

**Chemische Struktur und ihre Entstehung
in dünnen Epoxid- und Polyurethanschichten
auf Metallen**

Dissertation

zur Erlangung des Grades des
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

von

Dipl.-Ing. Carsten Wehlack

Saarbrücken

2008

Tag des Kolloquiums: **08.07.2008**

Dekan: **Prof. Dr. Uli Müller**

Vorsitzender: **Prof. Dr. Michael Veith** Universität des Saarlandes

Berichterstatter: **Prof. Dr. Wulff Possart** Universität des Saarlandes
Prof. Dr. Dr. h. c. Jan Kristian Krüger Université du Luxembourg
Prof. Dr. Michel André Aegerter Institut für neue Materialien
(INM, Saarbrücken)

Akadem. Mitarbeiter: **Dr.-Ing. Wolfgang Ripplinger** Universität des Saarlandes

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand an der Universität des Saarlandes am Lehrstuhl für Adhäsion und Interphasen in Polymeren (LAIP) unter der Leitung von Prof. Dr. Wulff Possart in seiner Arbeitsgruppe Strukturforschung, Polymere, Grenzschichten (ASPG). Ich bedanke mich hiermit sehr herzlich bei allen Mitarbeitern für die sehr gute Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Possart für die Vergabe des interessanten Themas und für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit. Auf seine fachlich qualifizierte Unterstützung konnte ich mich stets verlassen und auch seine immerwährende Diskussionsbereitschaft hat wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. In persönlichen Gesprächen unterstützte er mich nicht nur in fachlichen Fragen. Besondere Beachtung verdient das große Maß an Verantwortung und Freiheit, dass er mir im Rahmen der zu bearbeitenden Forschungsprojekte gewährt hat. So konnte ich neben der wissenschaftlichen Qualifikation unschätzbar wertvolle weitere Erfahrungen sammeln. Für das in mich gesetzte Vertrauen, die mir geschenkte Unterstützung, die Geduld und das Verständnis möchte ich mich bei Herrn Prof. Possart bedanken.

Herzlich danken möchte ich auch meinen ehemaligen Kollegen, den Herren Dr.-Ing. Bernd Valeske, Dr.-Ing. Clemens Bockenheimer, Dr.-Ing. Davis Fata und Dr.-Ing. Holger Neurohr, für die intensive und freundschaftliche Zusammenarbeit und für die interessante und schöne Zeit, die wir gemeinsam verbracht haben.

Meinen Kollegen, den Herren Dipl.-Ing. Andreas Meiser, Dr. Peer Fehling, Dipl.-Biol. Jan Bantal und Dipl.-Ing. Jan Gaukler, danke ich für die Hilfe mit Rat und Tat und für die zahlreichen fachlichen Diskussionen.

Weiterhin danke ich Herrn Dr.-Ing. Christian Petersen, Herrn Dipl.-Ing. Andreas Meiser, Frau Dipl.-Ing. Eve Sow und Herrn Dipl.-Ing. Roland Krämer, die mit ihren von mir betreuten Studien- und Diplomarbeiten einen wichtigen Teil zu den Ergebnissen dieser Dissertation beigetragen haben.

Den Herren Peter Kohl und Werner Rauber möchte ich für die Unterstützung bei technischen Problemen aller Art und für die teils geniale und unkonventionelle Umsetzung von Versuchseinrichtungen danken. Für die Hilfe bei den an einer Hochschule unvermeidlichen administrativen Tätigkeiten danke ich unserer Sekretärin Frau Beate Epstein.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) danke ich im Namen des gesamten Lehrstuhls für die großzügige Bereitstellung von finanziellen Mitteln, die für einen Teil der Forschungsarbeiten unerlässlich waren. Den Industrieunternehmen Dow Automotive AG, Kömmerling Chemische Fabrik GmbH und der Sika AG danke ich außerdem für die Betreuung und Förderung des BMBF-Verbundprojektes „Adhäsions- und Alterungsmechanismen in Polymer-Metall-Übergängen“ (AAPM), insbesondere Herrn Dr. Wolfgang Wittwer (Kömmerling) für seine Diskussionsbereitschaft und die umfangreiche Bereitstellung von Informationen und Proben zum Polyurethansystem.

Herzlicher Dank für die hervorragende Zusammenarbeit gilt den Projektpartnern des Fraunhofer Instituts für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM) in Bremen und der Universitäten in Saarbrücken (AFKS), Kiel (LfM) und Kaiserslautern (AWOK), insbesondere den Herren Dr. Stefan Dieckhoff, Prof. Dr. Otto-Diedrich Hennemann, Prof. Dr. Dr. h. c. Jan Kristian Krüger, Prof. Dr. Franz Faupel und Prof. Dr. Walter Brockmann sowie ihren Mitarbeitern Dr. Michael Noeske, Dr. Ralph Wilken, Dr. Bernhard Schneider, Dr. Peter Schifels, Dr. Ulrich Müller, Dr. Ravi Bactavatchalou, Dr. Jörn Kanzow und einigen Weiteren. Hervorzuheben sind Herr Dr. Stefan Dieckhoff für die Projektleitung, Herr Dr. Michael Noeske für die Bereitstellung von zahlreichen Metallsubstraten und XPS-Analysen sowie Herr Dr. Bernhard Schneider für die umfangreichen Berechnungen von Molekülkonformationen und Normalschwingungen.

Zuallermeist bedanke ich mich bei meiner Familie, vor allem meinen Eltern Gerd und Erika und meiner großen Liebe Anne, die mit viel Geduld und Rücksicht, vor allem aber mit Liebe und seelisch-moralischer Fürsorge, den größten Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Carsten Wehlack, im Februar 2008

Kurzzusammenfassung

Das Leistungsvermögen von Klebungen und Beschichtungen (d. h. ihre Verbundfestigkeit und ihre Beständigkeit) hängt entscheidend von den Eigenschaften der Interphase ab, die sich während der Polymerisation als Grenzschicht aus den spezifischen Wechselwirkungen zwischen dem reaktiven Polymersystem und der Substratoberfläche entwickelt. Die Eigenschaften der Grenzschicht und die Prozesse, die zu ihrer Entstehung führen, unterscheiden sich vom unbeeinflussten Polymerbulk und sind bislang nicht ausreichend verstanden.

Die vorliegende Arbeit untersucht dünne Schichten eines duromeren Epoxid- und eines elastomeren Polyurethansystems auf den nativen metallischen Oberflächen von Gold, Aluminium und Kupfer als Modell für diese Interphase in technisch relevanten Materialverbunden. Die Filmdicke wird systematisch von wenigen 10 nm bis hin zu einigen Mikrometern variiert, um Informationen über Mikrostrukturgradienten zu erhalten. Auf diesem Weg wird untersucht, inwiefern sich die Vernetzungsprozesse, die resultierende chemische Struktur (FTIR, XPS) und die Morphologie der Polymerfilme (LM, WLI, SFM) vom Bulk unterscheiden. Aus dem Vergleich der Filme auf den verschiedenen Metallen untereinander und mit dem Bulk werden Rückschlüsse auf die Eigenschaften der Interphase in Polymer-Metall-Übergängen gezogen. Die Resultate zeigen, wie die Struktur der dünnen Filme bzw. der Interphase als Produkt eines komplexen Wechselspiels von Polyaddition und weiteren, konkurrierenden Prozessen entsteht.

Abstract

The performance of adhesive bonds and coatings (i. e. the compound strength and the durability) depends strongly on the properties of the interphase that evolves during the polymerisation as a boundary layer due to specific interactions between the reactive polymer system and the substrate surface. The properties of this boundary layer and the processes that lead to its formation differ from the situation in the unaffected polymer bulk and are not sufficiently understood so far.

In this paper, thin films of an epoxy duromer and of a polyurethane elastomer system are investigated on the native metal surfaces of gold, aluminium and copper, thus acting as a model for the interphase in technically relevant material compounds. In this approach, the film thickness is varied systematically from a few 10 nm up to several micrometers in order to obtain information on microstructure gradients. In this way, it is investigated in how far the curing processes, the resulting chemical structure (FTIR, XPS) and the morphology of the polymer films (LM, WLI, SFM) differ from the bulk. From the comparison of the films on the different metals with each other and with the bulk, conclusions are drawn for the properties of the interphase in polymer-metal transitions.

The results show in how far the structure of the thin films and the interphase, respectively, is a product of complex interactions of the polyaddition and further competing processes.

Liste der verwendeten Abkürzungen

Abkürzung	Bezeichnung
1K (-Klebstoff)	Einkomponentenklebstoff
2K (-Klebstoff)	Zweikomponentenklebstoff
AAPM	Adhäsions- und Alterungsmechanismen in Polymer-Metall-Übergängen (BMBF-Verbundprojekt)
AC	Wechselstrom (Alternating Current)
AES	Augerelektronenspektroskopie
AFKS	Arbeitsgruppe Festkörperspektroskopie (Universität des Saarlandes)
AFM	Atomic Force Microscopy, vgl. SFM
Al	Aluminium
ASPG	Arbeitsgruppe Strukturforschung, Polymere, Grenzschichten (Universität des Saarlandes)
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (Attenuated Total Reflection)
Au	Gold (Aurum)
AWOK	Arbeitsgruppe Werkstoff- und Oberflächentechnik in Kaiserslautern
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BS	Brillouin-Spektroskopie
CAS-Nr.	Chemical Abstract Service Registry Number
CFK	Kohlefaserverstärkter Kunststoff
CH	Methyl-/Methylengruppe
Cu	Kupfer (Cuprum)
DC	Gleichstrom (Direct Current)
DDA	Dicyandiamid („Dicy“)
DES	Dielektrische Spektroskopie
DETA	Diethylentriamin
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DFT	Dichtefunktionaltheorie (Density functional theory)
DGEBA	Diglycidylether des Bisphenol A
DSC	Differential Scanning Calorimetry Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK)
DTGS	Deuteriertes Triglyzinsulfat (pyroelektrischer IR-Detektor)
EMA	Effektiv-Medien-Approximation
EP	Epoxid, Oxirangruppe
ERAS	Externe Reflexions-Absorptions-Spektroskopie External Reflection Absorption Spectroscopy
FDA	Frequenzdomänenanalyse
FFT	Fast Fourier Transformation (Schnelle Fourier-Transformation)
FL	Feuchte Luft
FSOS	Software zur Auswertung und Simulation von Festkörper-, Schicht- und Oberflächenspektren
FTIR (-Spektroskopie)	Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie

Liste der verwendeten Abkürzungen

GFK	Glasfaserverstärkter Kunststoff
GIR	Grazing Incidence Reflection (Reflexion bei streifendem Einfall)
HB	Wasserstoffbrücke, Wasserstoffbrückenbindung (Hydrogen Bond)
HBI	Hydrogen Bonding Index
HPLC	High Performance Liquid Chromatography Hochleistungs-Flüssigphasen-Chromatographie
IFAM	Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (Bremen)
InSb	Indium-Antimonid (Detektor für NIR-Spektroskopie)
IR (-Strahlung)	Infrarotstrahlung
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KK (-Transformation)	Kramers-Kronig (-Transformation)
LAIP	Lehrstuhl für Adhäsion und Interphasen in Polymeren (Universität des Saarlandes)
LfM	Lehrstuhl für Materialverbunde (Universität Kiel)
LM	Lichtmikroskopie
MCT	Mercury Cadmium Telluride (IR-Halbleiterdetektor aus Hg-Cd-Te)
MDI	Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat
Me	Metall
MEK	Methylethylketon
MIR	Mittleres Infrarot
NCO	Isocyanatgruppe
NH	Amingruppe
NIR	Nahes Infrarot
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanz)
NV	Nachvernetzung
OH	Hydroxylgruppe
PALS	Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie
Ph	Phenylengruppe
p-Polarisation	Parallele Polarisation (bzgl. Einfallsebene bei Reflexion)
PU	Polyurethan
PV	Peak-to-valley
PVD	Physical Vapor Deposition Physikalische Abscheidung aus der Gasphase
QM	Quantenmechanisch
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RMS	Root Mean Square (quadratmittlerer Wert)
r. F.	Relative Luftfeuchte
RT	Raumtemperatur
SANS	Small-Angle Neutron Scattering (Kleinwinkel-Neutronenstreuung)
SAXS	Small-Angle X-ray Scattering (Kleinwinkel-Röntgenstreuung)
SEIRAS	Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy
SERS	Surface Enhanced Raman Scattering/Spectroscopy
SFM	Scanning Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie)

SHS	Second Harmonic Spectroscopy
s-Polarisation	Senkrechte Polarisation (bzgl. Einfallsebene bei Reflexion)
TA	Trockenes Argon
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TOF-SIMS	Time-of-Flight Sekundärionen-Massenspektrometrie
UHV	Ultrahochvakuum
VASE	Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry Spektroskopische Mehrwinkellellipsometrie
VIS	Visible Light (sichtbarer Spektralbereich des Lichts)
WLI	Weißlichtinterferometrie
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy Röntgenfotoelektronenspektroskopie
XRD	X-Ray Diffraction (Röntgenbeugung)
X-Ray	Röntgenstrahlung

Anmerkung zur Tabelle:

Formelzeichen, Abkürzungen für chemische Elemente und Verbindungen sowie physikalische Einheiten sind im Zusammenhang erklärt oder folgen der allgemein üblichen Notation.

Erläuterungen zur Bandenbenennung in den IR-Spektren

Die Zuordnung der IR-Banden zu den funktionellen chemischen Gruppen der Moleküle wird in der Regel direkt in den Spektren mithilfe von Bezeichnern dokumentiert, die folgenden Aufbau besitzen: Funktionelle Gruppe im Klartext, Art der Schwingung als Symbol (siehe Tabelle unten) sowie beteiligte Atome der funktionellen Gruppe bzw. des Moleküls mit besonderer Bedeutung für die beschriebene Schwingung. Bei Beteiligung mehrerer funktioneller Gruppen an *einer einzelnen* Eigenschwingung werden diese durch das Zeichen „&“ verbunden aufgelistet. Beiträge *mehrerer unabhängiger* Schwingungen zu einer Bande werden durch getrennte Bezeichner dargestellt oder mit dem Zeichen „+“ zusammengefasst.

Bezeichnung	Beschreibung/Zuordnung
ν , ν_a , ν_s , ν_{ip} , ν_{oop}	Strettschwingungen (a: asymmetrisch, s: symmetrisch, ip: in-phase, oop: out-of-phase)
δ , δ_{ip} , δ_{oop}	Deformationsschwingungen (ip: in-plane, oop: out-of-plane)
ρ	Deformationsschwingung („Rocking“)
ω	Deformationsschwingung („Wagging“)
τ	Deformationsschwingung („Twisting“)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Problemstellung und Lösungsstrategie	7
2.1	Aufgabenstellung und Zielsetzung	7
2.2	Lösungsansatz	8
2.3	Vorgehensweise	10
3	Grundlagen und Methoden	15
3.1	Experimenteller Zugang zur Polymer-Metall-Interphase	16
3.1.1	Dünne Schichten und Interphasen	17
3.1.2	Ausgewählte Aspekte der Filmpräparation	22
3.1.3	Charakterisierung der Interphase und dünner Schichten	28
3.2	Charakterisierung der chemischen Struktur dünner Filme	29
3.2.1	Infrarotspektroskopie (FTIR)	29
3.2.1.1	Grundlagen und spektrale Vorwärtsrechnung	29
3.2.1.2	Ausgewählte Messmethoden der IR-Spektroskopie	37
3.2.1.3	Spektrale Rückrechnung und Spektrenvergleich	52
3.2.1.4	Mischungsregel für Infrarotspektren	60
3.2.1.5	IR-Bandenzuordnung zur Identifikation chemischer Strukturen	66
3.2.1.6	Quantitative Auswertung von IR-Banden	70
3.2.2	Röntgenfotoelektronenspektroskopie (XPS)	80
3.3	Morphologie dünner Schichten	82
3.3.1	Lichtmikroskopie (LM)	82
3.3.2	Weißlichtinterferometrie (WLI)	84
3.3.3	Rasterkraftmikroskopie (SFM)	86
3.4	Bestimmung der Filmdicke	88
3.4.1	Spektroskopische Ellipsometrie (VASE)	88
3.4.2	IR-Spektroskopie (FTIR-ERAS) und Spektrenrechnung	92
3.4.3	Weißlichtinterferometrie (WLI)	93
3.4.4	Rasterkraftmikroskopie (SFM)	96
3.5	Zusammenfassung	96
4	Metallsubstrate	99
4.1	Gold (Au/Cr/Si)	101
4.2	Aluminium (Al/Si)	104
4.3	Kupfer (Cu/Cr/Si und Cu/Si)	109
4.4	Zusammenfassung	112

5	Dünne Epoxidschichten auf Metallen	113
5.1	Vernetzung und Struktur von Epoxiden (Stand der Literatur).....	114
5.1.1	Polymerisationsreaktionen im Bulk	114
5.1.2	Struktur und Homogenität des Bulks.....	117
5.1.3	Wechselwirkungen und Interphasen mit Metallen.....	121
5.2	Die Komponenten des gewählten Epoxidsystems	126
5.2.1	Das Epoxidharz DGEBA	127
5.2.2	Der Vernetzer DETA	132
5.2.3	Das Lösungsmittel MEK.....	137
5.2.4	Die Mischung aus DGEBA und DETA	141
5.3	Das Epoxidsystem im Bulk.....	143
5.3.1	Präparation und Probengüte	143
5.3.2	Vernetzung bei Raumtemperatur	148
5.3.3	Nachvernetzung bei erhöhter Temperatur	156
5.4	Dünne Epoxidfilme auf Metallsubstraten	161
5.4.1	Präparation und Filmbildung	161
5.4.2	Filmgüte, Topografie und Homogenität (LM, WLI, SFM)	167
5.4.3	Chemische Struktur RT-vernetzter Filme (FTIR, XPS)	178
5.4.4	Chemische Struktur nachvernetzter Filme (FTIR, XPS)	197
5.5	Ausblick: Alterungseffekte in dünnen Epoxidfilmen.....	206
5.6	Einfluss der Atmosphäre auf die Strukturbildung in Schichten.....	221
5.7	Zusammenfassung	236
6	Dünne Polyurethanschichten auf Metallen	239
6.1	Vernetzung und Struktur von Polyurethanen (Stand der Literatur)	240
6.1.1	Polymerisationsreaktionen im Bulk	240
6.1.2	Struktur und Homogenität des Bulks.....	243
6.1.3	Wechselwirkungen und Interphasen mit Metallen.....	245
6.2	Die Komponenten des gewählten Polyurethansystems	250
6.2.1	Das Polyolharzgemisch aus Desmophen® 2060 BD und 1380 BT	250
6.2.2	Der Isocyanathärter Desmodur® CD	256
6.2.3	Das Lösungsmittel THF.....	268
6.2.4	Die Mischung aus Polyol und Polyisocyanat.....	270
6.3	Das Polyurethansystem im Bulk.....	273
6.3.1	Präparation und Probengüte	273
6.3.2	Vernetzung bei Raumtemperatur	278
6.3.3	Nachvernetzung bei erhöhter Temperatur	286
6.4	Dünne Polyurethanfilme auf Metallsubstraten.....	291

6.4.1	Präparation und Filmbildung	291
6.4.2	Filmgüte, Topografie und Homogenität (LM, WLI, SFM)	296
6.4.3	Vernetzungskinetik bei Raumtemperatur (FTIR).....	305
6.4.4	Chemische Struktur RT-vernetzter Filme (FTIR)	311
6.4.5	Chemische Struktur nachvernetzter Filme (FTIR, XPS)	320
6.5	Wirkung von Luftfeuchte auf das vernetzte Polyurethan	336
6.6	Einfluss der Substratlagerung auf die Strukturbildung in dünnen Filmen	340
6.7	Zusammenfassung	351
7	Zusammenfassung	355
8	Ausblick.....	365
9	Literaturverzeichnis.....	369
10	Anhang	395
10.1	Erläuterungen zu den Oszillatormodellen in SCOUT	395
10.2	Technische Daten zu Materialien und Messmethoden.....	397
10.2.1	Verwendete Materialien und Produkteigenschaften.....	397
10.2.1.1	DGEBA	397
10.2.1.2	DETA	397
10.2.1.3	Epoxidsystem (Bulk)	398
10.2.1.4	Desmodur [®] CD	398
10.2.1.5	Desmophen [®] -Komponenten	399
10.2.1.6	Polyurethansystem (Bulk).....	400
10.2.2	Prozessparameter für die Herstellung der Metallsubstrate	401
10.2.3	Verwendete Messmethoden	402
10.2.3.1	Infrarotspektroskopie (FTIR).....	402
10.2.3.2	Röntgenfotoelektronenspektroskopie (XPS).....	403
10.2.3.3	Weißlichtinterferometrie (WLI)	403
10.2.3.4	Rasterkraftmikroskopie (SFM).....	404
10.2.3.5	Spektroskopische Ellipsometrie (VASE).....	404
10.3	Software zur Visualisierung der Normalschwingungsmoden	405
10.4	Ausgewählte Normalschwingungen der Moleküle.....	407
10.4.1	DGEBA.....	407
10.4.2	DETA.....	408
10.4.3	Reaktionsprodukt von Oxiran- und Hydroxylgruppe	410
10.4.4	Polyetherpolyol.....	411
10.4.5	4,4'-MDI.....	412
10.4.6	Uretonimgruppe.....	413
10.4.7	Uretdiongruppe	415

10.4.8	Isocyanuratgruppe	416
10.4.9	Harnstoff-/Carbamidgruppe.....	418
10.4.10	Carbodiimidgruppe.....	420
10.4.11	Urethan-/Carbamatgruppe	421
10.5	Optische Funktionen der untersuchten Substanzen im Bulk.....	423
10.5.1	DGEBA.....	423
10.5.2	DETA.....	424
10.5.3	Berechnete Mischung aus DGEBA und DETA	425
10.5.4	Vernetzung des Epoxidsystems bei Raumtemperatur	426
10.5.5	RT-vernetztes Epoxid.....	427
10.5.6	Nachvernetztes Epoxid	428
10.5.7	Desmodur [®] CD.....	429
10.5.8	4,4'-MDI.....	430
10.5.9	Desmophen [®] 2060 BD (Diol).....	431
10.5.10	Desmophen [®] 1380 BT (Triol).....	432
10.5.11	Mischung der Polyolkomponenten des Polyurethansystems	433
10.5.12	Berechnete Mischung der Polyurethankomponenten	434
10.5.13	Vernetzung des Polyurethansystems bei Raumtemperatur	435
10.5.14	RT-vernetztes Polyurethan	436
10.5.15	Nachvernetztes Polyurethan	437
10.6	Feldintensitätsverteilung und quantitative Umsatzauswertung.....	438
10.6.1	Epoxidsystem.....	438
10.6.2	Polyurethansystem.....	442
10.7	Lichtmikroskopie der Metallsubstratoberflächen	446
10.8	NIR-Spektroskopie am Epoxidsystem	447
10.9	Nachweis von Amingruppen mit Ninhydrin	449
10.10	Aufbau und Funktionsweise des verschleißbaren IR-ERAS-Probenhalters	450
10.11	Eigene und weitere Publikationen im Rahmen der Dissertation.....	453

1 Einleitung

In der Technik werden stetig wachsende Anforderungen an Produkteigenschaften und Fertigungstechnologien gestellt. Der Entwicklung von neuen Materialien und Werkstoffen kommt daher eine entscheidende Bedeutung zu. Viele Probleme lassen sich jedoch erst durch die qualifizierte Kombination von verschiedenartigen Werkstoffen wie Metallen, Polymeren, Glas oder Keramik in *Werkstoffverbunden*, *Verbundwerkstoffen* oder *Kompositen* lösen. Wichtige Anwendungen sind z. B. die Leichtbauweisen, wie sie seit jeher in der Luft- und Raumfahrt-technik und mittlerweile auch im Automobil- und Schienenfahrzeugbau eingesetzt werden, oder die stark integrierten Bauteile aus Hochtechnologiebereichen wie der Mikroelektronik.

Durch den Verbund von verschiedenen Werkstoffen kann das begrenzte Leistungsspektrum der Einzelkomponenten bedeutend erweitert und für jede gewünschte Anwendung maßgeschneidert werden. Die Eigenschaften der einzelnen Materialien werden dabei oft mehr als nur addiert. Stattdessen multipliziert sich ihr Potenzial zu völlig neuartigen Möglichkeiten. Die individuellen Eigenschaften der Verbundpartner können sich vorteilhaft ergänzen oder sogar gegenseitig verstärken. Einzelne Unzulänglichkeiten lassen sich durch die übrigen Komponenten gezielt kompensieren. Für viele Anwendungen ist weiterhin die Integration verschiedener Funktionen in ein einziges Bauteil von besonderer Wichtigkeit.

Zu den wichtigsten Voraussetzungen für die Kombination der verschiedenen Materialien gehört in aller Regel ihr mechanischer Zusammenhalt. Dazu ist eine ausreichende Haftung an den jeweiligen Kontaktstellen erforderlich, die allen auftretenden Belastungen gerecht wird.

Ein herausragendes Interesse gilt den *Polymeren* als eine technologisch und wirtschaftlich bedeutende Werkstoffgruppe, die aufgrund ihrer spezifischen Vorteile und dank großer Fortschritte in der Entwicklung vielfältiger Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten stetig an Bedeutung gewinnt. Kohle- oder glasfaserverstärkte Polymerwerkstoffe (CFK bzw. GFK) sind typische Beispiele für Verbundwerkstoffe. Sie sind vor allem aus dem Bereich der Leichtbauweisen nicht mehr wegzudenken. Im Werkstoffverbund, vor allem mit Metallen aber auch mit anderen Materialien, dienen Polymere als *Beschichtungen* oder sie übertragen in *Klebungen* Kräfte. In den genannten Beispielen und insbesondere beim Kleben wird die Funktion von Bauteilen vor allem durch die Haftung zwischen dem Polymer und seinen Verbundpartnern bestimmt.

Das *Kleben* gehört zu den ältesten Fügeverfahren der Menschheitsgeschichte [1, 2]. Durch seine spezifischen Vorteile gegenüber anderen Fügeverfahren und aufgrund intensiver Forschung und Entwicklung ist es heute als *Strukturkleben* in den Bereich der Hochtechnologie einzuordnen und wurde von der produzierenden und der verarbeitenden Industrie bereits in

vielen Bereichen von Konstruktion und Fertigung etabliert. Die Vorteile der stoffschlüssigen Klebverbindungen im Vergleich zu Bauteilen, die mit kraft- oder formschlüssigen Verfahren gefügt werden, beruhen auf den besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften des Klebstoffs als Fügemedium und seinen spezifischen Wechselwirkungen mit dem Füge- teil. Er verbindet nicht nur gleichartige Werkstoffe, sondern auch verschiedene Werkstoff- klassen dauerhaft miteinander, ohne dass die Gefügestruktur der Fügepartner wie bei ther- mischen Verfahren (z. B. Wärmeeinflusszone beim Schweißen) verändert wird. Er dient da- rüber hinaus als Dichtung, gewährleistet gleichzeitig Korrosionsschutz und sorgt gegenüber den kraft- oder formschlüssigen Fügeverfahren (z. B. Nieten) durch die flächige Kraftübertra- gung für eine homogenere Spannungsverteilung. Weitere Funktionen sind der Ausgleich von Bauteiltoleranzen, die Dämpfung von Vibrationen sowie der Abbau von mechanischen Span- nungen bei Be- und Überlastung. Das Vermögen einer Klebverbindung, Kräfte zu übertra- gen, kann durch Vergrößerung der Klebfläche ohne großen Aufwand erhöht werden.

Ein Beispiel, das die oben genannten vielfältigen Anforderungen an Klebverbindungen ver- deutlicht, ist die Anwendung des Klebens im Bereich der Crashzonen von Automobilen. Der Klebstoff muss für eine dauerhafte Verbindung der Bauteile sorgen und diese gleichzeitig vor Korrosion schützen. Auch im Falle des Crashes muss diese Verbindung erhalten bleiben, wo- bei der Klebstoff durch sein Deformationsverhalten zusätzlich zum Abbau von Spannungen und zur Absorption von Verformungsenergie beitragen soll.

Die Leistungsfähigkeit eines Klebverbundes wird durch seine Festigkeit, sein Deformations- verhalten und seine Beständigkeit gegenüber physikalischen und chemischen Einflüssen be- stimmt. Seine Festigkeit entsteht vor allem durch das Zusammenwirken von Kohäsions- und Adhäsionskräften. Der Begriff *Kohäsion* beschreibt den durch molekulare Kräfte bewirkten inneren Zusammenhalt des Klebstoffs bzw. seiner Moleküle. Unter der *Adhäsion* versteht man den durch Wechselwirkungskräfte in der Grenzschicht zwischen Klebstoff (Adhäsiv) und Substrat (Adhärens) verursachten mechanischen Zusammenhalt, d. h. die *Haftung* zwischen den beiden Fügepartnern.¹ Alterungsprozesse beeinträchtigen hingegen die Beständigkeit und können zur *Enthaftung*, d. h. zur Auflösung des Verbundes, führen.

Die Entwicklung eines über empirische Resultate hinausgehenden, grundlegenden Verständ- nisses für die Vorgänge, die zu Haftung und Enthaftung führen, ist von elementarem Interes- se. Nur auf dieser Basis sind gezielte Werkstoff- und Prozessentwicklungen bzw. -optimie- rungen sowie Vorhersagen zu Eigenschaften und Lebensdauer von Bauteilen denkbar.

¹ DIN EN 923 definiert entsprechend: „Unter dem Begriff Klebstoff versteht man einen nichtmetalli- schen Werkstoff, der Körper durch Oberflächenhaftung (Adhäsion) und innere Festigkeit (Kohäsi- on) verbinden kann. Adhäsion umfasst die Haftkräfte an den Kontaktflächen zweier unterschiedli- cher oder gleicher Stoffe durch Molekularkräfte.“

Die in der Literatur sowie auf wichtigen internationalen Fachtagungen vorgestellten Arbeiten zur Untersuchung von Klebungen, Lacken und Polymerbeschichtungen bzw. Metallisierungen von Polymeren liefern bisher jedoch kein einheitliches Bild über die wesentlichen Mechanismen, die zu ausreichender Adhäsion führen. Viele Arbeiten basieren auf Parameterstudien, in denen die Substratoberfläche oder das Polymer chemisch bzw. mit anderen Mitteln (z. B. Plasma, Laser, Ionen) modifiziert werden, um die Verbundfestigkeit oder die Beständigkeit zu erhöhen. Der Erfolg einer Modifizierung wird vorwiegend empirisch festgestellt. Über seine Ursachen kann bisher oft nur spekuliert werden. Dies trifft sowohl für die Adhäsionsmechanismen als auch für die Alterungsphänomene zu [3].

In der Adhäsionsforschung wurde lange Zeit auch versucht, einen direkten Zusammenhang zwischen den adhäsiven Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen Klebstoff und Fügeparteil und der tatsächlichen Belastbarkeit (Festigkeit und Beständigkeit) von Polymer-Metall-Verbunden zu finden. Mit diesem Ansatz konnten jedoch viele Aspekte von Haftung und Enthaftung in den Verbunden nicht schlüssig erklärt werden. Nach dem aktuellen Stand der Erkenntnisse liegt die wesentliche Ursache darin, dass die genannten Verbunde selten dort versagen, wo die eigentlichen Adhäsionswechselwirkungen anzutreffen sind, d. h. an der *Grenzfläche* zwischen den Adhäsionspartnern. Das Versagen tritt vielmehr in einer substratnahen *Grenzschicht*, der sogenannten „Interphase“, auf. Die Interphase entsteht als Übergangszone infolge physikalischer und chemischer Wechselwirkungen zwischen der Metalloberfläche und dem Klebstoffsystem, das häufig erst im Kontakt mit ihr polymerisiert. Die Struktur und die Eigenschaften der Interphase unterscheiden sich im Allgemeinen vom Polymerbulk, der von den Einwirkungen der Oberfläche unbeeinflusst ist. Sie hängen außerdem von der Entstehungsgeschichte der Verbunde ab.

Ein moderner Forschungsansatz muss deshalb darauf abzielen, den Zustand der Interphase sowie die Einwirkung und die Natur der Adhäsion möglichst umfassend zu beschreiben und zu deuten. Die Eigenschaften der Interphase sind dazu auf die molekularen Eigenschaften und auf die Mikrostruktur der Polymersysteme an der Phasengrenze zu den Substraten zurückzuführen. Nur ein grundlegendes Verständnis der Prozesse und der sich ausbildenden Strukturen auf nano-, mikro- und mesoskopischer Skala erlaubt eine zielgerichtete Optimierung oder gar die Steuerung von Eigenschaften wie der Verbundfestigkeit.

In dieser Richtung gibt es jedoch bisher nur eine geringe Anzahl von Arbeiten, die neben der Untersuchung der Phasengrenze bzw. der Bruchflächen auch den Aspekt von möglichen konkurrierenden Prozessen der Strukturbildung und der Adhäsion vor und nach der Netzbildung analysieren. Darüber hinaus beantwortet die Literatur über die Adhäsionsmechanismen bislang nicht zufriedenstellend die Frage nach dem Verlauf der Vernetzungsreaktion in der Interphase und den daraus resultierenden Eigenschaften. Schließlich fehlt es auch

an Strategien und Methoden, die es erlauben, komplexe Grenzschichtsysteme zuverlässig mit experimentellen und theoretischen Mitteln zu charakterisieren.

Die Komplexität der Prozesse, die zur Entstehung der Interphase führen und ihre Struktur prägen, verdeutlicht das Beispiel vernetzender Klebstoff- bzw. Beschichtungssysteme (z. B. zweikomponentige Epoxid- und Polyurethanklebstoffe). Sie bestehen im Ausgangszustand aus einer Mischung von mindestens zwei di- oder multifunktionellen Reaktionspartnern (Harz und Härter). Die große Vielfalt von möglichen Substanzkombinationen und Reaktionsbedingungen hat variable Eigenschaften zur Folge, die in breitem Umfang technisch genutzt werden. Die reaktiven Systeme werden in monomerer oder präpolymerer Form als Flüssigkeiten appliziert, die die Substratoberflächen benetzen. Das Netzwerk wird erst im letzten Schritt der Verarbeitung gebildet. In der Interphase von Klebungen und Beschichtungen muss die Vernetzung also unter dem Einfluss des Partnerwerkstoffes verlaufen und Netzwerkeigenschaften produzieren, die von denen des Bulks abweichen. Ausgehend vom fluiden (d. h. molekular hoch beweglichen) Anfangszustand beim Auftragen des Klebstoffs bis hin zum belastbar vernetzten Endzustand führen die Wechselwirkungen an der Phasengrenze zu einem Struktur- und Eigenschaftsgradienten von der Oberfläche in Richtung des Klebstoffinneren. Erst in ausreichender Entfernung von der Phasengrenze besitzt der Klebstoff den vom Bulkverhalten bekannten Zustand. Die Ausdehnung des Struktur- und Eigenschaftsgradienten entspricht der Interphase.² Neben den Vernetzungsreaktionen kommt es zu Adsorption und ggf. zur Immobilisierung von Molekülen an der Grenzfläche, die die Polymerisation in Oberflächennähe behindert. Konkurrenzadsorption tritt auf und kann zur Entmischung führen. Die Vernetzungsprodukte enthalten zudem neue chemische Strukturen, die ebenfalls zu spezifischen Adhäsionswechselwirkungen mit dem Substrat fähig sein können. Auch die Substrate sind mit ihren natürlichen (abhängig von den Umgebungsbedingungen) oder durch Vorbehandlung (abhängig von den Prozessparametern) modifizierten Oxid-, Hydroxid-, Adsorbat- und Kontaminationsschichten als komplexe Systeme zu betrachten. Sie bieten im Allgemeinen sehr verschiedene Adsorptionsplätze für die Moleküle und können sowohl katalytisch als auch inhibierend auf die chemischen Reaktionen einwirken. Schließlich ändern auch die Einflüsse aus der Umgebung (z. B. Temperatur, Medien, Strahlung) mit der Zeit die Verhältnisse an der Phasengrenze.

Die chemische Struktur und die Moleküldynamik in der Interphase entwickeln sich schließlich als das Produkt eines komplexen Wechselspiels von verschiedenen, z. T. konkurrierenden physikalischen und chemischen Prozessen. Bislang fehlt es an einer ausreichenden Basis von Grundlagenwissen, um die zugrunde liegenden Mechanismen gut zu verstehen.

² Die Ausdehnung der Interphase wird sehr verschieden eingeschätzt und hängt ab vom Substrat, dem Klebstoff, seiner Applikation bzw. der Entstehungsgeschichte des Verbunds oder auch von der Art der betrachteten Messgröße. Die Angaben differieren daher zwischen Werten von einigen Nanometern bis hin zu mehreren 100 μm .

Ein eminentes praktisches Problem für die Untersuchung der Interphase ist ihre begrenzte experimentelle Zugänglichkeit. Sie wird von den meist metallischen Fügepartnern, die für die überwiegende Zahl der Messmethoden undurchdringlich sind, insbesondere in geschlossenen Klebungen verdeckt.

Neue, übertragbare Erkenntnisse über Interphasenprozesse im allgemeinen Sinn kommen aus dem Gebiet der dünnen organischen Schichten, die in der Grundlagenforschung (z. B. quasi-zweidimensionale Systeme, selbstorganisierende Schichten, Sensorik, Molekularelektronik) einen großen Umfang angenommen haben. Die Erforschung der Eigenschaften von organischen Mono- und Multischichten hat in jüngerer Zeit Beiträge zum Verständnis der Kopplung von Molekülen an die Substrate geliefert. In Experimenten an amorphen, chemisch vernetzenden Schichten von Modellsystemen wird gezeigt, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit und die Struktur des entstehenden Netzwerks in der Interphase durch den Einfluss des Substrats ändern können. Die dünnen Schichten dienen hier als Modell für einen besseren, experimentellen Zugang zur Interphase.

Die vorliegende Arbeit befasst sich vor diesem Hintergrund mit der Untersuchung der chemischen Struktur und ihrer Entstehung in dünnen Epoxid- und Polyurethanschichten auf Metallen. Die Resultate zielen auf die Gewinnung von Erkenntnissen über Struktur, Eigenschaften und Prozesse zur Entwicklung der Interphase in Polymer-Metall-Übergängen ab.

Das nachfolgende Kapitel präzisiert die Problemstellung und entwickelt daraus eine geeignete Lösungsstrategie.

2 Problemstellung und Lösungsstrategie

Die angestrebte Untersuchung von dünnen Polymerschichten auf verschiedenen Metallen soll dazu beitragen, ein besseres Verständnis für die Struktur der Interphase an Polymer-Metall-Übergängen zu entwickeln, die für die Leistung und die Beständigkeit von Klebungen und Beschichtungen von essenzieller Bedeutung ist. Von Interesse sind insbesondere auch die Prozesse, die zur Entstehung dieser Interphase führen.

Abschnitt 2.1 formuliert die Aufgaben und die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit. Der Lösungsansatz zur Erreichung dieser Ziele ist in Abschnitt 2.2 näher erläutert. Abschnitt 2.3 gibt schließlich eine detaillierte Übersicht über die gewählte Vorgehensweise und ordnet sie den verschiedenen Kapiteln und Abschnitten dieser Arbeit zu.

2.1 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Der Fokus der Untersuchungen richtet sich auf die Herstellung und die Charakterisierung von dünnen Polymerschichten auf Metallen. Die gewählte Dünnschichttopologie dient als Modell für die Interphase in Polymer-Metall-Verbunden wie Klebungen und Beschichtungen, die experimentell nur unbefriedigend zugänglich ist. Das vorrangige Interesse gilt der chemischen Struktur dieser Schichten, die sich während der Polymerisation aus den Wechselwirkungen mit den nativen Metalloberflächen entwickelt, unter Beachtung der Filmmorphologie. Die chemische Struktur der Schichten unterscheidet sich als Folge dieser Wechselwirkungen vom unbeeinflussten Polymerbulk. Aus den Unterschieden sind Charakteristika abzuleiten, die für die Interphase typisch sind. Dazu ist die Struktur der ausreagierten bzw. vernetzten Filme einer detaillierten Charakterisierung mit verschiedenen Messmethoden zu unterziehen, ebenso wie die Prozesse, die zu ihrer Entstehung führen, d. h. insbesondere die Kinetik der Polymerisation sowie weitere Wechselwirkungen und chemische Reaktionen der beteiligten funktionellen Gruppen.

Ein Epoxidsystem und ein Polyurethansystem sind als typische Vertreter von technisch relevanten Strukturklebstoffen bzw. Beschichtungen vorgesehen. Sie unterscheiden sich nicht nur in ihrer chemischen Zusammensetzung und den daraus folgenden Reaktionsmöglichkeiten, sondern auch hinsichtlich der Moleküldynamik. Das Epoxidsystem ist der Prototyp für ein Duromer, das während der Vernetzung bei Raumtemperatur verglast. Erst durch eine Temperaturerhöhung (Nachvernetzung) kann ein vollständiger Reaktionsumsatz der funktionellen Gruppen erreicht werden. Das Polyurethansystem repräsentiert dagegen ein schwach vernetztes Elastomer, das bis zum vollständigen Umsatz aller reaktiven Gruppen im viskoelastischen Zustand bleibt.

Als Metallsubstrate dienen die nativen Oberflächen von Gold, Aluminium und Kupfer. Abgesehen von der technischen Bedeutung dieser Metalle für Klebungen und Beschichtungen ist insbesondere auch der Vergleich von Aluminium und Kupfer, die an der Atmosphäre natürliche Reaktionsschichten aus Oxid und Hydroxid ausbilden, mit der chemisch recht inerten Goldoberfläche als Referenz interessant.

Ein wichtiger Aspekt ist die Frage nach der Übertragbarkeit der Dünnschichteigenschaften auf die Interphase in Polymer-Metall-Verbunden. Weiterhin stellt die Charakterisierung der Polymerfilme und die Interpretation der Resultate eine Schwierigkeit da, die die Entwicklung einer geeigneten Mess- und Auswertemethodik verlangt. Sie erfolgt mit dem Ziel einer möglichst guten Verallgemeinerbarkeit und Anwendbarkeit auf andere Systeme.

2.2 Lösungsansatz

Die Interphase entwickelt sich aus der Wechselwirkung der Klebstoffsysteme während der Polymerisation mit den Metallsubstraten. Der erwartete Substrateinfluss bewirkt einen Eigenschaftsgradienten im Polymersystem senkrecht zur Oberfläche, d. h., mit zunehmender Nähe zum Metall nimmt dessen Einfluss zu. In ausreichender Entfernung von der Grenzfläche unterscheiden sich die Polymereigenschaften dagegen nicht mehr vom Bulk. Zur Entwicklung eines möglichst umfassenden Verständnisses für die Strukturbildung in der Interphase von Klebungen und Beschichtungen empfiehlt sich eine Zerlegung des Problems in mehrere, besser überschaubare Teile. Abb. 2.2-1 veranschaulicht die zugrunde liegende Strategie schematisch.

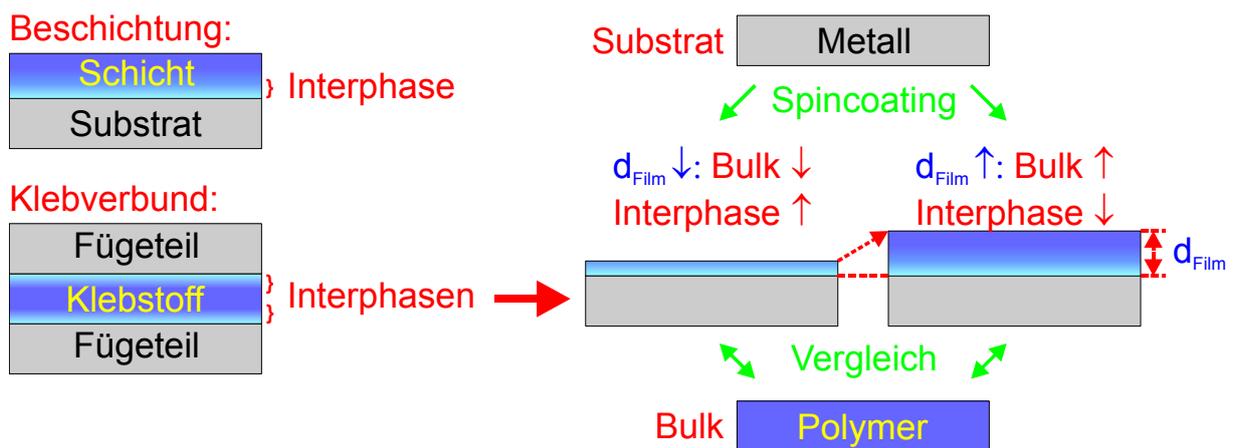


Abb. 2.2-1: Schematische Darstellung der Strategie zur Charakterisierung der Interphase Polymer-Metall in Beschichtungen oder Klebverbunden mithilfe von dünnen Schichten variabler Dicke im Vergleich zum Polymerbulk.

