettung bei 135 °C: Potentialverlauf des Au4f _{5/2} -XP-Signals (3 nm nominelle Schichtdicke), $\Delta E_B =$ Potentialverschiebung relativ zur Bindungsenergie in einem geschlossenen Goldfilm nach Moulder et al.	88
Abb. 6.21: Modell Einbetten durch Schichtüberzug (XPSCalc 0.32).....	89
Abb. 6.22: Modell Einbetten durch Einsinken (XPSCalc 0.32).....	90
Abb. 6.23: Schälstärke von Gold auf BPA: Verschiedene Auslagerungszeiten.....	91
Abb. 6.24: Absorption von Aceton in BPA (2 µm auf Schwingquarz). Die Verbindungslinie dient lediglich der Orientierung.	92
Abb. 6.25: Verschiebung der (C-O-C)- und (C=O)-Streckschwingung im Infrarotspektrum bei Kristallisation.....	93
Abb. 6.26: Kristallisationszeitabhängigkeit der Carbonylbande im Infrarotspektrum von BPA.....	94
Abb. 6.27: Lichtmikroskopische Aufnahmen der kristallisierten Oberfläche nach a) 1 Stunde, b) 4 Stunden und c) 16 Stunden	94
Abb. 6.28: AFM-Abbild (contact mode) der BPA-Oberfläche nach 10 Stunden VIC.....	95
Abb. 6.29: AFM-Abbild der BPA-Oberfläche nach 96 Stunden VIC.....	95
Abb. 6.30: Vergleich der Diffraktogramme von amorphem BPA und aus Lösungsmittel und mit VIC kristallisiertem BPA.	96
Abb. 6.31: Intensitätsverlauf des Au4f-XP-Signals für mit 1,5 nm nomineller Schichtdicke Gold metallisierte BPA-Filme mit unterschiedlichen VIC-Zeiten.....	97

<i>Abb. 6.32: Tiefenprofilierung mit IBS: Intensitätsverlauf des Au4f-XP-Signals metallisierter BPA-Filme (1,5 nm nominelle Schichtdicke) ohne Kristallisation, nach 2,5 Stunden und nach 35,5 Stunden VIC. Die Verbindungslinien dienen lediglich der Orientierung.....</i>	<i>98</i>
<i>Abb. 6.33: Tiefenprofilierung mit IBS: Einschätzung des systematischen Zerstäubungsfehlers. Die Verbindungslinien dienen lediglich der Orientierung.....</i>	<i>98</i>
<i>Abb. 6.34: Tiefenprofilierung mit IBS: Intensitätsverlauf des Au4f-XP-Signals metallisierter BPA-Filme (0,6 nm nominelle Schichtdicke) nach 40 Stunden VIC. Die Verbindungslinien dienen lediglich der Orientierung.....</i>	<i>99</i>
<i>Abb. 6.35: TEM-Querschnittsabbildung der dispergierten Cluster nach VIC.....</i>	<i>100</i>
<i>Abb. 6.36: Isotherme Einbettung bei 180 °C: Intensitätsverlauf des Au4f-XP-Signals (3 nm nominelle Schichtdicke).....</i>	<i>101</i>
<i>Abb. 6.37: Tiefenprofilierung mit IBS: Intensitätsverlauf des Au4f-XP-Signals metallisierter TMBPA-Filme (2 nm nominelle Schichtdicke) ohne und mit thermischer Voreinbettung.....</i>	<i>102</i>
<i>Abb. 6.38: Tiefenprofilierung mit IBS: Intensitätsverlauf des Au4f-XP-Signals metallisierter TMBPA-Filme (2,0 nm nominelle Schichtdicke Gold) nach verschiedenen VIC-Zeiten. Die Verbindungslinien dienen lediglich der Orientierung.....</i>	<i>103</i>
<i>Abb. 6.39: Tiefenprofilierung mit IBS: Lage der Intensitätsmaxima des Au4f-XP-Signals metallisierter TMBPA-Filme (2,0 nm nominelle Schichtdicke Gold) nach verschiedenen VIC-Zeiten. Die Verbindungslinie dient lediglich der Orientierung.....</i>	<i>103</i>
<i>Abb. 6.40: TMBPA-Oberfläche nach 16 Stunden VIC: a) ohne Metallisierung, b) mit Metallisierung und c) mit Metallisierung und Voreinbettung.....</i>	<i>104</i>
<i>Abb. 7.1: Einfließen von BPA in Hohlräume.....</i>	<i>107</i>
<i>Abb. 7.2: Vergrößerung der Kontaktfläche (unten) und mechanische Verankerungen (oben).....</i>	<i>107</i>
<i>Abb. 7.3: Trimethylcyclohexan-Polycarbonat (TMC).....</i>	<i>108</i>
<i>Abb. 7.4: Kupfer auf TMC: a) Schältest ohne Auslagerung, b) Nach Auslagerung für 10 min bei 250 °C und c) Nach Auslagerung für 12 Stunden bei 250 °C.....</i>	<i>109</i>
<i>Abb. 7.5: Vergleich der verschiedenen Einbettungsmechanismen: Clustergrößenabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der Gold4f-Linie nach den Gleichungen (5-18) und (5-29) für 0,55 nm BPA über Gold.....</i>	<i>112</i>
<i>Abb. 7.6: Erwartetes Intensitätsverhältnis nach Einsinken durch Einbetten (XPSCalc).....</i>	<i>113</i>
<i>Abb. 7.7: Wachsender Sphärolith: Zwischen den sich verzweigenden Lamellen verbleiben amorphe Bereiche (nach Young und Lovell).....</i>	<i>118</i>
<i>Abb. 7.8: Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Dispersionsmodells: (a) Cluster gefangen zwischen sich verzweigenden Lamellen (b) Cluster gefangen zwischen Sphärolithen (c) Cluster im amorphen, plastifizierten Bereich (d) kleiner Cluster, der die Kristallstruktur nur gering stört.....</i>	<i>119</i>