Die ersten beiden Schritte umfassen die Charakterisierung der unbeschichteten Substratoberflächen und der unbeeinflussten Polymere im Bulk. Die genaue Kenntnis der Topologie

und der Oberflächenchemie der Substratmetalle ist für die Entwicklung eines Verständnisses ihrer Wirkung auf die reaktiven Polymersysteme essenziell. Der Polymerbulk dient als Referenz im Vergleich mit Dünnschicht- bzw. Interphaseneigenschaften. Die Herstellung (hier mittels Spincoating) und die Charakterisierung von dünnen Schichten auf den Substraten, die den bestmöglichen Zugang zur Polymer-Metall-Interphase bieten, stellt den Schwerpunkt der Untersuchungen dar. Durch Variation der Filmdicke von wenigen Nanometern bis hin zu einigen Mikrometern soll es gelingen, Mikrostrukturgradienten in der Interphase auszumachen. Dabei sollte man erwarten, dass in dünnen Schichten (nm-Bereich) das Interphasenverhalten dominiert, während Dickschichten (μm -Bereich) überwiegend Bulkigenschaften aufweisen.

Über das Schichtmodell hinausgehende Vereinfachungen betreffen die Art der Substrate und die Auswahl der Reaktivsysteme.

Kommerzielle Klebstoffe und Beschichtungen enthalten neben den wichtigen Grundkomponenten (z. B. Harz und Härter) oft Füllstoffe und zahlreiche herstellereigenspezifische, in der Regel ungenannte Additive, um die Eigenschaften für eine gewünschte Anwendung anzupassen. Aufgrund der Komplexität der Systeme ist eine Separation der auftretenden Mechanismen, die bei der Adhäsion und bei der Ausbildung der Interphase auftreten, nicht möglich. Bei der Herstellung der Schichten, in der Messung ihrer Eigenschaften und für die Interpretation der Resultate stören diese verschiedenen Bestandteile außerdem. Sie sind für die Entwicklung eines grundsätzlichen Verständnisses der adhäsiven Wechselwirkungen und der Interphase nicht wesentlich und schränken die Verallgemeinerbarkeit der Resultate eher ein. Die vorliegende Untersuchung greift daher auf additivfreie Reaktivsysteme („Basisklebstoffe“, „Modellklebstoffe“) zurück, die lediglich die Harz- und die Härterkomponente enthalten. Ihre Formulierung ist weiterhin so zu wählen, dass im Bulk eine homogene, einphasige Struktur und isotrope Eigenschaften zu erwarten sind. Für eine umfassende Charakterisierung mit vielen verschiedenen Messmethoden soll ihre Vernetzung zunächst bei Raumtemperatur erfolgen.³ Ein vollständiger Umsatz der reaktiven Molekülgruppen kann dann durch eine anschließende Nachvernetzung bei einer höheren Temperatur erzielt werden.

Technische Metalloberflächen sind hochkomplexe Systeme, die in der Regel Verformungs-, Reaktions- und Kontaminationsschichten enthalten. Ihre meist sehr große Rauheit stellt für die Anwendung von verschiedenen, hochempfindlichen Messmethoden ein entscheidendes Problem dar. Die Einstellung von sehr gut definierten, reproduzierbaren Oberflächenzuständen ist mit den technischen Prozessen kaum möglich. Als Substrate für die dünnen Schicht-

³ Viele Messgeräte sind nicht mit einer beheizbaren Probenkammer ausgestattet. Ein weiteres Problem entsteht, wenn die Probeneigenschaften eine Funktion der Temperatur sind, sodass eine Charakterisierung bei einer höheren Vernetzungstemperatur zu nicht vergleichbaren Resultaten mit den Experimenten bei Raumtemperatur führt.

ten dienen daher die nativen Oberflächen von polykristallinen Metallaufdampfschichten auf polierten Siliziumwafern. Sie zeichnen sich durch eine sehr ebene Topografie, Rauheiten im Nanometerbereich und sehr gut definierte chemische Oberflächenzustände aus.

Die genannten Vereinfachungen dienen dazu, unbekannte Parameter zu minimieren und so die Interpretation der Ergebnisse zuverlässiger zu gestalten. Zukünftige Arbeiten können auf das generierte Grundlagenwissen zurückgreifen und die Komplexität der Polymer- und der Oberflächensysteme sukzessive steigern, um auch hier zu einem umfassenderen Verständnis zu gelangen. Diese Vorgehensweise stellt eine Alternative zu den zeit- und kostenaufwendigen Parameterstudien dar, die auch heute noch weit verbreitet sind.

2.3 Vorgehensweise

Die Untersuchung von dünnen Polymerschichten auf Metallen erfordert einen umfangreichen Rückgriff auf physikalische und messmethodische Grundlagen. Darüber hinaus sind einige Vorüberlegungen zur Herstellung der Schichten, zu den Mess- und Auswertetechniken sowie grundsätzlich zur Modellierung des Interphasenverhaltens anhand dünner, offener Filme anzustellen. Kapitel 3 erläutert die wichtigsten *Grundlagen*, diskutiert die Zusammenhänge und bewertet sie mit Hinblick auf die Aufgabenstellung.

Abschnitt 3.1 behandelt verschiedene Aspekte, die für die Übertragbarkeit der Dünnschichtresultate auf die Interphase von Polymer-Metall-Übergängen von Bedeutung sind. Mit dem gewählten Ansatz sind gewisse Vereinfachungen und Näherungen verbunden, die sich z. B. aus der geometrischen Beschränkung einer dünnen Schicht oder der zusätzlichen Grenzfläche zur Atmosphäre ergeben. Weitere Konsequenzen folgen aus dem Präparationsverfahren (z. B. Spincoating mit Lösungsmittel) und aus den Informationsvolumina der unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden.

Zur Charakterisierung der *chemischen Struktur* der Polymersysteme dienen die IR-Spektroskopie (FTIR) als integrale Messmethode (d. h., die Filme werden über ihre gesamte Dicke gemessen) und die Röntgenfotoelektronenspektroskopie (XPS) als oberflächenempfindliche Technik (Abschnitt 3.2). Die IR-Spektroskopie (Abschnitt 3.2.1) bietet mit ihren verschiedenen Messverfahren den universellsten Zugang zur chemischen Struktur sowohl des Bulks (IR-ATR) als auch der dünnen Schichten (IR-ERAS) und wird daher im Rahmen dieser Arbeit in großem Umfang genutzt. Den Grundlagen der Messmethode ist deshalb besondere Beachtung zu schenken.

Aufbauend auf diesen Grundlagen wird eine verfeinerte Auswertemethodik entwickelt und optimiert, die die Interpretation der IR-Spektren über das in der Literatur erreichte Maß hinaus ermöglicht:

- Die IR-Bandenzuordnung mit Katalogen und Datenbanken ist oft unbefriedigend. Eine verbesserte Identifikation von IR-Banden gelingt unter Zuhilfenahme des quantenmechanischen (QM) Molecular-Modellings und der Normalkoordinatenanalyse von Modellmolekülen (Abschnitt 3.2.1.5).
- Die ATR-Spektren des Bulks und die ERA-Spektren von Filmen unterschiedlicher Dicke sind nicht miteinander vergleichbar, da sich die zugrunde liegende optische Messsituation unterscheidet. Der direkte Vergleich der Spektren kann durch Anwendung der IR-Spektrenrechnung (d. h. durch die spektrale Rück- und Vorwärtsrechnung auf der Grundlage der optischen Gesetze) erreicht werden (Abschnitt 3.2.1.3).
- Die unreaktierte Mischung der Polymerkomponenten wird für die quantitative Auswertung der IR-Spektren benötigt. Sie ist aber experimentell nicht zugänglich, da mit dem Mischen sofort chemische Reaktionen einsetzen. Eine Lösung des Problems ist die Anwendung einer Mischungsregel auf die optischen Funktionen der einzelnen Reinkomponenten (Abschnitt 3.2.1.4).
- Für den quantitativen Vergleich des Reaktionsfortschritts der Polymere im Bulk und in den dünnen Schichten verschiedener Dicke ist ein spektroskopischer Umsatz zu entwickeln, der von der Messmethode und von der Probengeometrie unabhängig ist. Dies gelingt durch Bezug der Umsätze auf die zugehörigen Absorptionsindexspektren mithilfe der IR-Spektrenrechnung (Abschnitt 3.2.1.6).

Abschnitt 3.3 stellt die ausgewählten Methoden zur Abbildung der *Filmmorphologie* (Topografie, Homogenität usw.) vor und erläutert die wichtigsten Aspekte ihrer Funktionsweise und der relevanten Messgrößen. Zu den Methoden zählen die Lichtmikroskopie (LM), die Weißlichtinterferometrie (WLI) und die Rasterkraftmikroskopie (SFM).

Zur Bestimmung der *Filmdicke* dient die kombinierte Anwendung der spektroskopischen Ellipsometrie (VASE), der Weißlichtinterferometrie (WLI) an präparierten Stufen und der FTIR-ERAS unter Zuhilfenahme der IR-Spektrenrechnung. Die Funktionsweise und die spezifischen Vor- und Nachteile der verschiedenen Verfahren sind in Abschnitt 3.4 diskutiert.

Das Ziel der *Substratherstellung* in Kapitel 4 ist die definierte und reproduzierbare Einstellung von Oberflächenzuständen mit besten Eigenschaften für die Dünnschichtpräparation und für die experimentelle Charakterisierung der dünnen Polymerfilme mit verschiedenen Messmethoden, die eine zuverlässige Interpretation der Resultate gewährleisten soll.

Die Herstellungsverfahren und die Eigenschaften der verwendeten Gold-, Aluminium- und Kupfersubstrate sind in den Abschnitten 4.1, 4.2 und 4.3 beschrieben. Sie entstehen durch Abscheidung (Physical vapor deposition, PVD) der Reinstmetalle aus der Dampfphase auf polierte Siliziumwafer und stellen nahezu ideale Oberflächen dar, die eine sehr ebene und

glatte Topografie aufweisen. Während der anschließenden, definierten Lagerung der Substrate bildet sich eine chemisch gut definierte, native Oberfläche, die im Falle des Aluminiums und des Kupfers eine natürliche Oxid- bzw. Hydroxidbedeckung ausbildet und auch die unvermeidlichen Kontaminationen aus der Atmosphäre sowie adsorbiertes Wasser einschließt. Für jedes der Substratmetalle Gold, Aluminium und Kupfer ist das Herstellungsverfahren für beste Eigenschaften zu optimieren und in einer Vorschrift festzuhalten. Die Oberflächen werden hinsichtlich ihrer Topografie (Rasterkraftmikroskopie, SFM) und ihrer chemischen Zusammensetzung bzw. dem Bindungszustand (Röntgenfotoelektronenspektroskopie, XPS) charakterisiert.

Die Kapitel 5 und 6 behandeln die Resultate zu den *dünnen Epoxid- und Polyurethanschichten* auf den verschiedenen Metallen. Für dünne Filme des im Bulk duromeren Epoxids und des elastomeren Polyurethans sind grundsätzlich verschiedene Eigenschaften zu erwarten, die aus der unterschiedlichen Chemie und auch aus der verschiedenen Moleküldynamik der Systeme folgen. Die experimentelle Vorgehensweise ist jedoch für beide Polymersysteme im Wesentlichen gleich.

Alle Resultate sind mit Hinblick auf den *Stand des Wissens* zu bewerten, der in den Abschnitten 5.1 bzw. 6.1 zusammengefasst ist. Er behandelt die relevanten Vernetzungs- sowie mögliche Nebenreaktionen der Komponenten und geht auf die Struktur und die Homogenität der resultierenden Polymere im Bulk ein. Die Literatur ist jedoch vor allem auf bekannte Wechselwirkungen mit Metallen und Interphaseneigenschaften hin zu untersuchen und zu bewerten. Aus dem Stand des Wissens sind Kriterien für die Auswahl der Polymersysteme abzuleiten und die interessanten Aspekte sowie offene Fragestellungen für die folgenden Untersuchungen herauszuarbeiten.

Die Eigenschaften der ausgewählten *Reaktivkomponenten*, d. h. der Edukte für die Polyaddition, sind in den Abschnitten 5.2 bzw. 6.2 zusammengestellt. Für das Epoxidsystem sind ein difunktionelles Epoxidharz auf der Basis von Bisphenol A sowie ein multifunktionseller aliphatischer Aminhärter vorgesehen, die zu einem Duromer vernetzen. Das elastomere Polyurethansystem besteht aus einem aromatischen Isocyanatvernetzer (modifiziertes 4,4'-MDI) und aliphatischen Polypropylenetherpolyolen. Von besonderer Bedeutung ist die Entwicklung einer zuverlässigen Bandenzuordnung in den IR-Spektren dieser Edukte aus Resultaten des QM-Molecular-Modellings und der Normalkoordinatenanalyse. Für die spätere, quantitative IR-Spektrenauswertung der vernetzenden Polymere wird die Mischung ihrer Komponenten aus den optischen Funktionen und der Mischungsregel berechnet. Sie repräsentiert den Bulk im unreaktierten Zustand. Schließlich sind die Lösungsmittel für die Dünnschichtpräparation vorzustellen und wesentliche Eigenschaften, wie z. B. mögliche Wechselwirkungen mit den Reaktivsystemen, zu erörtern.

Die Charakterisierung der chemischen Struktur der *Polymersysteme im Bulk* erfolgt während der Vernetzung bei Raumtemperatur, im RT-vernetzten und im nachvernetzten Zustand mit der FTIR-ATR (Abschnitte 5.3 bzw. 6.3). Die Resultate dienen als Referenz für den Vergleich mit den dünnen Polymerschichten. Wichtige Aspekte sind außerdem die Entwicklung einer Herstellungsvorschrift für eine gute Reproduzierbarkeit der Bulkproben, die auch die Ausgangsbasis für die Schichtherstellung darstellt, und die Homogenität der Systeme. Die mit QM-Modelling bzw. Normalkoordinatenanalyse unterstützte IR-Bandenzuordnung der Reaktionsprodukte sowie die Bestimmung der optischen Funktionen des Bulks in verschiedenen Vernetzungszuständen sind wichtige Vorbereitungen für die Auswertung der IR-Spektren von dünnen Schichten.

Die Abschnitte 5.4 bzw. 6.4 fassen die Resultate zu den *dünnen Filmen* der reaktiven Polymersysteme auf Gold, Aluminium und Kupfer zusammen. Sie sind im Schichtdickenbereich von ca. 10 nm bis etwa 3 μm mittels Spincoating herzustellen und in einer kontrollierten, inerten Atmosphäre zu vernetzen. Ihre Präparation ist mit dem Ziel einer optimalen Filmgüte und Reproduzierbarkeit zu entwickeln und in einer Herstellungsvorschrift festzuhalten. Die Überprüfung von Filmgüte, Homogenität und Topografie der Schichten geschieht mit der Lichtmikroskopie (LM), der Weißlichtinterferometrie (WLI) und der Rasterkraftmikroskopie (SFM). Aus den genannten Methoden sind Aussagen über die Morphologie der Schichten abzuleiten, die für die Interpretation der Resultate aus der Charakterisierung ihrer chemischen Struktur (FTIR-ERAS) zu beachten sind. In Analogie zur Vorgehensweise für den Bulk erfolgt die ERAS-Messung zu definierten Zeiten während der Vernetzung bei Raumtemperatur (sofern möglich), im RT-vernetzten und im nachvernetzten Zustand. Die FTIR-ERAS liefert integrale Mittelwerte über das durchstrahlte Probenvolumen, das insbesondere die metallseitige aber auch die luftseitige Interphase der Filme einschließt. Die XPS bestimmt zusätzlich die chemische Zusammensetzung der vernetzten Filmoberflächen, sodass der Einfluss der luftseitigen Interphase auf die integralen Schichteigenschaften in erster Näherung bewertet werden kann. Aus dem Vergleich von Filmen gleicher Dicke untereinander und mit dem Bulk können die metallspezifischen Effekte identifiziert werden. Aus der Variation der Filmdicke ist ihre Reichweite abzuschätzen.

Weitere, aus den Resultaten neu sich ergebende Fragestellungen (z. B. Wechselwirkung mit der Atmosphäre, Alterung, Lagerung der Substrate) werden ebenfalls in den Kapiteln 5 und 6 behandelt.

Kapitel 7 gibt die abschließende *Zusammenfassung* aller wichtigen Resultate. Der *Ausblick* in Kapitel 8 leitet daraus Vorschläge für zukünftige Arbeiten ab.

3 Grundlagen und Methoden

In diesem Abschnitt soll der methodische Ansatz zur Untersuchung von Polymer-Metall-Übergängen anhand von dünnen Schichten tiefergehend erläutert werden. Experimentelle Präparationstechniken und Messmethoden sind zur erfolgreichen Umsetzung der Strategie unverzichtbar. Sie werden – aufbauend auf den theoretischen Grundlagen und im Hinblick auf ihr praktisches Potenzial – diskutiert, um die notwendigen Voraussetzungen für die Untersuchung der reaktiven Polymersysteme in den Kapiteln 5 und 6 zu schaffen.

Dünne Filme können nicht nur als Beschichtungen, sondern auch als sogenannte *offene Klebungen* angesehen werden. Sie dienen in dieser Arbeit als Modell für die Interphase, das von der Gasphasenseite aus leicht zugänglich ist und charakterisiert werden kann. Die sogenannten *geschlossenen Klebungen* sind hingegen vom zweiten Substrat verdeckt und können nicht mit einer zufriedenstellenden Auswahl an experimentellen Methoden erreicht werden. Mit dem Dünnschichtansatz sind jedoch unweigerlich Annahmen und Einschränkungen verbunden. Sie werden in Abschnitt 3.1 ausführlich diskutiert, damit die experimentell entwickelten Aussagen über die Struktur und die Eigenschaften der dünnen Filme zuverlässiger auf die Interphase übertragen werden können.

Die Strategie zur Untersuchung der Interphase setzt auf die Variation der Filmdicke, um Aussagen über Mikrostrukturgradienten zu ermöglichen. Die genaue Kenntnis dieser Filmdicke ist daher für die Bewertung aller Resultate von großer Bedeutung. Abschnitt 3.4 betrachtet geeignete Messmethoden.

Die Wechselwirkung zwischen Polymer und Substrat kommt ggf. auch in der lateralen Morphologie der dünnen Filme zum Ausdruck, z. B. in Form einer Inhomogenität als Folge von Phasenseparation. Sie ist außerdem ein Aspekt der Filmgüte, die sich aus dem Präparationsverfahren ergibt. Abschnitt 3.3 befasst sich mit der Eignung von ausgewählten, ortsauflösenden Messverfahren, die für die Untersuchung der dünnen Schichten geeignet sind.

Der Ausbildung der chemischen Struktur in dünnen Polymerfilmen auf Metallen bildet den Schwerpunkt dieser Dissertation (Abschnitt 3.2). Die Infrarotspektroskopie hat sich in vielen Fällen als Methode der Wahl etabliert, da sie den meisten Anforderungen der qualitativen Strukturaufklärung von Polymeren im Bulk und in Schichten genügt. Doch erst die Entwicklung neuer Verfahren erlaubt die angestrebte quantitative Auswertung und die zuverlässige Interpretation der Dünnschichtspektren in der geforderten Güte. Den Grundlagen und Methoden der IR-Spektroskopie (Abschnitt 3.2.1) und der Beschreibung der verschiedenen Techniken wird daher ausreichend Raum gegeben.

Die experimentelle Vorgehensweise ist schließlich mit Hinblick auf die Wahl der geeigneten Mess- und Auswertemethoden zusammenfassend zu präzisieren (Abschnitt 3.5).

3.1 Experimenteller Zugang zur Polymer-Metall-Interphase

Die *Interphase* ist die Grenzschicht, die das Polymer durch Wechselwirkungen mit dem Kontakt zur metallischen Oberfläche aufbaut. Die Wechselwirkungen beschränken sich also nicht allein auf die *Grenzfläche*, sondern entfalten ihren Einfluss weiter in die angrenzende *Polymer-schicht* hinein. Sie unterscheidet sich in ihren Eigenschaften vom *Bulk*, der unbeeinflusst von den Wechselwirkungen mit dem Metall ist. Ihre Bedeutung für Polymer-Metall-Verbunde wurde bereits erläutert.

Für die experimentelle Untersuchung der Polymer-Metall-Interphase sind verschiedene Probleme zu lösen. So ist vor allem keine Messtechnik verfügbar, die die chemische Struktur der Interphase direkt in praxisnahen Klebungen oder Beschichtungen ermitteln kann (vgl. Abschnitt 3.1.3). Eine besondere Schwierigkeit liegt darin, dass die metallischen Verbundpartner die Interphase in einer geschlossenen Klebung verdecken, da sie für die meisten Messmethoden undurchdringlich sind. Beschichtungen bieten als einseitig offene Systeme von der Gasphasenseite aus eine grundsätzlich einfachere Zugangsmöglichkeit. Doch auch in offenen Beschichtungen kann die Interphase schwer zugänglich sein, z. B., wenn die Schichtdicke zu groß ist oder wenn weitere funktionelle Schichten aufgebracht sind. Es existiert leider auch keine einfache Technik, um die Interphase in der erforderlichen Güte, Auflösung und, vor allem, ohne jegliche Modifizierung ihrer Eigenschaften aus einer Beschichtung oder einer Klebung präparativ freizulegen.

Für den experimentellen Zugang zur Interphase haben sich lediglich drei Alternativen etabliert: erstens, die Untersuchung von Bruchflächen, zweitens, die Messung von Querschnitten und drittens, die Charakterisierung von dünnen Schichten mit variabler Dicke. Jede Variante hat ihre eigenen Vor- und Nachteile.

In dieser Arbeit wird der Dünnschichtansatz gewählt, der für die Charakterisierung der chemischen Interphasenstruktur besonders erfolgversprechend ist und für den eine umfangreiche Auswahl an hochempfindlichen Messmethoden zur Verfügung steht. Im μm -Bereich der Schichtdicken entsprechen die Filme Beschichtungen oder offenen Klebungen, wie sie als Vorstufe geschlossener Klebungen unmittelbar nach dem Klebstoffauftrag auf die metallischen Werkstücke und vor dem Fügen vorliegen. Der Bereich dünnster Filme (ca. 10 nm) erlaubt den Brückenschlag zur Längenskala von Adsorptionsexperimenten, die der Aufklärung von adhäsiven Wechselwirkungen dienen.

Die Wahl dünner Schichten als Modell für die Interphase ist mit Vereinfachungen und Näherungen verbunden, die in den folgenden Abschnitten näher erläutert werden. Mit der Modell-

bildung und den Implikationen der Filmgeometrie befasst sich Abschnitt 3.1.1. Weitere Aspekte ergeben sich aus der Filmpräparation (Abschnitt 3.1.2) und für die Charakterisierung mit verschiedenen Messmethoden (Abschnitt 3.1.3).

3.1.1 Dünne Schichten und Interphasen

Die folgenden Erläuterungen sollen einem besseren Verständnis für die Struktur der dünnen Schichten und die Entstehung der Interphase dienen. Der Dünnschichtansatz ist kritisch zu hinterfragen, um die Übertragbarkeit der Resultate auf die Interphase zu bewerten und ggf. Maßnahmen für die praktische Umsetzung der Strategie abzuleiten.

Strategie

Die dünnen Schichten werden aus dem flüssigen Gemisch der reaktiven Komponenten nach Verdünnung mit einem Lösungsmittel mittels Spincoating hergestellt (siehe Abschnitt 3.1.2). Die Polymerisation findet nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Film, d. h. unter dem Einfluss der Metalloberfläche, statt. Die Monomere können als Edukte der Reaktion ebenso mit der Metalloberfläche wechselwirken wie ihre Reaktionsprodukte. Damit herrschen grundsätzlich vergleichbare Bedingungen wie in typischen Klebungen oder Beschichtungen.

Die Untersuchung stützt sich auf eine Auswahl verschiedener Polymerschichtdicken von wenigen 10 nm bis zu mehreren Mikrometern. Diese Variation der Filmdicke soll Anhaltspunkte über die Ausdehnung der Interphase bzw. die Ausbildung eines Eigenschaftsgradienten senkrecht zur Metalloberfläche liefern. Die dünnsten Filme bilden bevorzugt die Interphaseneigenschaften ab, in dicken Schichten dominiert der Bulk die integralen Eigenschaften des gesamten Films (vgl. Abb. 2.2-1).

Die Schichten auf den verschiedenen Metallen sind untereinander und mit dem Bulk zu vergleichen, der unbeeinflusst von metallischen Oberflächen polymerisiert.

Gleichgewicht

Aus Sicht der Thermodynamik sind die Adhäsion und die Entstehung der Interphase eine Folge des Strebens der Systeme nach einem Gleichgewicht bzw. Quasigleichgewicht durch Minimierung der freien Enthalpie G . Der Begriff System umfasst hier alle Bestandteile des Klebstoffs mit seiner polydispersen Molekülgrößenverteilung (Monomere, Dimere, Oligomere usw.) und des Substrates mit seinen Oxid-, Hydroxid- und Adsorbat- bzw. Kontaminationsschichten. Die Minimierung der freien Enthalpie G entwickelt sich im allgemeinen Fall aus dem komplexen Wechselspiel von Minimierung der Enthalpie H (z. B. chemische Bildungen, inter- und intramolekulare Wechselwirkungen, Beiträge an der Phasengrenze) und Maximier-

ung der Entropie S (z. B. Konformationen, Vernetzung, Verschlaufung und Verteilung der verschieden großen Moleküle) bei einer gegebenen Temperatur T und konstantem Druck:

$$G = H - T \cdot S. \quad (3.1)$$

Das thermodynamische (Quasi-) Gleichgewicht stellt sich schließlich in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Zusammensetzung aller beteiligten Phasen ein, sofern dazu ausreichend Zeit zur Verfügung steht. Zeitabhängige Prozesse wie z. B. Diffusion, Keimbildung, Keimwachstum oder chemische Reaktionen führen jedoch oft zur Einstellung von Nichtgleichgewichtszuständen. Statt des globalen Minimums der freien Enthalpie wird nur ein lokales Minimum erreicht. Der Viskositätsanstieg, die Verglasung und die Vernetzung während einer Polymerisation haben z. B. zur Folge, dass die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt, weil reaktive funktionelle Gruppen in ihrer Bewegungsfreiheit eingeschränkt werden, oder dass die Reaktion schließlich ganz zum Erliegen kommt. Die Polymerisation konkurriert außerdem mit weiteren Prozessen, wie z. B. der Vorzugsadsorption einer Komponente an der Grenzfläche oder einer möglichen Phasentrennung in Mehrkomponentensystemen.⁴ Auch sie können dazu führen, dass die Reaktionen nahezu zum Erliegen kommen, obwohl im Mittel noch reaktionsfähige funktionelle Gruppen in ausreichendem Maß bzw. Verhältnis vorhanden sind. Sie sind nur räumlich getrennt. Die Konkurrenz der verschiedenen Prozesse hängt von vielen Parametern ab. Bislang existieren keine Modelle, die eine Vorhersage der resultierenden Struktur erlauben.

Für Transportprozesse wie die Diffusion ist neben der verfügbaren Zeit weiterhin die räumliche Dimension zu beachten. Auch die Probenform hat einen Einfluss auf die Ausbildung des Gleichgewichts, da im Bulk, in einer geschlossenen Klebung oder in einer dicken Beschichtung andere räumliche Verhältnisse und Möglichkeiten vorliegen als in der beschränkten Geometrie eines ultradünnen Filmes. Der folgende Abschnitt geht auf diesen Aspekt näher ein.

Schichtgeometrie und Dimensionsbeschränkung⁵

In einem geschlossenen Klebverbund grenzt das Polymersystem ganz überwiegend an die beiden metallischen Fügeteile, und es bilden sich zwei Polymer-Metall-Interphasen aus. In ausreichender Entfernung von den Grenzflächen verhält sich das Polymer wie der Bulk.

⁴ Die adhäsive Bindung einer Komponente an die Grenzfläche ist zugleich auch eine Vorzugsadsorption, die in Mehrkomponentensystemen die „Trennung von Phasen“ in Form eines Konzentrationsgradienten hervorruft.

⁵ Der Begriff *Dimensionsbeschränkung* zielt nicht auf die Confinementeffekte ab, die bei der Herstellung ultradünner Filme von Thermoplasten entstehen. Hier führt die eingeschränkte Geometrie zu einer Begrenzung der Konformationsmöglichkeiten der langen Polymerketten. Eine Folge ist z. B. die aus der Literatur (z. B. [4-9]) bekannte Depression der Glasübergangstemperatur eines Films. In unserem Fall findet die Polymerisation dagegen in der dünnen Schicht statt und geht von ausreichend beweglichen Monomeren oder kurzkettigen Oligomeren aus.

Wenn die Klebfuge nicht dick genug ist, können sich die beiden Interphasen auch überlappen und die Zone mit bulkartigem Verhalten entfällt.

In den einseitig offenen Beschichtungen wird einer dieser beiden Fügepartner durch die Atmosphäre (in der Regel Luft) ersetzt. Ausgehend von den Phasengrenzen entwickeln sich entsprechend eine Interphase Polymer-Metall und eine Interphase Luft-Polymer (Abb. 3.1-1). Auch diese beiden Interphasen überlappen sich, wenn die Schichtdicke kleiner ist als die Summe der Reichweiten von Substrat- und Atmosphäreneinfluss.

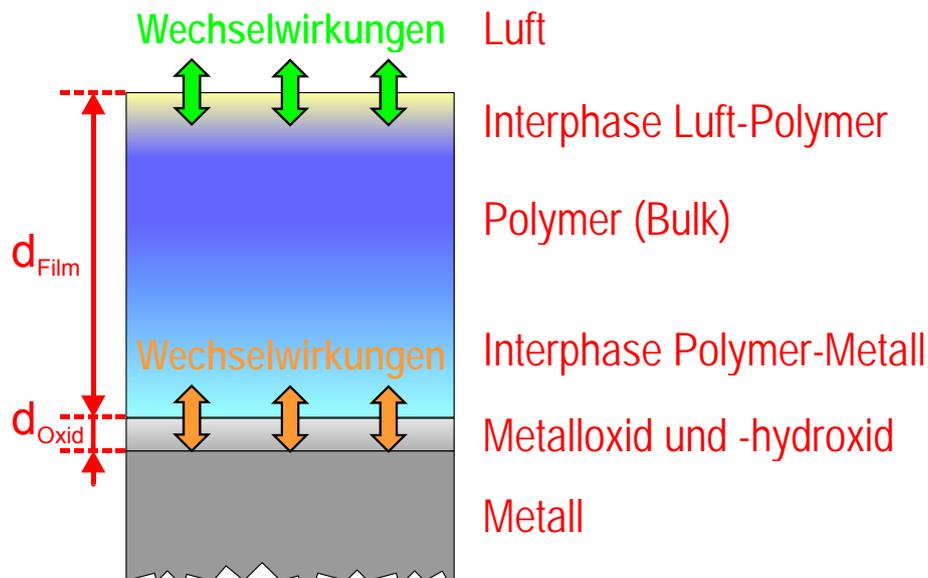


Abb. 3.1-1: Schematische Darstellung einer offenen Polymerschicht auf einer nativen Metalloberfläche; die metall- und luftseitigen Interphasen entstehen aus den Wechselwirkungen Polymer-Metall (bzw. Polymer-Metalloxid/-hydroxid) und Polymer-Luft.

Die Entstehung einer gasphasenseitigen Interphase kann durch verschiedene Prozesse und Wechselwirkungen des Polymersystems mit der Atmosphäre hervorgerufen werden. Eine Auswahl soll an dieser Stelle diskutiert werden.

Niedermolekulare Bestandteile des Polymersystems, die vor allem zu Beginn der Polymerisation bzw. nach dem Mischen der Monomere vorhanden sind, könnten an der Atmosphärenseite entweichen, sodass eine lokale Verarmungszone mit vom Bulk verschiedenem Mischungsverhältnis entsteht. Dieses Problem lässt sich durch ein Abdecken der Schicht vermeiden.⁶ Auch eine Vorpolymerisation des Ansatzes, die die flüchtigen Monomere weitgehend verbraucht und nichtflüchtige Di- und Oligomere erzeugt, reduziert das Abdampfen von Komponenten auf geringste Mengen bzw. die oberflächennächste Zone.

⁶ Das Abdecken einer Schicht löst nur das Problem des Abdampfens von Filmbestandteilen. Durch das Bedecken entsteht jedoch eine neue Grenzfläche bzw. eine neue Interphase des Polymers zum Abdeckmaterial, die unerwünschte Auswirkungen haben kann. Davon abgesehen ist auch das Risiko einer mechanischen Beschädigung der Schicht zu beachten.

Komponenten können nicht nur vorzugsweise an die Grenzfläche zum Metall migrieren, sondern reichern sich unter Umständen auch an der Luftseite an. Dies beeinflusst ebenfalls das Mischungsverhältnis.

Ein besonderes Problem entsteht dann, wenn Komponenten chemische Reaktionen oder andere Wechselwirkungen mit Bestandteilen der Luft (z. B. Sauerstoff, Wasser, CO₂) eingehen. Sauerstoff wird meist erst bei höheren Temperaturen oder über längere Zeiträume wirksam (thermooxidative Alterung bzw. Degradation) und ist so für die Präparation von Proben innerhalb weniger Stunden bis zum weitgehend ausreagierten, unempfindlicheren Produkt im Allgemeinen nicht relevant. Problematischer ist dagegen Wasser. Viele Epoxidhärter sind hygroskopisch, d. h., sie nehmen leicht Wasser aus der Atmosphäre auf. In Epoxidsystemen kann es Reaktionen katalysieren bzw. inhibieren oder es wirkt als Weichmacher, indem es die Beweglichkeit im Polymernetzwerk erhöht. In Polyurethansystemen tritt der Verbrauch von Isocyanatgruppen durch Wassermoleküle in Konkurrenz zur Polymerisation mit Hydroxylgruppen. Als störendes Nebenprodukt entsteht gasförmiges CO₂ (unerwünschte Blasenbildung). Wasser, das im Polymernetzwerk verbleibt, kann über einen längeren Zeitraum hinweg Alterungseffekte bewirken. Wenn es zur Metalloberfläche diffundiert, konkurriert es mit dem Polymersystem um Adsorptionsplätze oder verursacht die Korrosion der Substrate. Die verschiedenen Einflüsse aus der Atmosphäre lassen sich minimieren, indem die dünnen Polymerschichten nur an trockener Luft oder in Argon präpariert und gelagert werden.

Die Eigenschaften der Polymer-Metall-Interphase kommen in den integralen Messsignalen dünnerer Schichten (z. B. IR-ERAS) stärker zum Ausdruck als in den dickeren Schichten, in denen der Anteil des Bulks dominiert. Gleiches gilt für die Interphase Polymer-Luft, da bei den dünnen Filmen das für die Wechselwirkung relevante Verhältnis von Filmoberfläche zu Volumen groß ist. Dies ist bei der Interpretation der IR-Resultate stets zu beachten. Geeignete, oberflächenempfindliche Messverfahren (z. B. XPS) können dabei helfen, die Existenz einer luftseitigen Interphase festzustellen und ihren Anteil an den integralen Messgrößen zu bewerten.

Für die Charakterisierung der Interphase Polymer-Metall sind die ultradünnen Polymerschichten von wenigen 10 nm Dicke besonders interessant. Hier gilt es jedoch zu beachten, dass die gewählten Filmdicken nicht mehr deutlich größer als die voraussichtliche Ausdehnung der Interphase, sondern in derselben Größenordnung oder gar kleiner sind. Das Substrat beeinflusst die gesamte Schicht, die Polymer-Metall-Interphase dehnt sich bis an die Atmosphäreseite aus und eine Zone mit bulkartigem Verhalten fehlt. Das Fehlen des Bulks hat Konsequenzen, wenn ein quantitativer Vergleich mit der Ausdehnung der Interphase in dickeren Beschichtungen oder in Klebverbunden mit breiteren Klebfugen gezogen werden soll. Der Materie- und Energieaustausch, der zwischen Polymer und Atmosphäre (wie oben beschrieben) unerwünscht ist, fehlt nun zwischen Interphase und Bulk, da mit der Grenzflä-

che Polymer-Luft eine neue, zusätzliche Barriere vorgegeben ist. Dies hat einen Einfluss auf die Ausbildung der Gleichgewichte im komplexen Zusammenspiel der verschiedenen physikalischen und chemischen Prozesse. Ein Beispiel ist die Vorzugsadsorption bzw. die Anreicherung einer Komponente des Polymersystems an der Metallseite und die Entstehung einer Verarmungszone dahinter. Das resultierende Konzentrationsprofil hängt wesentlich von der Filmdicke ab. In dicken Schichten wirkt die Bulkzone wie ein Reservoir, das groß ist im Vergleich mit der Interphase und daher Unterschiede im chemischen Potenzial bzw. in der Konzentration (vgl. 1. Ficksches Gesetz) ausgleichen kann. In ultradünnen Filmen wird die Verarmung dagegen mangels Bulkzone an der Schichtoberfläche detektierbar sein und die Anreicherung an der Metallseite fällt voraussichtlich weniger stark aus. Ein weiteres Beispiel ist die verschiedene Wärmebilanz bei der exothermen Polymerisation. Die geringe Reaktionswärme eines ultradünnen Films wird stets schnell über das Metallsubstrat abgeführt. Die breite Bulkzone einer dicken Beschichtung wirkt hingegen als Wärmequelle für die Interphase.

Die Beispiele zeigen, dass die direkte Übertragung der Resultate ultradünner Schichten auf das quantitative Eigenschaftsprofil der Polymer-Metall-Interphase nicht empfehlenswert ist, aber sie geben die qualitativen Tendenzen wieder. Deshalb eignen sich ultradünne Schichten für die Aufklärung der grundsätzlichen Zusammenhänge.

Technische Klebungen und Beschichtungen werden in aller Regel an der Umgebungsluft und nur selten unter kontrollierten Bedingungen hergestellt. Bis zur Zusammenführung der Fügepartner sind die applizierten Klebstoffe ebenso wie die Beschichtungen der Atmosphäre ausgesetzt. Manche Klebstoffe sind deshalb durch Additive (z. B. Wasserfänger auf der Basis von Zeolithen) für die Verarbeitung an der Umgebungsluft konditioniert. Die offene Grenzfläche zur Atmosphäre ist also grundsätzlich praxisrelevant. Die Effekte sind jedoch weniger stark als in dünnen Filmen, weil die offenen Klebungen nach der Applikation in überschaubarer Zeit mit dem jeweiligen Fügepartner abgedeckt werden und da meist größere Klebstoffvolumina mit vergleichsweise geringer Oberfläche zu verarbeiten sind.

Die vorgeschlagenen Maßnahmen (z. B. Präparation an inerter Atmosphäre, Vorpolymerisation, Abdecken der Schicht, Messung der luftseitigen Interphase) tragen erstens dazu bei, dass die Verhältnisse in den ultradünnen Schichten dem Zustand der Polymer-Metall-Interphase möglichst nahe kommen. Sie sorgen zweitens für reproduzierbare Herstellungsbedingungen und erlauben drittens eine Kontrolle der Filmoberflächen.

3.1.2 Ausgewählte Aspekte der Filmpräparation

Das Spincoating ist ein sehr weit verbreitetes Verfahren zur Herstellung von hochwertigen dünnen Schichten mit Dicken im Bereich von Mikrometern bis hinab zu einigen Nanometern [10]. Verantwortlich dafür sind die einfache Handhabung, die Eignung für hohe Stückzahlen bei geringen Apparate- und Prozesskosten und die hohe Qualität der Spincoatingfilme. Die erzielten Filmdicken sind lateral sehr einheitlich⁷; die Abweichungen betragen oft weniger als 1 % [11, 12]. Der Einfachheit des Verfahrens steht jedoch eine weitreichende Komplexität der zugrunde liegenden Mechanismen gegenüber. Das Resultat hängt von vielen Parametern ab, die für jede Wahl von Substrat, Lösungsmittel und Polymersystem empirisch zu optimieren sind, um die bestmögliche Filmqualität reproduzierbar zu erreichen.

Ein häufiges Problem besteht beim Spincoating in einer nicht ausreichenden Benetzung der Substratoberflächen durch die Lösung oder die gelöste Substanz. Unpassend ausgewählte Prozessparameter oder Lösungsmittel führen zu mangelhafter Filmgüte und inhomogenen Filmstrukturen bzw. -topografien. (z. B. „Orangenhaut“, radiale Streifen). Der Prozess soll daher für ein besseres Verständnis der Zusammenhänge kurz erläutert werden.

Vorgänge beim Spincoating und Einfluss der Prozessparameter

Beim Spincoating wird das Schichtmaterial mit dem Lösungsmittel zunächst verdünnt und dann auf das Substrat aufgebracht. Die überschüssige Lösung wird unter definierten Bedingungen (vor allem Temperatur, Geschwindigkeit und Dauer der Rotation) vom Substrat abgeschleudert. Das Lösungsmittel soll schließlich vollständig aus dem Film entweichen. Das Verfahren ist entsprechend durch vier voneinander abhängige Schritte gekennzeichnet [11]: die Deposition, das Spin-Up, das Spin-Off und die Evaporation.

Das Substrat befindet sich auf einem drehbaren Probenhalter (siehe Abb. 3.1-2). Zuerst ist eine definierte Menge der Lösung mit gewünschter Konzentration im Überschuss (einige 100 µm dick) auf das Substrat aufzubringen (Deposition). Anschließend wird der Schleudervorgang gestartet, d. h., der Probenhalter wird beschleunigt, bis er die Endgeschwindigkeit der Rotation erreicht (Spin-Up). Deposition und Spin-Up erfolgen gewöhnlich recht schnell, d. h., das Verdampfen des Lösungsmittels in dieser Zeit ist im Allgemeinen vernachlässigbar. Die Rotationsgeschwindigkeit wird dann für eine definierte Zeit konstant gehalten, bevor der Probenhalter schließlich wieder abgebremst wird und zum Stillstand kommt (Spin-Off). Der letzte Schritt, das Verdampfen des Lösungsmittels (Evaporation), setzt bereits während der Rotation ein, sodass eine Trennung der Vorgänge kaum möglich ist.

⁷ Ausgenommen sind die Randbereiche an den Ecken und Kanten der Substrate.

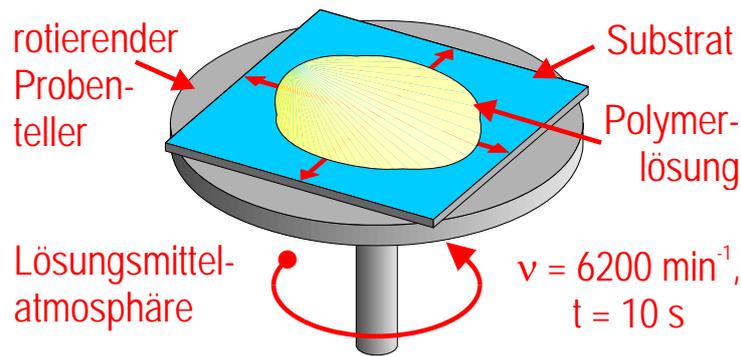


Abb. 3.1-2: Prinzip und Aufbau der Dünnschichtpräparation mittels Spincoating mit typischen Werten für Geschwindigkeit v und Dauer t der Rotation.

Der Probenhalter beschleunigt innerhalb sehr kurzer Zeiten auf hohe Rotationsgeschwindigkeiten. Der überwiegende Teil der im Überschuss aufgebrauchten Lösung wird dabei schon weggeschleudert. Auf dem Substrat verbleibt lediglich ein sehr viel dünnerer Film der Lösung. Die Filmdicke nimmt anschließend, d. h. während der Rotation, kontinuierlich ab. Die am Ende des Prozesses resultierende Filmdicke und die Kinetik ihrer Entstehung beruhen auf vielfältigen Einflüssen (z. B. Kräftegleichgewichte, Massebilanzen, Eigenschaftsänderungen der Lösung infolge von Verdampfen und Konzentrationszunahme, Adhäsion an der Grenzschicht), die in zahlreichen Studien [11-21] experimentell und theoretisch untersucht wurden. Der Komplexität der Verhältnisse wird mit einer Reihe von Vereinfachungen begegnet. Die finale Filmdicke kann aus den bekannten Prozessparametern und den Substanzeigenschaften mit der folgenden halbempirisch abgeleiteten Beziehung (aus [11, 22]) abgeschätzt werden:

$$d_{\text{Film}} \propto \sqrt[3]{\frac{k \cdot \mu_0}{\rho_0}} \cdot \frac{c_0}{\sqrt[3]{1 - c_0}} \cdot \omega^{-q}, \quad (3.2)$$

c_0 : Anfangskonzentration der Lösung vor dem Spincoating,

μ_0 : Viskosität der Lösung für c_0 ,

ρ_0 : Dichte der Lösung für c_0 ,

ω : Winkelgeschwindigkeit der Rotation,

q : Geschwindigkeitsexponent (in den meisten Experimenten gilt: $q = 1/2$),

k : Parameter zu Diffusion und Massetransfer in die Gasphase: $k \sim p^*$,

p^* : Dampfdruck des reinen Lösungsmittels.

Dünnere Filme entstehen vor allem durch die Verringerung der Konzentration c_0 der Spincoatinglösung und durch die Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit ω . In dieser Arbeit wird allein die Konzentration der Lösung in systematischer Weise variiert, um die verschiedenen

Filmdicken zu präparieren. Die sonstigen Parameter (Lösungsmittel, Geschwindigkeiten und Zeiten) bleiben konstant.

Einfluss des Lösungsmittels

Flüchtigere Lösungsmittel mit höherem Dampfdruck p^* erzeugen die dickeren Filme. Durch das schnellere Verdampfen steigt auch die Viskosität der Lösung schneller an, was zur Verlangsamung der Fließprozesse und damit zu einem größeren Zeitbedarf für die Schichtdickenabnahme führt. Die Wahl des Lösungsmittels wirkt sich aber auch auf die Filmgüte aus. Der schnelle Viskositätsanstieg wird in Verbindung mit den wirksamen Scherkräften beim Schleudern dafür verantwortlich gemacht, dass unerwünschte Filmtopografien entstehen. Ein weiteres Problem bei der Verwendung von stark flüchtigen Lösungsmitteln ist die zu schnell verbrauchte Verdampfungswärme. Sie führt zu starken Temperatursenkungen, in deren Folge Konvektionsströme über die Filmdicke entstehen. Sie werden für die Ausbildung der sogenannten Marangoni-Muster verantwortlich gemacht [11].

Das Lösungsmittel soll nach dem Spincoating möglichst schnell und vollständig aus dem Film verdampfen, um die Zeit für die Wechselwirkung mit dem Polymersystem zu minimieren und um einen signifikanten Einfluss auf Polymerisation und Strukturbildung zu vermeiden. Mit zunehmender Filmdicke nimmt das Abdampfen des Lösungsmittels jedoch größere Zeiten in Anspruch, da die Transportwege für die Diffusion aus der Schicht heraus größer werden. Der Prozess des Verdampfens steht dann in Konkurrenz zur Vernetzungsreaktion. Werden Lösungsmittelmoleküle im entstehenden Netzwerk gefangen, so können sie z. B. als Weichmacher wirken und die Polymerisation auch dann beeinflussen, wenn sie keine chemischen Reaktionen eingehen.

Der Wahl des Lösungsmittels bzw. seines Dampfdrucks kommt daher eine große Bedeutung zu. Einerseits muss sein Dampfdruck hoch sein, damit es aus der Schicht schnell entweichen kann. Andererseits kann gerade dies zu unzureichender Filmgüte aus dem Spincoatingprozess führen. Eine Lösung des Problems ist die Durchführung des Schleuderns in einer abgeschlossenen Probenkammer mit einer Atmosphäre, die an Lösungsmittel gesättigt ist. Im Idealfall ist das Abdampfen während der Rotation dann vernachlässigbar. Die endgültige Filmdicke stellt sich erst bei ruhendem Probenhalter ein, wenn die Abdeckung der Kammer zum Abbau der Lösungsmittelkonzentration geöffnet wird. Nach unserer Erfahrung führt diese Maßnahme meist auch für stark flüchtige Lösungsmittel zu guten Filmqualitäten.

Der Einsatz eines Lösungsmittels hat weitere Konsequenzen, die über den Spincoatingprozess hinausgehen.⁸ Das Verdünnen eines Oligomergemisches im frühen Stadium der

⁸ Auch in kommerziellen Klebstoffsystemen und vor allem für Beschichtungen werden sehr häufig Lösungsmittel eingesetzt. Die beschriebenen Einflüsse sind daher durchaus praxisrelevant und nicht nur Nebeneffekte der Dünnschichtpräparation.

Polymerisation führt – im Vergleich zu einem System ohne Lösungsmittel – zu einer künstlichen Homogenisierung, die einen Einfluss auf die spätere Netzwerkstruktur haben kann. In der Lösung stellen sich vorübergehend neue Gleichgewichte ein. Ein Beispiel ist die Entstehung einer Phasentrennung der Komponenten im Präpolymer, die sich in Lösung wieder auflösen kann.

Nach dem Verdünnen des reaktiven Polymeransatzes kann sich die Polymerisation auch im gelösten Zustand fortsetzen. Der Verdünnungseffekt bewirkt für geringe Konzentrationen lediglich eine Verlangsamung der Reaktionen. In hohen Konzentrationen kann das Lösungsmittel den gelösten Molekülen eine größere Beweglichkeit verleihen und die Fortsetzung der Polymerisation unterstützen. Von experimentellem Vorteil sind Lösungsmittel, die die weitere Vernetzung durch chemische Reaktionen blockieren (z. B. durch Verkappung der funktionellen Gruppen) oder durch andere Wechselwirkungen (z. B. Wasserstoffbrückenbindungen zu funktionellen Gruppen) inhibierend wirken. Die Polymerisation wird in diesem Fall durch das Verdünnen gestoppt und setzt sich erst fort, wenn das Lösungsmittel nach dem Spincoating aus den Filmen verdampft ist.

Während der kurzen Verweildauer der Lösung des Polymeransatzes auf dem Substrat vor dem Spincoating können weitere Prozesse auftreten. Das Lösungsmittel kann zur Entfernung der Adsorbat- bzw. Kontaminationsschichten auf der Oberfläche beitragen. Die höhere Beweglichkeit der Präpolymermoleküle in Lösung verbessert ihre Fähigkeit zur Bildung einer eigenen, molekularen Adsorptionsschicht, die sich innerhalb weniger Sekunden bilden kann.⁹ Die Lösung erleichtert ggf. den Abtransport von Produkten, die erst an der Grenzfläche entstehen. Das Lösungsmittel beschleunigt hier jedoch im Wesentlichen nur diejenigen Vorgänge, die auch ohne seinen Einfluss ablaufen würden. Nach dem schnellen Abdampfen der Lösungsmittelmoleküle darf erwartet werden, dass sich das System wieder in Richtung des Zustandes für das lösungsmittelfreie System entwickelt.

Filmbildung und Benetzung der Substratoberflächen

Das Ziel des Spincoatings ist die Herstellung dünner, homogener Filme mit gleichförmiger Dicke. Die geringe, laterale Dickenvariation ist eine Voraussetzung für die Modellbildung bzw. für die Übertragbarkeit der Dünnsfilmresultate auf die Interphase Polymer-Metall. Integrale Messmethoden wie die FTIR-ERAS erfassen das gesamte durchstrahlte Probenvolumen. Die IR-Resultate sind folglich Mittelwerte und können nur dann einer bestimmten Filmdicke zugeordnet werden, wenn diese über die Probenfläche (d. h. lateral) ausreichend konstant ist. Inhomogene, wellige oder gar entnetzte Filme führen bei optischen Messmethoden

⁹ Das Lösungsmittel selbst sollte keine Adhäsionswechselwirkung mit dem Substrat eingehen.

wie der IR-Spektroskopie außerdem zu Lichtstreuung und schränken die Auswertbarkeit der Spektren ein.

Die wichtigste Voraussetzung für die Filmbildung ist die Benetzung der Substratoberflächen durch das flüssige Präpolymer bzw. durch die verdünnte Lösung des Polymersystems. Von Entnetzung wird in der Regel dann gesprochen, wenn die Flüssigkeiten keine makroskopisch ausgedehnte, flächige Bedeckung auf den Festkörpern ausbilden, sondern stattdessen bestrebt sind, ihre Kontaktfläche zu minimieren. Die Benetzung wird sehr häufig durch den statischen Kontaktwinkel beschrieben, den ein liegender Tropfen der Flüssigkeit mit der Substratoberfläche in einer definierten Atmosphäre ausbildet. Flüssigkeiten mit einem Kontaktwinkel $\theta > 90^\circ$ werden als nicht benetzend bezeichnet, solche mit $\theta < 90^\circ$ als teilweise oder unvollständig benetzend und diejenigen mit $\theta = 0^\circ$ als vollkommen benetzend.

Die Entnetzung in ultradünnen Filmen läuft jedoch nach besonderen Mechanismen ab. Der Begriff „be- oder entnetzende Flüssigkeit“ muss daher vom Phänomen der „Entnetzung in ultradünnen Filmen“ unterschieden werden. Ein anfänglich, d. h. nach dem Spincoating, noch gespreiteter Film zerfällt hier in voneinander getrennte Tropfen, die sich häufig in charakteristischen Mustern (oft Polygone) anordnen (vgl. z. B. Abb. 5.4-2, S. 165). Diese Entnetzung wird vor allem dann beobachtet, wenn der (anfänglich geschlossene) Film eine gewisse kritische Dicke unterschreitet [23]. Sie wird auch für solche Flüssigkeiten beobachtet, die aufgrund ihres Kontaktwinkels als benetzend bezeichnet werden. Die zugrunde liegenden Mechanismen sind weiterhin Gegenstand der Forschung. Ein umfangreicher Überblick kann der Literatur [22, 24-27] entnommen werden. Hier sind nur die wesentlichen Zusammenhänge aus [22] zusammengefasst.

Die Resultate werden überwiegend aus Untersuchungen an *einkomponentigen*, nichtflüchtigen Systemen (z. B. Polystyrol auf Silizium) abgeleitet [27-35]. Dicke Filme > 100 nm aus benetzenden Flüssigkeiten sind stabil, solche aus nicht benetzenden Flüssigkeiten sind metastabil. Der Zerfall dieser Schichten beginnt an Defekten im Film (Poren oder kleine Löcher), die als Keime wirken und infolge der Entnetzung kontinuierlich wachsen, bis sie koagulieren und einzelne Tröpfchen hinterlassen. Ultradünne Filme aus nicht benetzenden Flüssigkeiten mit Dicken unterhalb des kritischen Wertes zerfallen nach dem Mechanismus der spinodalen Entnetzung. Geringste Schwankungen in der Topografie schaukeln sich exponentiell zu größeren Dickenfluktuationen (Undulationen, vgl. [11, 26, 36-38]) auf, bis Löcher im Film entstehen. Auch diese Löcher wachsen und koagulieren, bis nur noch einzelne Tröpfchen zurückbleiben. Die Entnetzung erfolgt spontan, d. h., ohne dass eine Aktivierung bzw. Keime erforderlich sind. Ultradünne Filme aus nicht benetzenden Flüssigkeiten sind folglich in jedem Fall instabil. Für teilweise oder besser benetzende Flüssigkeiten sind wiederum Keime im Film notwendig. Keime sind hier z. B. kleinste Poren, die an Substratrauigkeiten, durch Staubpartikel aus der Umgebung, durch Verunreinigungen oder durch Agglomerationen im Film her-

vorgerufen werden [29]. Andere Studien kommen zu dem Ergebnis, dass auch die metastabilen, ultradünnen Filme durch spinodale Entnetzung infolge von Undulationen [37, 38] zerfallen. Diese undulativen Strukturen entstehen [36] zufolge jedoch vor allem aus der Spincoatingpräparation. Die Entnetzungsstrukturen erweisen sich insbesondere für die gewählte Kombination aus Lösungsmittel und Substrat als charakteristisch. Die Autoren in [25, 39-41] gehen hingegen davon aus, dass vor allem durch das Spincoating hervorgerufene intrinsische Fehler und Defekte im Polymerfilm als Nukleationskeime wirksam werden, die ihren Ausgangspunkt in inneren Spannungen nach dem Verdampfen des Lösungsmittels haben. Doch auch in diesem Fall schafft erst das Präparationsverfahren die Voraussetzungen für die Entnetzung.

Zu den Prozessen während der Filmbildung und speziell beim Trocknen des Films durch das Verdampfen des Lösungsmittels gehören Veränderungen von Rheologie, Temperatur- und Diffusionsgradienten sowie das Schrumpfen des Films. Außerdem spielen die Adhäsionswechselwirkungen mit dem Substrat und die Dimensionsbeschränkung in den ultradünnen Filmen eine wichtige Rolle. Die Filmpräparation mittels Spincoating kann weiterhin zur Entstehung von Defekten führen. Das schnelle Verdampfen des Lösungsmittels begünstigt diesen Effekt und führt zur Entstehung von Nichtgleichgewichtszuständen. Die Defekte wirken ggf. als Keime für die (spinodale) Entnetzung und lassen sich nie vollkommen vermeiden.

Für ultradünne Filme aus zweikomponentigen Systemen, z. B. die in dieser Arbeit betrachteten reaktiven Klebstoffsysteme, werden die Verhältnisse noch wesentlich komplexer [42]. Das häufig beobachtete Schrumpfen während der Vernetzung und dadurch erzeugte Eigenstressungen im adhären und ggf. verglasten Film sowie grenzflächeninduzierte Phasentrennungen (z. B. durch Präferenzadsorption) wirken sich in diesem Fall zusätzlich auf die Filmmorphologie aus [43-51]. So entsteht (z. B. für Epoxidbeschichtungen in [52]) ein komplexes Wechselspiel von Lösungsmittelverdampfung und Vernetzungsreaktionen, das von der Temperatur, der Flüchtigkeit des Lösungsmittels, Wechselwirkungen wie z. B. Wasserstoffbrücken und der Filmdicke abhängt.

Die Diskussion in diesem Abschnitt zeigt, dass die gemessenen Filmmorphologien nicht allein auf die Polymer-Substrat-Wechselwirkungen zurückzuführen sein müssen, sondern auch ein Resultat der komplexen Prozesse während des Spincoatings oder eine Folge des Benetzungsverhaltens sein können. Dieser Aspekt darf bei der Interpretation niemals außer Acht gelassen werden. Die Filmpräparation ist jedenfalls dahingehend zu optimieren, dass diese Effekte minimiert werden.

3.1.3 Charakterisierung der Interphase und dünner Schichten

Die folgenden Abschnitte behandeln die verschiedenen Messmethoden zur Charakterisierung der dünnen Schichten hinsichtlich ihrer chemischen Struktur (Abschnitt 3.2), ihrer Morphologie (Abschnitt 3.3) und der Filmdicke (Abschnitt 3.4). Unterschiede der Verfahren ergeben sich nicht nur aus den zugrunde liegenden Messgrößen, sondern auch aus den relevanten Volumina, aus denen die Informationen über die Proben gewonnen werden. Sie sind in den einzelnen Abschnitten jeweils zu bewerten. An dieser Stelle sind jedoch einige Vorüberlegungen angebracht.

Die meisten Messtechniken sind nicht in der Lage, Prozesse und Eigenschaften der Interphase direkt in den Klebungen oder Beschichtungen zu messen. Sie ermitteln entweder eine integrale Information über den Interphasen- und den Bulkbereich einer Probe, oder sie sind nur für ihre Oberfläche empfindlich. Spezialisierte Verfahren wie die Second-Harmonic-Spektroskopie (SHS), die Surface-Enhanced-Raman-Spektroskopie (SERS) oder die Surface-Enhanced-Infrared-Absorption-Spektroskopie (SEIRAS) benötigen besondere Verhältnisse an der Grenzfläche Polymer-Metall oder die quantitative Interpretation der Spektren ist noch nicht ausreichend entwickelt.

Auch für die Charakterisierung der detaillierten, chemischen Struktur dünner Schichten stehen keine tiefenauflösenden Messmethoden zu Verfügung. Die Infrarotspektroskopie ist für Polymere in dünnen Schichten auf metallischen Oberflächen (Externe Reflexions-Absorptions-Spektroskopie, ERAS) bestens geeignet. Sie ist jedoch den integrierenden Verfahren zuzuordnen, d. h., die gemessenen Spektren repräsentieren das gesamte durchstrahlte Filmvolumen. Durch die Wahl von verschiedenen Filmdicken soll daher das Verhältnis von Interphasen- und Bulkanteil an den IR-Spektren variiert werden (vgl. Abschnitt 2.2). Oberflächenempfindliche Methoden wie die XPS messen ergänzend die luftseitige Interphase und unterstützen damit die Ergebnisinterpretation aus der IR-Spektroskopie. Verfahren mit lateraler Ortsauflösung wie die Lichtmikroskopie (LM), die Weißlichtinterferometrie (WLI) oder die Rasterkraftmikroskopie (SFM) liefern Informationen über die Filmgüte, die Topografie oder die Homogenität der Filme. Rückschlüsse auf die chemische Struktur der Polymere können damit nur indirekt, d. h. in Kombination mit den IR-Resultaten, abgeleitet werden.

Die Eigenschaften des Bulks dienen als Referenz für die dünnen Polymerfilme. Auch sie müssen mit einem geeigneten Verfahren gemessen werden. Dazu ist ein Informationsvolumen bzw. eine Eindringtiefe erforderlich, die deutlich größer als die Ausdehnung der chemischen Interphase in dünnen Schichten ist. Die IR-ATR-Spektroskopie mit günstig gewählten Messparametern wird diesen Anforderungen gerecht.

3.2 Charakterisierung der chemischen Struktur dünner Filme

Die Infrarotspektroskopie (FTIR, Abschnitt 3.2.1) bietet als sehr gut etablierte Messmethode den einfachsten und doch universellsten Zugang zur chemischen Struktur von Polymeren im Bulk und in den dünnen Schichten auf Metallen zur Untersuchung von Adhäsion und Interphasen [53]. Ihre Resultate bilden den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit. Grundlagen und Methoden werden daher ausführlich behandelt.

Die Röntgenfotoelektronenspektroskopie (XPS, Abschnitt 3.2.2) liefert ergänzende Informationen zur oberflächennahen Zusammensetzung von Polymerproben und Metallsubstraten.

3.2.1 Infrarotspektroskopie (FTIR)

Die Resultate zur chemischen Struktur der Polymersysteme im Bulk und in dünnen Schichten werden überwiegend mithilfe der IR-Spektroskopie und darauf aufbauender Auswerteverfahren gewonnen. Daher ist zunächst eine ausführliche Beschäftigung mit ihren Grundlagen (Abschnitt 3.2.1.1) und den relevanten Messverfahren (Abschnitt 3.2.1.2) geboten. Die Weiterverarbeitung von gemessenen IR-Spektren mit den Methoden der spektralen Vorwärts- (Abschnitt 3.2.1.1) und Rückrechnung (Abschnitt 3.2.1.3) sowie die geeignete Anwendung der Mischungsregel für Spektren (Abschnitt 3.2.1.4) sind als methodische, teilweise neue Entwicklungen von zentraler Bedeutung für verschiedene Aspekte des qualitativen Spektrenvergleichs (Abschnitt 3.2.1.3) und der quantitativen Auswertung von Reaktionsumsätzen (Abschnitt 3.2.1.6). Mit der Unterstützung der konventionellen Bandenidentifikation durch Resultate der Normalkoordinatenanalyse von quantenmechanisch modellierten Molekülkonformationen (Abschnitt 3.2.1.5) wird ein weiterer wesentlicher methodischer Aspekt zur Verbesserung der Spektrenauswertung und -interpretation eingeführt.

Die nachfolgenden Abschnitte behandeln die IR-Spektroskopie für den allgemeinen Fall einer integrierenden Messmethode. Auf die lateral ortsauflösenden IR-*Mikroskopietechniken* (z. B. μ -ATR an Polymeren [54]) wird nicht im Detail eingegangen, da sie auf den gleichen Grundprinzipien aufbauen.

3.2.1.1 Grundlagen und spektrale Vorwärtsrechnung

Die Grundlagen der IR-Spektroskopie sind für alle weiteren Betrachtungen der Spektrenerstellung, -auswertung und -interpretation essenziell und werden daher kurz zusammengefasst. Ausgangspunkt sind die physikalischen Wechselwirkungen zwischen infrarotem Licht und Materie. Besondere Aufmerksamkeit wird den physikalischen Gesetzen gewidmet, die mathematisch beschreiben, wie sich IR-Spektren aus der Art des Messverfahrens, den

Messparametern, der Probenmorphologie (Schichtaufbau) und insbesondere den Materialeigenschaften der Probe ergeben. Diese Zusammenhänge bilden die Grundlage für die spektrale Vorwärtsrechnung, d. h. für die von der optischen bzw. dielektrischen Funktion ausgehende Berechnung¹⁰ von IR-Spektren. Sie ist ein zentrales Element der Methodik, die diese Arbeit zur Charakterisierung von dünnen Polymerschichten auf Metallen entwickelt und nutzt.

Für die nachfolgende Zusammenfassung sind die Mittel der klassischen Optik ausreichend. Für die Charakterisierung von Polymeren genügt es außerdem, wenn nur die elektrische Dipolwechselwirkung betrachtet wird. Magnetische Wechselwirkungen werden vernachlässigt. Darüber hinaus werden an gegebener Stelle weitere Vereinfachungen (z. B. Homogenität, Isotropie der durchstrahlten Medien) eingeführt, um die Übersichtlichkeit der Darstellung zu wahren.

Ein grundlegender Einstieg in die Thematik kann in der Literatur (z. B. [55-62]) gefunden werden.

Ausbreitung elektromagnetischer Wellen im homogenen Medium

Bei der IR-Spektroskopie wird die Wechselwirkung von infrarotem Licht, d. h. elektromagnetischer Strahlung im hier betrachteten Wellenlängenbereich (Vakuum) von $\lambda_0 = 2,5 - 25 \mu\text{m}$, mit Materie genutzt. Die physikalischen Vorgänge können daher letztlich aus den Maxwell-Gleichungen unter den gegebenen Randbedingungen abgeleitet werden.

Die Wellengleichung für die Ausbreitung des Lichtes in einem homogenen Medium kann daraus wie folgt formuliert werden:

$$\Delta \vec{E} - \hat{\epsilon} \cdot \epsilon_0 \cdot \hat{\mu} \cdot \mu_0 \cdot \ddot{\vec{E}} = \vec{0} \quad (3.3)$$

mit

\vec{E} : Vektor der elektrischen Feldstärke,

$\hat{\epsilon}$: Permittivitätszahl (relative Dielektrizitätskonstante),

ϵ_0 : elektrische Feldkonstante ($8,8542 \cdot 10^{-12} \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{V} \cdot \text{m}}$),

$\hat{\mu}$: Permeabilitätszahl (relative magnetische Permeabilität),

μ_0 : magnetische Feldkonstante ($4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{V} \cdot \text{s}}{\text{A} \cdot \text{m}}$).

¹⁰ Der Begriff „Spektrerechnung“ wird in dieser Arbeit stets dem Ausdruck „Spektrerechnung“ vorgezogen, wenn die rechnerische Weiterverarbeitung von gemessenen Spektren gemeint ist. Die „Spektrerechnung“ bezeichnet stattdessen die Erstellung von Spektren aus der Normalkoordinatenanalyse (quantenmechanisch) modellierter Molekülkonformationen (vgl. Abschnitt 3.2.1.5).

Es gilt die Identität:

$$\varepsilon_0 \cdot \mu_0 = \frac{1}{c_0^2}, \quad (3.4)$$

c_0 : Lichtgeschwindigkeit im Vakuum.

Wenn weiterhin Isotropie vorausgesetzt wird, kann die Lösung der partiellen Differenzialgleichung (3.3) für den eindimensionalen Fall formuliert werden. Sie beschreibt eine ebene Welle, die im gewählten Koordinatensystem entlang der z-Achse läuft:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{-i(\omega t - k \cdot z)} \quad (3.5)$$

mit

- ω : Kreisfrequenz,
- t : Zeit,
- k : Betrag des Wellenvektors,
- z : Weg.

Wenn dieser Lösungsansatz in die Wellengleichung eingesetzt wird, ergibt sich für nichtmagnetische Materialien¹¹ das folgende sogenannte Dispersionsgesetz:

$$k^2 = \frac{\hat{\varepsilon}}{c_0^2} \cdot \omega^2. \quad (3.6)$$

In

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{-i(\omega t - \sqrt{\hat{\varepsilon}} \cdot \omega z / c_0)} \quad (3.7)$$

beschreibt $\sqrt{\hat{\varepsilon}}$ die Wechselwirkung des Lichtes mit dem dielektrischen Medium. Diese ist im allgemeinen Fall frequenzabhängig.

In der IR-Spektroskopie wird gewöhnlich die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ statt der Frequenz ν , der Vakuumwellenlänge λ_0 oder der Kreisfrequenz ω verwendet. Es gilt folgender Zusammenhang:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_0} = \frac{\nu}{c_0} = \frac{\omega}{2 \cdot \pi \cdot c_0} \Leftrightarrow \omega = 2 \cdot \pi \cdot c_0 \cdot \tilde{\nu}. \quad (3.8)$$

Die relative Dielektrizitätszahl $\hat{\varepsilon}$ ist eine komplexe, wellenzahlabhängige Größe. Es ist daher in der Spektroskopie gebräuchlich, sie als dielektrische *Funktion* zu bezeichnen:

$$\hat{\varepsilon}(\tilde{\nu}) = \varepsilon'(\tilde{\nu}) + i \cdot \varepsilon''(\tilde{\nu}). \quad (3.9)$$

Die dielektrische Funktion eines Mediums steht in direkter Beziehung zu seiner optischen Funktion, die mit dem ebenfalls wellenzahlabhängigen komplexen Brechungsindex definiert ist:

$$\hat{n}(\tilde{\nu}) = n(\tilde{\nu}) + i \cdot K(\tilde{\nu}) = \sqrt{\hat{\varepsilon}(\tilde{\nu})}. \quad (3.10)$$

¹¹ Die nachfolgenden Betrachtungen behandeln den Fall nichtmagnetischer Materialien (wie z. B. Polymere), für die $\hat{\mu} = 1$ gesetzt werden darf.

Dabei ist $n(\tilde{\nu})$ der Brechungsindex, wie er aus der geometrischen Optik bekannt ist. Er gibt das Verhältnis der Phasengeschwindigkeit c_0 des Lichtes im Vakuum zur Phasengeschwindigkeit $c(\tilde{\nu})$ der Welle im Medium an:

$$n(\tilde{\nu}) = \frac{c_0}{c(\tilde{\nu})}. \quad (3.11)$$

$K(\tilde{\nu})$ ist der Extinktionsindex. Bei vernachlässigbarer Streuung wird er als Absorptionsindex bezeichnet. Er beschreibt die Dämpfung der elektromagnetischen Welle beim Durchlaufen eines Mediums:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{-K(\tilde{\nu}) \cdot \omega \cdot z / c_0} \cdot e^{-i(\omega t - n(\tilde{\nu}) \cdot \omega \cdot z / c_0)}. \quad (3.12)$$

Optische und dielektrische Funktion sind methodenunabhängig und beschreiben die optischen und dielektrischen Eigenschaften eines homogenen, isotropen Materials vollständig.

Die Äquivalenz der optischen und dielektrischen Funktion äußert sich auch in den folgenden, aus $\hat{n}(\tilde{\nu}) = \sqrt{\hat{\epsilon}(\tilde{\nu})}$ abgeleiteten Beziehungen:

$$\epsilon'(\tilde{\nu}) = n^2(\tilde{\nu}) - K^2(\tilde{\nu}) \quad \text{und} \quad (3.13)$$

$$\epsilon''(\tilde{\nu}) = 2 \cdot n(\tilde{\nu}) \cdot K(\tilde{\nu})$$

bzw.

$$n(\tilde{\nu}) = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\sqrt{\epsilon'^2(\tilde{\nu}) + \epsilon''^2(\tilde{\nu})} + \epsilon'(\tilde{\nu}) \right)} \quad \text{und} \quad (3.14)$$

$$K(\tilde{\nu}) = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\sqrt{\epsilon'^2(\tilde{\nu}) + \epsilon''^2(\tilde{\nu})} - \epsilon'(\tilde{\nu}) \right)}.$$

Die Intensität $I(\tilde{\nu})$ der elektromagnetischen Welle ist proportional zum zeitlichen Mittel des Betragsquadrates der elektrischen Feldstärke:

$$I(\tilde{\nu}) \propto \langle \vec{E}(\tilde{\nu}) \cdot \vec{E}^*(\tilde{\nu}) \rangle = |\vec{E}_0(\tilde{\nu})|^2 \cdot e^{-2 \cdot \omega \cdot K(\tilde{\nu}) \cdot z / c_0}. \quad (3.15)$$

Definiert man den Absorptionskoeffizienten

$$\alpha(\tilde{\nu}) = \frac{2 \cdot \omega \cdot K(\tilde{\nu})}{c_0} = 4 \cdot \pi \cdot \tilde{\nu} \cdot K(\tilde{\nu}), \quad (3.16)$$

so erhält man den bekannten Zusammenhang, nach dem die Intensität im homogenen absorbierenden Medium exponentiell mit dem Weg z abnimmt:

$$I(\tilde{\nu}) = I_0(\tilde{\nu}) \cdot e^{-\alpha(\tilde{\nu}) \cdot z}. \quad (3.17)$$

Allein die Absorption des Mediums, die durch den Absorptionsindex $K(\tilde{\nu})$ im Absorptionskoeffizienten $\alpha(\tilde{\nu})$ charakterisiert ist, bestimmt in dieser idealisierenden Modellvorstellung das resultierende Absorptionsspektrum¹²:

$$A(\tilde{\nu}) = \ln \left(\frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})} \right). \tag{3.18}$$

Reale Proben sind jedoch stets durch Grenzflächen räumlich eingeschränkt. Die folgende Betrachtung fasst daher die Ergebnisse für das allgemeine Verhalten elektromagnetischer Wellen an Grenzflächen zusammen.

Verhalten an ebenen Grenzflächen

Abb. 3.2-1 stellt die Ausbreitungsbedingungen einer ebenen elektromagnetischen Welle an einer ebenen Grenzfläche zwischen zwei homogenen, halbunendlich ausgedehnten Medien schematisch dar.

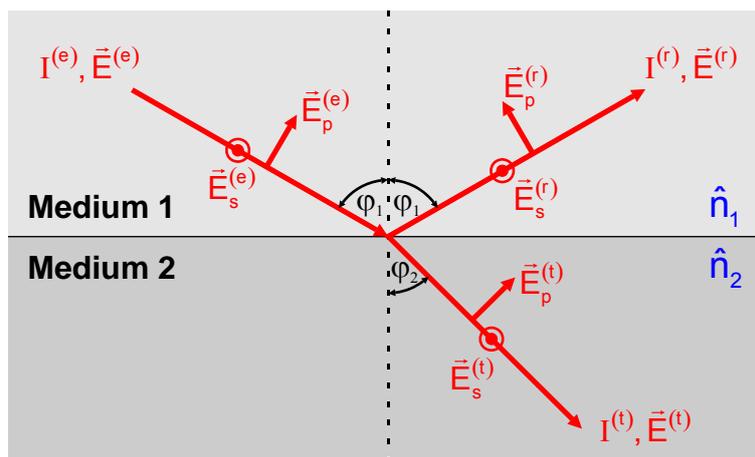


Abb. 3.2-1: Verhalten einer elektromagnetischen Welle an einer ebenen Grenzfläche zwischen zwei Medien; einfallende (e), reflektierte (r) und transmittierte (t) Intensitäten I bzw. elektrische Feldstärken \vec{E} mit Anteilen in p- und s-Polarisation.

Wenn eine ebene Welle auf die Grenzfläche zwischen zwei Medien trifft, wird ein Teil der Intensität reflektiert, ein weiterer Teil wird transmittiert. Der Einfallswinkel φ_1 ist gleich dem Ausfallswinkel.

Nach dem snelliusschen Brechungsgesetz gilt für den Winkel φ_2 der gebrochenen Welle:

$$\hat{n}_1 \cdot \sin(\varphi_1) = \hat{n}_2 \cdot \sin(\varphi_2). \tag{3.19}$$

Weiterhin gilt, dass die Frequenz der Welle konstant bleibt:

$$\nu_e = \nu_r = \nu_t. \tag{3.20}$$

¹² In der spektroskopischen Messtechnik ist die Verwendung der Einheit *Absorbanz* gebräuchlich: $\tilde{A}(\tilde{\nu}) = \lg(I(\tilde{\nu})/I_0(\tilde{\nu}))$. $T(\tilde{\nu}) = I(\tilde{\nu})/I_0(\tilde{\nu})$ wird als spektraler Reintransmissionsgrad oder kürzer und wesentlich weiter verbreitet als Transmittanz $\tilde{T}(\tilde{\nu})$ bezeichnet.

Unter dem Reflexionskoeffizienten \hat{r} (Reflektivität) und dem Transmissionskoeffizienten \hat{t} (Transmissivität) versteht man das Verhältnis von reflektierter elektrischer Feldstärke $\vec{E}^{(r)}$ bzw. transmittierter elektrischer Feldstärke $\vec{E}^{(t)}$ zur eingestrahlenen elektrischen Feldstärke $\vec{E}^{(e)}$. Die Fresnel-Gleichungen beschreiben die Abhängigkeit der Reflexions- und Transmissionskoeffizienten von den optischen Funktionen der beteiligten Medien und der Reflexionsanordnung bzw. -geometrie für s-polarisiertes (Feldvektorkomponente senkrecht zur Einfallsebene) und p-polarisiertes (Feldvektorkomponenten parallel zur Einfallsebene) Licht:

$$\hat{r}_p = \frac{\hat{E}_p^{(r)}}{\hat{E}_p^{(e)}} = \frac{\hat{n}_2 \cdot \cos(\varphi_1) - \hat{n}_1 \cdot \cos(\varphi_2)}{\hat{n}_2 \cdot \cos(\varphi_1) + \hat{n}_1 \cdot \cos(\varphi_2)}, \quad \hat{t}_p = \frac{\hat{E}_p^{(t)}}{\hat{E}_p^{(e)}} = \frac{2 \cdot \hat{n}_1 \cdot \cos(\varphi_1)}{\hat{n}_2 \cdot \cos(\varphi_1) + \hat{n}_1 \cdot \cos(\varphi_2)}, \quad (3.21)$$

$$\hat{r}_s = \frac{\hat{E}_s^{(r)}}{\hat{E}_s^{(e)}} = \frac{\hat{n}_1 \cdot \cos(\varphi_1) - \hat{n}_2 \cdot \cos(\varphi_2)}{\hat{n}_1 \cdot \cos(\varphi_1) + \hat{n}_2 \cdot \cos(\varphi_2)}, \quad \hat{t}_s = \frac{\hat{E}_s^{(t)}}{\hat{E}_s^{(e)}} = \frac{2 \cdot \hat{n}_1 \cdot \cos(\varphi_1)}{\hat{n}_1 \cdot \cos(\varphi_1) + \hat{n}_2 \cdot \cos(\varphi_2)}.^{13}$$

Diese sogenannten Fresnel-Koeffizienten sind komplexe Größen, die die Verhältnisse der elektrischen Feldstärken, d. h. der Amplituden, beschreiben.

Da in der IR-Spektroskopie keine Amplituden, sondern Intensitäten detektiert werden, definieren sich das Reflexionsvermögen R und das Transmissionsvermögen T aus den reflektierten und transmittierten Intensitäten I , bezogen auf die eingestrahelte Intensität, zu:

$$R_{p,s} = \frac{I_{p,s}^{(r)}}{I_{p,s}^{(e)}} = \frac{|\hat{E}_p^{(r)}|^2}{|\hat{E}_p^{(e)}|^2} = |\hat{r}_{p,s}|^2, \quad (3.22)$$

$$T_{p,s} = \frac{A^{(t)} \cdot I_{p,s}^{(t)}}{A^{(e)} \cdot I_{p,s}^{(e)}} = \frac{\cos(\varphi_2)}{\cos(\varphi_1)} \cdot \frac{I_{p,s}^{(t)}}{I_{p,s}^{(e)}} = \frac{\cos(\varphi_2)}{\cos(\varphi_1)} \cdot \frac{n_2 \cdot |\hat{E}_p^{(r)}|^2}{n_1 \cdot |\hat{E}_p^{(e)}|^2} = \frac{\cos(\varphi_2)}{\cos(\varphi_1)} \cdot \frac{n_2}{n_1} \cdot |\hat{t}_{p,s}|^2.^{14}$$

Reflexions- und auch Transmissionsspektren hängen damit für reale Proben von den komplexen optischen Funktionen der beteiligten Medien, von der Versuchs- und Probengeometrie (z. B. Einfallswinkel) und von der Polarisation des Lichtes ab.

Sie beschreiben folglich nicht allein die gesuchten Absorptionseigenschaften der Probe.

Wenn Schichtsysteme, d. h. Systeme mit zwei oder mehr Grenzflächen, diskutiert werden, sind weitere Konsequenzen zu beachten. Hier sei zunächst der Fall einer dünnen Schicht auf einem halbusendlich ausgedehnten Substrat vorgestellt, der vereinfachend z. B. für eine Polymerschicht auf einem lichtundurchlässigen Goldsubstrat herangezogen werden kann.

¹³ Die Winkel φ_i sind (ebenso wie die Brechungsindizes \hat{n}_i) im allgemeinen Fall komplexe Größen. Ihre komplexe Darstellung dient jedoch lediglich als mathematisches Hilfsmittel. Eine physikalische Vorstellung ist nicht darin zu sehen [57].

¹⁴ Die Winkelfunktionen und die Brechungsindizes im Transmissionsvermögen T tragen der Veränderung der Flächenanteile A bei der Lichtbrechung (durch verschiedene Winkel von einfallendem und transmittiertem Strahl) und den verschiedenen optischen Eigenschaften der beiden Medien Rechnung. Eine genauere Beschreibung kann [57, 63] entnommen werden.

Dünne Schicht auf halbumendlichem Substrat

Trifft Licht auf ein Schichtsystem mit zwei ebenen Grenzflächen (siehe Abb. 3.2-2), dann kommt es an jeder einzelnen Grenzfläche zur teilweisen Brechung und Reflexion der einfallenden Intensität, wie oben beschrieben. Die reflektierte bzw. transmittierte Gesamtintensität ergibt sich nun aus der Interferenz der Teilstrahlen, die z. T. vielfache Reflexion, Brechung und Transmission erfahren haben.

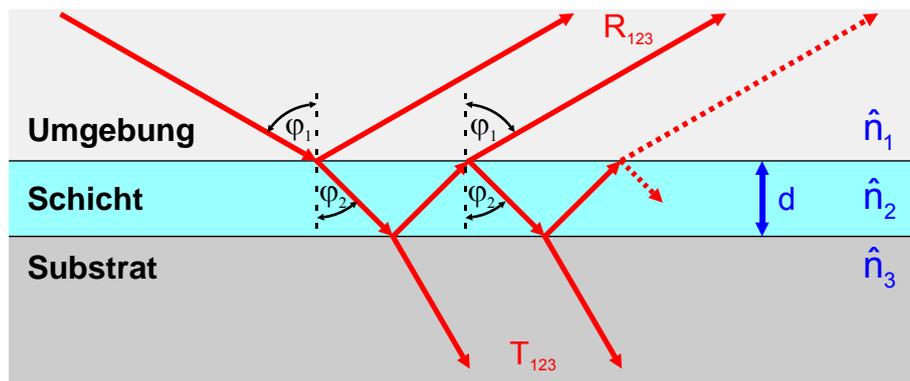


Abb. 3.2-2: Mehrfachreflexionen bzw. -transmissionen der elektromagnetischen Strahlung an einer dünnen Schicht auf einem halbumendlich ausgedehnten Substrat.

Im Ergebnis erhält man für den Reflexionskoeffizienten \hat{r}_{123} (zur Herleitung siehe z. B. [58]):

$$\hat{r}_{123}^{s,p} = \frac{\hat{r}_{12}^{s,p} + \hat{r}_{23}^{s,p} \cdot e^{2i\beta}}{1 - \hat{r}_{21}^{s,p} \cdot \hat{r}_{23}^{s,p} \cdot e^{2i\beta}}, \quad \text{mit } \beta = 2\pi \cdot \nu \cdot d \cdot \sqrt{\hat{n}_2^2 - \hat{n}_1^2 \cdot \sin^2(\varphi_1)}, \quad (3.23)$$

$\hat{r}_{i,j}^{s,p}$: Reflexionskoeffizient in s- oder p-Polarisation bzgl. der Grenzfläche zwischen den Medien i und j gemäß den Gleichungen (3.21)
(Medium 1: Luft $\hat{n}_1 = 1$; Medium 2: Schicht \hat{n}_2 ; Medium 3: Substrat \hat{n}_3),

β : optische Phasendicke,

d : Schichtdicke,

φ_1 : Einfallswinkel

und für das Reflexionsvermögen R_{123} :

$$R_{123} = |\hat{r}_{123}|^2. \quad (3.24)$$

Die Implikationen der Schichtinterferenzen bestimmen folglich das resultierende IR-Spektrum wesentlich. Reflexionsspektren dünner Schichten hängen daher nicht nur von den optischen Funktionen aller beteiligten Medien, dem Einfallswinkel und der Polarisation, sondern auch von der Schichtdicke in überaus komplexer Weise ab.

Reale Schichtstapel bestehen jedoch meist aus mehr als einer Schicht und einem Substrat, z. B., wenn das Substrat noch eine native Oxid- bzw. Hydroxidschicht besitzt. Dies muss ins-

besondere für die Berechnung von Schichtspektren auf Aluminium und Kupfer berücksichtigt werden.

Multischichtsysteme

Die Komplexität der Ausdrücke für die Reflexionskoeffizienten bzw. das Reflexionsvermögen steigt mit zunehmender Anzahl der Schichten. Eine Erweiterung der Spektrenberechnung auf Stapel mit N Schichten gelingt relativ einfach und elegant mit dem sogenannten Matrixalgorithmus. Softwarepakete zur Berechnung von IR-Spektren wie FSOS [64] oder SCOUT [65] verwenden den Matrixalgorithmus und bieten darüber hinaus erweiterte Möglichkeiten, wie z. B. die Effektivmedienmodelle oder die Simulation von gradientenartigen Schichtstapeln. Auf eine weitere Diskussion wird an dieser Stelle jedoch verzichtet, da sie nicht zu einem tieferen Verständnis der hier betrachteten Eigenschaften dünner Polymerfilme beiträgt. Ausführliche Details sind der Fachliteratur [60, 64, 66, 67] zu entnehmen.

Mit den in diesem Abschnitt beschriebenen Gesetzen zur Ausbreitung des IR-Lichtes im homogenen Medium, zu seinem Verhalten an ebenen Grenzflächen sowie in Schicht- und in Multischichtsystemen ist es grundsätzlich möglich, IR-Spektren zu berechnen. Für die Berechnung der IR-Spektren sind die Messmethode und die gewünschten Parameter (z. B. Einfallswinkel, Polarisation) auszuwählen. Weitere Vorgaben sind die Probenmorphologie bzw. der Schichtaufbau. Dafür sind insbesondere die Schichtdicken und die optischen Funktionen aller beteiligten Materialien erforderlich. Eine übersichtliche Einführung in die Möglichkeiten kann [68] entnommen werden.

Die Berechnung eines Spektrums, die von den optischen Funktionen der Probenmaterialien ausgeht, wird als *spektrale Vorwärtsrechnung* bezeichnet. Der umgekehrte Weg, d. h. die Bestimmung dieser optischen Funktionen aus IR-Spektren, wird *spektrale Rückrechnung* (siehe Abschnitt 3.2.1.3) genannt. Für die praktische Umsetzung der Spektrenrechnung sind Softwarewerkzeuge (z. B. SCOUT [65] oder FSOS [64]) erforderlich.

Der folgende Abschnitt behandelt die relevanten IR-Spektroskopietechniken vor dem Hintergrund der oben beschriebenen theoretischen Grundlagen. Die verschiedenen Methoden der spektralen Rückrechnung sowie ihre jeweiligen Vor- und Nachteile sind in Abschnitt 3.2.1.3 ausführlich diskutiert.

3.2.1.2 Ausgewählte Messmethoden der IR-Spektroskopie

Die Grundlagen aus Abschnitt 3.2.1.1 sind für die weitverbreitete IR-Spektroskopie in Transmission und für die Reflexionstechniken in ATR- und ERAS-Konfiguration zu erweitern. Besondere Bedeutung hat auch die praktische Eignung dieser Methoden für die Charakterisierung von Polymerproben im Bulk und in dünnen Schichten. Neben dem messtechnischen Zugang ist auch die Auswertbarkeit der Spektren für die spektrale Vorwärts- und Rückrechnung zu berücksichtigen. Schließlich stellt sich die Frage des relevanten Informationsvolumens, das für die Interpretation der Resultate entscheidend ist.

Transmissionstechniken

Bei der IR-Spektroskopie in Transmission wird die untersuchte Probe in der Regel lediglich mit unpolarisiertem, senkrecht einfallendem IR-Licht durchstrahlt. IR-Transmissionsspektren, wie z. B. die KBr-Sandwichtchnik in Abb. 3.2-3, bilden mit Probendicken im μm -Bereich im Allgemeinen den Bulkzustand einer polymeren Probe ab.

Zur quantitativen Auswertung von IR-Transmissionsspektren, d. h. zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten $\alpha(\tilde{\nu})$, wird in der Literatur (z. B. [69]) vielfach Gleichung (3.17) herangezogen. Der tatsächliche Strahlengang ist jedoch selbst im Transmissionsexperiment bedeutend komplizierter als der in Abschnitt 3.2.1.1 diskutierte Fall der Lichtausbreitung im homogenen Medium. Im Beispiel der weitverbreiteten KBr-Sandwichtchnik (Abb. 3.2-3) müssen zusätzlich die Grenzflächen der IR-transparenten KBr-Plättchen zur Probe und zur umgebenden Atmosphäre berücksichtigt werden. Sie bedingen, wie im Fall der ebenen Schicht auf einem ebenen Substrat, jeweils verschiedene mehrfach reflektierte und transmittierte Intensitätsanteile. Die resultierenden Schichtinterferenzen beeinflussen das Transmissionsspektrum nicht unwesentlich.