C Tabellenverzeichnis

<i>Tab. 6.1: Schälstärke von Kupfer auf BPA: Temperaturabhängigkeit</i>	72
<i>Tab. 6.2: Schälstärke von Kupfer auf BPA: Zeitabhängigkeit</i>	73
<i>Tab. 6.3: T_g-Onset von BPA-PC aus DSC</i>	76
<i>Tab. 6.4: Schälstärke Cu auf BPA: Dreistufenprozess</i>	77
<i>Tab. 6.5: Schälstärke Cu auf BPA: Getterung</i>	77
<i>Tab. 6.6: T_g^s von BPA aus XPS-Messungen, Abhängigkeit von der nominellen Schichtdicke</i>	80
<i>Tab. 6.7: Schälstärke von Gold auf BPA: Verschiedene Einbettzeiten</i>	91

D Veröffentlichungen

J. Kruse, K. Dolgner, H. Greve, V. Zaporojtchenko, and F. Faupel, *Dispersion of gold nanoclusters in TMBPA-Polycarbonate by a combination of thermal embedding and vapor-induced crystallization*, *Journal of Physics D: Applied Physics* **39** (23), 5086 (2006).

J. Kanzow, P. Schulze Horn, M. Kirschmann, V. Zaporojtchenko, K. Dolgner, C. Wehlack, W. Possart, F. Faupel, *Formation of a metal/epoxy resin interface*, *Applied Surface Science* **239**, 227 (2005).

J. Erichsen, K. Dolgner, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, *Glass transition temperature in thin polymer films determined by thermal discharge in X-ray photoelectron spectroscopy*, *Macromolecules* **37**, 8813 (2004) Communication.

K. Koziol, K. Dolgner, N. Tsuboi, J. Kruse, V. Zaporojtchenko, S. Deki, F. Faupel, *Dispersion of gold in polycarbonate by vapor-induced crystallization*, *Macromolecules* **37**, 2182 (2004).

J. Erichsen, J. Kanzow, U. Schürmann, K. Dolgner, K. Günther-Schade, T. Strunskus, V. Zaporojtchenko, and F. Faupel, *Investigation of the surface glass transition temperature by embedding of noble metal nanoclusters into monodisperse polystyrenes*, *Macromolecules* **37**, 1831 (2004).

F. Faupel, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, J. Erichsen, K. Dolgner, A. Thran, M. Kiene, *Fundamental aspects of polymer metallization in: Metallization of Polymers 2, ACS Symposium Series, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 73 (2002), invited keynote paper given at the 2nd int. Workshop on Polymer Metallization, Montreal 2001.*

J. Erichsen, K. Günther-Schade, K. Dolgner, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, F. Faupel, *Molecular weight dependence of the surface glass transition of polystyrene films investigated by the embedding of gold nanoclusters*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **710**, DD14.5.1 (2002).

E Quellcode XPSCalc 0.32

Der Quellcode ist in QBasic-Version 1.1 von Microsoft geschrieben. Notwendig ist neben dem Interpreter und dem Compiler die frei erhältliche Library Qbfuture 7.1 (future71.qlb) sowie die frei verfügbaren Schriftarten Jarek (Jarek.qbf) und Impact (impact.qbf).

```

DECLARE SUB BMP ()
DECLARE SUB MENU ()
TYPE RegType
  ax AS INTEGER
  bx AS INTEGER
  cx AS INTEGER
  dx AS INTEGER
  bp AS INTEGER
  si AS INTEGER
  di AS INTEGER
  flags AS INTEGER
END TYPE
COMMON SHARED co AS INTEGER, speed AS LONG

DECLARE SUB INTERRUPT (intnum AS INTEGER, inreg AS RegType, outreg AS RegType)
DECLARE SUB mouse (ax%, bx%, cx%, dx%)
DECLARE SUB M.Run (cx%, dx%, b1%, b2%, sg%)
DECLARE SUB M. (comand$) 'M."Show" shows the mouse ,M."Hide" ,Hides the mouse
DECLARE SUB fopen (file$, file%)
DECLARE SUB fprint (text$, textx%, texty%, colour%, file%, cur%)
DECLARE SUB Shadow (text$, color1%, chadow%, tx%, ty%, font%, cur%, atributs%, stp%)
DECLARE SUB button (xb%, yb%, hei%, wid%, Bcol%, BS1col%, BS2col%, txt$, Down%, txx%, txy%, txcol%, cu%, showal%, ev%)
DIM SP(200)
fopen "Jarek.qbf", 2 'the fopen sub open the font file
fopen "impact.qbf", 3

BMP
SCREEN 12
IN% = 1
FOR I = 0 TO 7
W = 65536 * I * 8 + 256 * I * 8 + I * 8
P = I + 8
PALETTE P, W
NEXT

anfang1:
PI = 3.141593
T = 0
Y0 = 54
CG = 36

```

```

D = 10
F = 0
M = .125
IG = 1
IC = 1
AL = 90
ZXO = 128

anfang2:

sh = 1
GOSUB b
sh = 0

fprint "Cluster Size", 30, 370, 7, 2, 0
fprint "Depth", 130, 370, 7, 2, 0
fprint "Thickness", 195, 370, 7, 2, 0
fprint "Angle", 290, 370, 7, 2, 0
fprint "Upscaling", 355, 370, 7, 2, 0

anfang:
IF IN% = 1 THEN IN$ = "on"
IF IN% = -1 THEN IN$ = "off"

ZA = ZA + 1
fprint CG$, 35, 420, 0, 2, 0
CG$ = STR$(CG * M) + "nm "
fprint CG$, 35, 420, 15, 2, 0

fprint T$, 120, 420, 0, 2, 0
T$ = STR$(T * M) + "nm "
fprint T$, 120, 420, 15, 2, 0

fprint D$, 200, 420, 0, 2, 0
D$ = STR$(D * M) + "nm "
fprint D$, 200, 420, 15, 2, 0

fprint AL$, 265, 420, 0, 2, 0
AL$ = STR$(AL) + " degree"
fprint AL$, 265, 420, 15, 2, 0

fprint M$, 360, 420, 0, 2, 0
M$ = STR$(M / .05) + " x"
fprint M$, 360, 420, 15, 2, 0

F = SIN(AL * PI / 180) * (CG + D)
ZX = CG + D + 1: REM BERECHNUNGSFELD X-GR™SSE
ZY1 = -CG + T - D: REM BERECHNUNGSFELD Y-START

```

```
ZY2 = CG + T: REM BERECHNUNGSFELD Y-ENDE

REDIM A(64, 126) AS INTEGER: REM DATENFELD 128*128 Punkte
REDIM S(64, 126) AS INTEGER
REDIM IV(64, 126) AS INTEGER
REDIM IO(64, 126) AS INTEGER
REM POLYMER INITIALISIEREN
FOR Y = 1 TO 72
FOR X = 0 TO 63
A(X, Y0 + Y) = 3
NEXT
NEXT

REM POLYMERSCHICHT ÜBER DEN CLUSTERN INITIALISIEREN
IF F > 0 THEN

FOR J = T TO F
IF J > 0 THEN
XE = CINT(SQR((CG + D) * (CG + D) - J * J))
XA = CINT((SQR((CG + D) * (CG + D) - F * F)) * J / ABS(F))
FOR I = XA TO XE
A(I, Y0 - J + T) = 3
NEXT
ELSE
FOR I = 1 TO (2 * CG + D - SQR(CG * CG - J * J))
A(I, Y0 - J + T) = 3
NEXT
END IF

NEXT

END IF

REM CLUSTERDATEN INITIALISIEREN
FOR J = 0 TO CG
Z = CINT(SQR(CG * CG - J * J))
FOR I = 0 TO Z
A(I, Y0 + J + T) = 6
A(I, Y0 - J + T) = 6
S(I, Y0 + J + T) = I * PI * 2
S(I, Y0 - J + T) = I * PI * 2
NEXT
NEXT

LINE (230 - ZXO, 150)-(230 + ZXO, 201), 0, BF
LINE (230 - ZXO, 202)-(230 + ZXO, 350), 3, BF

REM FELD ZEICHNEN
```