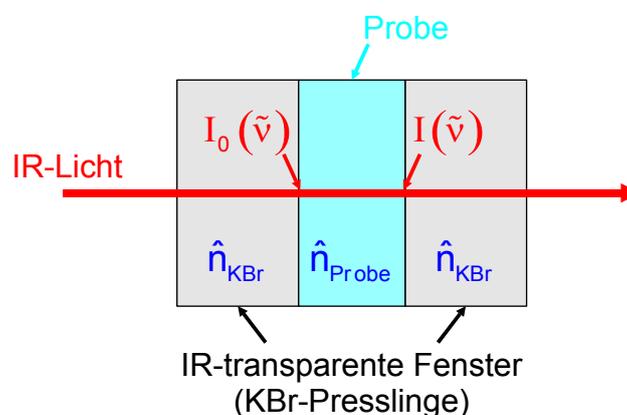


Abb. 3.2-3: Strahlengang bei der IR-Transmissionsspektroskopie (hier: KBr-Sandwichtchnik).

Die Intensität $I_0(\tilde{\nu})$, die nach Hindurchtreten durch das KBr-Fenster auf die Probe wirkt, und die Intensität $I(\tilde{\nu})$ nach Transmission durch die Probe bleiben deshalb unbekannt. Sie werden allerdings zur Berechnung des Absorptionskoeffizienten $\alpha(\tilde{\nu})$ bzw. des Absorptionsindex $K(\tilde{\nu})$ aus der Absorbanz $\tilde{A}(\tilde{\nu}) = \lg(I(\tilde{\nu})/I_0(\tilde{\nu}))$ zwingend benötigt. Bei der IR-Spektroskopie in Transmission wird in der Regel auch nur das transmittierte Licht detektiert; reflektierte und eventuell gestreute Intensitätsanteile bleiben für die mögliche Rekonstruktion der absorbierten Lichtintensität unbekannt. Gleichung (3.17) taugt daher nicht zur direkten Bestimmung von $\alpha(\tilde{\nu})$ aus einer Transmissionsmessung.

Die Schichtdicken von KBr-Presslingen und der dazwischen eingeschlossenen Probe sind zudem meist nicht genau bekannt. Die Flächen der gepressten KBr-Fenster sind präparationsbedingt selten eben, glatt und planparallel, sodass der Strahlengang – beispielsweise für eine spektrale Rückrechnung – nicht ausreichend genau definiert ist.

Aus diesen Gründen eignen sich IR-Transmissionsmessungen nicht gut für die genaue quantitative Bestimmung des Absorptionsindex $K(\tilde{\nu})$ einer Probe. Im Rahmen dieser Arbeit werden sie nur in seltenen Fällen und lediglich zur qualitativen Identifikation von Banden herangezogen.

Abgeschwächte Totalreflexion (ATR)

Bei der Reflexion von Licht an einer ebenen Grenzfläche treten besondere Verhältnisse für den Fall ein, dass die Welle vom optisch dichteren Medium (Brechungsindex n_1) auf ein optisch dünneres Medium (Brechungsindex $n_2 < n_1$) unter einem Winkel trifft, für den gilt:

$$\varphi_1 > \varphi_G = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right), \quad (3.25)$$

φ_G : Grenzwinkel der Totalreflexion.

In diesem Fall ist der Anteil der transmittierten Intensität gleich null und man spricht von Totalreflexion.

Bei der IR-ATR-Spektroskopie (abgeschwächte Totalreflexion, siehe z. B. [70] und [71]) wird der Umstand genutzt, dass die IR-Strahlung dennoch mit dem optisch dünneren Medium in Wechselwirkung tritt, d. h., die Probe absorbiert einen Teil des Lichts. In Abb. 3.2-4 ist der Strahlengang bei der IR-ATR-Technik schematisch dargestellt. Das infrarote Licht dringt an der Grenzfläche zwischen dem IR-transparenten, hochbrechenden ATR-Kristall (z. B. Zinkselenid = ZnSe, Silizium oder Germanium) und der Probe bis zu einer gewissen Tiefe in die Probe ein. Die Feldamplitude dieser sogenannten evaneszenten Welle fällt dabei innerhalb der Probe exponentiell ab [72, 73]. Die durch die Absorption der Probe abgeschwächte Intensität wird schließlich dennoch („total“) reflektiert.

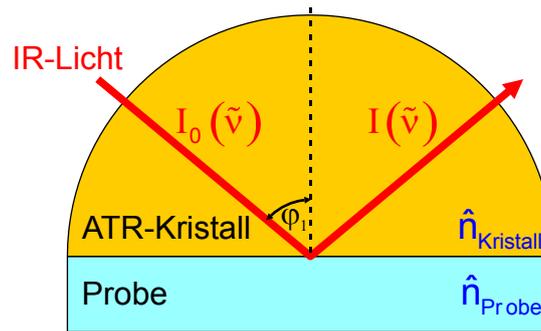


Abb. 3.2-4: Strahlengang (schematisch) bei der IR-ATR-Spektroskopie (hier: Halbkugelkristall).

Die Eindringtiefe¹⁵ der evaneszenten Welle kann über folgende Gleichung (gültig für $\varphi_1 \geq \varphi_G$; weitere Vereinfachung: nicht absorbierendes Medium 2) abgeschätzt werden [57]:

$$d_p = \frac{1}{2\pi \cdot \tilde{\nu} \cdot \sqrt{n_1^2 \cdot \sin^2(\varphi_1) - n_2^2}}. \quad (3.26)$$

Sie liegt im μm -Bereich und ist damit in der Größenordnung der Wellenlänge des einfallenden Lichtes (hier: $2,5 \mu\text{m}$ bis $25 \mu\text{m}$).¹⁶ Die begrenzte Eindringtiefe der IR-ATR-Spektroskopie ist der Grund dafür, dass sie in der Literatur [72] häufig als oberflächenempfindliche Messmethode beschrieben wird. Die Oberflächenselektivität wird hier oft zusätzlich verbessert, indem ein ATR-Medium mit großem Brechungsindex (z. B. Ge mit $n_1 \approx 4$) und ein großer Einfallswinkel gewählt werden. Trotzdem bleibt die Eindringtiefe des infraroten Lichtes so groß, dass man streng genommen nicht von Oberflächenempfindlichkeit sprechen kann. Ein ATR-Kristallmaterial mit einem Brechungsindex, der nicht viel größer als der der Probe ist (z. B. ZnSe mit $n_1 \approx 2,4$) und ein Einfallswinkel, der nur wenig größer als der Grenzwinkel¹⁷ ist, maximieren dagegen die Eindringtiefe¹⁸. Die IR-ATR-Spektroskopie ist daher grundsätz-

¹⁵ Eine elektromagnetische Welle vermindert ihre Intensität beim Durchlaufen der Eindringtiefe um den Faktor $e \approx 2,718$. Da die *evaneszente* Welle nach dieser Distanz noch nicht abgeklungen ist, ist das tatsächlich spektroskopierte Informationsvolumen in der ATR-Spektroskopie größer als die berechnete Eindringtiefe. Für den Fortschritt einer *ebenen* Welle in einem *absorbierenden* Medium ist die Eindringtiefe gleich dem Kehrwert des Absorptionskoeffizienten α : $d_p = 1/\alpha$, und es gilt: $I(z) = I(0) \cdot e^{-\alpha \cdot z} = I(0) \cdot e^{-z/d_p}$.

¹⁶ Für ein Polymer mit einem Brechungsindex $n_2 = n_{\text{Polymer}} = 1,5$ (absorptionsfreies „Fenster“ im Spektrum, d. h. $K_2 = 0$), einen ATR-Kristall aus ZnSe mit $n_1 = n_{\text{ZnSe}} = 2,4$ und einen Einfallswinkel $\varphi_1 = 60^\circ$ ergibt sich für eine Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 1000 \text{ cm}^{-1}$ eine Eindringtiefe von ca. $1,1 \mu\text{m}$.

¹⁷ Es muss beachtet werden, dass der Grenzwinkel zur Totalreflexion, ebenso wie der Brechungsindex der Probe, von der Wellenzahl abhängt und insbesondere in der Umgebung von Banden stark variiert. Um die ATR-Bedingung im gesamten betrachteten Spektrenbereich stets zu erfüllen, ist daher der größtmögliche Brechungsindex der Probe als Berechnungskriterium für den maximalen Grenzwinkel heranzuziehen.

¹⁸ Die Eindringtiefe kann durch Variation der Messparameter (z. B. Einfallswinkel, Brechungsindex des ATR-Kristalls) gezielt vom sub- μm - bis in den zweistelligen μm -Bereich eingestellt werden. Die Technik wird deshalb auch zur Tiefenprofilierung von Proben mit Eigenschaftsgradienten genutzt [72].

lich auch für die Messung des Bulks einer homogenen, isotropen Probe geeignet, sofern die Eindringtiefe deutlich größer als die Ausdehnung einer möglichen Interphase Kristall-Probe ist.

Die Wellenlängenabhängigkeit der Eindringtiefe ist der Grund für die überhöhte Intensität der Banden auf der langwelligen Seite des IR-ATR-Spektrums, d. h. bei kleiner Wellenzahl $\tilde{\nu}$.

Die optische Konfiguration des ATR-Experimentes ist sehr gut definiert und entspricht in guter Näherung dem einfachen Zwei-Medien-Fall aus Abschnitt 3.2.1.1. Die Fresnel-Gleichungen beschreiben das Verhalten des IR-Lichtes am polierten ATR-Kristall als ebener Grenzfläche vollständig. Zwischen der optischen Funktion einer Probe und den Intensitäts- und Phasenspektren existiert eine analytische Beziehung. Die IR-ATR-Spektroskopie eignet sich aus diesen Gründen sehr gut für die Bestimmung der optischen Funktion des Bulkzustands einer Probe.

Das Reflektanzspektrum einer Probe berechnet sich als Quotient aus dem Einkanalspektrum *Polymer an ATR-Kristall* (Probenmessung) und dem Einkanalspektrum *ATR-Kristall gegen Luft* (Referenzmessung):

$$R(\tilde{\nu}) = \frac{I_{\text{Einkanal,Probe}}(\tilde{\nu})}{I_{\text{Einkanal,Luft}}(\tilde{\nu})}. \quad (3.27)$$

Voraussetzung für eine gute Qualität und quantitative Auswertbarkeit von IR-ATR-Spektren ist ein sehr guter optischer Kontakt zwischen ATR-Kristall und Probe. Dieser ist bei der Messung von Flüssigkeiten stets gegeben, sofern keine Gasblasen eingeschlossen sind. Festkörper müssen äußerst glatt und eben sein, um einen Luftspalt zwischen Probe und Kristall zu vermeiden. Über die Optimierung der Probenpräparationstechnik hinaus muss eine Probe deshalb gegebenenfalls zusätzlich mit ausreichendem Druck gegen das ATR-Material gepresst werden.

Die vorliegende Arbeit nutzt ausschließlich die IR-ATR-Spektroskopie für die Charakterisierung des Polymerbulks. Die Technik eignet sich aufgrund ihrer definierten optischen Situation und der ausgezeichneten Qualität ihrer Spektren gleichermaßen gut für die spektrale Rückrechnung (Abschnitt 3.2.1.3) wie für die quantitative Auswertung (Abschnitt 3.2.1.6). Die Messungen erfolgen in s- oder p-Polarisation mit einem halbkugelförmigen Kristall aus ZnSe, der einen variablen Einfallswinkel (hier: 60° oder 65°) zulässt.

Externe Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (ERAS)

Die externe IR-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie¹⁹ (IR-ERAS) empfiehlt sich für die Charakterisierung der dünnen Polymerschichten auf ihren reflektierenden metallischen Substraten [74]. Der Strahlengang des ERAS-Experiments entspricht im einfachsten Fall der Darstellung in Abb. 3.2-2, z. B. für einen Polymerfilm auf einem Goldsubstrat. Im Allgemeinen liegen Metalloberflächen (z. B. bei Aluminium oder Kupfer) jedoch mit einer nativen Oxid- bzw. Hydroxidbedeckung vor, die berücksichtigt werden muss. Das Modell ist dann um eine Schicht zwischen Polymer und Substrat zu erweitern und als Multischichtsystem zu behandeln.

Das Reflektanzspektrum bzw. Reflektivitätsspektrum $R(\tilde{\nu}, d_2)$ einer Probe wird üblicherweise als Quotient aus dem Einkanalspektrum $I_{\text{Einkanal, Film}}(\tilde{\nu}, d_2)$ des *Films* der Dicke d_2 auf dem *Substrat* (Probenmessung) und dem Einkanalspektrum $I_{\text{Einkanal, Substrat}}(\tilde{\nu})$ des *unbeschichteten Substrates* (Referenzmessung) berechnet:

$$R(\tilde{\nu}, d_2) = \frac{I_{\text{Einkanal, Film}}(\tilde{\nu}, d_2)}{I_{\text{Einkanal, Substrat}}(\tilde{\nu})}. \quad (3.28)$$

Zur einfacheren Darstellung mathematischer Ausdrücke in weiteren Rechenschritten wird häufig die normalisierte Reflektanz angegeben, die in der Literatur gelegentlich ebenfalls als Reflektanz bezeichnet wird:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(\tilde{\nu}, 0) - R(\tilde{\nu}, d_2)}{R(\tilde{\nu}, 0)} = 1 - \frac{R(\tilde{\nu}, d_2)}{R(\tilde{\nu}, 0)}. \quad (3.29)$$

Für dünne Filme mit Schichtdicken d_2 , die wesentlich kleiner als die Lichtwellenlänge λ (2,5 - 25 μm) sind, können die Ausdrücke aus (3.23) und (3.24) durch Näherungen wesentlich vereinfacht werden. Die Beziehungen für $d_2 \ll \lambda$ werden daher auch als Dünnschichtnäherung bezeichnet. Sie sollen in ausreichender Genauigkeit für Filmdicken bis ca. 100 nm gelten [57].

Mit

$$e^{-2i\beta} \approx 1 - 2i\beta \quad (3.30)$$

vereinfachen sich die Fresnel-Koeffizienten zu

$$\hat{r}_{123}^{s,p} = \frac{\hat{r}_{12}^{s,p} + \hat{r}_{23}^{s,p} \cdot (1 - 2i\beta)}{1 - \hat{r}_{21}^{s,p} \cdot \hat{r}_{23}^{s,p} \cdot (1 - 2i\beta)}. \quad (3.31)$$

¹⁹ Der Hinweis auf die *externe* Reflexion wird in der Literatur häufig weggelassen. Statt IR-ERAS wird dann die Bezeichnung IR-RAS für IR-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie gewählt. Für dicke Beschichtungen (z. B. im μm -Bereich) und für die externe Reflexion an Bulkproben ist hingegen der Begriff IR-ERS für die externe Reflexionsspektroskopie treffender, da hier der *Absorptions*-charakter der IR-ERA-Spektren verloren geht und mit zunehmender Filmdicke die Schichtinterferenzeffekte eine stärkere Rolle spielen.

Nach McIntyre und Aspnes [57, 75-77] ergeben sich im Falle eines nicht absorbierenden Einfallsmediums (z. B. Luft oder Vakuum) folgende Beziehungen für die normalisierte Reflektanz in s- und p-Polarisation an einer einschichtigen Probe:

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_s \approx \frac{8\pi \cdot d_2 \cdot n_1 \cdot \cos(\varphi_1)}{\lambda_0} \cdot \operatorname{Im} \left\{ \left(\frac{\hat{\varepsilon}_3 - \hat{\varepsilon}_2}{\varepsilon_1 - \hat{\varepsilon}_3} \right) \right\} \quad \text{und} \quad (3.32)$$

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_p \approx \frac{8\pi \cdot d_2 \cdot n_1 \cdot \cos(\varphi_1)}{\lambda_0} \cdot \operatorname{Im} \left\{ \left(\frac{\hat{\varepsilon}_3 - \hat{\varepsilon}_2}{\varepsilon_1 - \hat{\varepsilon}_3} \right) \cdot \left[\frac{1 - (\varepsilon_1 / \hat{\varepsilon}_2 \hat{\varepsilon}_3) (\hat{\varepsilon}_2 + \hat{\varepsilon}_3) \cdot \sin^2(\varphi_1)}{1 - (1/\hat{\varepsilon}_3) (\varepsilon_1 + \hat{\varepsilon}_3) \cdot \sin^2(\varphi_1)} \right] \right\}.$$

Die Literatur [57, 78] schlägt weiter vereinfachte Beziehungen vor, wenn Luft oder Vakuum als Einfallsmitteln ($\varepsilon_1 = 1$) und außerdem ultradünne Schichten auf metallischen Substraten ($\varepsilon_2'' \ll \varepsilon_3''$) vorliegen. Diese Bedingungen sind z. B. typisch für die IR-ERAS. Die normalisierte Intensität ist in der angegebenen Näherung direkt proportional zur Filmdicke d_2 und hängt lediglich von der optischen bzw. dielektrischen Funktion $\hat{\varepsilon}_2$ des Filmes ab. Der Einfluss der Substrateigenschaften $\hat{\varepsilon}_3$ auf das Reflexionsspektrum wird hier vernachlässigt. Aus den vereinfachten Beziehungen wird darüber hinaus abgeleitet, dass die normalisierte Reflektanz in s-Polarisation groß für kleine Einfallswinkel φ_1 ist; in p-Polarisation wird ein Maximum für große Winkel erreicht. Diese Schlussfolgerungen stimmen mit den Beobachtungen aus Experimenten überein [57]. Für die genannten Beziehungen wird jedoch keine Herleitung gegeben; der Gültigkeitsbereich der nicht einzeln spezifizierten Näherungen und die Genauigkeit der Resultate ist damit nicht nachvollziehbar. Auf eine weitere Betrachtung wird daher verzichtet.

Der Fehler, der mit der Anwendung der Dünnschichtnäherung im jeweiligen Fall in Kauf genommen wird, kann nicht genau bewertet werden, und die Zuverlässigkeit der so gewonnenen Resultate bleibt damit zweifelhaft. Außerhalb ihres Gültigkeitsbereich ist eine einfache analytische Interpretation noch weitaus weniger möglich. Starke Verzerrungen von IR-Banden treten in Abhängigkeit von der Filmdicke insbesondere dann auf, wenn diese die Größenordnung der Lichtwellenlänge erreicht [79]. Für zuverlässige Resultate ist deshalb – unabhängig von der Filmdicke – allein die Anwendung der genauen Beziehungen aus Abschnitt 3.2.1.1 geeignet.

Für die optimale Auswahl der Messparameter und für die Interpretation der ERA-Spektren ist eine genaue Betrachtung der elektrischen Feldstärke bzw. der Feldintensität hilfreich. Ihr Betrag bestimmt nicht nur die integrale absorbierte Intensität. Ihre räumliche Verteilung und die Orientierung des zugehörigen Vektors beschreiben darüber hinaus das relevante Informationsvolumen und erklären die räumliche Selektivität von Messresultaten.

Feldintensitätsverteilungen in der IR-ERAS an dünnen Schichten

Die IR-Spektroskopie basiert, wie beschrieben, auf der Wechselwirkung elektromagnetischer Wellen mit Materie. Die von der Materie absorbierte Intensität I ist proportional zum zeitlichen Mittelwert des Betragsquadrates der elektrischen Feldstärke $\langle E^2 \rangle$. Diese Größe wird daher auch als *Feldintensität* bezeichnet:

$$I \propto \langle E^2 \rangle. \quad (3.33)$$

Nach Reflexion der elektromagnetischen Welle an einer oder mehreren Grenzflächen interferieren die einfallende und die reflektierte(n) Welle(n) miteinander unter Ausbildung räumlich ausgedehnter stehender Wellen. Die Feldstärke der elektromagnetischen Strahlung kann daher insbesondere in den Schichtsystemen sehr stark von Ort zu Ort variieren. Für IR-Reflexionsspektren bedeutet dies, dass durchstrahlte Volumenelemente mit hoher Feldintensität stärker zur integralen absorbierten Intensität beitragen als Volumenelemente mit geringerer Feldintensität. Aus der Kenntnis der räumlichen Feldintensitätsverteilung können deshalb Rückschlüsse auf das Informationsvolumen der IR-Messung getroffen werden, die für die Interpretation der Spektren wichtig sind (z. B. die Selektivität der absorbierten Intensität hinsichtlich einer bestimmten Grenzfläche oder einer Dipolorientierung). Die Resultate dienen darüber hinaus der Optimierung von Messparametern. Eine ausführlichere Darstellung der Zusammenhänge kann der Literatur [57, 61] entnommen werden.

Für eine detaillierte Diskussion ist nicht nur der Betrag, sondern auch die Orientierung des elektrischen Feldvektors zu beachten. Die Zerlegung des elektrischen Feldvektors in seine Komponenten orientiert sich am gewählten Koordinatensystem²⁰ in Abb. 3.2-5.

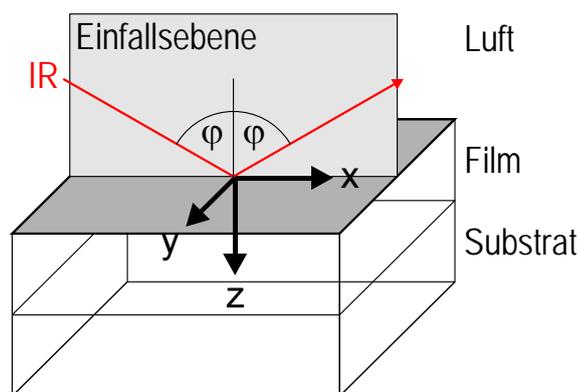


Abb. 3.2-5: Koordinatensystem für die Zerlegung des elektrischen Feldvektors in x-, y- und z-Komponenten am Beispiel eines ebenen Films auf einem ebenen Substrat.

²⁰ Dieses Koordinatensystem hat sich in der Literatur (z. B. [60, 61, 64, 66]) allgemein durchgesetzt.

Bei Reflexion in s-Polarisation (Feldvektor senkrecht zur Einfallsebene) tritt nur die y-Komponente $\langle E_y^2 \rangle$ auf. Sie geht an Grenzflächen stets stetig von einem Medium in ein anderes über (sogenannte Kontinuitätsbedingung). Bei p-Polarisation (Feldvektor parallel zur Einfallsebene) erhält man die Komponenten $\langle E_x^2 \rangle$ und $\langle E_z^2 \rangle$. Während für $\langle E_x^2 \rangle$ gleichfalls die Kontinuitätsbedingung gilt, zeigt $\langle E_z^2 \rangle$ an Grenzflächen eine sprunghafte Änderung (Diskontinuität). Die Größe $\langle E_y^2 \rangle$ stellt also den s-polarisierten, $\langle E_x^2 \rangle + \langle E_z^2 \rangle$ den p-polarisierten Anteil von $\langle E^2 \rangle$ dar.

Die vorhandene Symmetrie vereinfacht die Beschreibung der Ortsabhängigkeit der Feldintensität und es genügt, die z-Koordinate zu betrachten. Der Nullpunkt der z-Achse liegt in der Probenoberfläche (Grenzfläche Luft-Film in Abb. 3.2-5); negative z-Werte liegen außerhalb des Films im EinfallsmEDIUM, Orte innerhalb des Schichtsystems der Probe werden positiven z-Positionen zugeordnet.

Die $\langle E^2 \rangle$ -Verteilung hängt von den Messparametern (vor allem Polarisation und Einfallswinkel der Strahlung) und von der Probenmorphologie (Schichtdicken, optische Funktionen der Schichten) ab. Da die Anzahl der unabhängigen Parameter zu groß für eine gleichzeitige Visualisierung ist, werden Schnitte in den Parameterraum gelegt, d. h., ein Parameter wird variiert, während die anderen Parameter konstant bleiben. Als Beispiele werden die Tiefenverteilung der Feldintensität und ihre Verteilung bezüglich des Einfallswinkels ausgewählt. Die *Tiefenverteilung* wird bei variabler z-Position (Sondenpunkt), festem Einfallswinkel und fester Schichtdicke dargestellt. Die *Winkelverteilung* ergibt sich entsprechend aus einem variablen Einfallswinkel, fester Schichtdicke und festem Sondenpunkt. Abhängig von der Wahl der Polarisation des Lichtes sind in den folgenden Diagrammen die Größen $\langle E_x^2 \rangle$, $\langle E_z^2 \rangle$ und ihre Summe $\langle E_x^2 \rangle + \langle E_z^2 \rangle = \langle E_{x+z}^2 \rangle = \langle E_p^2 \rangle$ (p-Polarisation) oder $\langle E_y^2 \rangle = \langle E_s^2 \rangle$ (s-Polarisation) als Funktion der z-Position bzw. des Einfallswinkels aufgetragen.

Als Beispiel mit verallgemeinerbarem Charakter für die Feldintensitätsverteilung bei der IR-ERAS wird folgendes Vierphasensystem mit ebenen, parallelen Grenzflächen und homogenen, isotropen Schichten herangezogen:

Luft / Polymerschicht / Oxidschicht (Al_2O_3 , $d_{Oxid} = 3 \text{ nm}$) / Metall (Al, $d_{Al} = \infty/2$).

Die optische Funktion der Polymerschicht wird mit dem Brechungsindex $n_{VIS} = 1,5$ und verschiedenen Absorptionsindizes K modelliert. Um einen besseren Bezug zur Praxis der IR-Spektroskopie und zu realen Probeneigenschaften zu erreichen, ist die optische Funktion dieses „Modellpolymers“ mithilfe der Software SCOUT [65] berechnet und deckt den spektralen Bereich von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ab. Sie setzt sich aus einem dielektrischen Untergrund entsprechend $n_{VIS} = 1,5$ und Modellbanden bei 3000 cm^{-1} , 2000 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} zusammen (siehe Abb. 3.2-6). Die Intensität der Bande bei 2000 cm^{-1} wird variiert, sodass verschiedene

Absorptionsindizes K erreicht werden. Bezogen auf ihre maximal gewählte Intensität (entsprechend dem „Umsatz“ $U_K = 0\%$) gehören die kleineren Bandenintensitäten zu verschiedenen Umsätzen²¹ bis hin zu 100% (keine Absorption, $K = 0$), die zum Beispiel während einer chemischen Reaktion mit fortschreitender Zeit erreicht werden.

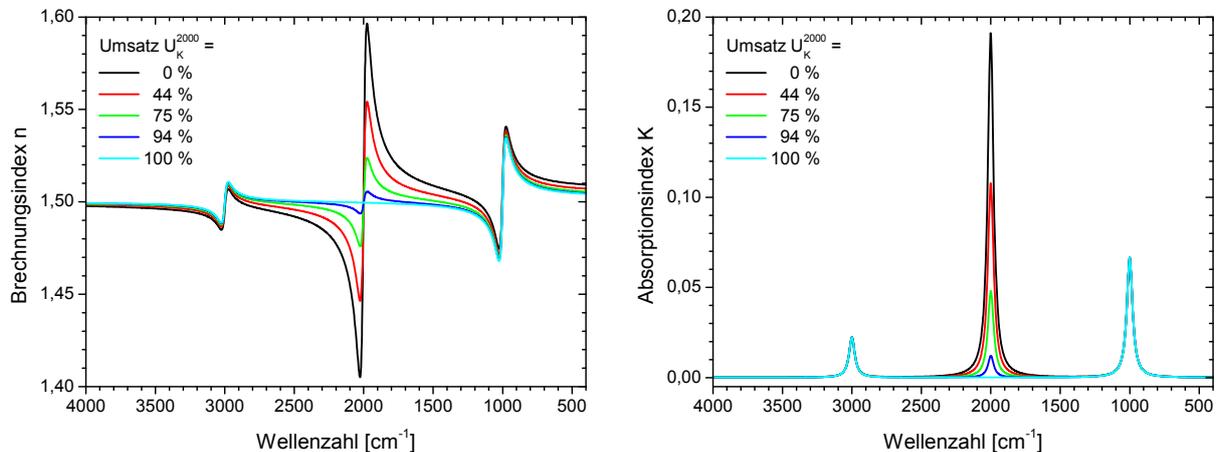


Abb. 3.2-6: Optische Funktion eines Modellpolymers mit verschiedenen Intensitäten der Bande bei 2000 cm^{-1} , die verschiedene „Umsätze“ U_K (z. B. einer chemischen Gruppe) beschreiben sollen.

Die Tiefen- und Winkelverteilungen der elektrischen Feldstärke berechnen sich unter Berücksichtigung aller Parameter aus den optischen Gesetzen (Abschnitt 3.2.1.1) mithilfe der Software FSOS (Abb. 3.2-7 und Abb. 3.2-8) oder SCOUT (Abb. 3.2-9). Die berechneten Größen sind stets auf den Wert der einfallenden Intensität normiert.

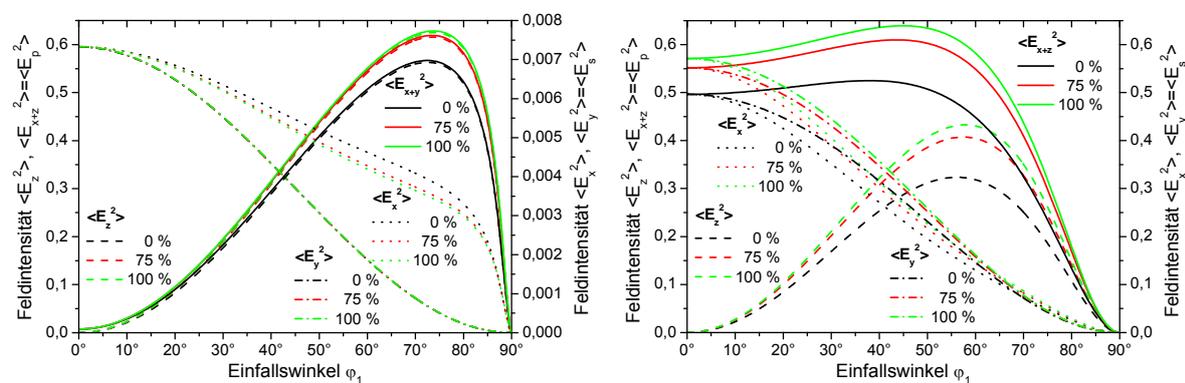
Abb. 3.2-7 stellt die Winkelverteilung (bezüglich Einfallswinkel φ_1) für die verschiedenen Anteile der Feldintensität bzw. Orientierungen des Feldvektors dar. Zwei verschiedene Filmdicken sind Gegenstand der Betrachtung. Der gewählte Sondenpunkt z liegt jeweils in der Mitte der Modellpolymerschicht.

In ultradünnen Filmen (50 nm in Abb. 3.2-7a) dominiert die Feldintensität $\langle E_z^2 \rangle$ und erreicht ein Maximum bei Winkeln zwischen 70° und 75° ; $\langle E_x^2 \rangle$ und $\langle E_y^2 \rangle$ sind hier praktisch vernachlässigbar. In dickeren Schichten (500 nm in Abb. 3.2-7b) bzw. mit größerem Abstand zur Metalloberfläche verliert $\langle E_z^2 \rangle$ an Intensität und das Maximum verschiebt sich in Richtung kleinerer Winkel (55° bis 60°). $\langle E_x^2 \rangle$ und $\langle E_y^2 \rangle$ erreichen nun vergleichbare oder sogar größere absolute Werte als $\langle E_z^2 \rangle$. Sie dominieren jedoch erwartungsgemäß²² die kleinen

²¹ Die Methode zur Berechnung der Umsätze ist in Abschnitt 3.2.1.6 ausführlich beschrieben. Dort wird auch die Verwendung der Banden bei 3000 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} in den Modellspektren für die sinnvolle Umsatzberechnung einer spektroskopisch beobachteten chemischen Reaktion demonstriert.

²² Da der Feldvektor der elektromagnetischen Welle senkrecht zur Ausbreitungsrichtung steht, nimmt der vektorielle Anteil, der parallel zur Substrat- bzw. Filmoberfläche steht, mit geringerem Einfallswinkel zu.

Einfallswinkel. Anhand der Winkelverteilung von $\langle E^2 \rangle$ kann also leicht eingesehen werden, dass die beste Empfindlichkeit für die Charakterisierung von dünnen Polymerfilmen auf metallischen Substraten bei einem Einfallswinkel um 70° in p-Polarisation erreicht wird. Für ultradünne Filme im nm-Bereich sind größere Einfallswinkel bis hin zum streifenden Einfall²³ ($\varphi_1 \geq 80^\circ$) in p-Polarisation von Vorteil; Schichten von einigen 100 nm Dicke bis in den Bereich von wenigen μm versprechen bessere Resultate bei Winkeln $\varphi_1 \leq 60^\circ$ in p- oder s-Polarisation. Als Kompromiss für die Untersuchung, die Filmdicken vom nm- bis in den μm -Bereich systematisch abdecken soll, wird die ERAS daher stets bei einem Einfallswinkel von 70° in p-Polarisation betrieben.



a) Filmdicke $d_{\text{Film}} = 50 \text{ nm}$ ($z = 25 \text{ nm}$)

b) Filmdicke $d_{\text{Film}} = 500 \text{ nm}$ ($z = 250 \text{ nm}$)

Abb. 3.2-7: Abhängigkeit der Feldintensität vom Einfallswinkel für verschiedene Filmdicken des Modellpolymers ($n_{\text{VIS}} = 1,5$) auf Aluminium ($d_{\text{Oxid}} = 3 \text{ nm}$) bei jeweils verschiedenen Intensitäten („Umsätzen“) der Modellbande bei 2000 cm^{-1} (Feldintensität bzgl. x-, y- und z-Komponenten der Feldstärke sowie Summe aus den x- und z-Anteilen für p-Polarisation).

Die sehr stark unterschiedlichen Beiträge aus Orientierungen des elektrischen Feldvektors senkrecht ($\langle E_z^2 \rangle$) und parallel ($\langle E_x^2 \rangle$ und $\langle E_y^2 \rangle$) zur Film- bzw. Substratoberfläche erlangen eine große Bedeutung, wenn Vorzugsorientierungen von Dipolen des Polymers vorhanden sind. Die Intensität I , die ein Dipol im elektrischen Wechselfeld der Lichtwelle absorbiert, ist direkt proportional zu seiner Konzentration c_{Dipol} und zur Komponente des Übergangsdipolmomentvektors $\Delta\vec{\mu}$ (seiner Normalschwingung [80], vgl. Abschnitt 3.2.1.5) in Richtung des elektrischen Feldvektors \vec{E} :

$$I \propto \left| \vec{E} \right| \cdot \left| \vec{E} \cdot \Delta\vec{\mu} \right| \cdot c_{\text{Dipol}} \tag{3.34}$$

Daraus ergeben sich die *allgemeinen Auswahlregeln* der IR-Spektroskopie: Eine Molekülschwingung absorbiert nur dann (d. h., sie ist *IR-aktiv*) wenn $\Delta\vec{\mu} \neq 0$ ist und wenn $\Delta\vec{\mu}$ nicht senkrecht auf \vec{E} steht.

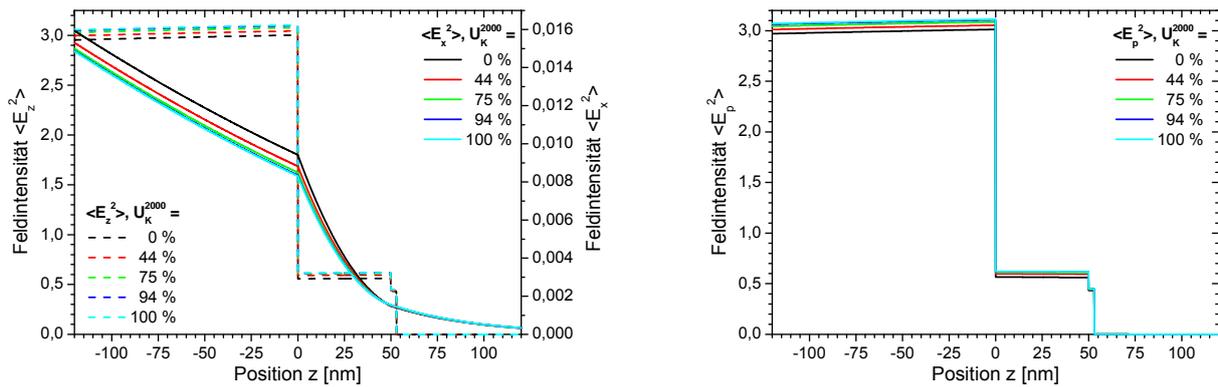
²³ Hier wird auch der Begriff *Grazing Incidence Reflection* (GIR) gebraucht.

Auf einer elektrisch leitenden, metallischen Oberfläche kann ein elektrischer Feldvektor mit signifikantem Betrag lediglich senkrecht zur Oberfläche, d. h. in z-Richtung, existieren. Er wird durch das im Metall induzierte elektrische Feld („Bildipol“) sogar noch verstärkt (siehe z. B. [57]). Übergangsdipolmomentvektoren, die parallel zu Oberfläche orientiert sind, werden durch induzierte Bildipole im Metall weitestgehend kompensiert und bleiben im IR-Spektrum folglich unsichtbar; maximale Intensität wird für ein Übergangsdipolmoment senkrecht zur Oberfläche erzielt. Diese *Oberflächenauswahlregel* [57] ist für die IR-ERAS an ultradünnen Schichten auf Metallen von besonderer Relevanz, da die Adhäsion und die Ausbildung der Interphase Substrat-Polymer für Anisotropie verantwortlich sein kann. Günstig orientierte Molekülgruppen werden dann selektiv spektroskopiert.

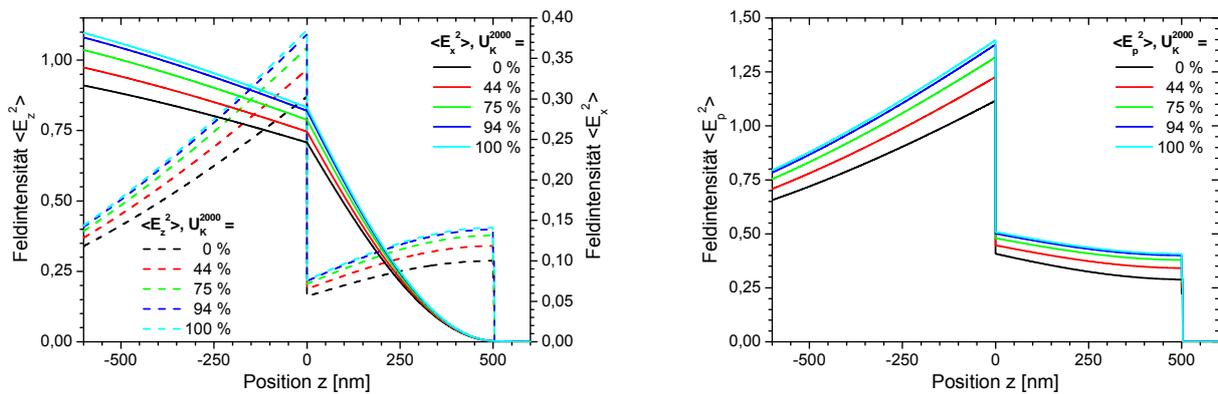
Aus Abb. 3.2-7 lassen sich weitere wichtige Schlussfolgerungen hinsichtlich der Intensitätsänderungen einer Bande (z. B. durch den Verbrauch bzw. „Umsatz“ einer chemischen Gruppe) und ihrer Auswirkungen auf die verschiedenen Feldintensitäten ableiten. Für 50-nm-Schichten macht sich der Umsatz praktisch nur in $\langle E_x^2 \rangle$ und $\langle E_z^2 \rangle$, d. h. mit p-polarisiertem Licht, bemerkbar, nicht aber in $\langle E_y^2 \rangle$, d. h. für s-polarisiertes Licht. Der Grund dafür ist die Oberflächenauswahlregel. Für 500-nm-Schichten findet man den Einfluss des Umsatzes für beide Polarisierungen, aber er prägt sich bei einem gewählten Einfallswinkel φ_1 sehr verschieden aus. Daraus ist zu folgern, dass die Wahl der Polarisation die Nachweisempfindlichkeit von Änderungen des Spektrums entsprechend Gleichung (3.34) beeinflusst. Die Intensitätsänderungen in den IR-Spektren eines chemisch reagierenden Polymersystems sind auf zwei Einflüsse zurückzuführen: auf den chemischen Umsatz der funktionellen Gruppen mit ihren charakteristischen Dipolen (d. h. ΔC_{Dipol}) und auf die damit einhergehende Änderung von $\langle E^2 \rangle$ in der jeweiligen Richtung. Die Berechnung der Feldintensitätsverteilungen zeigt, dass diese beiden Einflüsse gegenläufig sind.

Daher werden sich aus Spektren in s- und p-Polarisation im Allgemeinen unterschiedliche Kurven für den spektroskopischen Umsatz ergeben. Ebenso nehmen die Schichtdicke und der Einfallswinkel einen wichtigen Einfluss über $\langle E^2 \rangle$. Aus den beschriebenen Zusammenhängen ist also gut ersichtlich, warum beim Vergleich von Spektren mit unterschiedlichen Messparametern große Vorsicht geboten ist.

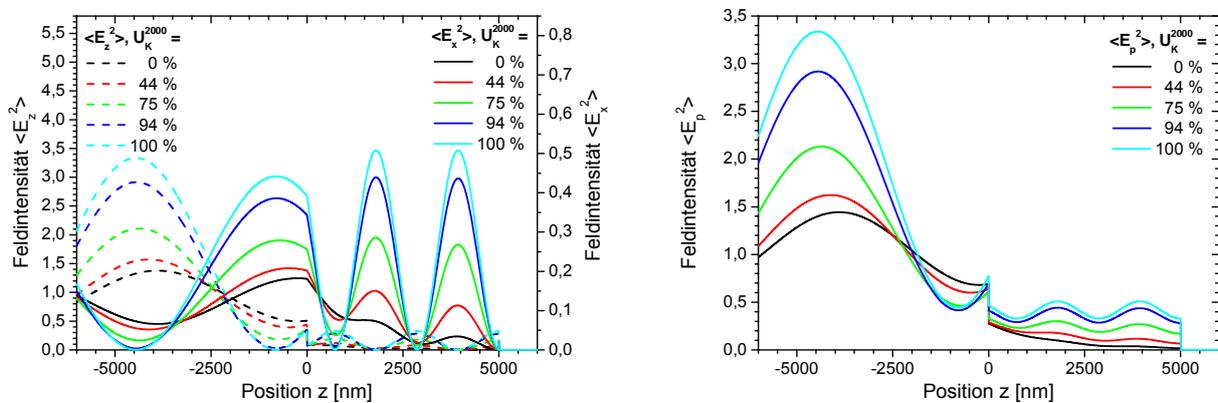
Abb. 3.2-8 zeigt die Tiefenverteilung der Feldintensität für die Modellbande bei 2000 cm^{-1} als Funktion der Sondenposition z im IR-ERAS-Experiment bei 70° Einfallswinkel in p-Polarisation. Die Darstellung berücksichtigt $\langle E_x^2 \rangle$ und $\langle E_z^2 \rangle$ für anisotrope Filmeigenschaften (linke Seite) sowie $\langle E_p^2 \rangle = \langle E_x^2 \rangle + \langle E_z^2 \rangle$ für isotropes Materialverhalten (rechte Seite). Die Materialeigenschaften des Films werden, wie oben beschrieben, hinsichtlich ihrer Absorption bzw. des Umsatzes U_K variiert. Als Beispiele berechnet sind jeweils ein ultradünner Film (mit $d_{\text{Film}} = 50 \text{ nm}$), eine mittlere Filmdicke ($d_{\text{Film}} = 500 \text{ nm}$) und eine Dickschicht ($d_{\text{Film}} = 5 \mu\text{m}$).



a) Filmdicke $d_{\text{Film}} = 50 \text{ nm}$



b) Filmdicke $d_{\text{Film}} = 500 \text{ nm}$



c) Filmdicke $d_{\text{Film}} = 5000 \text{ nm}$

Abb. 3.2-8: Tiefenprofile (z-Richtung) der Feldintensität (zeitliches Mittel des Betragsquadrates der elektrischen Feldstärke) für verschiedene Filmdicken des Modellpolymers ($n_{\text{VIS}} = 1,5$) auf Aluminium ($d_{\text{Oxid}} = 3 \text{ nm}$) bei jeweils verschiedenen Intensitäten („Umsätzen“) der Modellbande bei 2000 cm^{-1} ; 70° p-Polarisation;

linke Seite: Feldintensität bzgl. x- und z-Komponenten der Feldstärke,

rechte Seite: Feldintensität in p-Polarisation (Summe aus x- und z-Anteilen).

Abb. 3.2-8 bestätigt die Stetigkeit von $\langle E_x^2 \rangle$ und die Unstetigkeit von $\langle E_z^2 \rangle$ an Grenzflächen. Darüber hinaus ist eine charakteristische räumliche Feldintensitätsverteilung innerhalb der Modellpolymerschicht ($0 < z < d_{\text{Film}}$) erkennbar, die repräsentativ für die verschiedenen Größenordnungen der Filmdicken diskutiert werden kann:

In ultradünnen Filmen ($d_{\text{Film}} = 50 \text{ nm} \ll \lambda$; Abb. 3.2-8a) dominiert $\langle E_z^2 \rangle$ – der Oberflächenauswahlregel folgend – und $\langle E_x^2 \rangle$ ist vernachlässigbar. $\langle E_z^2 \rangle$ bzw. $\langle E_p^2 \rangle$ sind innerhalb der Schicht nahezu konstant. Ihre Abhängigkeit vom Reaktionsumsatz ist gering, verglichen mit den Filmen größerer Dicke (siehe unten). Mit der Spektroskopie der ultradünnen Filme ist also keine räumliche Selektivität aber eine sehr starke Orientierungsselektivität verbunden.