E Quellcode XPSCalc 0.32

```
IF IN% = -1 THEN GOSUB intens

ZXO = ZX * 2
FOR X = 0 TO ZX
FOR Y = ZY1 TO ZY2
X1 = X * 2 + 230
Y1 = (Y + Y0) * 2 + 92

C = A(X, Y + Y0)
IF C = 6 AND IN% = -1 THEN C = CINT(IV(X, Y + Y0) / IMAX * 8 + 8)
PSET (X1, Y1), C
PSET (X1 + 1, Y1), C
PSET (X1, Y1 + 1), C
PSET (X1 + 1, Y1 + 1), C
X1 = -X * 2 + 230
PSET (X1, Y1), C
PSET (X1 + 1, Y1), C
PSET (X1, Y1 + 1), C
PSET (X1 + 1, Y1 + 1), C
NEXT
NEXT

IG = 0
IC = 0
FOR X = 0 TO CG
FOR Y = -53 TO 72

IF A(X + X0, Y + Y0) = 6 THEN
YP = Y
I = 1
DO
YP = YP - 1
IF A(X, YP + Y0) = 6 THEN I = I * EXP(-M / 1.65)
LOOP UNTIL A(X, YP + Y0) <> 6
IM = I * S(X, Y + Y0)
YP = YP + 1

DO
YP = YP - 1
IF A(X, YP + Y0) = 3 THEN I = I * EXP(-M / 3.96)
LOOP UNTIL A(X, YP + Y0) = 0
IZ = I * S(X, Y + Y0)
IG = IG + IZ
IC = IC + IM
END IF

NEXT

NEXT
```

```

NEXT
IP2 = IG / IC * 100
LOCATE 23, 28
PRINT "Intensit,,t 4f: ";
PRINT USING "###.##"; IP2;
PRINT " %"
SP(ZA) = IP2

FOR I = 1 TO ZA
LINE (1, 100)-(400, 100), 16
LINE (1, 1)-(1, 100), 16
PSET (I * 4, 100 - SP(I)), 16
NEXT

M. "Show"
DO

IF b1% = -1 THEN GOSUB b

M.Run cx%, dx%, b1%, b2%, 1

IF co% = 1 THEN CG = CG - 1: co% = 0: GOTO anfang
IF co% = 7 AND AL <> 0 THEN AL = AL - 5: co% = 0: GOTO anfang
IF co% = 8 AND AL <> 90 THEN AL = AL + 5: co% = 0: GOTO anfang
IF co% = 2 THEN CG = CG + 1: co% = 0: GOTO anfang
IF co% = 3 THEN T = T - 1: co% = 0: GOTO anfang
IF co% = 4 THEN T = T + 1: co% = 0: GOTO anfang
IF co% = 5 AND D <> 0 THEN D = D - 1: co% = 0: GOTO anfang
IF co% = 6 THEN D = D + 1: co% = 0: GOTO anfang
IF co% = 7 AND AL <> 0 THEN AL = AL - 5: co% = 0: GOTO anfang
IF co% = 8 AND AL <> 90 THEN AL = AL + 5: co% = 0: GOTO anfang
IF co% = 9 THEN M = M / 2: GOSUB scaledown: co% = 0: GOTO anfang
IF co% = 10 THEN M = M * 2: GOSUB scaleup: co% = 0: GOTO anfang
IF co% = 16 THEN co% = 0: GOTO anfang1
IF co% = 17 THEN IN% = IN% * (-1): co% = 0: GOTO anfang
LOOP UNTIL co% = 15

END

REM gosubs

b:
button 40, 395, 20, 20, 7, 15, 8, "-", b1%, 4, -4, 0, 0, sh1 + sh, 1
button 70, 395, 20, 20, 7, 15, 8, "+", b1%, 4, -4, 0, 0, sh2 + sh, 2
button 120, 395, 20, 20, 7, 15, 8, "-", b1%, 4, -4, 0, 0, sh3 + sh, 3
button 150, 395, 20, 20, 7, 15, 8, "+", b1%, 4, -4, 0, 0, sh4 + sh, 4
button 200, 395, 20, 20, 7, 15, 8, "-", b1%, 4, -4, 0, 0, sh5 + sh, 5
button 230, 395, 20, 20, 7, 15, 8, "+", b1%, 4, -4, 0, 0, sh6 + sh, 6

```

E Quellcode XPSCalc 0.32

```
button 280, 395, 20, 20, 7, 15, 8, "-", b1%, 4, -4, 0, 0, sh7 + sh, 7
button 310, 395, 20, 20, 7, 15, 8, "+", b1%, 4, -4, 0, 0, sh8 + sh, 8
button 360, 395, 20, 20, 7, 15, 8, "-", b1%, 4, -4, 0, 0, sh9 + sh, 9
button 390, 395, 20, 20, 7, 15, 8, "+", b1%, 4, -4, 0, 0, sh10 + sh, 10
```

```
ci$ = "Cluster Intensity " + IN$
```

```
button 540, 380, 20, 60, 7, 15, 8, "EXIT", b1%, -8, -1, 0, 0, sh15 + sh, 15
button 475, 380, 20, 60, 7, 15, 8, "Restart", b1%, -8, -1, 0, 0, sh16 + sh, 16
button 455, 355, 20, 150, 7, 15, 8, ci$, b1%, -16, -1, 0, 0, sh17 + sh, 17
RETURN
```

intens:

```
IG = 0
IC = 0
FOR X = 0 TO CG
FOR Y = -53 TO 72
IF A(X + X0, Y + Y0) = 6 THEN
YP = Y
I = 1
DO
YP = YP - 1
IF A(X, YP + Y0) = 6 THEN I = I * EXP(-M / 1.65)
LOOP UNTIL A(X, YP + Y0) <> 6
IM = I * S(X, Y + Y0)
YP = YP + 1

DO
YP = YP - 1
IF A(X, YP + Y0) = 9 THEN I = I * EXP(-M / 3.96)
LOOP UNTIL A(X, YP + Y0) = 0
IZ = I * S(X, Y + Y0)

IG = IG + IZ
IC = IC + IM
IO(X, Y + Y0) = I
IV(X, Y + Y0) = IM
IF I > IOMAX THEN IOMAX = I
IF IM > IMAX THEN IMAX = IM
END IF

NEXT
NEXT
RETURN
```

scaleup:

```
D = D / 2
T = T / 2
```

```

RETURN

scaledown:
D = D * 2
T = T * 2
RETURN

SUB BMP
DEFINT A-Z
DIM Prefix(4095), Suffix(4095), OutStack(4095), shiftout%(8)
DIM Ybase AS LONG, powersof2(11) AS LONG, WorkCode AS LONG

FOR A% = 0 TO 7: shiftout%(8 - A%) = 2 ^ A%: NEXT A%
FOR A% = 0 TO 11: powersof2(A%) = 2 ^ A%: NEXT A%
OPEN "xps.gif" FOR BINARY AS #1
A$ = " ": GET #1, , A$
'outcommented T.Antoni 16.10.00 --- IF A$ <> "GIF87a" THEN PRINT "Not a GIF87a file.": END
GET #1, , TotalX: GET #1, , TotalY: GOSUB GetByte
NumColors = 2 ^ ((A% AND 7) + 1): NoPalette = (A% AND 128) = 0
GOSUB GetByte: Background = A%
GOSUB GetByte: IF A% <> 0 THEN PRINT "Bad screen descriptor.": END
IF NoPalette = 0 THEN P$ = SPACE$(NumColors * 3): GET #1, , P$
DO
  GOSUB GetByte
  IF A% = 44 THEN
    EXIT DO
  ELSEIF A% <> 33 THEN
    PRINT "Unknown extension type.": END
  END IF
  GOSUB GetByte
  DO: GOSUB GetByte: A$ = SPACE$(A%): GET #1, , A$: LOOP UNTIL A% = 0
LOOP
GET #1, , XStart: GET #1, , YStart: GET #1, , XLength: GET #1, , YLength
XEnd = XStart + XLength: YEnd = YStart + YLength: GOSUB GetByte
IF A% AND 128 THEN PRINT "Can't handle local colormaps.": END
Interlaced = A% AND 64: PassNumber = 0: PassStep = 8
GOSUB GetByte
ClearCode = 2 ^ A%
EOSCode = ClearCode + 1
FirstCode = ClearCode + 2: NextCode = FirstCode
StartCodeSize = A% + 1: CodeSize = StartCodeSize
StartMaxCode = 2 ^ (A% + 1) - 1: MaxCode = StartMaxCode

BitsIn = 0: BlockSize = 0: BlockPointer = 1
X% = XStart: Y% = YStart: Ybase = Y% * 320&

SCREEN 13: DEF SEG = &HA000
IF NoPalette = 0 THEN
  OUT &H3C7, 0: OUT &H3C8, 0
  FOR A% = 1 TO NumColors * 3: OUT &H3C9, ASC(MID$(P$, A%, 1)) \ 4: NEXT A%

```

```

END IF
LINE (0, 0)-(319, 199), Background, BF
DO
  GOSUB GetCode
  IF Code <> EOSCode THEN
    IF Code = ClearCode THEN
      NextCode = FirstCode
      CodeSize = StartCodeSize
      MaxCode = StartMaxCode
      GOSUB GetCode
      CurCode = Code: LastCode = Code: LastPixel = Code
      IF X% < 320 THEN POKE X% + Ybase, LastPixel
      X% = X% + 1: IF X% = XEnd THEN GOSUB NextScanLine
    ELSE
      CurCode = Code: StackPointer = 0
      IF Code > NextCode THEN EXIT DO
      IF Code = NextCode THEN
        CurCode = LastCode
        OutStack(StackPointer) = LastPixel
        StackPointer = StackPointer + 1
      END IF
    END IF

    DO WHILE CurCode >= FirstCode
      OutStack(StackPointer) = Suffix(CurCode)
      StackPointer = StackPointer + 1
      CurCode = Prefix(CurCode)
    LOOP

    LastPixel = CurCode
    IF X% < 320 THEN POKE X% + Ybase, LastPixel
    X% = X% + 1: IF X% = XEnd THEN GOSUB NextScanLine

    FOR A% = StackPointer - 1 TO 0 STEP -1
      IF X% < 320 THEN POKE X% + Ybase, OutStack(A%)
      X% = X% + 1: IF X% = XEnd THEN GOSUB NextScanLine
    NEXT A%

    IF NextCode < 4096 THEN
      Prefix(NextCode) = LastCode
      Suffix(NextCode) = LastPixel
      NextCode = NextCode + 1
      IF NextCode > MaxCode AND CodeSize < 12 THEN
        CodeSize = CodeSize + 1
        MaxCode = MaxCode * 2 + 1
      END IF
    END IF

    LastCode = Code
  END IF
END IF
LOOP UNTIL DoneFlag OR Code = EOSCode