Im mittleren Filmdickenbereich ($d_{\text{Film}} = 500 \text{ nm} \ll \lambda$; Abb. 3.2-8) dominiert $\langle E_z^2 \rangle$ die Substratseite des Films, während $\langle E_x^2 \rangle$ stärker zum luftseitigen Bereich der Feldintensitätsverteilung beiträgt. Das integrale $\langle E_p^2 \rangle$ ist innerhalb des Filmes jedoch in erster Näherung konstant und hängt weiterhin nur gering vom Umsatz²⁴ ab. Tendenziell deutet sich jedoch eine gewisse Oberflächenselektivität an, die mit zunehmender Filmdicke bis ca. $1 \mu\text{m}$ (ohne Abbildung) weiter ansteigt. Diese Oberflächenselektivität wird vorwiegend von $\langle E_x^2 \rangle$ verursacht, d. h., eine anisotrope Dipolorientierung wird im Wesentlichen die x-Richtung betreffen und nicht, wie in ultradünnen Filmen, die z-Richtung. Der Anstieg von $\langle E_p^2 \rangle$ in Richtung Filmoberfläche ist ein erster Hinweis auf das Maximum der stehenden Welle, die aus der Überlagerung von einfallendem Strahl und reflektierten Wellen (siehe oben) entsteht.

Die Berechnungen für die Dickschichten des Modellpolymers ($d_{\text{Film}} = 5 \mu\text{m} \approx \lambda$; Abb. 3.2-8) lassen die Maxima und Minima der stehenden Welle deutlich erkennen. $\langle E_x^2 \rangle$ und $\langle E_z^2 \rangle$ tragen in etwa gleichen Maßen zu $\langle E_p^2 \rangle$ bei. Ihr Verhalten ist jedoch komplementär, d. h., auf ein Maximum von $\langle E_x^2 \rangle$ trifft ein Minimum von $\langle E_z^2 \rangle$ und umgekehrt. Diese Komplementarität hat zur Folge, dass anisotrope Orientierungsverteilungen der Dipole nicht mehr klar im IR-Spektrum erkennbar sind.²⁵ Der Wellencharakter des $\langle E_x^2 \rangle$ - und des $\langle E_z^2 \rangle$ -Verlaufs ist umso größer, je geringer die Extinktion bzw. je größer der Umsatz ist. Mit zunehmender Absorption werden die Berge der stehenden Wellen kleiner und die Täler („Knoten“) liegen weniger tief. Der Verlauf der Feldintensitätsverteilung und ihre Anteile in den verschiedenen Raumrichtungen des elektrischen Feldes können durchaus als sehr komplex bezeichnet werden.

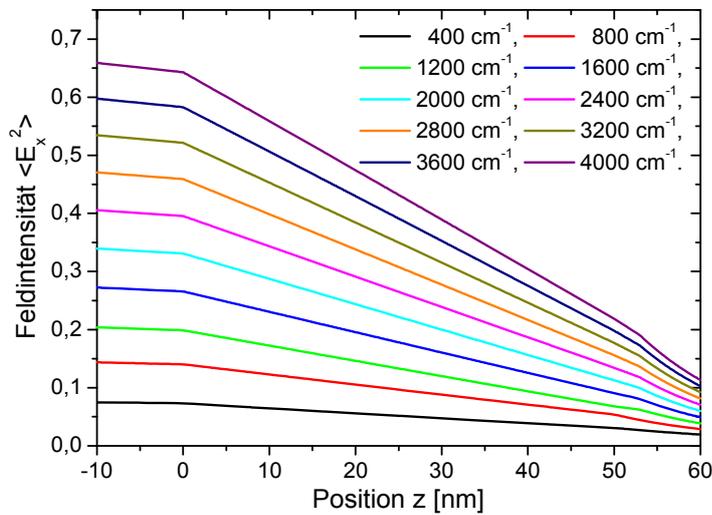
Diese Komplexität erfährt eine weitere Steigerung, wenn die Vakuumwellenlänge λ_0 bzw. die Vakuumwellenzahl²⁶ $\tilde{\nu}_0 = 1/\lambda_0$ als variabler Parameter zur Berechnung der Tiefenverteilung der Feldintensität herangezogen wird. Abb. 3.2-9 beschränkt sich zur besseren Übersichtlichkeit auf die Darstellung von $\langle E_x^2 \rangle$ und auf die Abwesenheit von Absorption (d. h.

²⁴ Mit zunehmendem Umsatz bzw. mit abnehmender absorbiertener Intensität einer Bande wird das IR-Licht weniger stark geschwächt und die verbleibende Feldintensität nach Durchlaufen der Schicht ist größer (siehe die Ausführungen zu Abb. 3.2-7). Zu beachten ist jedoch auch die Schichtdicke des Polymers. Je größer das durchstrahlte Probenvolumen bzw. je dicker der Film ist, desto größer ist auch die integrale Absorption. In dünnen Schichten wirkt sich der Umsatz daher nicht sehr stark auf die (qualitative) Verteilung der Feldintensität aus und der Effekt ist vernachlässigbar.

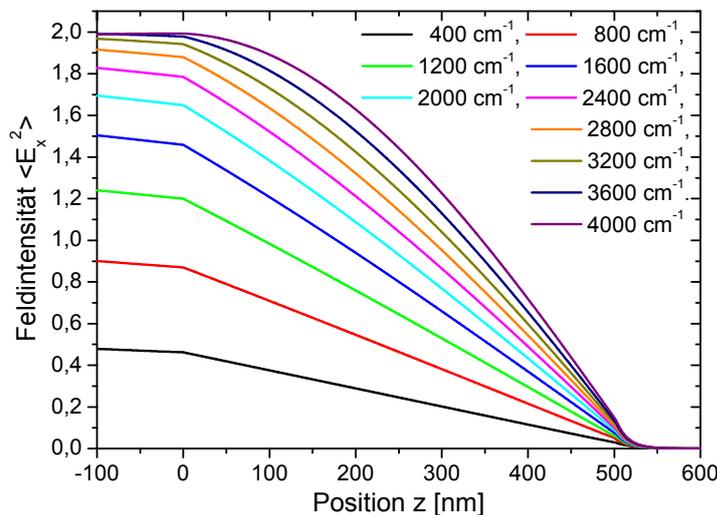
²⁵ Dies gilt lediglich für den Fall einer Vorzugsorientierung in y-Richtung, der hier nicht weiter verfolgt wird, da er aufgrund der vorgegebenen Symmetrie äußerst unwahrscheinlich ist.

²⁶ Der Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} entspricht einem Wellenlängenbereich von $2,5 \mu\text{m}$ bis $25 \mu\text{m}$.

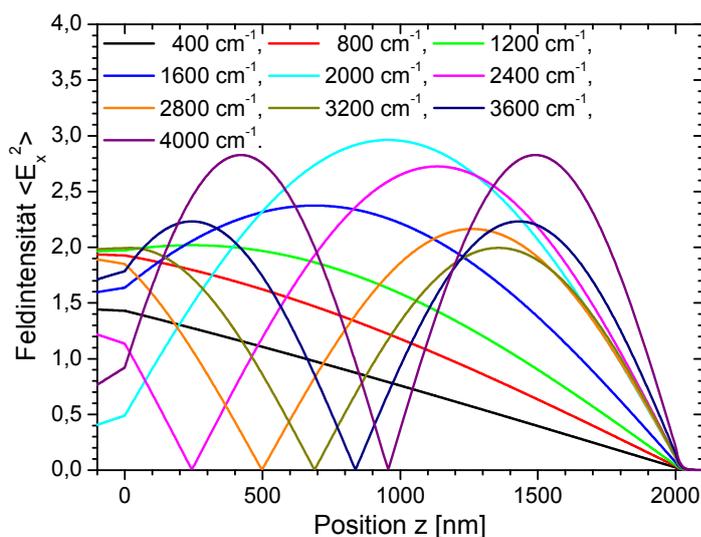
$U_K = 100\%$ bzw. $K = 0$). Die $\langle E^2 \rangle$ -Verteilung ist für eine gegebene Filmdicke stets in Relation zur jeweiligen Wellenlänge zu betrachten.



a) Filmdicke $d_{\text{Film}} = 50$ nm



b) Filmdicke $d_{\text{Film}} = 500$ nm



c) Filmdicke $d_{\text{Film}} = 2000$ nm

Abb. 3.2-9: Tiefenprofile (z-Richtung) der Feldintensität (bzgl. x-Komponente der elektrischen Feldstärke; 70° p-Polarisation) bei jeweils verschiedener Wellenzahl für verschiedene Filmdicken des Modellpolymers ($n_{\text{VIS}} = 1,5$, keine Absorption: $K = 0$) auf einer Aluminiumoberfläche ($d_{\text{Oxid}} = 3$ nm).

In den ultradünnen Filmen ($d_{\text{Film}} = 50 \text{ nm} \ll \lambda$; Abb. 3.2-9a) sind – unabhängig von der Wellenzahl – stets nur die in Richtung Luftseite ansteigenden Flanken der Wellenberge (erste Maxima) zu sehen. Für sehr große Wellenlängen (ab ca. $10 \mu\text{m}$ bzw. bis ca. 1000 cm^{-1}) gilt diese Feststellung selbst im Fall sehr dicker Schichten ($d_{\text{Film}} = 2 \mu\text{m}$; Abb. 3.2-9c). Mit kleineren Wellenlängen ergeben sich stehende Wellen im Film, deren Wellenberge hinsichtlich Anzahl, Lage und Höhe stark in Abhängigkeit von der Wellenzahl variieren. Für die kleinste berechnete Wellenlänge von $2,5 \mu\text{m}$ (4000 cm^{-1}) ist der erste Wellenberg auch schon im mittleren Filmdickenbereich ($d_{\text{Film}} = 500 \text{ nm}$; Abb. 3.2-9b) deutlich ausgeprägt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass ERAS-Messungen bei einem Einfallswinkel von 70° in p-Polarisation die besten Voraussetzungen versprechen, um Polymerschichten von einigen Nanometern bis hin zu wenigen Mikrometern Dicke auf Metallen zu charakterisieren.

Die IR-ERAS ist jedoch eine integrierende Messmethode. Ihre Spektren sind gewichtete Mittelwerte über die Eigenschaften des gesamten durchstrahlten Probenvolumens. Die lokale Auflösung der Schichtstruktur und die Separation von Interphaseneigenschaften sind aus einem einzelnen Spektrum nicht möglich. Stattdessen soll die experimentelle Variation der Filmdicke einen Zugang zu den Interphaseneigenschaften eröffnen. Diese Vorgehensweise setzt jedoch eine gute Einschätzung der räumlichen Empfindlichkeit der ERAS für verschiedene Filmdicken voraus.

Aus den Feldintensitätsverteilungen können grundlegende Aussagen zum Informationsvolumen der Dünnschichtmessung abgeleitet werden. Bestimmte Dipolorientierungen oder räumliche Bereiche der Probe tragen bevorzugt zur absorbierten Intensität bei. In der Nähe zur Metalloberfläche bzw. in ultradünnen Filmen (z. B. 50 nm) werden stets diejenigen Dipole bevorzugt gemessen, deren Übergangsmoment senkrecht auf der Metalloberfläche steht (z-Richtung); parallel ausgerichtete Anteile werden hingegen ausgelöscht. Im Bereich der mittleren Filmdicken (z. B. 500 nm) ergibt sich dagegen eine Oberflächenselektivität für anisotrope Dipolorientierungen parallel zur Oberfläche (x-Richtung). In dicken Schichten (z. B. $5 \mu\text{m}$) sind anisotrope Orientierungsverteilungen im IR-Spektrum schließlich nicht mehr klar erkennbar.

Die Feldintensitätsverteilung hängt in besonderem Maße von der Filmdicke und der Lichtwellenlänge ab, die stets in Relation zueinander zu betrachten sind. Eine Verteilung ist für einen isotropen Film immer dann einfach und nahezu homogen, wenn die Filmdicke sehr viel kleiner als die Lichtwellenlänge ist. Für größere Schichtdicken ist die Verteilung sehr viel komplexer, da sie für jede einzelne Wellenlänge verschieden ist und auch von weiteren Parametern wie dem Umsatz bzw. der Absorption bestimmt wird. So hängt der aus den IR-Spektren berechnete Umsatz nicht nur vom tatsächlichen chemischen Umsatz bzw. der Kon-

zentration der absorbierenden Dipole ab. Er wird auch von der optischen Messsituation wesentlich bestimmt, d. h. den Messparametern, dem Versuchs- und dem Probenaufbau (z. B. Einfallswinkel, Polarisation, Filmdicke). Der Umsatz hat darüber hinaus eine Rückwirkung auf die Feldintensitätsverteilung, auf der das IR-Spektrum aufbaut. Statt des chemischen Umsatzes bestimmt die Spektrenauswertung lediglich spektroskopische Umsätze, die untereinander nur für übereinstimmende optische Messsituationen verglichen werden dürfen.

Die Komplexität der optischen Verhältnisse macht eine individuelle und detaillierte Betrachtung der Feldintensitäten aller interessanten Banden eines Spektrums erforderlich, wenn die Interpretation der IR-Spektren damit unterstützt werden soll. Für die wichtigsten Banden des untersuchten Epoxid- und des Polyurethansystems, die in den Kapiteln 5 und 6 quantitativ ausgewertet werden, sind daher die Tiefenverteilungen der Feldintensität in Anhang 10.6.1 (Abb. 10.6-1 und Abb. 10.6-2) bzw. Anhang 10.6.2 (Abb. 10.6-4 und Abb. 10.6-5) gegeben. Die Darstellung berücksichtigt verschiedene Filmdicken, elektrische Feldorientierungen und Umsätze analog zur Diskussion des Modellpolymers.

3.2.1.3 Spektrale Rückrechnung und Spektrenvergleich

Die Abschnitte 3.2.1.1 und 3.2.1.2 gingen von den physikalischen Grundlagen und Gesetzen aus, um zu zeigen, wie unterschiedliche Arten von Spektren bei verschiedenen gegebenen Messparametern und Probenanordnungen aus den optischen bzw. dielektrischen Funktionen der beteiligten Materialien berechnet werden können (spektrale Vorwärtsrechnung). Die dafür vorausgesetzte präzise Ermittlung dieser Materialfunktionen erfordert den umgekehrten Rechenweg. Die Bestimmung der optischen bzw. dielektrischen Funktionen einer Probe aus gemessenen Spektren wird daher als spektrale Rückrechnung bezeichnet. Der vorliegende Abschnitt stellt verschiedene Methoden vor und diskutiert ihre Eignung.

Zwei- bzw. Multi-Spektren-Methode

Mindestens zwei unabhängige IR-Messungen sind erforderlich, um die beiden unbekanntes Größen in der komplexen optischen bzw. dielektrischen Funktion zu bestimmen. Meist werden zwei oder mehr Spektren einer Probe mit verschiedenen Messparametern – wie z. B. Einfallswinkel oder Polarisation des IR-Lichts – gemessen, um daraus $n(\tilde{\nu})$ und $K(\tilde{\nu})$ bzw. $\varepsilon'(\tilde{\nu})$ und $\varepsilon''(\tilde{\nu})$ zu berechnen.

Die n - und K -Spektren werden mit dieser Methode meist verschieden genau bestimmt. In der Literatur wird sie in der Regel nicht verfolgt, weil mit großen Fehlern gerechnet werden muss bzw. weil die Resultate oft nicht unabhängig vom gewählten Messverfahren sind (siehe z. B. [59]). Ein weiterer Nachteil besteht im erhöhten Mess- und Zeitaufwand für die Aufnahme verschiedener Spektren. In vielen Fällen (z. B. bei der Verfolgung einer chemischen Re-

aktion) wäre es erforderlich, beide Spektren gleichzeitig zu messen, um gleiche Probenzustände abzubilden. Für die zeitaufgelöste Spektroskopie zur Verfolgung der Reaktionskinetik von Epoxid- und Polyurethansystemen ist die Zwei-Spektren-Methode daher ungeeignet.

Kramers-Kronig-Transformation

Eine sehr gängige Methode zur Bestimmung der optischen Funktion aus IR-Spektren bedient sich der Kramers-Kronig-Transformation. In der IR-Spektroskopie wird nur die wellenzahlabhängige Intensität des IR-Lichtes nach der Wechselwirkung mit der Probe detektiert. Reflexions- oder Transmissionsspektren sind Intensitätsspektren. Die Intensität $I(\nu)$ ist zum zeitlichen Mittel des Betragsquadrates der komplexen Amplitude, d. h. der elektrischen Feldstärke $\hat{E}(\nu)$, proportional und es gilt (am Detektor):

$$I_{s,p}(\nu) \propto \langle \hat{E}_{s,p}(\nu) \cdot \hat{E}_{s,p}^*(\nu) \rangle = |\hat{E}_{s,p}(\nu)|^2, \quad (3.35)$$

s, p : senkrechte bzw. parallele Polarisierung.

Für die Bestimmung der komplexen optischen bzw. dielektrischen Funktion reicht die Information über die Intensität bzw. den Betrag der Amplitude allein nicht aus. Vielmehr wird die komplexe elektrische Feldstärke und damit auch die Phaseninformation $\varphi(\nu)$ benötigt in:

$$\hat{E}_{s,p}(\nu) = |\hat{E}_{s,p}(\nu)| \cdot e^{i\varphi_{s,p}(\nu)}. \quad (3.36)$$

Die Kramers-Kronig-Dispersionsrelation, die sich aus der Linear-Response-Theorie und dem Kausalitätsprinzip ableitet, ermöglicht die Rekonstruktion des Phasenspektrums aus dem Intensitätsspektrum.

Die Bedeutung der Kramers-Kronig-Beziehung erschließt sich leicht für die sogenannten Kramers-Kronig-Paare

$$\varepsilon' \leftrightarrow \varepsilon'' \quad (\text{aus } \hat{\varepsilon} = \varepsilon' + i \cdot \varepsilon'') \quad (3.37)$$

und

$$n \leftrightarrow K \quad (\text{aus } \hat{n} = n + i \cdot K). \quad (3.38)$$

Für sie gilt:²⁷

$$\varepsilon'(\nu_0) = 1 + \frac{1}{\pi} \cdot \text{VP} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon''(\nu)}{\nu - \nu_0} d\nu \quad \text{und} \quad \varepsilon''(\nu_0) = -\frac{1}{\pi} \cdot \text{VP} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon'(\nu) - 1}{\nu - \nu_0} d\nu \quad (3.39)$$

bzw.

$$n(\nu_0) = 1 + \frac{1}{\pi} \cdot \text{VP} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{K(\nu)}{\nu - \nu_0} d\nu \quad \text{und} \quad K(\nu_0) = -\frac{1}{\pi} \cdot \text{VP} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{n(\nu) - 1}{\nu - \nu_0} d\nu. \quad (3.40)$$

Die Kramers-Kronig-Transformation eröffnet die Möglichkeit, aus dem bekannten Imaginärteil der dielektrischen bzw. optischen Funktion auf den Realteil zu schließen, und umgekehrt.

²⁷ VP steht für den Cauchy-Hauptwert des Integrals (abgeleitet von „valeur principal“).

Die bekannte Größe muss dazu über einen ausreichend breiten Spektralbereich (theoretisch von $-\infty$ bis $+\infty$) verfügbar sein.

Auch Real- und Imaginärteil des logarithmierten Reflexionskoeffizienten stellen ein Kramers-Kronig-Paar dar:

$$\operatorname{Re}[\ln r(\nu)] \leftrightarrow \operatorname{Im}[\ln r(\nu)]. \quad (3.41)$$

Mit

$$r(\nu) = |r(\nu)| \cdot e^{i\varphi(\nu)} = \sqrt{R(\nu)} \cdot e^{i\varphi(\nu)} \quad (3.42)$$

folgt aus

$$\ln r(\nu) = \frac{1}{2} \cdot \ln R(\nu) + i \cdot \varphi(\nu) \quad (3.43)$$

das Kramers-Kronig-Paar

$$\frac{1}{2} \cdot \ln R(\nu) \leftrightarrow \varphi(\nu) \quad (3.44)$$

mit der gesuchten Beziehung für die Rekonstruktion des Phasenspektrums $\varphi(\nu)$ aus dem gemessenen Reflexionsspektrum $R(\nu)$:

$$\varphi(\nu_0) = -\frac{2 \cdot \nu_0}{\pi} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\ln \sqrt{R(\nu)}}{\nu^2 - \nu_0^2} d\nu = -\frac{\nu_0}{\pi} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\nu)}{\nu^2 - \nu_0^2} d\nu. \quad (3.45)$$

Für den einfachen Fall der Reflexion an einer ebenen Grenzfläche zwischen zwei homogenen Medien, wie er z. B. in der IR-ATR-Spektroskopie auftritt, lässt sich eine analytische Beziehung zwischen Reflexions- und Phasenspektrum und der optischen bzw. dielektrischen Funktion finden. Die Software FSOS [64] nutzt diese Beziehung²⁸ zur spektralen Rückrechnung aus.

Die Kramers-Kronig-Methode ist genauer als die Zwei-Spektren-Methode und mithilfe moderner Computertechnik sehr schnell umsetzbar.

Die Grenzen des Verfahrens sind allerdings ebenfalls leicht einzusehen. Da ein Spektrum messtechnisch niemals von $\nu = 0$ bis $\nu = \infty$ ermittelt werden kann, ist es erforderlich, die fehlenden Spektrentteile – ausgehend von den Randbereichen des spektralen Messfensters – zu extrapolieren. Diese Randbereiche sind im Allgemeinen nicht frei von Absorption, so dass diese Extrapolation nicht empfehlenswert ist. Zudem stellt die spektrale Charakteristik der IR-Strahlungsquellen vieler Messgeräte eine weitere Fehlerquelle dar, wenn das Signal-Rausch-Verhältnis an den Rändern des Spektrums zu gering und die Extrapolation deshalb fehlerhaft ist.

²⁸ Statt der hier vorgestellten klassischen Kramers-Kronig-Transformation nutzt FSOS die physikalisch äquivalente Peterson-Knight-Transformation zur Phasenrekonstruktion, die durch Verwendung der Fast-Fourier-Transformation (FFT) schneller ist und ein günstigeres Fehlerverhalten hat [64, 81].

Oszillatormodell-Parameterfit

Die IR-Spektroskopie nutzt die Wechselwirkung zwischen dem infraroten Licht als elektromagnetischer Welle und der Probe. Im betrachteten Fall eines Polymers bedeutet der Begriff Wechselwirkung, dass IR-Strahlung von denjenigen Normalschwingungen der Moleküle absorbiert wird, die dabei ihr elektrisches Dipolmoment ändern (d. h. Übergangsdipolmoment $\Delta\bar{\mu} \neq 0$). Die absorbierten Frequenzen sind dabei gleich den Normalschwingungsfrequenzen der Moleküle („Frequenzbedingung“ der IR-Spektroskopie) und erscheinen im Spektrum als Banden.

Die Normalschwingungen eines Moleküls können in der klassischen Betrachtungsweise als harmonische Oszillatoren aufgefasst werden.²⁹ Elektrische Ladungen bzw. Dipole werden im elektrischen Wechselfeld zu erzwungenen mechanischen Schwingungen angeregt:

$$m \cdot \ddot{\vec{r}} + 2 \cdot \gamma \cdot m \cdot \dot{\vec{r}} + m \cdot \omega_0^2 \cdot \vec{r} = q \cdot \vec{E} \quad (3.46)$$

mit

- m : Masse des Schwingers,
- \vec{r} : Auslenkung aus der Ruhelage,
- γ : Dämpfung des Oszillators,
- ω_0 : Resonanzkreisfrequenz des Oszillators,
- q : Ladung des Schwingers,
- \vec{E} : anregendes, lokales elektrisches Feld.

Als Lösung dieser inhomogenen Differenzialgleichung zweiter Ordnung erhält man für den elementaren Dipol p (Betrag) des Oszillators, abhängig von der Kreisfrequenz ω des Lichts:

$$p = q \cdot r = \frac{q^2 \cdot E}{m} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - 2 \cdot i \cdot \omega \cdot \gamma} \quad (3.47)$$

Die mikroskopische Polarisierbarkeit κ dieses elementaren Dipols ergibt sich aus

$$p = \epsilon_0 \cdot \kappa \cdot E \quad (3.48)$$

zu

$$\kappa = \frac{q^2}{\epsilon_0 \cdot m} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - 2 \cdot i \cdot \omega \cdot \gamma} \quad (3.49)$$

²⁹ Das allgemein verbreitete Konzept der lokalen Schwingungsmoden (vgl. Abschnitt 3.2.1.5) berücksichtigt nicht die Normalschwingungen des Moleküls, sondern setzt vereinfachend lokale Schwingungen der Atome von charakteristischen funktionellen Gruppen voraus. In dieser Approximation kann ein Oszillator z. B. als eine Schwingung von Atomen (Massen) entlang ihrer Bindungsachse (Streckschwingung) oder um einen Bindungswinkel (Deformationsschwingung) angesehen werden. Die Bindungen sorgen wie eine Feder für die erforderliche rücktreibende Kraft. Auch im exakten Bild der molekularen Normalschwingungen gilt Gleichung (3.46), wenn man m als effektive Masse und q als effektive Ladung der Normalschwingung auffasst.

Diese Gleichung beschreibt ein resonantes Verhalten der Polarisierbarkeit, wenn sich die Frequenz ω der Resonanzfrequenz ω_0 nähert.

Berücksichtigt man, dass sich das Lokalfeld \vec{E} am Ort eines Dipols aus dem äußeren Feld \vec{E}_{ext} des Lichts und den elektrischen Feldern vieler weiterer Dipole in seiner Umgebung zusammensetzt, so erhält man schließlich als Näherung die Clausius-Mossotti-Gleichung:

$$\frac{\hat{\varepsilon} - 1}{\hat{\varepsilon} + 2} = \frac{N \cdot \kappa}{3}, \quad (3.50)$$

mit

- κ : mikroskopische Polarisierbarkeit,
- N : Anzahldichte der Dipole (Oszillatoren),
- $\hat{\varepsilon}$: dielektrische Funktion.

Die Clausius-Mossotti-Gleichung ergibt, für die optische Funktion \hat{n} formuliert, die ebenfalls bekannte Lorentz-Lorenz-Formel (für nichtmagnetische Materialien):

$$\frac{\hat{n}^2 - 1}{\hat{n}^2 + 2} = \frac{N \cdot \kappa}{3}. \quad (3.51)$$

Die Gleichungen (3.50) und (3.51) liefern einen einfachen Zusammenhang zwischen der mikroskopischen Polarisierbarkeit eines Oszillators und den makroskopischen Größen dielektrische bzw. optische Funktion.

Folglich ist es vom Prinzip her möglich, die optische bzw. dielektrische Funktion einer Probe mit einem Satz harmonischer Oszillatoren zu modellieren. Jeder Oszillator ist dabei mit den Parametern Resonanzfrequenz ω_0 , Stärke³⁰ \mathfrak{g} und Dämpfung γ vollständig definiert:³¹

$$\hat{\varepsilon} = 1 + \frac{\mathfrak{g}^2}{\tilde{\omega}_0^2 - \omega^2 - 2 \cdot i \cdot \omega \cdot \gamma} \quad \text{mit} \quad \tilde{\omega}_0^2 = \omega_0^2 - \frac{N \cdot \kappa_0}{3}, \quad \mathfrak{g}^2 = N \cdot \kappa_0 \quad \text{und} \quad \kappa_0 = \frac{q^2}{\varepsilon_0 \cdot m}, \quad (3.52)$$

- ω_0 : Resonanzkreisfrequenz des Oszillators,
- \mathfrak{g} : Stärke des Oszillators,
- γ : Dämpfung des Oszillators.

Ausgehend von der modellierten optischen Funktion können dann beliebige Probenspektren mit der passenden Zahl solcher „Lorentz-Oszillatoren“ berechnet werden.

Mit der Software SCOUT [65] lässt sich dieses Prinzip beispielsweise auch für die Bestimmung der optischen Funktionen von Proben aus gemessenen IR-Spektren nutzen. Die Vorgehensweise wird in den folgenden Ausführungen knapp skizziert.

³⁰ Die Oszillatorstärke legt die Größe bzw. die Intensität eines Peaks fest und wird von der Software SCOUT [65] als Fitparameter angeboten. Da in der Probe nicht nur ein Oszillator, sondern sehr viele vorliegen, ist die Oszillatorstärke auch ein Maß für ihre Konzentration, die in der Anzahldichte N enthalten ist.

³¹ Die Parameter und ihre Anwendung in SCOUT [65] sind in Anhang 10.1 veranschaulicht.

Alle für die Berechnung erforderlichen dielektrischen Funktionen sind in einer Materialdatenbank zusammengefasst. Neben den Eigenschaften z. B. der Substrate (Metalle und Oxidschichten) oder für einen ATR-Kristall, die der Literatur entnommen und in Tabellenform importiert werden können, ist das dielektrische Modell für die Probe zu definieren. Dieses besteht aus einem dielektrischen Untergrund ϵ'_∞ , der den im Infraroten nahezu konstanten Anteil der höherfrequenten Elektronenpolarisation am Realteil der dielektrischen Funktion beschreibt, sowie einer hinreichenden Anzahl harmonischer Oszillatoren, die das spektrale Absorptionsverhalten bzw. die Banden der Probe modellieren.

In guter Näherung lässt sich ϵ'_∞ aus dem Brechungsindex der Probe für sichtbares Licht berechnen, der ellipsometrisch oder refraktometrisch gemessen wird. Statt des klassischen Oszillatormodells (Lorentz-Peak) werden bevorzugt erweiterte Oszillatormodelle (z. B. nach Kim et al. [82], oder Brendel [83]; siehe Anhang 10.1) verwendet. Diese Modelle sind numerisch effizienter umsetzbar und erlauben es zudem, die experimentell relevante Gauß-Verbreiterung eines Peaks mit dem Gauß-Lorentz-Faktor als viertem Parameter neben der Resonanzfrequenz, der Oszillatorstärke und der Dämpfung nachzubilden.

Die Probenmorphologie wird in einem Schichtmodell berücksichtigt. Jeder Schicht wird dabei eine Schichtdicke sowie eine dielektrische Funktion aus der Datenbank zugeordnet. Schließlich werden Parameter der optischen Messsituation wie Spektrentyp (z. B. Reflexionsspektrum), Einfallswinkel und Polarisation der IR-Strahlung vorgegeben.

Für die verschiedenen Oszillatormodellparameter müssen geeignete Startwerte angenommen werden, mit denen die gewünschten IR-Spektren zu berechnen sind. In einem iterativen Prozess fittet SCOUT das berechnete Spektrum durch Variation der Modellparameter immer besser an das gemessene Probenspektrum an. Das Resultat des Fits ist ein Parametersatz, der die dielektrische bzw. die optische Funktion der Probe detailliert beschreibt.

Die wesentliche Grenze des Verfahrens liegt im hohen Zeitaufwand für die Fitprozeduren. Mit der Anzahl der Oszillatoren steigt nicht nur die Qualität des Fitergebnisses, sondern überproportional auch die benötigte Rechenzeit.

Die Vorteile rechtfertigen jedoch seine Anwendung im Rahmen dieser Arbeit. Gegenüber der Zwei-Spektren-Methode ist eine entscheidend bessere Genauigkeit erreichbar. Die Fehleranfälligkeit durch Vereinfachungen ist darüber hinaus geringer als bei der Kramers-Kronig-Transformation; die Resultate erfüllen dennoch stets auch die Kramers-Kronig-Bedingung. Mit SCOUT können die gewonnenen Ergebnisse zudem unmittelbar für die spektrale Vorwärtsrechnung beliebiger Spektren weiterverarbeitet werden.

Spektrenvergleich

Das Resultat der spektralen Rückrechnung, die optische Funktion, ist unabhängig von der Messmethode und beschreibt allein Materialeigenschaften. Sie ist daher die einzige geeignete Größe für den Vergleich von Probenspektren, die mit verschiedenartigen IR-Methoden (z. B. ATR oder ERAS) oder mit unterschiedlichen Messparametern aufgenommen wurden, oder die eine unterschiedliche Topologie (insbesondere die Filmdicke bei ERAS) aufweisen. Sofern die Möglichkeit besteht, sollten deshalb Absorptionsindexspektren $K(\tilde{\nu})$ für den Spektrenvergleich herangezogen werden.

Ein grundsätzliches Problem der spektralen Rückrechnung ist jedoch die direkte Bestimmung der optischen Funktion einer ultradünnen Schicht. Die theoretisch-rechnerischen Zusammenhänge sind – wie in den Abschnitten 3.2.1.1 und 3.2.1.2 erläutert – auch bei gegebenen Versuchsparametern (Schichtdicke, Einfallswinkel, Polarisation, Materialeigenschaften des Substrates) zu kompliziert, um eine analytische Berechnung der optischen Funktion der Probe in dünner Schicht aus ihrem gemessenen Reflexionsspektrum zu erlauben. Numerische Verfahren scheitern oft an der mangelhaften Konvergenz und Eindeutigkeit der Approximation, d. h., die Lösungen sind nicht selten instabil. Weiterhin ist die Intensität der Banden dünner Schichten wegen der kleinen durchstrahlten Probenvolumina mitunter sehr gering, sodass die Fehler bei der Bestimmung der optischen Funktion sehr groß werden (siehe dazu auch [58]). Davon abgesehen, unterliegen auch die experimentell erzielbare Filmgüte (z. B. Homogenität der Schicht, Ebenheit der Filmoberfläche) sowie die Genauigkeit der Messapparatur (z. B. IR-Strahldivergenz) gewissen Einschränkungen, die sich bei der IR-Spektroskopie an dünnen Schichten mit ihren geringen absorbierten Intensitäten besonders stark auswirken.

Für den qualitativen Vergleich von IR-Spektren wird daher die folgende Strategie gewählt, die in Abb. 3.2-10 schematisch illustriert ist:

Die optische Funktion des Bulks kann aus ATR-Spektren – vorzugsweise unter Verwendung der Parameterfit-Technik – ohne große Probleme ermittelt werden (spektrale Rückrechnung). Da die Bestimmung der optischen Funktion aus ERA-Spektren einer dünnen Schicht aus den oben genannten Gründen zu fehleranfällig ist, um den optimalen, direkten Vergleich mit der optischen Funktion des Bulks zu realisieren (Rechenweg/Vergleich anhand der roten Pfeile in Abb. 3.2-10), werden gemessene Dünnschichtspektren stattdessen mit berechneten ERA-Spektren verglichen (grüne Pfeile). Für die Berechnung dieser ERA-Spektren wird auf die optische Funktion des Bulks zurückgegriffen und damit das Reflexions-Dünnschicht-Spektrum berechnet (spektrale Vorwärtsrechnung). Entscheidend für die Qualität der so gewonnenen Resultate ist die genaue Nachbildung der optischen Bedingungen im Dünnschichtexperiment, insbesondere der Filmdicke.

In den tatsächlich gemessenen ERA-Spektren an realen Dünnschichtproben sind alle Einflüsse enthalten, die für die besondere chemische Struktur der Schicht bzw. der Interphase verantwortlich sind. Die berechneten ERA-Spektren bilden hingegen die chemische Struktur des Bulks in die optische Situation der Dünnschichtmessung ab. Da Messverfahren, Messparameter und Probenmorphologie in den gemessenen und den berechneten ERA-Spektren übereinstimmen, ist ein direkter Vergleich zulässig. Unterschiede in den verschiedenen Spektren sind fortan allein auf Unterschiede in der chemischen Struktur und in der Konformations- bzw. Dipolorientierungsverteilung von Bulk und dünner Schicht zurückzuführen, die sich für Rückschlüsse auf den interessanten Interphasenbereich eignen.

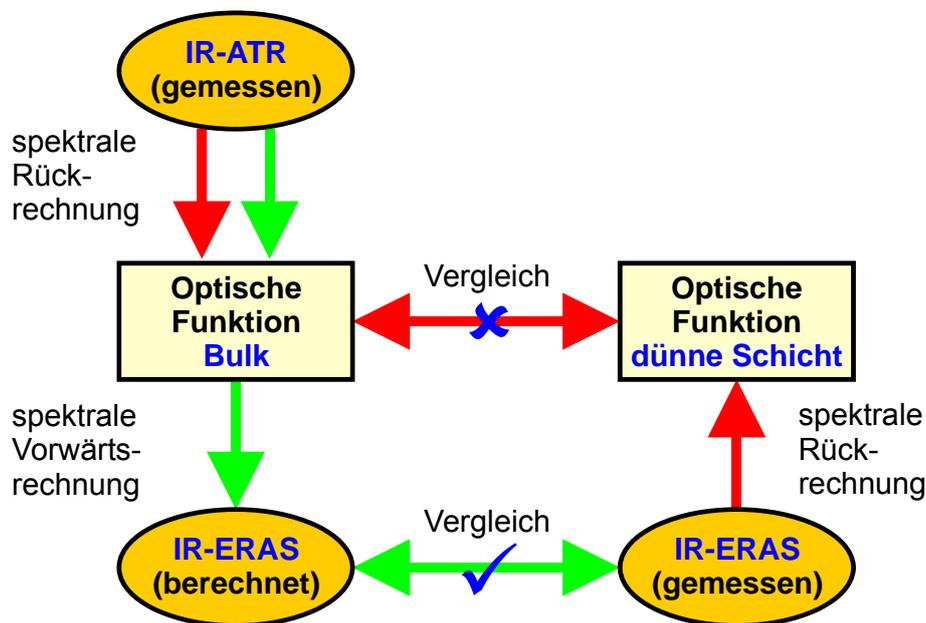


Abb. 3.2-10: Strategien zum Vergleich von Bulk- und Dünnschichteigenschaften auf der Grundlage (1) der optischen Funktionen (rote Pfeile) und (2) von ERA-Spektren (grüne Pfeile) mithilfe der IR-Spektrenrechnung.

Eine wichtige Randbedingung der Methode ist die Beschränkung des Spektrenvergleichs auf die jeweilige Filmdicke. Verschiedene Filmdicken müssen in getrennten Spektrenabbildungen dargestellt werden. Ein filmdickenübergreifender Vergleich von Spektren ist nicht erlaubt und nicht einmal qualitativ sinnvoll. In den Ergebnisdiskussionen der Kapitel 5 und 6 werden daher nur ausgewählte, repräsentative Spektren gezeigt.

Die bevorzugte Technik zur quantitativen Auswertung („Umsatzauswertung“) von IR-Banden in Abschnitt 3.2.1.6 baut auf der spektralen Rückrechnung und der hier beschriebenen Strategie zum Spektrenvergleich auf. Sie erweitert das Verfahren jedoch um die Möglichkeit, verschiedene Filmdicken in einem einzigen Diagramm zu vergleichen.

3.2.1.4 Mischungsregel für Infrarotspektren

Die homogene Mischung der Komponenten der hier untersuchten Polymersysteme ist der Ausgangszustand für jede weitere Probenpräparation. Sie ist vor allem eine Referenz für die mit der Vermischung der Bestandteile sofort einsetzende Polyaddition und entspricht dem Zustand des untersuchten Systems zur Reaktionszeit $t_R = 0$, d. h., es ist noch kein chemischer Umsatz erzielt worden. Spektren dieser unreaktierten Mischung sind von besonderem Interesse, da sie insbesondere in der quantitativen Auswertung zur Definition einer geeigneten Peakbasislinie und für die Umsatzberechnung (Festlegung des Umsatzes von 0 %) benötigt werden.

Das IR-Spektrum der unreaktierten Mischung von Monomeren ist in den vorliegenden Fällen von Reaktivsystemen experimentell nicht zugänglich. Die Präparation des Klebstoffansatzes und die Durchführung der Messung erfordern Zeit; die Polyaddition setzt jedoch unmittelbar mit dem Vermischen bei Raumtemperatur ein. Das effektive Spektrum einer Mischung (im Falle eines heterogenen Gemisches handelt es sich um eine über den Ort gemittelte bzw. integrale Probeneigenschaft) kann jedoch mithilfe physikalischer Gesetze aus den Spektren ihrer Komponenten modellhaft berechnet werden.

Das hier bevorzugte Mischmodell wird auf der Grundlage der Lorentz-Lorenz-Philosophie bewusst sehr einfach gewählt (für eine ausführlichere Darstellung und Herleitung, siehe Abschnitt 5.1 in [58]). Ziel der Berechnungen ist es, IR-Spektren einer *homogenen* Mischung von Komponenten mit nahezu idealem Verhalten nachzubilden.

Verfeinerte Mischmodelle, wie z. B. das Maxwell-Garnett-Modell [84] oder die Effektivmediennäherung nach Bruggeman [85], liefern für verschiedene idealisierte Grenzfälle bessere Ergebnisse und eignen sich insbesondere für heterogene Mehrkomponentensysteme. Ihre erfolgreiche Anwendung setzt allerdings voraus, dass Probeneigenschaften, wie z. B. Anzahl, Verteilung und Form von Inhomogenitäten, sehr gut bekannt und mit den Modellvorstellungen vereinbar sind. Die Grundlagen dieser Modelle werden hier nicht weiter betrachtet. Sie können der Literatur [57, 64, 68, 84, 85] entnommen werden.

Berechnung des Spektrums einer homogenen Mischung aus mehreren Komponenten

Die Berechnung des effektiven Spektrums einer Mischung aus verschiedenen Komponenten setzt bei der Lorentz-Lorenz-Formel für nichtmagnetische Materialien an, wie sie bereits in Gleichung (3.51) aus Abschnitt 3.2.1.3 vorgestellt wurde:

$$\frac{\hat{n}^2 - 1}{\hat{n}^2 + 2} = \frac{N \cdot \kappa}{3}, \quad (3.53)$$

- \hat{n} : komplexer Brechungsindex,
 κ : mikroskopische Polarisierbarkeit eines Oszillators,
 N : Anzahldichte des Oszillators.

Betrachtet man ein Stoffgemisch aus ℓ verschiedenartigen polarisierbaren Bestandteilen, so ist in Gleichung (3.53) lediglich $N \cdot \kappa$ durch $\sum_{\ell} N_{\ell} \cdot \kappa_{\ell}$ zu ersetzen:

$$\frac{\hat{n}_{\text{eff}}^2 - 1}{\hat{n}_{\text{eff}}^2 + 2} = \frac{1}{3} \cdot \sum_{\ell} N_{\ell} \cdot \kappa_{\ell}, \quad (3.54)$$

- \hat{n}_{eff} : effektiver komplexer Brechungsindex der Mischung,
 κ_{ℓ} : mikroskopische Polarisierbarkeit des Oszillators ℓ ,
 N_{ℓ} : Anzahldichte des Oszillators ℓ in der Mischung.

Aus der Kenntnis der komplexen Brechungsindizes \hat{n}_{ℓ} der Reinmaterialien³², bestehend aus den Oszillatoren ℓ , sind auch deren (mikroskopische) Polarisierbarkeiten κ_{ℓ} bekannt:

$$\kappa_{\ell} = \frac{3}{N_{\ell,0}} \cdot \frac{\hat{n}_{\ell}^2 - 1}{\hat{n}_{\ell}^2 + 2}, \quad (3.55)$$

- \hat{n}_{ℓ} : komplexer Brechungsindex des Reinmaterials aus Oszillatoren ℓ ,³³
 $N_{\ell,0}$: Anzahldichte der Oszillatoren ℓ im Reinmaterial.

Die mikroskopische Polarisierbarkeit κ_{ℓ} ist eine Eigenschaft des Oszillators. Sie ist in der Mischung und im Reinmaterial als gleich anzusehen, sofern der Oszillator nach dem Mischen unverändert vorliegt, d. h., er geht z. B. keine chemischen Reaktionen ein und es gibt keine Veränderungen in den intermolekularen Wechselwirkungen. Gleichung (3.55) folgt somit aus der Näherung $\kappa_{\ell} = \kappa_{\ell,0}$.

Durch Einsetzen ergibt sich:

$$\frac{\hat{n}_{\text{eff}}^2 - 1}{\hat{n}_{\text{eff}}^2 + 2} = \sum_{\ell} \frac{N_{\ell}}{N_{\ell,0}} \cdot \frac{\hat{n}_{\ell}^2 - 1}{\hat{n}_{\ell}^2 + 2}. \quad (3.56)$$

³² Den Reinmaterialien zugeordnete Größen werden im Folgenden mit dem Index 0 gekennzeichnet, sofern nicht anders angegeben.

³³ Zur Vereinfachung der Schreibweise und da keine Verwechslungsgefahr besteht, wird beim Brechungsindex auf den Index 0 für die Reinsubstanz verzichtet.

Mit

$$p_\ell = \frac{N_\ell}{N_{\ell,0}} \quad (3.57)$$

werden Gewichtungsfaktoren für jede Komponente ℓ definiert.