```

```

REM A$ = INPUT$(1)
GOTO ENDE

GetByte: A$ = " ": GET #1, , A$: A% = ASC(A$): RETURN

NextScanLine:
IF Interlaced THEN
  Y% = Y% + PassStep
  IF Y% > = YEnd THEN
    PassNumber = PassNumber + 1
    SELECT CASE PassNumber
      CASE 1: Y% = 4: PassStep = 8
      CASE 2: Y% = 2: PassStep = 4
      CASE 3: Y% = 1: PassStep = 2
    END SELECT
  END IF
ELSE
  Y% = Y% + 1
END IF
X% = XStart: Ybase = Y% * 320&: DoneFlag = Y% > 199
RETURN
GetCode:
IF BitsIn = 0 THEN GOSUB ReadBufferedByte: LastChar = A%: BitsIn = 8
WorkCode = LastChar \ shiftout%(BitsIn)
DO WHILE CodeSize > BitsIn
  GOSUB ReadBufferedByte: LastChar = A%
  WorkCode = WorkCode OR LastChar * powersof2(BitsIn)
  BitsIn = BitsIn + 8
LOOP
BitsIn = BitsIn - CodeSize
Code = WorkCode AND MaxCode
RETURN
ReadBufferedByte:
IF BlockPointer > BlockSize THEN
  GOSUB GetByte: BlockSize = A%
  A$ = SPACES$(BlockSize): GET #1, , A$
  BlockPointer = 1
END IF
A% = ASC(MID$(A$, BlockPointer, 1)): BlockPointer = BlockPointer + 1
RETURN

ENDE:
M. "Init"
M. "Show"
button 130, 179, 15, 50, 7, 15, 8, "START", b1%, -8, -4, 0, 0, 1, 40
DO
IF b1% = -1 THEN button 130, 179, 15, 50, 7, 15, 8, "START", b1%, -8, -4, 0, 0, 1, 40
M.Run cx%, dx%, b1%, b2%, 1
LOOP UNTIL co% = 40
END SUB

```

```

SUB button (xb%, yb%, hei%, wid%, Bcol%, BS1col%, BS2col%, txt$, Down%, txx%, txy%, txcol%, cu%, showal%, ev%)
DO
M.Run cx%, dx%, b1%, b2%, 1
IF showal% = 2 THEN GOTO Down

'here is were the mouse find the right button to press down
IF cx% > xb% AND cx% < xb% + wid% AND dx% > yb% AND dx% < yb% + hei% AND b1% = -1 OR showal% = 1 THEN
  GOTO start
ELSE EXIT SUB
END IF
LOOP

start:
IF Down% = -1 THEN GOTO Down
1:
M. "Hide"
BS1% = BS1col%
BS2% = BS2col%
LINE (xb% - 1, yb% - 1)-(xb% + wid% + 1, yb% + hei% + 1), 0, BF
LINE (xb%, yb%)-(xb% + wid%, yb% + hei%), Bcol%, BF
LINE (xb%, yb%)-(xb%, yb% + hei%), BS1%
LINE (xb%, yb%)-(xb% + wid%, yb%), BS1%
LINE (xb% + wid%, yb%)-(xb% + wid, yb% + hei%), BS2%
LINE (xb%, yb% + hei%)-(xb% + wid%, yb% + hei%), BS2%
IF cu% = 0 THEN
  fprint txt$, xb% + wid% / 5 + txx%, yb% + hei% / 3 - 3 + txy%, txcol%, 2, cu%
ELSE
  FOR dd = 1 TO cu%
    fprint txt$, xb% + wid% / 5 + txx% + dd, yb% + hei% / 3 - 3 + txy%, txcol%, 2, cu%
  NEXT
END IF
M. "Show"

IF dd = 1 THEN GOTO 22
DO
M.Run cx%, dx%, b1%, b2%, 1
IF b1% = 0 THEN EXIT SUB
LOOP

Down:
M. "Hide"
BS1% = BS2col%
BS2% = BS1col%
LINE (xb% - 1, yb% - 1)-(xb% + wid% + 1, yb% + hei% + 1), 0, BF
LINE (xb%, yb%)-(xb% + wid%, yb% + hei%), Bcol%, BF
LINE (xb%, yb%)-(xb%, yb% + hei%), BS1%
LINE (xb%, yb%)-(xb% + wid%, yb%), BS1%