Volumenänderungen durch das Mischen der Komponenten sollen in erster Näherung vernachlässigt werden. Das Gesamtvolumen V der Mischung ergibt sich somit aus der Summe der Volumina $V_{\ell,0}$ ihrer Komponenten (Volumenadditivität):

$$V \approx \sum_\ell V_{\ell,0}. \quad (3.58)$$

Weiterhin darf angenommen werden, dass die jeweilige Zahl der Oszillatoren ℓ beim Mischen erhalten bleibt, d. h., es gilt:

$$n_\ell = n_{\ell,0}. \quad (3.59)$$

Daraus folgt:

$$\sum_\ell p_\ell = \sum_\ell \frac{N_\ell}{N_{\ell,0}} = \sum_\ell \frac{n_\ell/V}{n_{\ell,0}/V_{\ell,0}} = \sum_\ell \frac{V_{\ell,0}}{V} \approx 1, \quad (3.60)$$

n_ℓ : Teilchenzahl (der Oszillatoren ℓ),

$V_{\ell,0}$: Volumen der reinen Komponente ℓ ,

V : Gesamtvolumen der Mischung.

Aus Gleichung (3.56) ergibt sich damit folgende Beziehung:

$$\frac{\hat{n}_{\text{eff}}^2 - 1}{\hat{n}_{\text{eff}}^2 + 2} = \sum_\ell p_\ell \cdot \frac{\hat{n}_\ell^2 - 1}{\hat{n}_\ell^2 + 2} \quad \text{mit} \quad \sum_\ell p_\ell = 1. \quad (3.61)$$

Für den Sonderfall einer Mischung aus *zwei* Bestandteilen vereinfacht sich diese Gleichung mit $p_1 = p$ und $p_2 = 1-p$ zu:³⁴

$$\frac{\hat{n}_{\text{eff}}^2 - 1}{\hat{n}_{\text{eff}}^2 + 2} = p \cdot \frac{\hat{n}_1^2 - 1}{\hat{n}_1^2 + 2} + (1-p) \cdot \frac{\hat{n}_2^2 - 1}{\hat{n}_2^2 + 2} \quad (3.62)$$

bzw.

$$\hat{n}_{\text{eff}}^2 = \frac{(1-p) \cdot (\hat{n}_1^2 + 2) \cdot \hat{n}_2^2 + p \cdot \hat{n}_1^2 \cdot (\hat{n}_2^2 + 2)}{(1-p) \cdot (\hat{n}_1^2 + 2) + p \cdot (\hat{n}_2^2 + 2)}. \quad (3.63)$$

Der Gewichtungsfaktor p ergibt sich z. B. aus dem für die Probenpräparation festgelegten Masseverhältnis m_1/m_2 der Komponenten 1 und 2 wie folgt:

$$p = p_1 = \frac{N_1}{N_{1,0}} = \frac{n_1/V}{n_{1,0}/V_{1,0}}. \quad (3.64)$$

³⁴ Auf eine Separation von Realteil n_{eff} und Imaginärteil K_{eff} in $\hat{n}_{\text{eff}} = n_{\text{eff}} + i \cdot K_{\text{eff}}$ wird hier zur Bewahrung der Übersichtlichkeit verzichtet. Die entsprechenden Beziehungen für ein Zweikomponentensystem können [86] entnommen werden.

Mit der Näherung $V = V_{1,0} + V_{2,0}$ und mit $n_1 = n_{1,0}$ ergibt sich

$$p = \frac{V_{1,0}}{V_{1,0} + V_{2,0}} = \frac{m_{1,0}/\rho_{1,0}}{m_{1,0}/\rho_{1,0} + m_{2,0}/\rho_{2,0}}, \quad (3.65)$$

$m_{\ell,0}$: Masse der reinen Komponente ℓ ,

$\rho_{\ell,0}$: Dichte der reinen Komponente ℓ .

Gleichung (3.63) berechnet den effektiven komplexen Brechungsindex einer idealen, homogenen Mischung aus den optischen Funktionen ihrer beiden Einzelkomponenten unter Berücksichtigung der physikalischen Gesetze. Die Größe p ist Gleichung (3.65) zufolge der Volumenbruchteil der reinen Komponente 1 an dieser Mischung und wird daher häufig auch als Füllgrad bezeichnet. Der Volumenbruchteil der Komponente 2 beträgt $(1-p)$.

Mit der gewonnenen optischen Funktion der Mischung ist es schließlich möglich, Spektren unter Anwendung der spektralen Vorwärtsrechnung für beliebige Mess- und Probengeometrien zu berechnen und anschließend dem qualitativen Spektrenvergleich oder der quantitativen Auswertung zuzuführen.

Anteil von Komponenten am effektiven Spektrum ihrer Mischung

Jede Komponente liegt mit den anderen Komponenten in der Mischung „verdünnt“ vor. Um zu verdeutlichen, welchen Anteil eine Komponente am integralen Absorptionsindexspektrum der Mischung hat, kann folgende Vorgehensweise gewählt werden: Die optische Funktion dieser Komponente wird unverändert gelassen, während allein der Absorptionsindex in der optischen Funktion der anderen Komponenten zu null gesetzt wird. So wird erreicht, dass lediglich die „gelöste“ Komponente zur Absorption beiträgt; die anderen Komponenten („Lösungsmittel“) verhalten sich dabei hinsichtlich ihres Brechungsindex (Realteil) wie bisher. Ihre Absorption (Imaginärteil) wird hingegen aus dem effektiven Spektrum der Mischung ausgeblendet. Der effektive Absorptionsindex repräsentiert nun allein den Anteil der gelösten Komponente. Dieser Prozess ist für jede Komponente zu wiederholen.

Am Beispiel einer Mischung aus zwei Komponenten seien hier die Beziehungen zur Berechnung der Effektivspektren der Gesamtmischung und ihrer beiden Anteile noch einmal zusammengefasst:

$$\frac{\hat{n}_{\text{eff,Gesamt}}^2 - 1}{\hat{n}_{\text{eff,Gesamt}}^2 + 2} = p \cdot \frac{\hat{n}_1^2 - 1}{\hat{n}_1^2 + 2} + (1-p) \cdot \frac{\hat{n}_2^2 - 1}{\hat{n}_2^2 + 2}, \quad (3.66)$$

$$\frac{\hat{n}_{\text{eff,Anteil 1}}^2 - 1}{\hat{n}_{\text{eff,Anteil 1}}^2 + 2} = p \cdot \frac{\hat{n}_1^2 - 1}{\hat{n}_1^2 + 2} + (1-p) \cdot \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \quad (\text{mit } K_2 = 0),$$

$$\frac{\hat{n}_{\text{eff,Anteil 2}}^2 - 1}{\hat{n}_{\text{eff,Anteil 2}}^2 + 2} = p \cdot \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} + (1-p) \cdot \frac{\hat{n}_2^2 - 1}{\hat{n}_2^2 + 2} \quad (\text{mit } K_1 = 0).$$

Es sei darauf hingewiesen, dass die so berechneten optischen Funktionen, die die Anteile der einzelnen Komponenten am Effektivspektrum der Mischung repräsentieren, grundsätzlich keine sinnvollen physikalischen Größen darstellen. Die Kramers-Kronig-Relation zwischen Brechungs- und Absorptionsindex ist nicht erfüllt. Sie dienen lediglich der Veranschaulichung. Für die Diskussion der Resultate sind dabei allein die Absorptionsindexspektren relevant.³⁵

Die berechneten Anteilspektren aller Komponenten addieren sich in sehr guter Näherung zum Gesamtspektrum ihrer Mischung. Die Resultate in den Abschnitten 5.2.4 (Abb. 5.2-11) und 6.2 (Abb. 6.2-4, Abb. 6.2-11 sowie Abb. 6.2-20) zeigen dies und rechtfertigen die gewählten Vereinfachungen bzw. Annahmen. In einer geeigneten grafischen Darstellung lassen sich die verschiedenen Beiträge zum Spektrum der Mischung leichter den einzelnen Komponenten zuordnen. Dies ist insbesondere in den spektralen Regionen der Mischung interessant, in denen sich die Banden der verschiedenen Bestandteile überlappen. Die Berechnung der Anteilspektren dient damit wesentlich der Erleichterung der Spektreninterpretation.

Isolation einer Komponente aus dem gemessenen Spektrum einer Mischung

In manchen Fällen ist es möglich, dass das IR-Spektrum einer Komponente messtechnisch nicht zugänglich ist, weil sie (z. B. im Anlieferungszustand) bereits in einer Mischung vorliegt und nicht präparativ isoliert werden kann, oder weil sie in ihrer reinen Form chemisch instabil ist.

Daher kann es hilfreich sein, Gleichung (3.61) nach der unbekannt Komponente (hier: Index 1) aufzulösen:

$$\frac{\hat{n}_1^2 - 1}{\hat{n}_1^2 + 2} = \frac{1}{p_1} \cdot \frac{\hat{n}_{\text{eff}}^2 - 1}{\hat{n}_{\text{eff}}^2 + 2} - \sum_{\ell \neq 1} \frac{p_\ell}{p_1} \cdot \frac{\hat{n}_\ell^2 - 1}{\hat{n}_\ell^2 + 2} \quad \text{mit} \quad \sum_{\ell} p_\ell = 1. \quad (3.67)$$

Für den Fall eines Systems aus zwei Komponenten ergibt sich:

$$\frac{\hat{n}_1^2 - 1}{\hat{n}_1^2 + 2} = \frac{1}{p} \cdot \frac{\hat{n}_{\text{eff}}^2 - 1}{\hat{n}_{\text{eff}}^2 + 2} - \frac{1-p}{p} \cdot \frac{\hat{n}_2^2 - 1}{\hat{n}_2^2 + 2}. \quad (3.68)$$

Sofern also die optischen Funktionen der Mischung und aller anderen, in reiner Form darstellbaren Komponenten verfügbar sind, kann die optische Funktion der einen unbekannt Komponente berechnet werden.

Die Banden im IR-Spektrum dieser rechnerisch isolierten Substanz können anschließend leichter und detaillierter zugeordnet werden. Das Resultatspektrum ist außerdem dazu geeig-

³⁵ Darüber hinaus können weiterhin beliebige IR-Spektren (z. B. ATR, ERAS) aus den effektiven optischen Funktionen berechnet werden (spektrale Vorwärtsrechnung).

net, den Anteil der verschiedenen Komponenten am (Gesamt-) Spektrum der Mischung zu berechnen (siehe Methode oben) und daraus Schlussfolgerungen zu ziehen.

Eine besondere Anwendung erschließt sich aus der Möglichkeit, das spektrale Verhalten einer Substanz direkt aus ihrer Mischung zu isolieren. Dies ist insbesondere dann interessant, wenn die Komponente zwar in ihrer reinen Form verfügbar ist und gemessen werden kann, in diesem Zustand aber ein stark nichtideales Verhalten aufweist bzw. sich in der Mischung mit verschiedener chemischer Umgebung der Moleküle andersartig verhält. Die Reinsubstanz eignet sich dann nicht ausreichend für die theoretische Berechnung einer Mischung mit den anderen Komponenten (siehe Methode oben). Wird ein derartiges Spektrum jedoch zwingend z. B. für die quantitative Umsatzauswertung (vgl. Abschnitt 3.2.1.6) benötigt, stellt die hier beschriebene Methode eine vorteilhafte Alternative dar.

Es sei hier darauf hingewiesen, dass die beschriebenen Vorgehensweisen verschiedene Vereinfachungen und Fehler implizieren, die bei der Interpretation der Resultate beachtet werden müssen.

Die Berechnungen gehen insbesondere von einer idealen Mischung aus und vernachlässigen mögliche Veränderungen der intermolekularen Wechselwirkungen (z. B. Wasserstoffbrückenbindungen) durch das Mischen. Die Spektren der reinen Komponenten spiegeln nicht unbedingt ihr Verhalten im vermischten System wider, sodass auch das berechnete Spektrum der Mischung nicht sicher das reale Verhalten des Systems abbildet. Wechselwirkungen der Komponentenmoleküle untereinander, die in den reinen Substanzen stark sind, vermindern sich ggf. durch den Verdünnungseffekt. Gleichzeitig können zusätzliche Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Bestandteilen durch das Vermischen neu entstehen. In den IR-Spektren äußern sich diese Veränderungen z. B. als Verschiebung von Banden oder als Veränderung ihrer Breite oder Form. Weiterhin sind Veränderungen der relativen Verhältnisse von Bandenintensitäten möglich.

Weiterhin ist sicherzustellen, ob das durch Einwaage oder Pipettieren experimentell eingestellte Mischungsverhältnis zwischen den Komponenten exakt mit der theoretischen Vorgabe übereinstimmt. Beispiele für störende Faktoren sind die Nichterhaltung des Volumens beim Mischen (nichtideale Mischung) oder das partielle Abdampfen von volatilen Komponenten bei der Präparation.

Die berechneten Spektren sind aufgrund der genannten Einschränkungen stets hinsichtlich ihrer Eignung für den qualitativen Spektrenvergleich und die quantitative Auswertung zu überprüfen.

3.2.1.5 IR-Bandenordnung zur Identifikation chemischer Strukturen

In der IR-Spektroskopie regt, wie zu Beginn von Abschnitt 3.2.1 beschrieben, das elektrische Wechselfeld der elektromagnetischen Welle Dipole in der Probe zu erzwungenen Schwingungen an. So entstehen im IR-Spektrum Banden durch Absorption bei den charakteristischen Eigenfrequenzen der Moleküle, die zur Identifikation der chemischen Struktur geeignet sind, sofern eine zuverlässige Zuordnung verfügbar ist.

Die *konventionelle Peakzuordnung* stützt sich auf elektronische Datenbanken (z. B. [87]) oder Bandenkataloge in gedruckter Form (z. B. [55, 88-91]). Die gegebenen Daten basieren in der Regel auf Experimenten mit mehreren ausgewählten Modellsubstanzen oder fassen Ergebnisse verschiedener spezialisierter Publikationen (z. B. [92, 93] für Epoxide) zusammen. Funktionelle Gruppen werden dabei bestimmten, oft breiten Frequenzbereichen im IR-Spektrum zugeordnet, und so bleibt es meist ungewiss, welche verschiedenen Molekülgruppen und Schwingungen zu einer Bande bzw. zu einem spektral überlappenden Ensemble von Peaks beitragen. Bandenintensitäten werden in diesem Rahmen lediglich grob klassifiziert und seltenere chemische Spezies in vielen Fällen überhaupt nicht berücksichtigt. Die Autoren der Kataloge gehen üblicherweise vereinfachend davon aus, dass die charakteristischen Molekülschwingungen lokal sind, d. h., nur die Atome und Bindungen einer bestimmten funktionellen Gruppe beteiligen sich daran. Dieses *Konzept der lokalen Schwingungsmoden* führt in vielen Fällen zu ausreichend guten Resultaten. Die zugrunde liegende Näherung darf aber keinesfalls auf alle Eigen- bzw. *Normalschwingungen* von Molekülen verallgemeinert werden.

Tatsächlich sind die Normalschwingungen eines Moleküls eher selten lokal und einer einzigen funktionellen Gruppe zuzuordnen. Stattdessen sind sehr oft weitere Bereiche oder gar das ganze Molekül an einer Schwingungsmode beteiligt. Für die Einordnung der Ergebnisse und ihre quantitative Auswertung ist es daher von essenzieller Bedeutung, eine Grundlage für die Bewertung zu schaffen, wie spezifisch die beobachteten Banden für die relevanten Molekülgruppen sind.

Für eine detailliertere Diskussion von Ergebnissen ist es zudem wünschenswert, für alle Normalschwingungen aller beteiligten Edukt- und Produktmoleküle eine möglichst genaue Kenntnis der Absorptionsfrequenz und eine Abschätzung der Peakintensität zu haben. Darüber hinaus ermöglicht es erst die genaue Kenntnis des Übergangsdipolmomentvektors einer Normalschwingungsmode, *Molekülorientierungseffekte* im Polymer zu identifizieren (vgl. Gleichung (3.35) in Abschnitt 3.2.1.2).

Daher war der alleinige Bezug auf die Literatur und Bandenkataloge bis dato unbefriedigend und nur teilweise erfolgreich. Das dortige Assignment ist z. T. ungenau, widersprüchlich und

lückenhaft und kann unter Umständen sogar falsch sein. Die vorliegende Arbeit stützt sich daher, ergänzend zur Literatur, auf Modellrechnungen auf der Grundlage von *quantenmechanischem Molecular-Modelling* und *Normalkoordinatenanalyse* (vgl. [94]).

Im ersten Schritt wird die thermodynamisch günstigste Konformation des Moleküls berechnet. Manuell erstellte Konformationen werden dazu zunächst einer Kraftfeldoptimierung mithilfe der Software *Materials Studio® Discover* [95] unterzogen. Verschiedene wahrscheinliche Strukturen werden berücksichtigt und diejenige mit der geringsten Energie ausgewählt. Anschließend wird die auf der quantenmechanischen Dichte-Funktional-Theorie (DFT, siehe z. B. [96]) basierende Software *Materials Studio® DMol³* [97-99] dazu genutzt, die Atompositionen und die Energie des Moleküls weiter zu präzisieren. Der zweite Schritt besteht in der Normalkoordinatenanalyse dieser günstigsten Konformation mit *Materials Studio® DMol³*, die die gewünschten Größen wie Absorptionsfrequenz und Betrag sowie Orientierung des Übergangsdipolmomentes für alle Moden liefert.

Das Molecular-Modelling erfordert zwar einen großen Zeit- und Arbeitsaufwand, bietet aber bei konsequenter und genauer Ausführung neue Aussagemöglichkeiten. Dennoch sind bedeutende Einschränkungen zu beachten [100]. So werden bislang alle Berechnungen für isolierte Moleküle durchgeführt. Intermolekulare Wechselwirkungen (z. B. Wasserstoffbrückenbindungen), die in realen Proben auftreten, sind daher zum aktuellen Stand der Technik nicht berücksichtigt und können bei einzelnen Banden zu signifikanten Fehlern in der Berechnung führen. Weiterhin entsprechen die Resultate dem Zustand bei einer theoretischen Temperatur von $T = 0$ K. Bei realen Probertemperaturen werden jedoch auch weniger günstige Konformationszustände besetzt. Dies führt letztlich zu einer bisher noch unvorhersagbaren Verbreiterung von Banden, kann sich jedoch bei unsymmetrischer Verteilung um die günstigste Konformation auch auf die Peaklage auswirken. Schließlich ist auch die Berechnung selbst einer gewissen Ungenauigkeit unterworfen, die die berechneten Bandenlagen systematisch um bis zu 50 cm^{-1} gegenüber gemessenen Spektren verschieben kann.

DMol³ berechnet für jede Normalschwingung die Frequenz $\tilde{\nu}$, die Bewegungsvektoren für jedes Atom des Moleküls („Amplituden“) und den zugehörigen Vektor des Übergangsdipolmomentes $\Delta\bar{\mu}$. Als Maß für die Absorption bzw. die Peakfläche im IR-Spektrum wird außerdem die integrierte Bandenintensität A (vgl. [80, 101]; Angaben in km/mol) jeder Normalschwingung berechnet.³⁶ Sie steht mit den Materialgrößen bzw. mit dem IR-Spektrum in folgender vereinfachter Beziehung (IR-Transmission, keine Grenzflächen, Gültigkeit des Gesetzes von Lambert-Beer):

³⁶ Die integrierte Bandenintensität A einer Normalschwingung entspricht dem Integral des molaren (dekadischen) Extinktionskoeffizienten $\varepsilon(\tilde{\nu})$ über den gesamten Spektralbereich [101].

$$A = \int_{\tilde{\nu}} \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{1}{c \cdot \ln(10)} \cdot \int_{\tilde{\nu}} \alpha(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{1}{c \cdot \ell} \cdot \int_{\tilde{\nu}} \lg \left(\frac{I_0(\tilde{\nu})}{I(\tilde{\nu})} \right) d\tilde{\nu} \quad (\text{S: Spektrum}), \quad (3.69)$$

ε : molarer (dekadischer) Extinktionskoeffizient,

α : Absorptionskoeffizient mit $\alpha(\tilde{\nu}) = \ln(10) \cdot \varepsilon(\tilde{\nu}) \cdot c$

(siehe auch Gleichung (3.16); es gilt: $I(\tilde{\nu}) = I_0(\tilde{\nu}) \cdot e^{-\alpha(\tilde{\nu}) \cdot \ell} = I_0(\tilde{\nu}) \cdot 10^{-\varepsilon(\tilde{\nu}) \cdot c \cdot \ell}$),

c : Stoffmengenkonzentration (Einheit: mol/l),

ℓ : optische Weglänge,

I_0 : Intensität des einfallenden Lichtes,

I : Intensität des transmittierten Lichtes.

Die integrierten Bandenintensitäten A der berechneten Schwingungen sind proportional zum Betragsquadrat der jeweils zugehörigen Übergangsdipolmomente [101]. Sie dienen jedoch nur dem qualitativen Vergleich und sind wegen ihrer Ungenauigkeit für eine ausreichend zuverlässige Modellierung von IR-Spektren derzeit noch nicht geeignet.

Von den Ergebnissen des QM-Modellings werden in der vorliegenden Arbeit deshalb ausschließlich die Frequenzen der Normalschwingungen für die sichere Identifikation genügend spezifischer Banden in der Auswertung bzw. für die Zuordnung der verschiedenen Beiträge von funktionellen Gruppen zu den Peaks im IR-Spektrum genutzt. Dies erfolgt in Ergänzung zum Literaturstudium und wird auf der Grundlage experimenteller Daten verifiziert. Berechnet werden die Moleküle oder Modellmoleküle³⁷ der Edukte, deren Reaktionsprodukte sowie Produkte möglicher (parasitärer) Nebenreaktionen.

Alle Berechnungen mit den Softwarewerkzeugen *Discover* und *DMol³* wurden im Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM, Bremen, Dr. Bernhard Schneider, Dr. Peter Schiffels und Dr. Matthias Ott) durchgeführt. Für die Visualisierung und Auswertung der Ergebnisse wurde vom Autor dieser Dissertation eigens eine Software entwickelt, deren Grundfunktionalität in Anhang 10.3 zusammengefasst ist. Abb. 3.2-11 illustriert die Darstellung und den Aussagegehalt ausgewählter Eigenschwingungen anhand von Beispielmolekülen.

³⁷ Der Zeitaufwand für die Berechnung von Konformationen und für die Normalkoordinatenanalyse steigt überproportional mit der Anzahl der Atome im Molekül. Daher ist es in einigen Fällen notwendig, Modellmoleküle mit verringerter Atomzahl bzw. geeignete Ausschnitte aus einem Makromolekül zu berechnen. Wenig relevante Teile des Moleküls werden dazu weggelassen. Es wird jedoch stets darauf geachtet, dass die nähere chemische Umgebung interessanter funktioneller Gruppen erhalten bleibt.

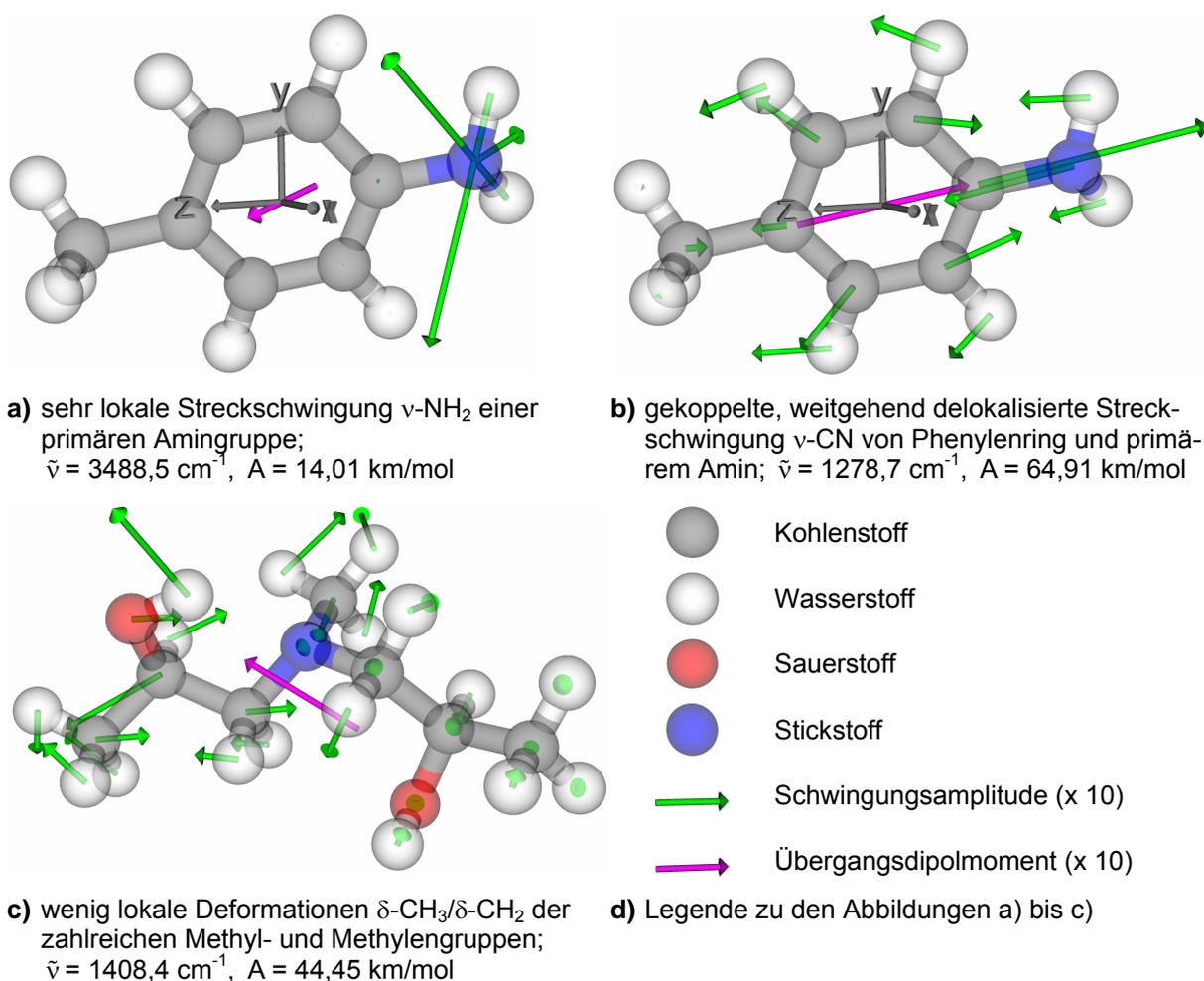


Abb. 3.2-11: Beispiele zur Visualisierung von Eigenschwingungen aus der Normalkoordinatenanalyse von Molekülkonformationen, die mittels QM-Molecular-Modelling optimiert wurden; Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} und integrierte Bandenintensitäten A in km/mol .

Die Atome der Moleküle sind als farbige Kugeln dargestellt; Stäbchen in entsprechender Farbgestaltung symbolisieren die chemischen Bindungen zwischen diesen Atomen. Ihre räumliche Anordnung im vorgegebenen Koordinatensystem (grau) entspricht den Resultaten der QM-Energieoptimierung. Der Masseschwerpunkt des Moleküls liegt im Nullpunkt dieses Koordinatensystems. Die Visualisierungssoftware erlaubt die Auswahl eines beliebigen Betrachtungswinkels und -abstands sowie die Auswahl der gewünschten Normalschwingung aus der vollständigen Liste. Für die jeweils dargestellte Normalschwingung ist der Vektor des Übergangsdipolmomentes $\Delta\bar{\mu}$ als magentafarbener Pfeil mit berechneter Länge und Orientierung in den Molekülschwerpunkt eingezeichnet. Für jedes Atom illustriert jeweils ein grüner Pfeil die Auslenkungsrichtung und die relative Amplitude der Schwingung. Für eine deutlichere grafische Darstellung sind die Beträge der grünen Amplitudenvektoren gegenüber den berechneten Größen mit dem Faktor 10 multipliziert. Gleiches gilt für den Vektor des Übergangsdipolmomentes. Darüber hinaus werden die Atome und Bindungen in den meisten

Fällen als transparente Objekte dargestellt, um auch sehr kleine Schwingungsamplituden der Atome sichtbar zu machen.

Da im Rahmen dieser Arbeit eine Vielzahl an Molekülen berechnet wurde und da ein Molekül mit N Atomen $3 \cdot N - 6$ Eigenschwingungen besitzt, muss auf einen vollständigen Abdruck aller Normalmoden verzichtet werden.³⁸ Stattdessen reduziert sich die Darstellung auf für die Auswertung und Interpretation bedeutende Schwingungen (siehe Anhang 10.4). Die umfangreichen Resultate fließen jedoch vollständig in die zusammenfassenden Abbildungen zur IR-Bandenzuordnung ein, sichern die Identifikation und Bewertung der Peaks ab und unterstützen die quantitative Auswertung der Spektren.

3.2.1.6 Quantitative Auswertung von IR-Banden

Die Intensitäten der charakteristischen Absorptionsbanden im IR-Spektrum einer Substanz sind ein quantitatives Maß für die Konzentrationen der verschiedenen Molekülgruppen, die in ihr enthalten sind (vgl. Abschnitt 3.2.1.1).

Da die Intensität einer IR-Bande jedoch nicht nur von der chemischen Konzentration abhängt, sondern weiteren Einflussfaktoren unterliegt, ist die Berechnung einer *absoluten Konzentration* nicht ohne weiteren Aufwand möglich. Großen Einfluss auf die Intensität haben insbesondere die optische Situation des IR-Experimentes (Probenaufbau und Messgeometrie, wie z. B. Schichtdicke oder Einfallswinkel; vgl. Abschnitt 3.2.1.1) sowie die spektralen Empfindlichkeitskoeffizienten der einzelnen Banden.

Die Bestimmung der spektralen Empfindlichkeitskoeffizienten erfordert die Kalibrierung mit einem geeigneten Standard von bekannter Zusammensetzung, der in vielen Fällen nicht zur Verfügung steht oder nicht in der notwendigen optischen Konfiguration mit FTIR gemessen werden kann. So ist vor allem eine von der IR-Spektroskopie unabhängige Methode zur Bestimmung der Konzentration wünschenswert. Diese ist aber in der Regel nicht verfügbar, nicht geeignet oder sie erreicht nicht die erforderliche Empfindlichkeit bzw. Genauigkeit (z. B. Ramanspektroskopie, NMR-Spektroskopie, HPLC). Insbesondere die festen Reaktionsprodukte chemischer Vernetzungsreaktionen, wie der Epoxid- oder Polyurethanklebstoffe, sind für eine nasschemische Analyse nicht zugänglich.

Meistens reicht es jedoch aus, wenn relative Konzentrationen bzw. relative Veränderungen von Konzentrationen ermittelt werden können, die keine Kenntnis der spektralen Empfindlichkeitskoeffizienten erfordern. So kann z. B. der prozentuale Umsatz einer funktionellen Molekülgruppe während einer chemischen Reaktion in guter Näherung verfolgt werden.

³⁸ Für eine vollständige Darstellung sind ca. 2500 Abbildungen erforderlich.

Dabei darf keinesfalls außer Acht gelassen werden, dass dieser berechnete prozentuale Umsatz weiterhin von der optischen Situation des IR-Experimentes abhängt. Es handelt sich hier also nicht um einen *chemischen Umsatz*, sondern um einen *spektroskopischen Umsatz*. Die Angabe der Messumstände (Methode, Einfallswinkel und Polarisation bei Reflexion, Schichtaufbau der Probe bei ERAS, usw.) ist essenziell für die Bewertung der Resultate. Spektroskopische Umsätze sind nur dann direkt miteinander vergleichbar, wenn sie mit gleichen Methoden und unter gleicher Vorgabe der Bedingungen gemessen bzw. berechnet worden sind (vgl. die Schlussfolgerungen zu Abschnitt 3.2.1.2).

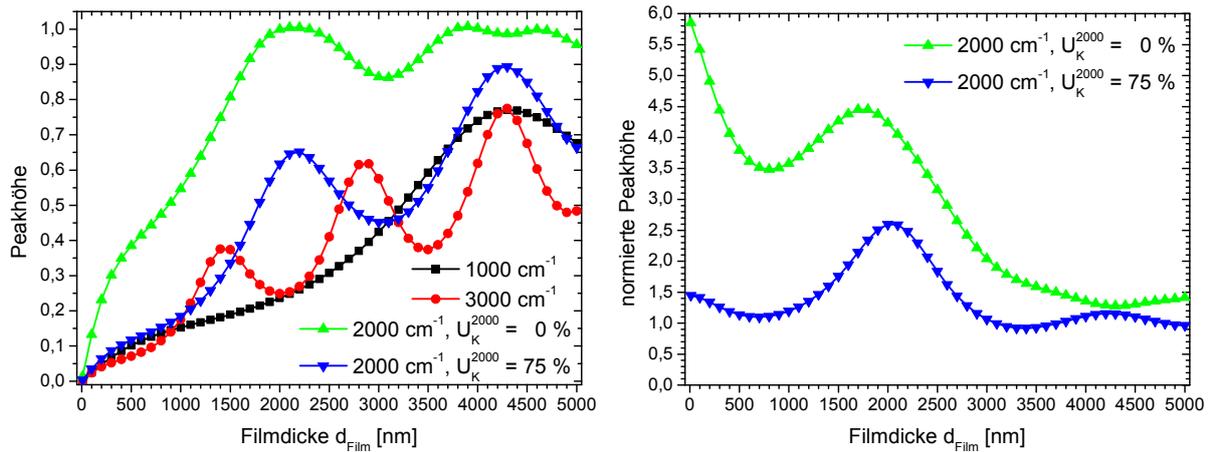
Der Lösung dieses Problems kommt in der vorliegenden Arbeit eine besondere Bedeutung zu, da hier Umsätze aus ATR-Spektren des Polymerbulks und Umsätze aus ERA-Spektren der dünnen Filme mit verschiedener Dicke miteinander verglichen werden müssen. Ziel der nachfolgenden Betrachtung ist es daher, ein methodenunabhängiges Maß für den Reaktionsumsatz zu entwickeln.³⁹

Peakauswertung zur Bestimmung der Intensität von IR-Banden

Für die Auswertung der IR-Banden wird anstatt der Peakfläche die Peakhöhe bevorzugt. Sie ist bei konstanter Peakbreite ebenfalls proportional zur Intensität der Bande. Ihr Vorteil ist die schwächere Abhängigkeit von Präsenz bzw. Veränderungen benachbarter Banden, da nur das Maximum der interessierenden Bandenintensität maßgebend ist. Die lokale Definition einer geeigneten Basislinie gelingt so leichter und die Zuverlässigkeit der Resultate profitiert von der geringeren Störanfälligkeit.

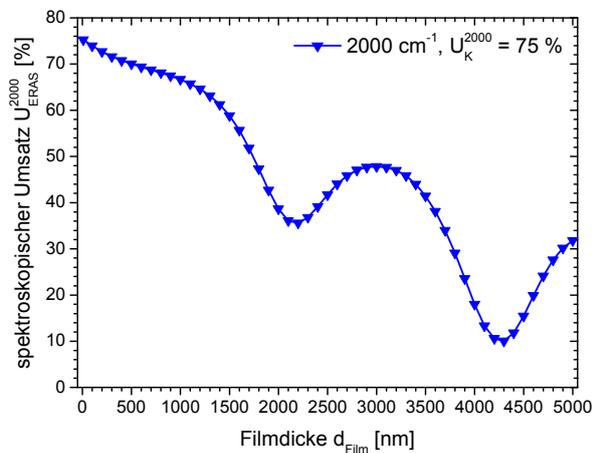
Die Peakhöhe hängt (ebenso wie die Peakfläche) in erheblichem Maße von der optischen Messsituation ab. In IR-ERA-Spektren bestimmt entscheidend die Filmdicke die Intensität einer Bande. Zur Veranschaulichung und Diskussion dieser Abhängigkeit werden ERA-Spektren (Einfallswinkel: 70° , p-Polarisation) von verschiedenen dicken Schichten des Modellpolymers aus Abschnitt 3.2.1.2 (siehe optische Funktion in Abb. 3.2-6) auf Aluminium (Oxid-schichtdicke $d_{\text{Oxid}} = 3 \text{ nm}$) mit Banden bei 1000 cm^{-1} , 2000 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} berechnet und die Peakhöhen bestimmt. Für die Bande bei 2000 cm^{-1} ist zusätzlich eine um $U_K = 75 \%$ verringerte Intensität berücksichtigt. Dieser spektroskopische „Umsatz“ U_K bezieht sich auf die Intensitäten im Absorptionsindexspektrum $K(\tilde{\nu})$, das als Grundlage für die Berechnung der Modellspektren herangezogen wird. Die Resultate sind in Abb. 3.2-12a dargestellt.

³⁹ Da die Bestimmung eines *chemischen* Umsatzes die Kenntnis der spektralen Extinktionskoeffizienten und insbesondere ihrer Abhängigkeit von der Konzentration verlangt, bedeutet dies, dass als Alternative ein methodenunabhängiger *spektroskopischer* Umsatz berechnet werden muss, der nicht von der Messtechnik, den Messparametern und der Probenologie abhängt.

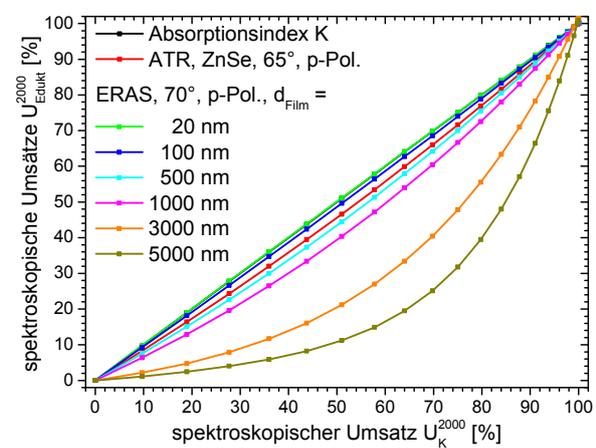


a) Intensität (Peakhöhe) der Modellbanden bei 1000 cm⁻¹, 2000 cm⁻¹ (zwei Umsätze U_K) und 3000 cm⁻¹ als Funktion der Filmdicke

b) normierte Intensität der Bande bei 2000 cm⁻¹ (bzgl. Bande bei 1000 cm⁻¹) für zwei Umsätze U_K als Funktion der Filmdicke



c) spektroskopischer Umsatz U_{ERAS}²⁰⁰⁰ der Bande bei 2000 cm⁻¹ (75 % bzgl. K) als Funktion der Filmdicke



d) Masterkurvenschar zur Normierung bzw. Korrelation der spektroskopischen Umsätze (Bande bei 2000 cm⁻¹) auf den Absorptionsindex K

Abb. 3.2-12: Quantitative Auswertung von IR-Spektren mit Hinblick auf die Entwicklung einer Berechnung von methodenunabhängigen Umsätzen (IR-ERAS: Aluminiumsubstrat, Einfallswinkel: 70°, p-Polarisation; IR-ATR: ZnSe, Einfallswinkel: 65°, p-Polarisation).

Die Peakhöhe verhält sich als Funktion der Filmdicke stark nichtlinear, wenn man von dem Bereich $d_{\text{Film}} \leq 200$ nm absieht, in dem die Dünnschichtnäherung gilt. Sie steigt bis zu einer Grenzfilmdicke an, die umso größer ist, je kleiner die Wellenzahl der Peakposition ist ($\tilde{\nu} = 3000$ cm⁻¹ bzw. $\lambda = 3,3$ μm: ca. 1450 nm, $\tilde{\nu} = 2000$ cm⁻¹ bzw. $\lambda = 5$ μm: ca. 2150 nm, $\tilde{\nu} = 1000$ cm⁻¹ bzw. $\lambda = 10$ μm: ca. 4300 nm). Zu noch größeren Filmdicken hin wechseln sich Minima und weitere Maxima ab. Die Lage dieser Extrema ist unabhängig vom Umsatz (vgl. Bande bei 2000 cm⁻¹, U_K = 0 % und U_K = 75 %, $d_{\text{Film}} \leq 3500$ nm), sofern die Bandenintensität nicht zu groß ist. Wenn eine Bande allerdings die Sättigung erreicht, d. h., die absorbierte Intensität beträgt nahezu 100 % (Peakhöhe = 1; Bande bei 2000 cm⁻¹, U_K = 75 %, $d_{\text{Film}} > 3500$ nm), dann weicht das Verhalten von dieser Regel ab. Der Verlauf der Kurve ist

eine Folge der optischen Interferenzeffekte in der Probe als (Multi-) Schichtsystem und eine Konsequenz der resultierenden elektrischen Feldstärkeverteilung (vgl. Abschnitt 3.2.1.2). Er wird insbesondere durch die Relation zwischen der Polymerschichtdicke und der Lichtwellenlänge geprägt, die umgekehrt proportional zur Wellenzahl ist. Die Interferenzeffekte treten in Form von Maxima und Minima erst dann deutlich in Erscheinung, wenn die Filmdicke sich der Größenordnung der betrachteten Lichtwellenlänge nähert.

Für die quantitative Auswertung stellt der nichtmonotone Verlauf der Peakhöhe als Funktion der Filmdicke ein Problem dar, nicht gerechnet, dass im allgemeinen Verständnis mit zunehmender Filmdicke meist eine Zunahme der Bandenintensitäten erwartet wird. Peaks bei kleinen Wellenzahlen sind von diesem Effekt erst bei größeren Filmdicken betroffen als Peaks bei größeren Wellenzahlen.

Um die Abhängigkeit der Bandenintensitäten von der Filmdicke rechnerisch zu eliminieren, wird die absolute Intensität der auszuwertenden Bande meist durch die Intensität einer Referenzbande dividiert, die auch als *innerer Standard* bezeichnet wird und konstant bzw. unabhängig von den betrachteten physikalischen Wechselwirkungen und chemischen Reaktionen sein muss. Die daraus resultierende *normierte Bandenintensität* berechnet sich wie folgt:

$$I_{\text{normiert}} = \frac{I_{\text{absolut}}}{I_{\text{absolut,Referenz}}} \quad (3.70)$$

Abb. 3.2-12b belegt am Beispiel der Modellbande bei 2000 cm^{-1} und der gewählten Referenzbande bei 1000 cm^{-1} , dass die Normierung den Filmdickeneinfluss nur wenig abmildert und nicht zu den konstanten Werten der Intensität führt, die zu den tatsächlich konstanten Umsätzen $U_k = 0 \%$ und $U_k = 75 \%$ gehören. Die Normierung der Banden setzt voraus, dass sich die Referenzbande bzw. alle Peaks des gesamten Spektrums mit dem gleichen Faktor skalieren, wenn sich die Filmdicke verändert. Dies ist im allgemeinen Fall offensichtlich nicht gegeben. Aus dem Vergleich verschiedener Bandenpaare leitet sich folgende empirische Faustregel ab: Die Normierung einer Bandenintensität auf eine Referenzbande als innerer Standard ist in Hinblick auf die Filmdickenunabhängigkeit umso erfolgreicher, je dichter beide Banden im Spektrum beieinanderliegen und je besser ihre absoluten Bandenintensitäten übereinstimmen. In der Realität findet man diese idealen Bedingungen allerdings kaum vor.

Allgemein ist festzuhalten: Die Filmdickenabhängigkeit der *normierten* Intensität ist eine Funktion der *Bandenlagen* (Einfluss auf Maxima und Minima) und der *absoluten Intensitäten* von Auswerte- und Referenzbande.

Für die nun folgende Berechnung der Umsätze, z. B. für den Verbrauch einer funktionellen Gruppe während einer chemischen Reaktion, ist folglich zu berücksichtigen, dass die normierten Peakintensitäten keine methodenunabhängigen Größen darstellen und insbesondere deutlich von der Filmdicke abhängen.

Berechnung von Reaktionsumsätzen

Aus den relativen Veränderungen der normierten Bandenintensitäten einer chemischen Gruppe wird ihr Umsatz U wie folgt berechnet:

$$U_{\text{Edukt}} = \left(1 - \frac{I_{\text{norm,Edukt}}}{I_{\text{norm,Edukt},0}} \right) \cdot 100\% \quad (3.71)$$

bzw.

$$U_{\text{Produkt}} = \frac{I_{\text{norm,Produkt}}}{I_{\text{norm,Produkt},100}} \cdot 100\% \quad (3.72)$$

U_{Edukt} beschreibt zum Beispiel den Umsatz eines Edukts, das während einer chemischen Reaktion (z. B. einer Polymerisation) verbraucht wird. U_{Produkt} eignet sich für die Umsatzberechnung eines Produktes, das bei diesem Prozess entsteht. Die Berechnung der Größen greift stets auf normierte Bandenintensitäten zurück: Die normierte Intensität der Eduktbande $I_{\text{norm,Edukt}}$ wird in der Regel auf die normierte Intensität ihres Ausgangszustandes $I_{\text{norm,Edukt},0}$ bezogen, der einem Umsatz von 0 % entspricht.⁴⁰ Für ein Reaktionsprodukt ist hingegen die normierte Intensität $I_{\text{norm,Produkt}}$ durch die normierte Intensität des Endzustandes $I_{\text{norm,Produkt},100}$ zu dividieren, der den Abschluss des Prozesses bei 100 % Umsatz wiedergibt. Durch die Unterscheidung zwischen Edukt und Produkt können die Resultate stets als positive Prozentwerte angegeben werden.