```

```

LINE (xb% + wid%, yb%)-(xb% + wid, yb% + hei%), BS2%
LINE (xb%, yb% + hei%)-(xb% + wid%, yb% + hei%), BS2%
IF cu% = 0 THEN
  fprint txt$, xb% + wid% / 5 + txx% + 1, yb% + hei% / 3 - 3 + txy% + 1, txcol%, 2, cu%
ELSE
  FOR dd = 1 TO cu%
    fprint txt$, xb% + wid% / 5 + txx% + 1 + dd, yb% + hei% / 3 - 3 + txy% + 1, txcol%, 2, cu%
  NEXT
END IF

'the ev% turns to co%
co% = ev%

IF showal% = 2 THEN
  DO
  lo& = lo& + 1
  LOOP UNTIL lo& > speed ' this is just for the sake wen you press a
                        'button by the keyboard so it stay down
                        'for a while you can adjust it with speed

  lo& = 0
END IF
M. "Show"
DO
M.Run cx%, dx%, b1%, b2%, 1
  IF b1% = 0 THEN
dd = 1
GOSUB 1
22 :
dd = 0
EXIT SUB
END IF
LOOP
Down = 0
END SUB

SUB fopen (file$, file%)
  OPEN file$ FOR RANDOM AS file% LEN = 2
END SUB

SUB fprint (text$, textx%, texty%, colour%, file%, cur%)
  GET file%, 1, lpi%
  GET file%, 2, fws%
  GET file%, 3, fls%
  FOR count% = 1 TO LEN(text$)
  M% = ASC(MID$(text$, count%, 1)) - 29
  IF M% > 3 THEN
    GET file%, M%, a1%
    GET file%, M% + 1, a2%

  FOR n% = a1% TO a2% - 1 STEP lpi%

```

```

FOR Z% = 0 TO lpi% - 1
  bb% = bb% + 1
  GET file%, n% + Z%, l%
  LINE (P% + textx%, (16 * Z%) + texty%)-(P% + textx%, (16 * Z%) + 15 + texty%), colour%, , l%
  NEXT Z%
  P% = P% + 1 + cur%
NEXT n%
P% = P% + fls%
ELSE
  P% = P% + fws%
END IF
NEXT count%
END SUB

```

```

SUB M. (comand$)
  IF comand$ = "Show" THEN mc% = 1
  IF comand$ = "Hide" THEN mc% = 2
  IF comand$ = "Init" THEN mc% = 0
  ax% = mc%
  mouse ax%, bx%, cx%, dx%
END SUB

```

```

SUB M.Run (cx%, dx%, b1%, b2%, sg%)
' this part just communicates with the mouse SUB
ax% = 3
mouse ax%, bx%, cx%, dx%
b1% = (bx% AND 1) <> 0
b2% = (bx% AND 2) <> 0

'if sg% is 0 then you can see the mouse status on the screen
IF sg% = 0 THEN
  LOCATE 1, 1: PRINT USING "Graphical position X:### Y:###"; cx%; dx%
  LOCATE 2, 1: PRINT USING "Text position X:### Y:###"; cx% \ 8; dx% \ 8
  LOCATE 3, 1: PRINT "Button1: "; b1%
  LOCATE 4, 1: PRINT "Button2: "; b2%
END IF
END SUB

```

```

DEFSNG A-Z
SUB MENU
SCREEN 12
CLS
M. "Show"
PRINT "XPS-Intensity Calculation Programm"
PRINT "VER. 0.32"
PRINT "(c) by Kai Dolgner"
PRINT "kai@dolgner.info"

button 290, 100, 20, 80, 7, 15, 8, "START", b1%, 4, -4, 0, 0, 1, 40
DO

```

```

IF b1% = -1 THEN button 290, 100, 20, 80, 7, 15, 8, "START", b1%, 4, -4, 0, 0, 1, 40
M.Run cx%, dx%, b1%, b2%, 1
LOOP UNTIL co% = 40
CLS
END SUB

```

```
DEFINT A-Z
```

```

SUB mouse (ax%, bx%, cx%, dx%)
    DIM inregs AS RegType
    DIM outregs AS RegType
    inregs.ax = ax%
    inregs.bx = bx%
    inregs.cx = cx%
    inregs.dx = dx%
    INTERRUPT &H33, inregs, outregs
    ax% = outregs.ax
    bx% = outregs.bx
    cx% = outregs.cx
    dx% = outregs.dx