Mit der Umsatzberechnung (Abb. 3.2-12c) soll eigentlich auch eine geringere Abhängigkeit von der Filmdicke als für die normierten Bandenintensitäten (Abb. 3.2-12b) erreicht werden. Als Verbesserung ist die Division der normierten Intensität durch ihren Ausgangszustand entsprechend $U_k = 0\%$ (bzw. Endzustand $U_k = 100\%$) anzuführen, die die Maxima und Minima der Schichtinterferenzeffekte zu einem gewissen Teil kompensiert⁴¹. Eine kleine Verbesserung wird tatsächlich für Filmdicken von wenigen 100 nm beobachtet (Abb. 3.2-12c, Bereich < 1000 nm). Erreicht eine der beiden an der Auswertung beteiligten Banden jedoch die Sättigung in der Absorption (z. B. die Eduktbande für $U_k = 0\%$ bei 2000 cm^{-1} in Abb. 3.2-12a), dann wird diese Kompensation unwirksam und es ist mit starken Anomalien in der Filmdickenabhängigkeit zu rechnen (z. B. Minima bei 2150 nm und 4300 nm in Abb. 3.2-12c). Ab-

⁴⁰ Zur Ermittlung dieses Zustandes in einem reaktiven Zweikomponentensystem kann z. B. die Methode der Mischungsregel aus Abschnitt 3.2.1.4 herangezogen werden.

⁴¹ Während der chemischen Reaktion ändert sich nur die Bandenintensität als Folge der Konzentrationsänderung, die Bandenlage bleibt unverändert. Für eine gegebene Bande bleibt daher auch die Lage der Maxima und Minima der Peakintensität – als Funktion der Filmdicke – konstant, selbst wenn sich der Umsatz ändert. Bei der Division der normierten Intensitäten zur Umsatzberechnung trifft also Maximum auf Maximum und Minimum auf Minimum. So wird eine Teilkompensation der Schichtinterferenzeffekte erreicht. Bemerkung: Die Möglichkeit, dass sich die Schichtdicke durch den chemischen Umsatz ändert (z. B. durch Polymerisationsschrumpfung), wird hier nicht berücksichtigt. Es wird erwartet, dass die Fehler durch diese Vereinfachung klein sind.

gesehen von diesen Anomalien hängt der so berechnete Umsatz dennoch stets von der Filmdicke ab. Die Normierung auf den Ausgangs- bzw. Endzustand der Reaktion beseitigt allein die Wirkung der *Bandenlage* aus der Filmdickenabhängigkeit des Umsatzes. Den Einfluss der *absoluten Bandenintensität* auf die Filmdickenabhängigkeit der *normierten* Intensität kann sie nicht eliminieren.

Die berechneten Umsätze hängen weiterhin von der optischen Messsituation und insbesondere von der Filmdicke ab (siehe Abb. 3.2-12c). Um deutlich herauszustellen, dass sie keinesfalls mit einem *chemischen Umsatz* gleichgesetzt werden dürfen, sondern von der spektroskopischen Mess- und Auswertemethode beeinflusst sind, wird der Begriff *spektroskopischer Umsatz* gewählt. Spektroskopische Umsätze können nur dann zuverlässig miteinander verglichen werden, wenn die zugrunde liegenden Spektren mit der gleichen Messmethode, gleichen Messparametern und gleichem Probenaufbau (vor allem gleiche Filmdicke) gemessen wurden.

Um die Umsätze in Polymerfilmen mit verschiedener Filmdicke dennoch quantitativ miteinander vergleichen zu können, ist ein weiterer Auswerteschritt erforderlich. Dieser Schritt korrigiert die spektroskopischen Umsätze unter Berücksichtigung der optischen Situation der Messung derart, dass ein neuer, methodenunabhängiger Umsatz auf der Grundlage des Absorptionsindexspektrums $K(\tilde{\nu})$ entsteht.

K-Korrektur der methodenabhängigen spektroskopischen Umsätze

Dieser nächste Auswerteschritt bedient sich der oben beschriebenen Methoden der IR-Spektrenrechnung (spektrale Rückrechnung in Abschnitt 3.2.1.3 und Vorwärtsrechnung in Abschnitt 3.2.1.1), um Masterkurven zu erstellen. Diese Masterkurven beschreiben die Korrelation zwischen den verschiedenartigen spektroskopischen Umsätzen (z. B. ATR oder ERAS, verschiedene Filmdicken) und dem methodenunabhängigen Umsatz U_K , der sich aus der Auswertung der Absorptionsindexspektren ergibt. Mit ihrer Hilfe können beliebige spektroskopische Umsätze auf eine gemeinsame, methodenunabhängige und für einen Vergleich geeignete Basis umgerechnet werden. Wenn eine ausreichende Datendichte verfügbar ist, dann gelingt dies mit guter Genauigkeit durch Interpolation. Der Rechenschritt wurde hier schließlich softwaregestützt automatisiert.

Abb. 3.2-12d zeigt einen solchen Masterkurvensatz für das Beispiel der Modellbande bei 2000 cm^{-1} . Sehr deutlich steigt die Nichtlinearität der Beziehung zwischen U_{Edukt}^{2000} aus ERAS-Messungen und U_K^{2000} mit zunehmender Schichtdicke.

Die folgenden Ausführungen fassen die wesentlichen Arbeitsschritte zur Erstellung der Masterkurven für ein reaktives Polymersystem (z. B. ein vernetzender Klebstoff) zusammen. Abb. 3.2-13 stellt diesen Ablauf schematisch als Übersicht dar.

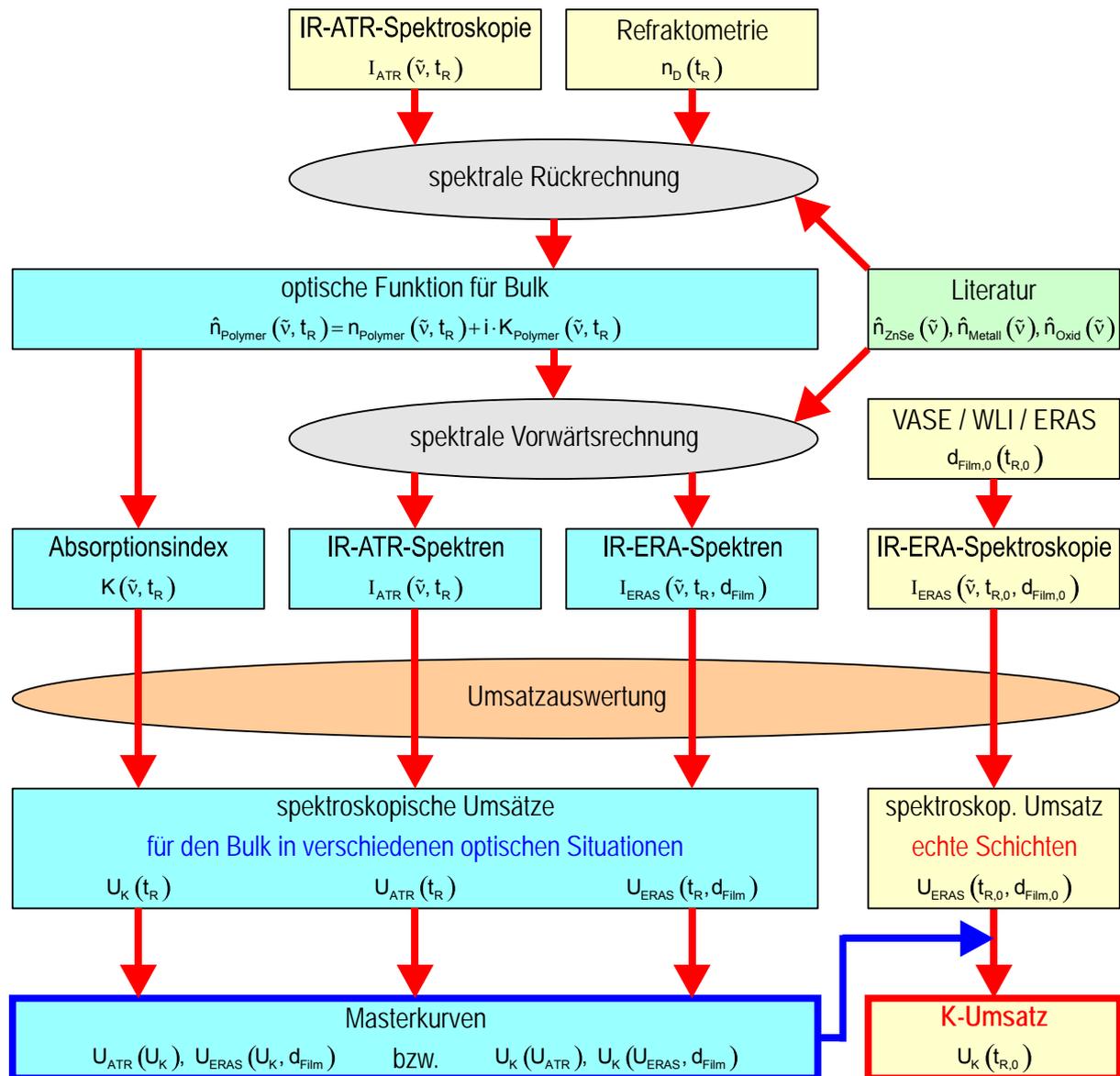


Abb. 3.2-13: Arbeitsschritte (schematisch) zur Korrektur der verschiedenen spektroskopischen Umsätze auf den methodenunabhängigen Referenzumsatz U_K (**gelb:** gemessene Daten, **blau:** berechnete Daten, **grün:** tabellierte Daten).

Als Beispiel wird der relevante Fall betrachtet, dass Umsätze aus IR-ATR-Spektren (Bulk) und Umsätze aus IR-ERA-Spektren dünner Schichten mit verschiedener Filmdicke auf verschiedenen Metallen miteinander verglichen werden sollen:

Für eine ausreichend große Anzahl von Proben mit jeweils verschiedenem Reaktionsfortschritt zwischen 0 % und 100 % sind IR-ATR-Spektren mit gut definierter Proben- und Messgeometrie zu messen. Jede Probe mit einem bestimmten Reaktionsfortschritt (bzw. mit einer bestimmten Reaktionszeit t_R) wird je eine Stützstelle in der späteren Masterkurve ergeben. Zu jeder Probe bzw. zu jedem IR-ATR-Spektrum ist der korrespondierende Brechungsindex n_D im sichtbaren Spektralbereich zu messen. IR-ATR-Spektren und Brechungsindizes sind

für die folgende spektrale Rückrechnung erforderlich. Mithilfe einer der in Abschnitt 3.2.1.3 beschriebenen Methoden werden daraus die optischen Funktionen für jeden der vorgegebenen Reaktionsfortschritte bestimmt. Die optischen Funktionen dienen der weiteren Auswertung durch die spektrale Vorwärtsrechnung (siehe Abschnitt 3.2.1.1). Mit ihnen werden IR-Spektren des gegebenen Reaktionsfortschritts für jede erforderliche Proben- und Messgeometrie berechnet.

Als Resultat der Spektrenrechnung liegen schließlich für jeden gewählten Reaktionsfortschritt folgende IR-Spektren vor: das methodenunabhängige Absorptionsindexspektrum, die gemessenen oder berechneten IR-ATR-Spektren⁴² sowie die berechneten IR-ERA-Spektren für die verschiedenen Metallsubstrate und insbesondere für die verschiedenen Polymerfilmdicken.

Alle Spektren werden anschließend der gleichen, geeignet definierten Peakauswertung⁴³ anhand charakteristischer Banden unterzogen. Für jeden Reaktionsfortschritt erhält man neben dem methodenunabhängigen Umsatz U_K , der dem Absorptionsindexspektrum zuzurechnen ist, einen Satz spektroskopischer Umsätze für jede gewählte Mess- und Probengeometrie.

Auf der Grundlage der berechneten Umsätze werden nun die Masterkurven erstellt. Für jede Mess- bzw. Probengeometrie wird der spektroskopische Umsatz als Funktion des korrespondierenden K-Umsatzes U_K aufgetragen. So ergibt sich z. B. für jede Filmdicke im IR-ERAS-Experiment eine Masterkurve $U_{ERAS} = f(U_K)$. Das Beispiel in Abb. 3.2-12d zeigt, dass die spektroskopischen Umsätze in einer sehr systematischen (mathematisch eineindeutigen) Beziehung zum methodenunabhängigen Referenzumsatz U_K stehen. Eine ausreichende Anzahl von Stützstellen vorausgesetzt, entsteht eine kontinuierliche Kurve, die sich auch zur Interpolation⁴⁴ eignet. Wenn für die Berechnung der spektroskopischen ERAS-Umsätze genügend viele verschiedene Filmdicken berücksichtigt sind, ist weiterhin eine Interpolation zwischen zwei verschiedenen Masterkurven mit guter Genauigkeit erreichbar. Damit sind selbst diejenigen Filmdicken auswertbar, für die unmittelbar (noch) keine Masterkurve vorliegt.

Auch für IR-ATR-Messungen am Polymerbulk ist das Verfahren mit einer geeigneten Masterkurve anzuwenden. Mithilfe der Interpolation kann U_K für jeden beliebigen spektroskopi-

⁴² Bei Bedarf können aus den optischen Funktionen leicht auch IR-Spektren für weitere ATR-Messgeometrien, z. B. andere Einfallswinkel, andere Polarisierung oder weitere Kristallmaterialien, berechnet werden.

⁴³ Die IR-Spektren können in Hinblick auf Bandenlagen, -intensitäten und -formen durchaus sehr verschieden sein, wenn unterschiedliche Messmethoden (z. B. ATR, ERAS), Messparameter (z. B. Einfallswinkel, Polarisierung) und Probenaufbauten (insbesondere Filmdicke bei ERAS) zum Einsatz kommen. Daher ist es wichtig, dass sich eine einheitliche Peakdefinition (z. B. Position, Basislinie) zur quantitativen Auswertung für alle Arten von Spektren gleichermaßen eignet.

⁴⁴ In der vorliegenden Arbeit wird linear interpoliert. Eine verbesserte Genauigkeit bei einer geringeren Anzahl an Stützstellen kann unter Umständen erzielt werden, wenn ein verbesserter Algorithmus (z. B. höhergradige Polynome, Spline-Interpolation) ausgewählt wird.

schen Umsatz U_{ATR} (gegeben: Einfallswinkel, Polarisation, Kristallmaterial) bestimmt werden, ohne dass die optische Funktion zeitaufwendig für jedes einzelne ATR-Spektrum berechnet werden muss.

Wenn eine Masterkurvenschar ermittelt ist, muss im praktischen Fall eines IR-ERAS-Experimentes letztlich nur noch der spektroskopische Umsatz des *gemessenen* Spektrums bestimmt werden. Messmethode, Messparameter und Probenaufbau (insbesondere Filmdicke) seien bekannte Größen bzw. werden mit anderen Methoden bestimmt. Die Korrektur des Umsatzes gelingt dann mithilfe der passenden Masterkurve (ggf. Interpolation, siehe oben) entsprechend der Funktion $U_{\text{K}} = f(U_{\text{ERAS}})$.

Aus Abb. 3.2-12d, als Beispiel für eine Masterkurvenschar, lassen sich weiterhin folgende verallgemeinerbare Schlussfolgerungen ziehen: Die spektroskopischen Umsätze zu ERA-Spektren weichen tendenziell umso stärker von U_{K} ab, je größer die Filmdicke ist.⁴⁵ Größte Abweichungen sind dann zu erwarten, wenn die Filmdicke die Größenordnung der Lichtwellenlänge erreicht (ab ca. 1 μm in Abb. 3.2-12d). Die Korrektur von sehr geringen spektroskopischen Umsätzen (z. B. $U_{\text{ERAS}} < 5\%$ für $d_{\text{Film}} = 5\ \mu\text{m}$) ist mit großen Fehlern behaftet, weil die Steigung der Masterkurven in diesem Fall sehr klein ist. Für die dünnsten Filme von wenigen 10 nm (z. B. 20 nm in Abb. 3.2-12d) bestätigt sich die Dünnschichtnäherung, und es gilt $U_{\text{ERAS}} \approx U_{\text{K}}$.

Jede Masterkurvenschar gilt nur für eine Bande bzw. eine Peakdefinition. Sollen weitere Banden ausgewertet werden, müssen alle verfügbaren berechneten bzw. gemessenen Spektren einer neuen Peakauswertung unterzogen und die entsprechenden Masterkurvenscharen erzeugt werden.

Schließlich ist zu beachten, dass die beschriebene Auswertevorschrift Bulkspektren (ATR) nutzt, um Informationen aus Dünnschichtspektren (ERAS) zu verarbeiten. Sie kann lediglich dünnschichtoptische Effekte aus den Umsätzen eliminieren. Vor einer Anwendung muss daher stets sichergestellt sein, dass sich die ausgewerteten Bandenintensitäten nur quantitativ unterscheiden, d. h., allein die Konzentration der zugeordneten funktionellen Gruppe darf verschieden sein. Grundsätzliche qualitative Unterschiede in den IR-Spektren sind hingegen unerwünscht. Sie können in der *chemischen* Struktur der Interphase, die im Bulk nicht auftritt, begründet sein (z. B. neue Banden durch neue funktionelle Gruppen, Änderungen in der Relation von Bandenintensitäten durch Vorzugsorientierung), und beeinträchtigen die Zuverlässigkeit der Auswertung durch Veränderungen von Peaklage, -breite, -form oder der Basislinie. Weitere Vereinfachungen und Idealisierungen gibt die Anwendung der IR-Spektren-

⁴⁵ Ausnahmen von dieser Regel treten dort auf, wo Minima in der Kurve $U_{\text{ERAS}} = f(d_{\text{Film}})$ zu finden sind (siehe z. B. Abb. 3.2-12c). Sie sind eine Folge der Sättigung in der Absorption beteiligter Banden, die durch die einzelnen Berechnungsschritte der Auswertung nicht kompensiert werden kann.

rechnung (z. B. Homogenität und Isotropie, konstante Filmdicke, ebene Grenzflächen im Schichtaufbau) vor.

Alle experimentell ermittelten spektroskopischen Umsätze für das untersuchte Epoxid- bzw. Polyurethansystem werden der beschriebenen K-Korrektur unterzogen. Zur Bewertung der Resultate fasst Anhang 10.4 folgende Daten zusammen: die Peakdefinitionen (Typ, Basislinie, usw.) aller beteiligten Banden, ihre absoluten und normierten Intensitäten, die spektroskopischen Umsätze als Funktion der Filmdicke und die Masterkurvenschar zur Umsatzkorrektur. Die Kapitel 5 und 6 kommentieren die Resultate an passender Stelle.

Weiterführende Arbeiten können diese Resultate zur Entwicklung einer Berechnungsgrundlage für den chemischen Umsatz aufgreifen. Dazu ist eine Kalibrierung mit geeigneten Standards oder eine (bislang nicht verfügbare) unabhängige Messmethode zur chemischen Umsatzbestimmung erforderlich. Zur Anpassung der verfügbaren Masterkurven ist dann lediglich noch eine Transformation der Abszissenskala vorzunehmen, entsprechend der Funktion

$$U_{\text{chemisch}} = f(U_K).$$

Alle IR-spektroskopischen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden mit den FTIR-Spektrometern Bruker IFS 66v/S und Digilab FTS 3000 Excalibur[®] durchgeführt. Dem Spektrometer von Bruker steht für ortsaufgelöste Messungen zusätzlich das IR-Mikroskop Bruker Hyperion[®] 2000 zur Verfügung. Die Reflexionseinheit Harrick Seagull[®] erweitert beide Spektrometer um die Möglichkeit, ATR- und ERAS-Messungen durchzuführen. Typische Messparameter sind Anhang 10.2.3.1 zu entnehmen.

Die Messungen zur Charakterisierung der chemischen Struktur von Polymeren in dünnen Schichten auf Metallen bilden den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit. Die Grundlagen der IR-Spektroskopie und die verschiedenen Methoden zur Verarbeitung und Auswertung der Spektren wurden daher besonders ausführlich behandelt, auch weil sie z. T. neu entwickelt oder noch wenig verbreitet sind.

Die Röntgenfotoelektronenspektroskopie (XPS) liefert zusätzliche Informationen zur chemischen Zusammensetzung von Proben. Sie ist jedoch weniger universell einsetzbar als die IR-Spektroskopie und erfasst nur ein sehr eingeschränktes Informationsvolumen der Probenoberfläche. Der folgende Abschnitt geht daher nur auf Grundprinzip, Informationsvolumen und Anwendungsbereich ein.

3.2.2 Röntgenfotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenfotoelektronenspektroskopie bedient sich des fotoelektrischen Effektes, um Informationen über die chemische Zusammensetzung und Bindungsstruktur einer Probe zu gewinnen. Monochromatische Röntgenstrahlung fällt dazu unter definierten optischen Bedingungen im Ultrahochvakuum⁴⁶ (UHV) auf die Probe und hat ausreichend Energie, um Elektronen aus den inneren Elektronenschalen (*Core Level*) der Atome zu lösen. Überschüssige Strahlungsenergie wird in kinetische Energie dieser Fotoelektronen umgesetzt, welche spektroskopiert werden kann. Bei bekannter (weil vorgegebener) Energie der Röntgenphotonen⁴⁷ $E_{X\text{-Ray}} = h \cdot \nu$, der Austrittsarbeit W_A des Spektrometers und gemessener kinetischer Energie E_{Kin} der Elektronen kann auf der Grundlage des Energieerhaltungssatzes die Bindungsenergie E_B dieser Elektronen wie folgt berechnet werden:

$$E_B = h \cdot \nu - W_A - E_{\text{Kin}} \quad (3.73)$$

Jedes Element hat charakteristische Bindungsenergien, sodass aus XP-Spektren die *chemische Zusammensetzung* einer Probe identifiziert werden kann. Die Konzentration chemischer Spezies⁴⁸ ergibt sich dabei aus der Zahl bzw. der Intensität der Fotoelektronen mit der entsprechenden charakteristischen Bindungsenergie.

Aus der Wechselwirkung zwischen Valenzelektronen und inneren Elektronenschalen resultiert auch eine Empfindlichkeit der Core Level XPS gegenüber dem *Bindungszustand* von Atomen. Dieser äußert sich in Form einer kleinen Verschiebung (*Chemical Shift*) in den detektierten Bindungsenergien innerer Elektronenschalen, die bei ausreichender spektraler Auflösung ebenfalls zur Charakterisierung der Probe herangezogen werden kann.

Die Empfindlichkeit der XPS gegenüber den leichtesten chemischen Elementen wie insbesondere Wasserstoff ist sehr gering. Die Informations- bzw. Eindringtiefe der Methode ist durch die Austrittstiefe der Fotoelektronen bestimmt, die durch den inelastischen Streuquerschnitt der Fotoelektronen an den Hüllen der Atome in der Probe begrenzt wird. Dieser Streuquerschnitt hängt von der kinetischen Energie der Fotoelektronen ab. Diese reicht im Allgemeinen nicht dafür aus, dass Fotoelektronen aus Schichten, die tiefer als etwa 10 nm innerhalb der Probe liegen, zum Detektor gelangen können.⁴⁹ Daraus begründet sich die gu-

⁴⁶ UHV (Drücke in der Größenordnung von $p \approx 10^{-10}$ mbar) ist eine Bedingung für die störungsfreie Detektion der Fotoelektronen, insbesondere frei von Absorption und Streuung.

⁴⁷ Typisch ist z. B. die Photonenenergie von 1486,6 eV entsprechend der Al-K $_{\alpha}$ -Strahlung.

⁴⁸ Der Elementnachweis gelingt mit einer hohen Empfindlichkeit von ca. 0,1 Atom-%.

⁴⁹ Die Informationstiefe beträgt definitionsgemäß das Dreifache der mittleren freien Weglänge der Elektronen im untersuchten Material. Sie liegt in der Größenordnung von Nanometern.

te Oberflächenselektivität der Messmethode. Eine Messung integriert in dieser Arbeit lateral über ca. $0,2 \text{ mm}^2$ der Probenoberfläche.⁵⁰

Mit Hinblick auf die Charakterisierung dünner Filme ist festzustellen, dass XPS einen nützlichen Zugang zur chemischen Struktur der gasphasenseitigen Interphase eröffnet. Die resultierende Information wird daher gut geeignet sein, die Interpretation der Ergebnisse tiefenintegrierender Messmethoden wie der FTIR zu unterstützen bzw. zu ergänzen.

Dabei soll jedoch nicht außer Acht gelassen werden, dass die Proben bei der Messung einem Ultrahochvakuum (UHV) und energiereicher Röntgenstrahlung ausgesetzt sind. Veränderungen durch die Strahlung sind folglich nicht ausgeschlossen. Bei Raumtemperatur und Normaldruck kaum flüchtige niedermolekulare Spezies können im UHV unter Umständen entweichen, sodass die Zusammensetzung der Probenoberfläche im Messergebnis verfälscht sein kann.

Die XPS ist darüber hinaus vorzüglich für die Charakterisierung der Oberflächenchemie der Substrate geeignet. Doch auch hier ist zu beachten, dass nur schwach an die Oberfläche gebundene Moleküle wegen Desorption im UHV ggf. nicht korrekt detektiert werden.

Die dieser Arbeit zugrunde liegenden XPS-Messungen und Auswertungen wurden am Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM, Bremen, Dr. Michael Noeske) mit dem XPS-Messsystem Kratos AXIS Ultra erstellt. Die Messparameter sind in Anhang 10.2.3.2 wiedergegeben.

⁵⁰ Mit der Imaging-XPS, bei der ein fokussierter Röntgenstrahl eingesetzt wird, ist eine bessere Ortsauflösung möglich.

3.3 Morphologie dünner Schichten

Mikroskopiemethoden wie die Lichtmikroskopie (LM; Abschnitt 3.3.1), die Weißlichtinterferometrie (WLI; Abschnitt 3.3.2) oder die Rasterkraftmikroskopie (SFM; Abschnitt 3.3.3) eröffnen einen experimentellen Zugang zu Filmgüte, Struktur, Homogenität und Topografie der Proben.

3.3.1 Lichtmikroskopie (LM)

Die Filmgüte und Struktur ausreagierter Polymerfilme auf Metallsubstraten wird in dieser Arbeit stets mittels Lichtmikroskopie untersucht bzw. überprüft. Dazu kommt das Auflichtmikroskop BX60 der Firma Olympus zum Einsatz. Neben den üblichen Hellfeldabbildungen (Vergrößerungen von 5-fach bis 200-fach) werden Proben auch mit differenziellem Interferenzkontrast (DIK) sowie mit Polarisationskontrast untersucht.

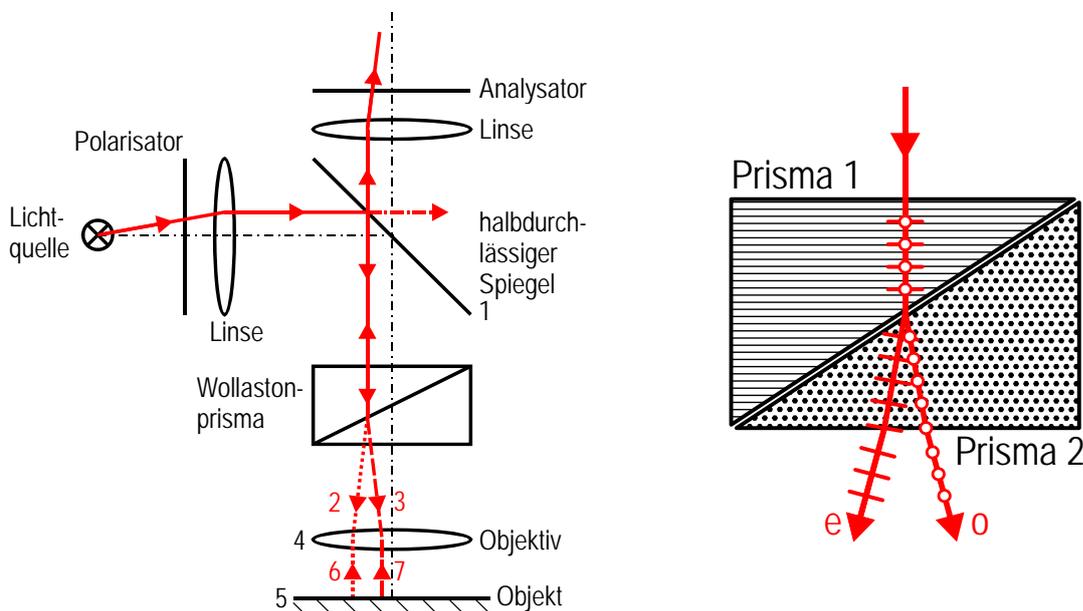
Bei der *DIK-Mikroskopie* werden Höhenunterschiede der Probe in einen optischen Kontrast umgesetzt. Ihre Funktionsweise sei hier kurz zusammengefasst. Eine detailliertere Darstellung kann der Literatur (z. B. [102-104]) entnommen werden.

Das Schema in Abb. 3.3-1a zeigt die experimentelle Anordnung und das Prinzip der DIK-Mikroskopie nach Nomarski. Über den halbdurchlässigen Spiegel 1 (Winkel: 45°) gelangt linear polarisiertes Licht auf das Wollaston-Prisma⁵¹ (Abb. 3.3-1b), das das Licht in den ordentlichen Strahl 2 und den außerordentlichen Strahl 3 mit jeweils senkrecht zueinander stehenden Schwingungsebenen aufspaltet. Die beiden Teilstrahlen 2 und 3 treffen, nach dem Durchgang durch das Objektiv 4, leicht versetzt auf das Objekt 5 und werden dort reflektiert. Die reflektierten Teilstrahlen 6 und 7, die durch Höhenunterschiede auf dem Objekt einen Gangunterschied aufweisen, werden anschließend im Wollastonprisma geometrisch wieder vereinigt. Nach Durchgang durch den Analysator, der in einem Winkel von 45° zu jedem der beiden Strahlen 6 und 7 steht, interferieren die beiden transmittierten Komponenten der Strahlen, die nun dieselbe Polarisation besitzen, miteinander. Gangunterschiede, die aus Höhenunterschieden zwischen den von 6 und 7 abgebildeten Objektpunkten entstehen, können somit als Intensitätsunterschiede wahrgenommen werden. Die laterale Aufspaltung zwi-

⁵¹ Das Wollaston-Prisma zerlegt das einfallende Strahlenbündel in zwei zueinander senkrecht polarisierte Anteile, die unter entgegengesetzt gleichen Winkeln die Einfallsrichtung verlassen [102]. Es besteht aus zwei rechtwinkligen, mit ihren Basisflächen verkitteten Calcitprismen, die senkrecht zueinander und senkrecht zur Einfallsrichtung stehende optische Achsen besitzen (vgl. Abb. 3.3-1b). Das einfallende Licht spaltet im ersten Prisma in einen ordentlichen Strahl (o) und einen außerordentlichen Strahl (e) auf, die sich mit unveränderter Richtung aber unterschiedlichen Geschwindigkeiten bis zum zweiten Prisma fortpflanzen. Dort werden der o-Strahl vom Einfallslot weg und der e-Strahl zum Einfallslot hin gebrochen, sodass eine relativ große räumliche Trennung der beiden Strahlenbündel erzielt werden kann.

schen den Teilstrahlen 2 und 3 ist dabei in der Größenordnung der lateralen Auflösungsgrenze, sodass keine Bild Doppelungen zu erkennen sind. In den Bildern wird daher tatsächlich nicht die Phasendifferenz, sondern nur die lokale Änderung der Phasendifferenz dargestellt. Der Kontrast einer Vertiefung (oder Erhöhung) ist an ihren gegenüberliegenden Berandungen entgegengesetzt, weil unterschiedliche Gradientenvorzeichen vorliegen. Entgegen dem subjektiven Eindruck kann nicht zwischen Erhöhungen oder Vertiefungen unterschieden werden.

Die vertikale Auflösungsgrenze liegt bei wenigen Nanometern. Eine quantitative Erfassung der Proben topografie ist nicht möglich. Dennoch erlaubt die qualitative Bewertung der Ebenheit einen Eindruck von Güte, Struktur und Homogenität dünner Filme.



a) Aufbau und Strahlengang (schematisch) eines Lichtmikroskops mit differenziellem Interferenzkontrast (in Anlehnung an [103])

b) Strahlenverlauf im Wollaston-Prisma nach [102]; ordentlicher (o) und außerordentlicher (e) Strahl unterschieden bezüglich des oberen Prismas

Abb. 3.3-1: Prinzip der differentiellen Interferenzkontrastmikroskopie (DIK) nach Nomarski.

Im *Polarisationsmikroskop* ist zwischen Lichtquelle und Probe ein Polarisator und zwischen Probe und Okular ein Analysator angebracht [102]. Die Polarisationsrichtungen von Polarisator und Analysator stehen senkrecht zueinander. Daraus resultiert die Auslöschung allen Lichtes, sofern optisch isotrope Körper betrachtet werden. Optisch anisotrope bzw. doppelbrechende Körper erzeugen dagegen einen Kontrast, da sie die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes verändern und es so den Analysator partiell passieren kann. Bei Verwendung von weißem Licht ist dieser Effekt in der Regel mit einer Färbung verbunden, da die Materialeigenschaften von der jeweiligen Wellenlänge abhängen. Doppelbrechung ist nicht nur eine Eigenschaft kristalliner Stoffe, sondern tritt auch an Materialien auf, die einer Vorzugsspannung unterworfen sind oder eine geschichtete oder faserartige Struktur besitzen

(sogenannte Formdoppelbrechung) [104]. Die Mikroskopie mit Polarisationskontrast eignet sich folglich auch zur Identifikation von kristallinen Strukturen, von Vorzugsorientierung und von inneren Spannungen in Bulk- oder Dünnschichtproben von Polymeren.

3.3.2 Weißlichtinterferometrie (WLI)

Die Weißlichtinterferometrie⁵² ermöglicht es, die Topografie hinreichend reflektierender Oberflächen quantitativ mit einem lateralen Auflösungsvermögen im Bereich der optischen Mikroskopie (ca. 800 nm) und sehr guter vertikaler Auflösung (ca. 0,3 nm) zu vermessen. Dabei ist es möglich, mit einer Messung sehr große Flächenbereiche von wenigen μm^2 bis zur Größenordnung von 1 cm^2 berührungslos und zerstörungsfrei zu erfassen [105, 106].

Das Weißlichtinterferometer ist im Prinzip ein spezielles Lichtmikroskop, das schwingungsarm gelagert und dessen Strahlengang um ein Interferometer (z. B. nach Michelson oder Mirau) erweitert ist. Abb. 3.3-2 zeigt schematisch den Aufbau und das zugrunde liegende Messprinzip eines Michelson-Interferometers.

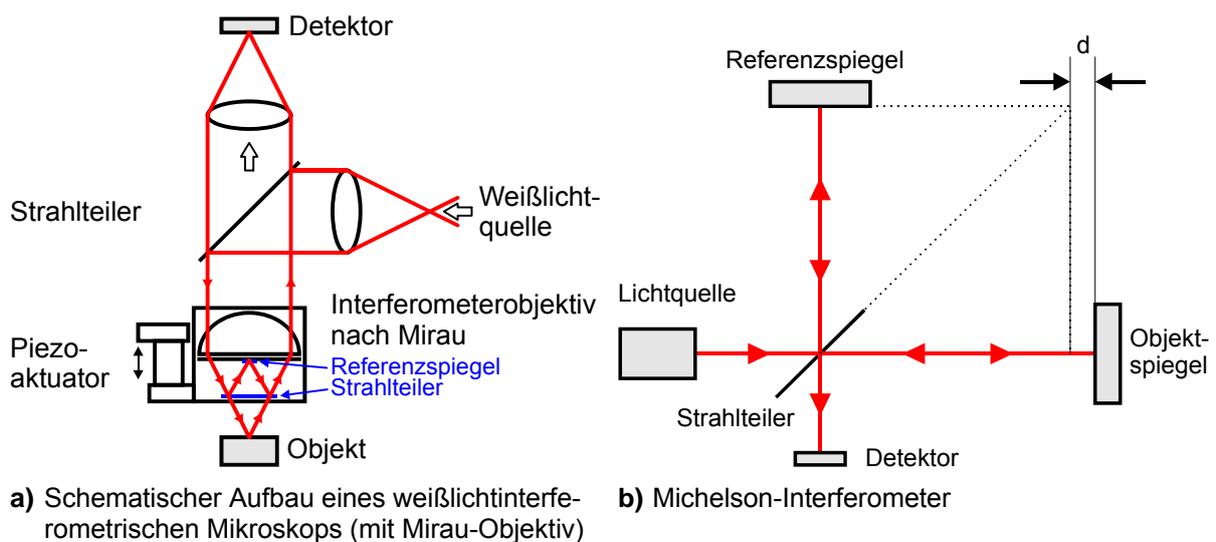


Abb. 3.3-2: Funktionsprinzip (schematisch) eines Weilichtinterferometers.

Der Strahlteiler im Interferometer spaltet das Licht einer Wolfram-Halogen-Lampe in einen Teil auf, der zu einem Referenzspiegel gelenkt wird, sowie in einen weiteren gleich groen Teil, der auf die Probe fällt. Nach Reflexion an Probe und Referenz werden beide Teilstrahlen wieder zusammengeführt. Durch die Weglängenunterschiede infolge der Proben­topografie und die daraus resultierenden, zusätzlich wellenlängenabhängigen Phasendifferenzen zwischen Referenz und Probenstrahl entstehen in der Mikroskopieabbildung Interferenzmus-

⁵² Die Methode wird oft auch als Weilichtinterferenzmikroskopie oder weilichtinterferometrische Mikroskopie bezeichnet.

ter (Fringes), die für die Topografie der Probe charakteristisch sind. Mithilfe der Frequenzdomänenanalyse (FDA), die mit einem Piezoaktuator zur Variation der Probenhöhe gekoppelt ist, werden Interferenzmuster in ein 3D-Abbild der Proben­topografie umgesetzt. Die Verwendung von weißem Licht verbessert dabei die Genauigkeit gegenüber monochromatischen Interferometern durch die Berücksichtigung verschiedener Wellenlängen [106].

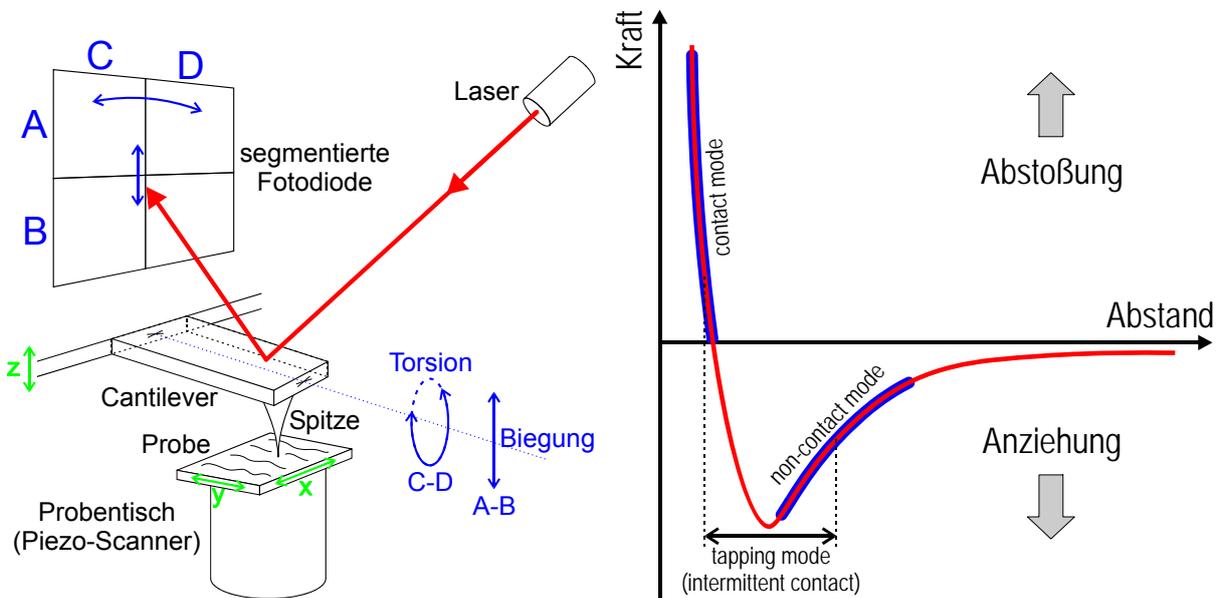
Für die quantitative Topografieanalyse von polymeren Dünnschichtoberflächen auf metallischen Substraten ergibt sich prinzipbedingt folgendes Problem: Die Intensität des an der Grenzfläche Polymer-Luft direkt reflektierten Lichtes ist bedeutend geringer als die Intensität des Lichtes, welches erst durch das Polymer transmittiert und dann an der sehr glatten Metalloberfläche reflektiert wird. Die Polymerfilmoberfläche wird deshalb für einen ausreichenden Kontrast und zu ihrer ungestörten Abbildung mit einem gleichmäßigen, sehr dünnen und ausreichend reflektierenden Metallfilm (Al-PVD) von 10 - 20 nm bedeckt. Durch diese Maßnahme sind allerdings nur diejenigen Topografievariationen messtechnisch zuverlässig (d. h. insbesondere quantitativ) zugänglich, die signifikant größer als die Dicke der Metallaufdampfschicht sind. Scharfe Stufen, Krater oder Spitzen können zu Bildartefakten wegen Abschattungen während der Metallaufdampfung führen. Dünne Polymerschichten müssen darüber hinaus für die Metallisierung im Vakuum geeignet und vollständig ausreagiert sein. Dann eignet sich die WLI jedoch gut für die Abbildung von Schichtoberflächen und lateralen Filmdickenvariationen. Ein besonderer Vorteil im Vergleich zu anderen Methoden wie der Rasterkraftmikroskopie (siehe Abschnitt 3.3.3) ist die Auswahlmöglichkeit eines großen lateralen Messbereichs mit einer Fläche von bis zu 1 cm². Ein Nachteil ist die zerstörende Prüfung der Filme (Bedampfung).

Für Proben von mehreren 100 µm Dicke ist keine Metallbedeckung erforderlich. Die Weißlichtinterferometrie eignet sich folglich sehr gut für die Abbildung der Proben­topografie von Polymerbulkproben (z. B. zur Verifizierung ihrer Eignung für die IR-ATR-Spektroskopie, vgl. Abschnitt 3.2.1.2).

Die dieser Arbeit zugrunde liegenden weißlichtinterferometrischen Messungen wurden mit einem Zygo NewView[®] 200 und der Messsoftware MetroPro[®] ausgeführt. Technische Daten und Messparameter können Anhang 10.2.3.3 entnommen werden.

3.3.3 Rasterkraftmikroskopie (SFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (Scanning Force Microscopy, SFM) bildet die Wechselwirkungskräfte zwischen einer sehr feinen Spitze (Spitzenradius ca. 2 - 10 nm) und der untersuchten Probenoberfläche ab. Ihr Funktionsprinzip ist in Abb. 3.3-3a dargestellt. Diese höchst empfindliche Kraftmessung wird mittels eines Biegebalkens (*Cantilever*) realisiert, der von einem Piezoelement (z. B. Röhrenscanner) mit einer Genauigkeit in der Größenordnung von Ångström lateral (Rasterbewegung in x- und y-Richtung) und in der Höhe (z-Richtung) über der Probe positioniert werden kann. Die Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Probe bewirken eine proportionale Auslenkung des Cantilevers, die mit einer Laseroptik detektiert wird. Während der Abrasterung der Probe zur Abbildung der Topografie in der x-y-Ebene kann eine elektronische Regelung z. B. dafür sorgen, dass der (mittlere) Abstand zwischen Spitze und Oberfläche konstant bleibt. Die hierfür notwendige Spannung zur Verformung des Piezos in z-Richtung gibt dann die Topografie der Probe wieder. Die SFM eignet sich aufgrund ihres Messprinzips für die Charakterisierung dünner, offener Filme [107].



a) Funktionsprinzip (schematisch) eines Rasterkraftmikroskops

b) Schematische Kraft-Abstands-Kurve zur Kennzeichnung der SFM-Arbeitsbereiche

Abb. 3.3-3: Funktionsprinzip und Arbeitsbereiche der Rasterkraftmikroskopie (SFM);

- Contact mode:** abstoßende Wechselwirkung,
- Non-contact mode:** anziehende Wechselwirkung,
- Tapping mode:** Schwingung zwischen attraktivem und repulsivem Bereich.

Bei einem Abstand zwischen SFM-Spitze und Probe im Nanometerbereich bestimmen interatomare Kraftwechselwirkungen das Messsignal. Mit der Annäherung der Spitze treten zunächst attraktive Van-der-Waals-Kräfte zwischen Proben und Spitzenatomen auf, die lang-

reichweitig sind. Bei weiterer Abnahme des Arbeitsabstandes dominieren jedoch kurzreichweitige, repulsive Kräfte aus Coulomb- und Austauschwechselwirkungen der zunehmend überlappenden Elektronenwolken. Darüber hinaus können z. B. elektrostatische Kräfte oder durch adsorbierte Wasser- und Kontaminationsschichten bewirkte Kapillarkräfte das Messergebnis ebenso beeinflussen wie die durch das Eindringen der Spitze bewirkte lokale (visko-)elastische Deformation des Polymers.