```

```
END SUB
```

```
SUB Shadow (text$, color1%, chadow%, tx%, ty%, font%, cur%, atributs%, stp%)
```

```

IF atributs% = 1 THEN
    fprint text$, tx% - stp%, ty%, 0 + chadow%, font%, cur%
END IF
IF atributs% = 2 THEN
    fprint text$, tx% - stp%, ty% - stp%, 0 + chadow%, font%, cur%
END IF
IF atributs% = 3 THEN
    fprint text$, tx%, ty% - stp%, 0 + chadow%, font%, cur%
END IF
IF atributs% = 4 THEN
    fprint text$, tx% + stp%, ty% - stp%, 0 + chadow%, font%, cur%
END IF
IF atributs% = 5 THEN
    fprint text$, tx% + stp%, ty%, 0 + chadow%, font%, cur%
END IF
IF atributs% = 6 THEN
    fprint text$, tx% + stp%, ty% + stp%, 0 + chadow%, font%, cur%
END IF
IF atributs% = 7 THEN
    fprint text$, tx%, ty% + stp%, 0 + chadow%, font%, cur%
END IF
IF atributs% = 8 THEN
    fprint text$, tx% - stp%, ty% + stp%, 0 + chadow%, font%, cur%
END IF

```

```
fprint text$, tx%, ty%, 0 + color1%, font%, cur%
```

```
END SUB
```


F Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Materialverbunde an der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel angefertigt.

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Franz Faupel danke ich für die jahrelange Betreuung, seine Geduld und seine Bereitschaft, meine Dissertation auch nach meinem Stellenwechsel weiter zu betreuen.

Ich danke Dr. Vladimir Zaporojtchenko für die AFM-Aufnahmen, seine Erfahrung und Anleitung bei der XPS. Sein großer Einfallsreichtum und seine Bereitschaft, auch ungewöhnliche Wege zu beschreiten, waren ein großer Ansporn. Beispielhaft sei hier die Absorptionsanalyse mit einer Schwingquarzmikrowaage genannt.

Ich danke Dr. Thomas Strunskus und Dr. Conrad von Bechtolsheim für die Einführung in das Thema.

Ich danke Dr. Axel Thran für die Einführung in die Ultrahochvakuumtechnik.

Ein besonderer Dank gebührt den ehemaligen Studierenden, die im Rahmen ihrer von mir betreuten Master-, Studien- und Diplomarbeiten wichtige Experimente durchgeführt haben: Dr. Krzysztof K. K. Koziol, Dr.-Ing. Henry Greve und Dr.-Ing. Jan Kruse für die Untersuchungen zur Dispersion von Goldclustern durch gasphaseninduzierte Kristallisation von BPA und TMBPA und cand.-ing. Michael Jeppel für Untersuchungen zur Adhäsionssteigerung im Dreistufenprozess.

Ein weiterer Dank geht an Dr. Ulrich Schürmann für die Unterstützung bei den TEM-Analysen meiner Proben.

Ich danke Dr. Jörn Erichsen, Dr. Jörn Kanzow und Dr. Angela Büttner für die gute wissenschaftliche Zusammenarbeit und die vielen gemeinsamen Stunden, die nicht nur wissenschaftlichen Themen gewidmet waren.

Ich danke Dipl.-Ing. Stefan Rehders für die Konstruktion „meiner“ Präparationskammer und seine Bereitschaft, die XPS-Anlage selbst unter widrigsten Umständen in Betrieb zu halten.

Herrn Dipl.-Ing. Rainer Kloth danke ich für die Betreuung der EDV-Anlagen.

Ein spezieller Dank geht an PD Dr. Klaus Rätzke und Prof. Dr. Rainer Adelong, die immer bereit waren, einem Chemiker die physikalischen Fragestellungen näher zu bringen und meine Wissenslücken so gut es ging zu füllen.

Für die schöne gemeinsame Zeit in der Arbeitsgruppe Faupel möchte ich mich stellvertretend für alle besonders bei Dr. Katja Günther-Schade, Dr. Hauke Ladebusch, Dipl.-Min. Beate Minten, Dr. Achim Rehmet, Dr. Edgar Schmidtke, Dr.-Ing. Jurgita Zekonyte und Dr. Volker Zöllmer bedanken.

Bedanken möchte ich mich außerdem bei Maren Wallisch, Dipl.-Ing. Kay Rath, Dipl.-Min. Marlies Schwitzke und Dr. Klemens Kelm, die mir vielfältig „den Rücken freigehalten“ haben, damit ich diese Arbeit zum Abschluss bringen konnte. Dank gebührt auch meinem Vorgesetzten, Prof. Dr. Helmut Föll, dass er mir ermöglicht hat, diese Arbeit zum Abschluss zu bringen.

Besonders möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mir das Chemiestudium ermöglicht haben.

Ein ganz besonderer Dank gebührt meiner Frau Maren, ohne deren ausdauernde Unterstützung und Verständnis diese Arbeit wohl nie beendet worden wäre.