Für die verschiedenen möglichen Arbeitsbereiche (vgl. Abb. 3.3-3b) haben sich verschiedene SFM-Messtechniken etabliert. Der *Contact-Mode* nutzt den Bereich der repulsiven Wechselwirkung, während der *Non-Contact-Mode* ausschließlich im Bereich der attraktiven Wechselwirkungen arbeitet. Zur oben genannten Topografieabbildung im Contact- oder Non-Contact-Mode sorgt die z-Regelung des Piezos für eine konstante Auslenkung des Cantilevers. Für die Charakterisierung von Polymeren eignet sich der *Tapping-Mode* (auch *Intermittent-Contact-Mode* genannt) besser [108-111]. Hier schwingt der Cantilever mit einer Frequenz nahe der Eigenresonanz im Wechselwirkungsfeld zwischen attraktiven (oberer Umkehrpunkt) und repulsiven Kräften (unterer Umkehrpunkt der Schwingung). Bei Frequenzen von 20 - 400 kHz und Amplituden von einigen 10 nm dringt die SFM-Spitze nur wenig in die Probe ein und verursacht keine signifikante Schädigung. Durch die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe wird die Schwingung des Cantilevers gedämpft und ihre Amplitude gegenüber der freien Oszillation reduziert.

Die *Topografieabbildung* mit dem Tapping-Mode nutzt diesen Effekt. Über die z-Auslenkung des Piezos wird das Verhältnis von gedämpfter und freier Amplitude (sogenannter *Setpoint*) auf einen konstanten Wert geregelt. Aus dem Gangunterschied zwischen Anregung und detektierter Schwingung des Cantilevers ergibt sich zudem ein *Phasenbild*, das von den lokalen mechanischen Eigenschaften (nanoskopische Steifigkeit) der Probe abhängt und folglich einem Materialkontrast gleichzusetzen ist.

Ein Nachteil der SFM besteht im relativ kleinen (unter Umständen nicht gut repräsentativen) lateralen Messfenster von maximal $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, der Beschränkung auf Oberflächen mit eher geringer Rauheit und dem großen erforderlichen Zeitaufwand.

Für die vorliegenden Untersuchungen wurde ein DI/Veeco Nanoscope Dimension[®] 3000 mit Phase Extender eingesetzt. Die Messungen erfolgen im Tapping-Mode mit Cantilevern bzw. SFM-Spitzen der Firmen Olympus und Nanosensors. Die technischen Daten und typische Messparameter sind in Anhang 10.2.3.4 gegeben.

3.4 Bestimmung der Filmdicke

Die spektroskopische Ellipsometrie (Abschnitt 3.4.1) ist eine klassische Methode der Dünnschichtanalytik zur Bestimmung von Schichtdicken. Die Abschätzung der Filmdicke aus IR-ERA-Spektren (Abschnitt 3.4.2) unter Zuhilfenahme der oben beschriebenen optischen Grundlagen wurde hingegen für die vorliegende Arbeit neu entwickelt und erwies sich in verschiedenen Situationen als vorteilhafte Alternative oder Ergänzung zu den anderen Messverfahren.

Zur Bestimmung einer Schichtdicke sind grundsätzlich auch diejenigen Methoden geeignet, die die Topografie einer Probe quantitativ abbilden können (vgl. Abschnitt 3.3). Voraussetzung für diese Möglichkeit ist es, dass der Film an einer gewünschten Stelle der Probe entfernt und die so entstandene topografische Stufe zwischen Restfilm und freigelegtem Substrat ausgemessen werden kann. Sowohl die Weißlichtinterferometrie (Abschnitt 3.4.3) als auch die Rasterkraftmikroskopie (Abschnitt 3.4.4) sind nun auch unter diesem methodischen Aspekt zu bewerten.

3.4.1 Spektroskopische Ellipsometrie (VASE)

Die Ellipsometrie ist wie die Infrarotspektroskopie eine zerstörungsfreie, optische Messmethode, die die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit der untersuchten Probe nutzt. Die theoretischen Grundlagen aus Abschnitt 3.2.1.1 sind folglich auch für die Ellipsometrie von Bedeutung.

Abb. 3.4-1 illustriert schematisch das Funktionsprinzip eines Ellipsometers (im Beispiel mit rotierendem Analysator).

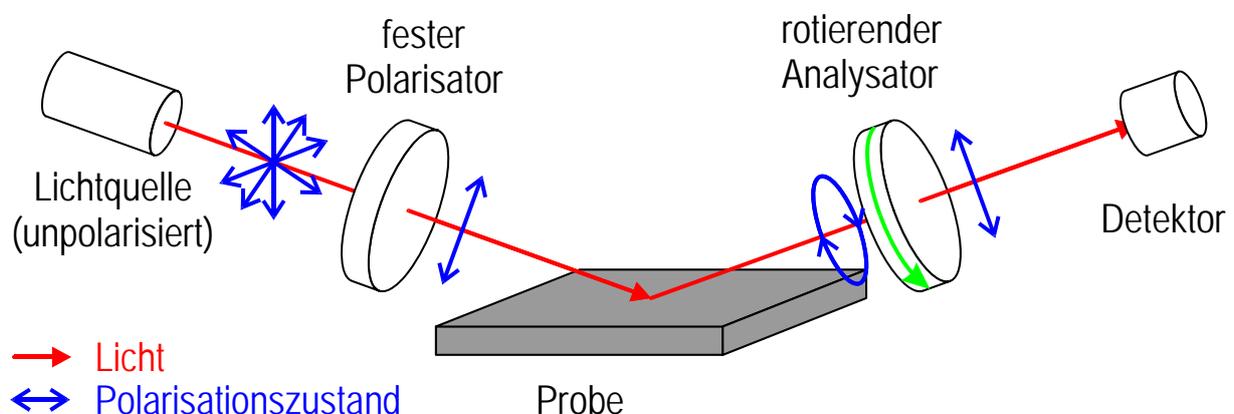


Abb. 3.4-1: Funktionsprinzip eines Ellipsometers mit rotierendem Analysator (RAE).

Linear polarisiertes Licht ist nach Reflexion an einer ebenen Probe durch die damit verbundene Änderung von Phasen- und Amplitudenrelation der Reflexionskoeffizienten in s- und p-Anteil (vgl. die Beziehungen (3.21) bis (3.24)) im Allgemeinen elliptisch polarisiert. Die Ellipsometrie wertet diese Polarisationsänderung aus und leitet aus diesem Messprinzip auch ihren Namen ab. Die resultierenden Messgrößen ψ und Δ ergeben sich aus der sogenannten *Grundgleichung der Ellipsometrie*⁵³ wie folgt:

$$\rho = \tan(\psi) \cdot e^{i\Delta} = \frac{\hat{r}_p}{\hat{r}_s} = \frac{|\hat{r}_p|}{|\hat{r}_s|} \cdot e^{i(\delta_p - \delta_s)}, \quad 54 \quad (3.74)$$

$$\tan(\psi) = \frac{|\hat{r}_p|}{|\hat{r}_s|} : \text{Betragsverhältnis der Reflexionskoeffizienten}, \quad (3.75)$$

$$\Delta = \delta_p - \delta_s : \text{Phasendifferenz der Reflexionskoeffizienten}. \quad (3.76)$$

Die spektroskopische Ellipsometrie bestimmt diese Messgrößen als Funktion der Lichtwellenlänge λ , wobei hier meist mit weißem Licht aus dem sichtbaren Spektralbereich gearbeitet wird. Wenn die Datenaufnahme darüber hinaus bei verschiedenen Einfallswinkeln φ erfolgt, wird die Bezeichnung VASE (*Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry*) gebraucht. Die beste Messempfindlichkeit ist in der Umgebung des (Pseudo-) Brewsterwinkels des Substratmaterials zu erwarten.

Die Größen $\psi(\lambda, \varphi)$ und $\Delta(\lambda, \varphi)$ erlauben insbesondere Rückschlüsse auf den Schichtaufbau der Probe. Da analytisch lösbare Beziehungen nur bis zum Dreimedienfall (z. B. Luft bzw. Vakuum / dünne Polymerschicht / ebenes Substrat, vgl. Abschnitt 3.2.1.1) verfügbar sind, erfolgt die Berechnung probenrelevanter Eigenschaften, wie z. B. Schichtdicke d , Brechungsindex $n(\lambda)$ und Absorptionsindex $K(\lambda)$, aus den spektralen Messfunktionen $\psi(\lambda, \varphi)$ und $\Delta(\lambda, \varphi)$ indirekt durch Vorgabe eines optischen Schichtmodells für die Probe und einem Least-Square-Parameterfit auf der Grundlage der optischen Gesetze. Dieses Verfahren entspricht der spektralen Vorwärtsrechnung, die in Abschnitt 3.2.1.1 ausführlich beschrieben wurde.

Ein besonderer Vorteil der spektroskopischen Ellipsometrie liegt in der Möglichkeit, eine optische Funktion als parametrisierten Verlauf in Abhängigkeit von der Wellenlänge zu beschreiben und damit die Zuverlässigkeit des Fit-Ergebnisses durch Reduktion der Anzahl unbekannter Parameter zu verbessern.

⁵³ Ein Vorteil der Ellipsometrie liegt darin, dass keine absoluten Amplituden gemessen werden, sondern Amplitudenverhältnisse: s- und p-Anteile der Reflexionskoeffizienten werden mit einer einzigen Messung erfasst. Die Notwendigkeit für eine Referenzmessung zur Kompensation der Strahlquellencharakteristik (vgl. Infrarotspektroskopie) entfällt daher.

⁵⁴ Der Drehwinkel α_i des Polarisators auf der Einfallseite des Lichtes wird in der Regel vorteilhaft auf einen festen Wert von 45° gesetzt. Auf die Probe treffen dann gleiche Anteile von p- und s-polarisiertem Licht und Gleichung (3.74) gilt in der angegebenen Form. Für den allgemeineren Fall eines beliebigen Polarisatordrehwinkels ist in Gleichung (3.74) der Faktor $\tan(\alpha_i)$ zu ergänzen.

Nach Cauchy und Sellmeier [58, 112] eignet sich folgende Funktion sehr gut zur Approximation der optischen Funktion transparenter Dielektrika (*Cauchy-Modell*), zu denen insbesondere die meisten Polymere gehören, da sie im sichtbaren Spektralbereich in guter Näherung ausschließlich normale Dispersion aufweisen:

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4}, \quad K(\lambda) = a_k \cdot e^{b_k \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{c_k} \right)}. \quad (3.77)$$

Die wenigen Cauchy-Parameter A_n , B_n und C_n für den Brechungsindex sowie a_k , b_k und c_k für den Absorptionsindex modellieren und ersetzen dabei die zahlreichen unbekanntenen Paare $n(\lambda)$ und $K(\lambda)$.⁵⁵

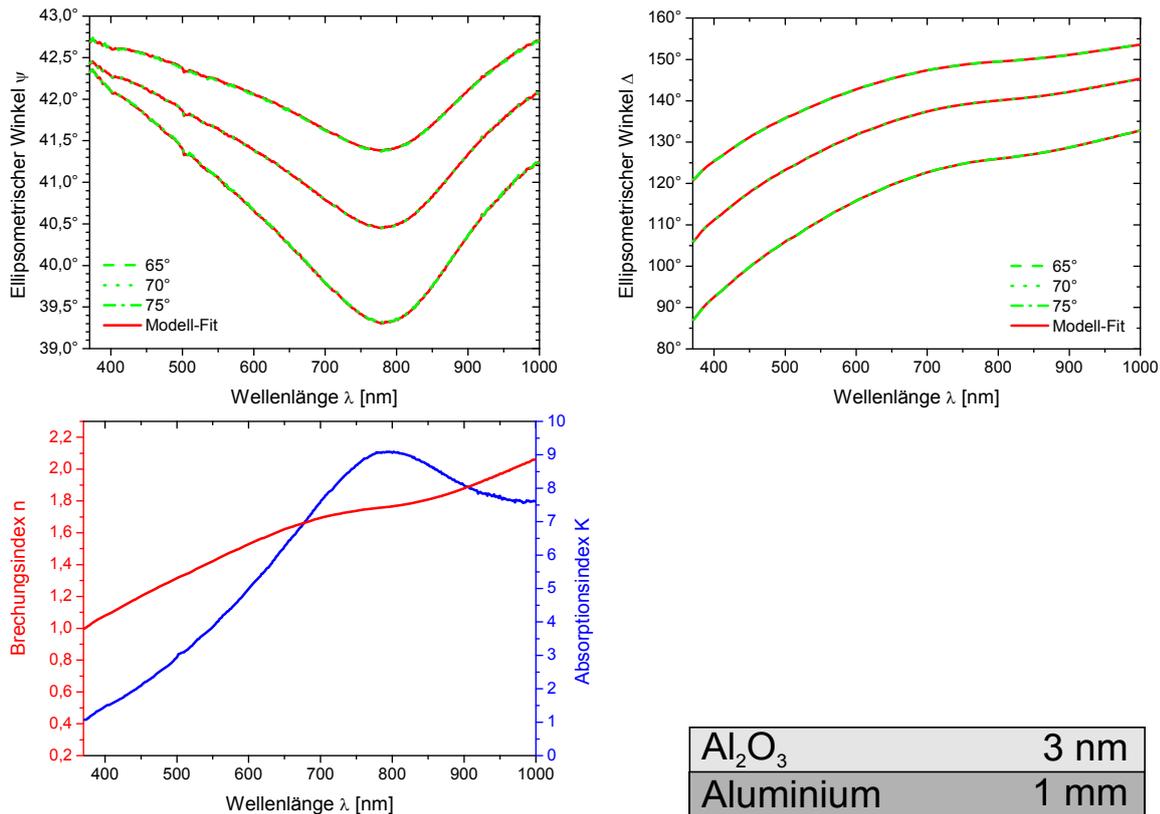
Die Bestimmung der Polymerfilmdicke setzt die Kenntnis der optischen Funktion des Metallsubstrates voraus. Diese wird idealerweise unmittelbar vor seiner Beschichtung mit dem Ellipsometer bestimmt. Die optische Funktion der Polymerschicht wird mit einer Cauchy-Funktion parametrisiert. Das zugrunde liegende Modell geht vereinfachend von einer homogenen, isotropen Schicht mit konstanter Filmdicke aus.

Die Messungen erfolgen mit einem Woollam VASE[®] M-44 im Wellenlängenbereich (Vakuum) von 410 - 750 nm (44 Stützstellen) bei Einfallswinkeln von 65°, 70° und 75°. Für die nachfolgende Auswertung mit der Messsoftware WVASE32[®] [113] werden lediglich die Cauchy-Parameter A_n , B_n und C_n als Fitparameter eingeführt. Die Absorption $K(\lambda)$ wird vernachlässigt.

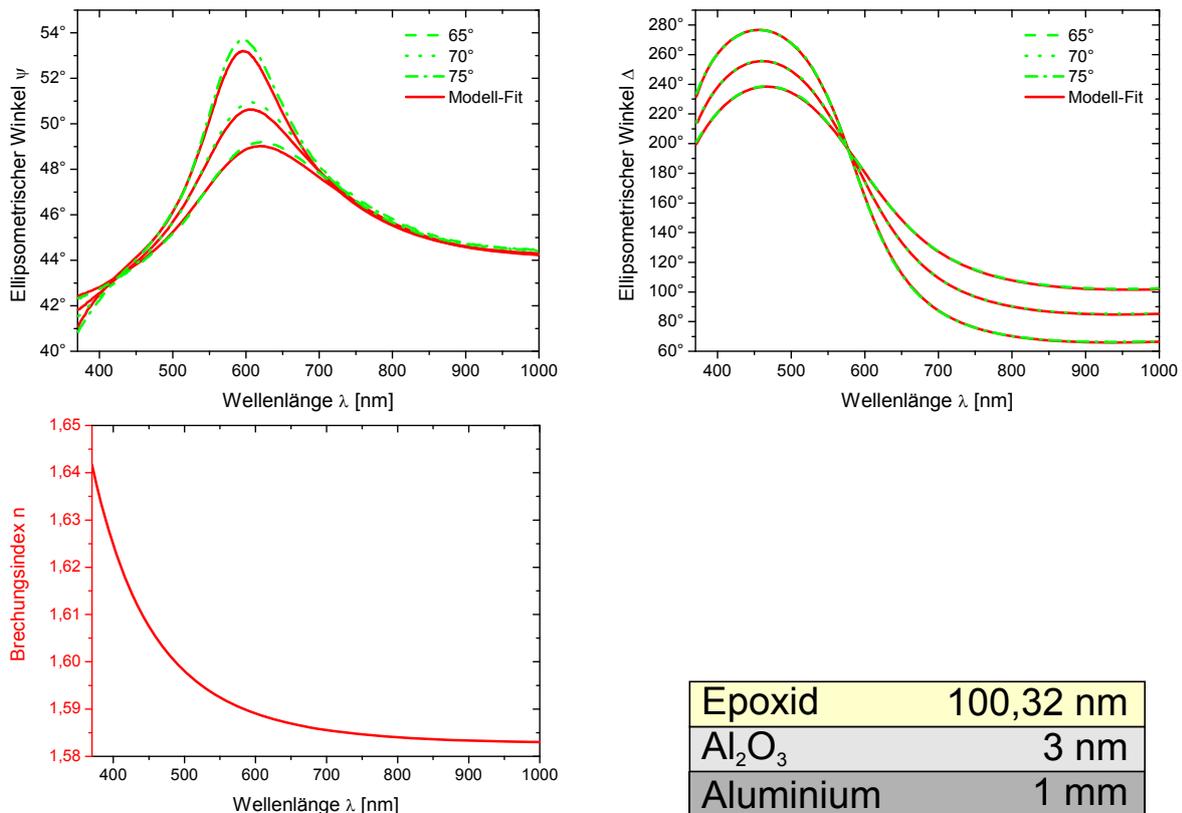
Abb. 3.4-2 illustriert die Bestimmung der optischen Funktionen und Schichtdicken von Substrat (Abb. 3.4-2a) und Schicht (Abb. 3.4-2b) aus den gemessenen ψ - und Δ -Spektren, dem Modell für den Schichtstapel und dem Resultat des Fits am Beispiel eines ca. 100 nm dicken Epoxidfilms auf Aluminium mit einer Oxidschichtdicke von 3 nm.

Die Empfindlichkeit der spektroskopischen Ellipsometrie ist selbst für ultradünne Filme von wenigen Nanometern grundsätzlich gut. Es macht sich hier jedoch besonders störend bemerkbar, dass der Brechungsindex n und die gesuchte geometrische Schichtdicke $d_{\text{geometrisch}}$ in der optischen Dicke $d_{\text{optisch}} = n \cdot d_{\text{geometrisch}}$ multiplikativ miteinander verknüpft sind, sodass die Eindeutigkeit des Auswertefits bezüglich dieser Parameter stets genau verifiziert werden muss. Die Auswertung über den Bereich von einigen 100 nm hinaus ist durch die spektrale Auflösung begrenzt, da die Dichte der Minima und Maxima (vgl. Abb. 3.4-2b) in ψ und Δ mit d_{Polymer} zunimmt. Für das Woollam VASE[®] M-44 sind Filme bis etwa 1 - 2 μm noch zuverlässig auswertbar.

⁵⁵ Für eine Messung bei i verschiedenen Wellenlängen λ werden also $2 \cdot i$ Unbekannte durch maximal 6 Cauchy-Parameter ersetzt.



a) Aluminiumsubstrat mit nativer Oxidschicht von 3 nm Dicke



b) Epoxidfilm von ca. 100 nm Dicke auf dem Substrat aus a)

Abb. 3.4-2: Beispiel zur Vorgehensweise für die Bestimmung der Filmdicke mithilfe der spektroskopischen Ellipsometrie (VASE); gemessene ψ - und Δ -Spektren mit Resultaten des Fits für verschiedene Einfallswinkel (65° , 70° , 75°) sowie Modelle für Schichtstapel und berechnete optische Funktionen von Aluminiumsubstrat und Epoxidfilm.

Die Genauigkeit der Resultate des verwendeten Ellipsometers ist zusammen mit weiteren technischen Daten und Messparametern in Anhang 10.2.3.5 (Tabelle 10.2-17) aufgeführt. Die Güte der Filmdickenbestimmung hängt jedoch entscheidend von der Gültigkeit des vorausgesetzten Strukturmodells und des Schichtstapels ab. Abweichungen der realen Filme von der optischen Homogenität und Isotropie der Struktur oder von der Einheitlichkeit der Schichtdicke gehen als systematische Fehler in die berechneten Parameter ein. Die Ergebnisse der VASE werden daher stets mit den Daten aus den anderen Messmethoden verifiziert. Wichtig ist auch die Feststellung, dass die gemessenen Resultate stets Mittelwerte der lokalen Variation von Probeneigenschaften sind. Der Optimierung und Bewertung von Filmgüte, Topografie und Homogenität der Proben muss daher eine besondere Bedeutung beigemessen werden, damit eine zuverlässige Interpretation der Ellipsometrie erreicht wird.

3.4.2 IR-Spektroskopie (FTIR-ERAS) und Spektrenrechnung

Wie in Abschnitt 3.2.1.6 beschrieben, ist die Intensität einer IR-Bande in ERA-Spektren direkt mit der Polymerfilmdicke korreliert. Dieser Zusammenhang ist – der Dünnschichtnäherung (Abschnitt 3.2.1.2, Gleichung (3.32)) folgend – für Schichtdicken von einigen 10 nm nahezu linear und bis hin zu einigen 100 nm weiterhin eineindeutig.

Zieht man für die Auswertung diejenigen IR-Banden heran, die an keiner chemischen Reaktion oder einer physikalischen Wechselwirkung beteiligt sind, so ist eine Abschätzung der Polymerfilmdicke realisierbar. Durch Kombination verschiedener dieser sogenannten Referenzbanden (vgl. innerer Standard in Abschnitt 3.2.1.6) kann die Zuverlässigkeit der Filmdickenbestimmung weiter gesteigert werden. Voraussetzung ist also, dass sich diese Referenzbanden nicht dünnschichtspezifisch verhalten oder vom Vernetzungszustand der Probe abhängen, d. h., die Ausbildung einer Polymer-Metall-Interphase darf sich im Vergleich zum Bulk nicht auf Intensität, Form und spektrale Umgebung dieser Peaks auswirken. Dann ist der direkte Vergleich mit berechneten Spektren variabler Filmdicke auf der Grundlage von Materialeigenschaften des Bulks erlaubt. Die einem gemessenen ERA-Spektrum zugeordnete Schichtdicke ist bestimmt, wenn eine gute Übereinstimmung seiner Referenzbandenintensitäten mit berechneten ERA-Spektren (Vorwärtsrechnung, ausgehend von den optischen Funktionen des Polymerbulks und der Substratbestandteile unter Berücksichtigung von Messgeometrie und -bedingungen) bekannter Filmdicke erzielt werden kann.

Für jede Referenzbande eines Polymers müssen dazu Masterkurven berechnet werden, die deren Intensität als Funktion der Filmdicke wiedergeben. Abb. 3.4-3 illustriert die Methode am theoretischen Beispiel des Modellspektrums mit drei Banden bei 3000 cm^{-1} , 2000 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} , das bereits in Abschnitt 3.2.1.3 (Abb. 3.2-6) gewählt wurde. Die verschiedenfarbigen Pfeile geben vor, wie das Diagramm zu lesen ist.

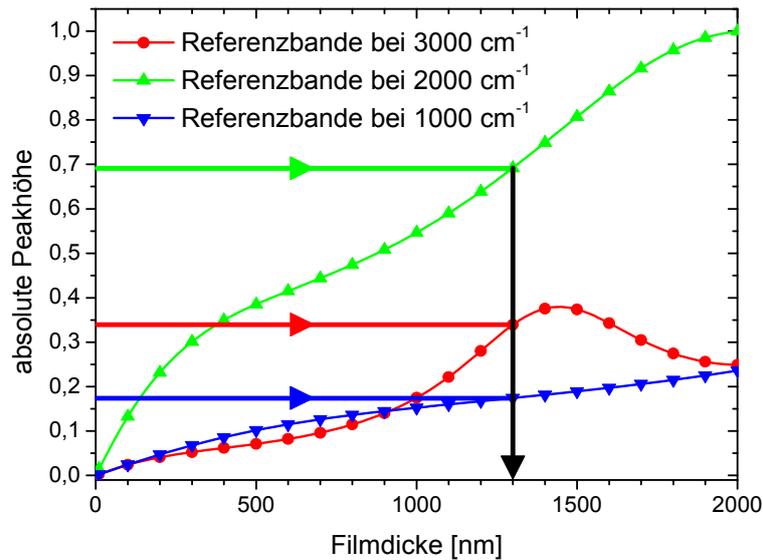


Abb. 3.4-3: Beispiel zur Bestimmung von Filmdicken aus IR-Spektren mithilfe der Spektrenrechnung.

Die FTIR-Methode ist wie die spektroskopische Ellipsometrie eine indirekte Messmethode. Das der Auswertung zugrunde gelegte vereinfachte Modell von Schichtaufbau und Struktur (z. B. Homogenität, Isotropie, invariante Filmdicke, Bulkverhalten der Referenzbanden) führt auch hier zu Fehlern, wenn die tatsächlichen Probeneigenschaften von diesem Idealbild allzu sehr abweichen. Eine ausreichende Filmgüte vorausgesetzt, konnten jedoch für die untersuchten Polymersysteme bis in einen Dickenbereich von ca. 2 µm gute Ergebnisse und Übereinstimmung mit alternativen Messmethoden (VASE, WLI) erzielt werden. Darüber hinaus ist mit jeder ERAS-Messung zur Charakterisierung der chemischen Struktur die Option zur zusätzlichen Bestimmung der Filmdicke implizit ohne zusätzlichen Messaufwand gegeben.

3.4.3 Weißlichtinterferometrie (WLI)

Abb. 3.4-4a zeigt schematisch den Schichtaufbau einer typischen Dünnschichtprobe: Der Polymerfilm haftet auf der Metallschicht, die von einem Stück Siliziumwafer getragen wird.

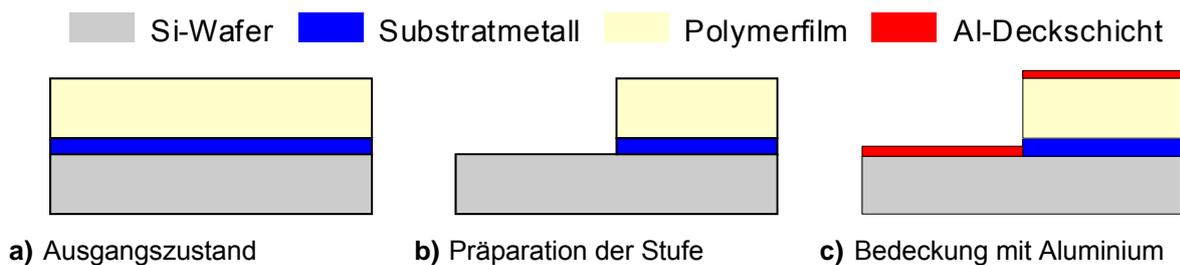


Abb. 3.4-4: Vorgehensweise (schematisch) zur Vorbereitung einer Polymerschichtprobe auf die Bestimmung der Filmdicke mit der Weißlichtinterferometrie.

Aus diesem Schichtaufbau wird nun ein Teil des Polymerfilmes entfernt, sodass eine Stufe entsteht, deren Höhe interferometrisch ausgemessen werden kann. Dazu wird ein kleines Stück des Films mit einem stark haftenden Klebeband abgedeckt. Entlang der Kante dieses Klebebandes wird der Film mit einer scharfen Klinge bis hinab zum harten Siliziumsubstrat durchtrennt. Das Klebeband wird nun vorsichtig von der Probe abgezogen.

Da Polymerfilme (insbesondere Klebstoffe auf Basis von Epoxiden oder Polyurethanen) in der Regel sehr viel besser auf dem Metallfilm haften als der Metallfilm auf dem Siliziumwafer, wird im Idealfall sowohl der Polymerfilm als auch der Metallfilm vollständig vom Siliziumsubstrat abgezogen. Der resultierende Schichtaufbau ist in Abb. 3.4-4b dargestellt. Diese Methode der Stufenpräparation gelingt sehr gut für Polymerfilme auf den Gold- und Kupferaufdampfschichten, aber weniger gut für Aluminiumsubstrate, da das Aluminium zu stark auf Silizium haftet. Hier kann z. B. eine Goldschicht als Spacer zwischen diesen beiden Materialien eingebracht werden. Der resultierende Multischichtverbund versagt dann an der schlecht haftenden Grenzfläche Gold-Silizium.

Zur quantitativen Topografieanalyse mit der Weißlichtinterferometrie wird die Probe – wie in Abschnitt 3.4.3 begründet – mit einer dünnen Aluminiumschicht von 10 - 20 nm bedeckt. Da diese Deckschicht unabhängig von der Topografie gleichförmig, d. h. mit konstanter Schichtdicke, aufgebracht wird, bleibt die Höhe der herauspräparierten Stufe unverändert. Die Dicke der Deckschicht ist außerdem stets klein verglichen mit der zu messenden Stufenhöhe. Der neue Schichtaufbau kann Abb. 3.4-4c entnommen werden.

Die Stufenhöhe umfasst sowohl die Dicke der Polymerschicht als auch die der Substratmetallschicht (ggf. inklusive der Spacerschicht). Um die Dicke des Polymerfilms zu isolieren, wird die Substratmetalldicke an einer unbeschichteten Referenzprobe separat gemessen⁵⁶ und von der integralen Stufenhöhe der Polymerfilmprobe abgezogen.

Die quantitative Bestimmung der Stufenhöhe sei am Beispiel einer realen Dünnschichtprobe in Abb. 3.4-5 beschrieben. Ihre Topografie ist in Abb. 3.4-5a dargestellt. Mit der Mess- und Auswertesoftware *MetroPro*[®] [114] können in der 2D-Topografiedarstellung (Abb. 3.4-5b) Profillinien vorzugsweise senkrecht zur Stufe definiert werden. Die resultierenden Linienpro-

⁵⁶ Die Bestimmung der Dicke des aufgedampften Metalls gelingt in der Regel durch Wiegen mit ausreichender Messgenauigkeit (vgl. Kapitel 4). Sie ergibt sich dann rechnerisch aus der gemessenen Masse des gewählten Metalls, seiner bekannten Dichte und der ausgemessenen Aufdampffläche. Darüber hinaus kann die Messung mit einem Tastschnittverfahren wie der Rasterkraftmikroskopie erfolgen. Dazu muss eine geeignete Stufe erzeugt werden, die von der Metalloberfläche bis hinab zur Siliziumoberfläche reicht. Dies geschieht z. B. durch vorsichtiges Einbringen eines Kratzers mit einer scharfen Klinge oder mit einem Klebeband nach der oben beschriebenen Methode. Die Weißlichtinterferometrie liefert hingegen keine vergleichbar befriedigende Genauigkeit, da hier der große optische Kontrastunterschied zwischen Silizium und dem Metall ein zusätzliches Bedecken der Stufe durch Aufdampfen eines Metalls erforderlich macht. Die Dicke der Deckschicht (10 - 20 nm) ist hier in der Regel nicht klein genug gegenüber der Dicke der originären Substratmetallschicht (ca. 100 nm).

file (Abb. 3.4-5c) können direkt ausgemessen und ein Mittelwert berechnet werden, um Filmdickenvariation und Fehler abzuschätzen. Eine ausreichende Probengüte vorausgesetzt, kann alternativ ein Histogramm (Abb. 3.4-5d) der gemessenen Probentopografie oder ausgewählter Bereiche für die Auswertung herangezogen werden. Die mittlere Filmdicke ergibt sich dann aus dem Abstand der Maxima im Histogramm, die Variation aus der Breite der Peaks. Abhängig von der Filmgüte, kommen in der vorliegenden Arbeit beide Varianten zum Einsatz.

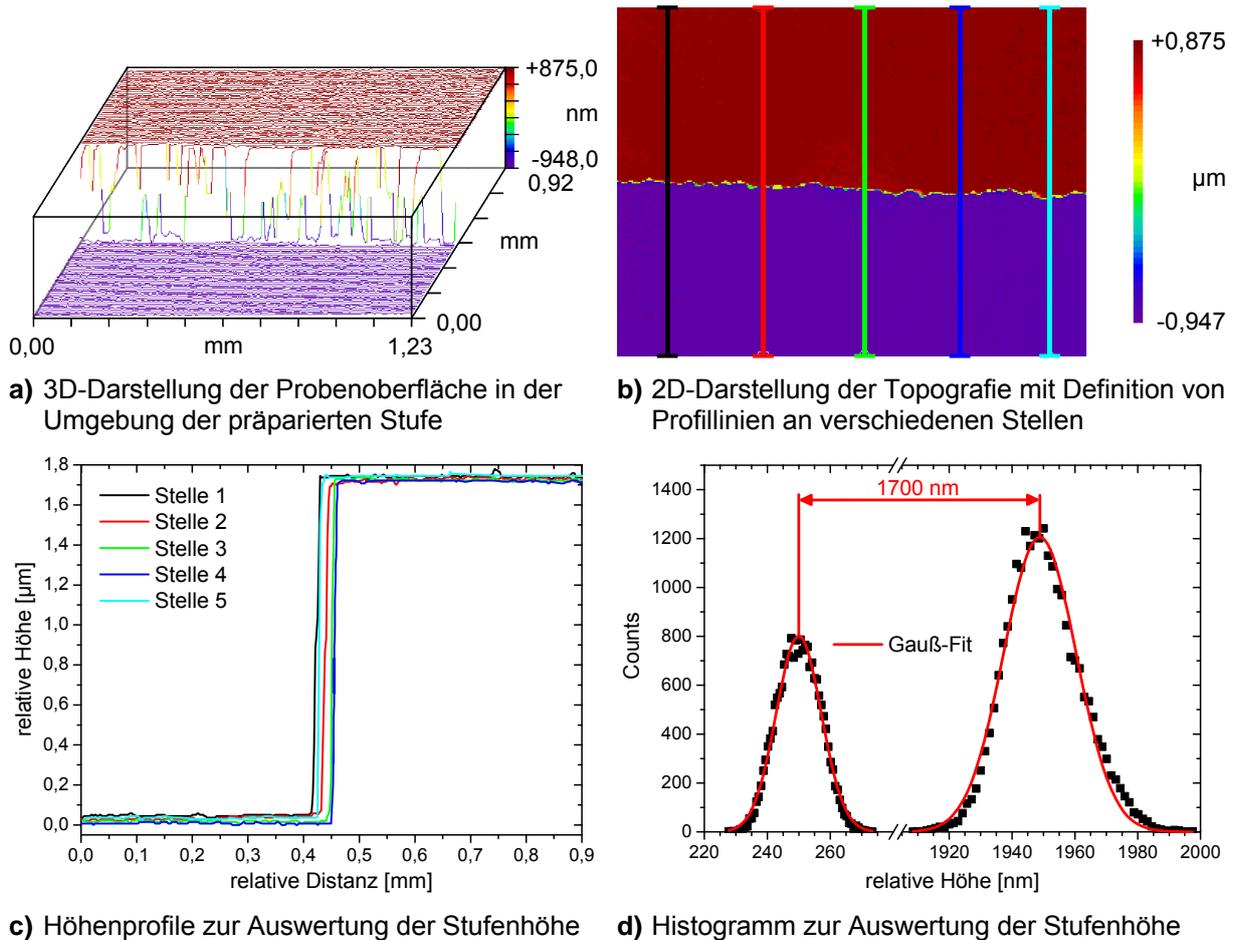


Abb. 3.4-5: Beispiel zur Bestimmung der Filmdicke mit der Weißlichtinterferometrie.

Ein besonderer Vorteil der Weißlichtinterferometrie liegt im vergleichsweise großen lateralen Messfenster mit einer Kantenlänge von bis zu einigen Millimetern. So können auch weit ausgedehnte Variationen der Filmdicke erfasst werden bzw. der gemessene Ausschnitt ist mit größerer Wahrscheinlichkeit repräsentativ für die gesamte Probe.

Eine gute Genauigkeit der Resultate ist dann gegeben, wenn die unverzichtbare Metalldeschicht dünn im Vergleich zur Polymerfilmdicke ist. Darüber hinaus ist die präzise Bestimmung der Schichtdicke des Metallsubstrates an einer geeigneten Referenz essenziell.

Ein Nachteil des Verfahrens ist die unvermeidliche Zerstörung zumindest eines Teils der Probe bzw. die Verdeckung ihrer Oberfläche für weitere Messverfahren durch das Bedampfen.

3.4.4 Rasterkraftmikroskopie (SFM)

Auch die topografieabbildende Rasterkraftmikroskopie eignet sich prinzipiell für die Ausmessung einer Stufenhöhe in Analogie zur Vorgehensweise in Abschnitt 3.4.3. Gegenüber der Weißlichtinterferometrie kann jedoch auf die Applikation einer metallischen Deckschicht verzichtet werden. Alternativ kann für ultradünne Filme von wenigen Nanometern die SFM-Spitze selbst zum lokalen Entfernen des Polymers vom Substrat herangezogen werden [115].

Der zeitliche Aufwand für eine Messung, die Kosten für SFM-Spitzen sowie der geringe (ggf. weniger repräsentative) messbare Probenausschnitt im Mikrometerbereich machen die Rasterkraftmikroskopie im Vergleich mit den anderen Methoden allerdings unattraktiv.

3.5 Zusammenfassung

Die nachfolgenden Kapitel greifen für die Messung der Proben und für die Auswertung bzw. Interpretation der Resultate auf die hier beschriebenen Grundlagen und Methoden zurück.

Der vorgestellten Vorgehensweise entsprechend werden zunächst die *Gold-, Aluminium- und Kupfersubstrate* (Kapitel 4) einer umfangreichen Prüfung unterzogen. Die Rasterkraftmikroskopie (SFM) bildet ihre Topografie ab. Die Röntgenfotoelektronenspektroskopie (XPS) liefert Informationen über die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Oberflächen, über Art und Bindungszustand von adsorbierten Spezies und über die qualitativen Veränderungen während der unvermeidlichen Lagerung bis zu ihrer Beschichtung.

Die reaktiven *Komponenten (Edukte) des Epoxid- bzw. Polyurethansystems* (Abschnitte 5.2 und 6.2) werden vor allem mithilfe der IR-ATR-Spektroskopie charakterisiert. Aus der Anwendung der spektralen Rückrechnung ergeben sich ihre optischen Funktionen, die für die weitere Auswertung der vernetzenden bzw. vernetzten Polymersysteme benötigt werden. Der Ausgangszustand der Polyaddition, d. h. die Mischung der unreaktierten Edukte, ist mit der vorgestellten Mischungsregel theoretisch zu berechnen, da er experimentell nicht zugänglich ist. Alle IR-Spektren sind einer detaillierten Bandenidentifikation zu unterziehen, die auf die umfangreichen Resultate der Normalkoordinatenanalyse an berechneten Molekülkonformationen (Optimierung mittels QM-Modelling) zurückgreifen kann und auch mögliche Nebenreaktionen und Verunreinigungen berücksichtigt.

Es folgt jeweils die Untersuchung des *Epoxid- bzw. Polyurethansystems im Bulk* (Abschnitte 5.3 und 6.3) für die Vernetzung bei Raumtemperatur als Funktion der Zeit, für den RT-ernetzten und für den nachvernetzten Zustand. Die IR-ATR-Spektroskopie bietet mit ihrer gro-

ßen Eindringtiefe auch hier einen Zugang zur chemischen Struktur und zu ihren zeitlichen Veränderungen während der Polymerisation. Die mit QM-Modelling unterstützte Bandenzuordnung der Reaktionsprodukte ist hier ebenso unverzichtbar wie die spektrale Rückrechnung, die zur Bestimmung der optischen Funktionen des Bulks für ausgewählte Grade des Reaktionsfortschritts dient.

Der Charakterisierung der *dünnen Epoxid- und Polyurethanschichten* (Abschnitte 5.4 und 6.4) ist der Schwerpunkt dieser Arbeit gewidmet. Die Untersuchungen verlangen eine ausreichende Güte und Homogenität der Spincoatingfilme, die zunächst visuell und mit der Lichtmikroskopie (LM) überprüft werden muss. Die Filmdicke ist eine wichtige Größe für die Einordnung aller Resultate. Sie wird für dünne Filme bis hin zu wenigen 100 nm Dicke mit der spektroskopischen Ellipsometrie (VASE) bestimmt; für dicke Schichten von einigen 100 nm bis in den μm -Bereich ist die Weißlichtinterferometrie (WLI) besser geeignet. Die entwickelte Filmdickenbestimmung aus IR-ERA-Spektren wird in beiden Fällen stets alternativ oder unterstützend herangezogen. Die Rasterkraftmikroskopie (SFM, Tapping-Mode) und die Weißlichtinterferometrie (WLI) bilden die Topografie der Dünnschichtoberflächen ab. Letztere erfasst einen wesentlich größeren, lateralen Bildausschnitt als die SFM, wird aber wegen der unvermeidlichen Metallisierung nur für Dickschichten von einigen 100 nm bis in den μm -Bereich eingesetzt. Für die Tapping-Mode-SFM stellen auch ultradünne Filme von wenigen 10 nm kein Problem dar. Der verfügbare Phasenkontrast unterscheidet zusätzlich zur Topografie auch die nanoskopische Steifigkeit einer Filmoberfläche. Die chemische Zusammensetzung dieser Oberfläche wird mit der XPS bestimmt. SFM und XPS geben somit zunächst Hinweise auf die Eigenschaften der Interphase Polymer-Luft. Aus dem Vergleich der verschiedenen Substrate bei gleicher gegebener Filmdicke sind jedoch auch Rückschlüsse zur Wirkung der Substrate auf die Strukturbildung in den dünnen Schichten (Interphase Polymer-Metall) möglich.

Die externe IR-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IR-ERAS) ist dagegen eine integrale Messmethode und misst die chemische Struktur des gesamten Films als gewichteten Mittelwert. Die für alle relevanten Schichtdicken und IR-Banden berechneten Tiefenverteilungen der Feldintensität (siehe Anhang 10.6) unterstützen die Bewertung des zugrunde liegenden Informationsvolumens. Die ERA-Spektren der Schichten mit einer bestimmten Filmdicke auf den verschiedenen Metallsubstraten können ohne weitere Schritte stets nur untereinander verglichen werden. Um einen qualitativen Spektrenvergleich für eine einzelne, gegebene Filmdicke mit dem Bulk zu realisieren, ist die spektrale Vorwärtsrechnung von ERA-Spektren erforderlich. Dazu sind die optischen Funktionen des Bulks für den entsprechenden Reaktionszustand heranzuziehen. Unter Berücksichtigung aller Mess- und Probenparameter (vor allem der Filmdicke) und der optischen Gesetze werden daraus ERA-Spektren berechnet, die die Eigenschaften des Polymers im Bulk in die optische Situation der Dünnschichtmes-

sung übertragen. Die Einflüsse der Messoptik und der Probengeometrie sind anschließend in gemessenen und berechneten Spektren gleich, der Spektrenvergleich ist gerechtfertigt und die Charakteristika der Interphase Polymer-Metall können aus den verbleibenden Unterschieden in den Spektren abgeleitet werden. Der quantitative Vergleich von Reaktionsumsätzen des Bulks und dünner Schichten auf unterschiedlichen Substraten und über verschiedene Filmdicken hinweg gelingt darüber hinaus mit einer neuen Methode, die auf der spektralen Vorwärtsrechnung aufbaut und den Absorptionsindex K als Vergleichsgrundlage wählt. Die Variation der Filmdicke im Experiment kann somit Hinweise auf Gradienten in der Mikrostruktur der untersuchten Schichten bzw. der Interphase geben.

Für alle weiteren Untersuchungen und für die Interpretation der Resultate sind jedoch stets die Grenzen zu bedenken, die sich aus den Vereinfachungen und Annahmen der Modelle ergeben. Ein besonders zu erörterndes Problem bleibt die Übertragbarkeit von Struktur und Eigenschaften dünner Schichten auf die Interphase von Polymeren auf Metallen.

Für die Charakterisierung der Metallsubstrate (Kapitel 4) und der Polymersysteme (Epoxid und Polyurethan) im Bulk und in dünnen Schichten (Kapitel 5 und 6) wird auf die hier beschriebenen Mess- und Auswertemethoden zurückgegriffen. Sie sind jedoch grundsätzlich auch auf andere Systeme und Probleme mit wenig Aufwand übertragbar. Der Ausblick in Kapitel 8 formuliert verschiedene Möglichkeiten für zukünftige Anwendungen und sinnvolle Weiterentwicklungen.

4 Metallsubstrate

Die chemische Struktur und die physikalischen Eigenschaften der Interphase entwickeln sich während der Vernetzung eines reaktiven Polymersystems als Folge seiner Wechselwirkungen mit dem gewählten Substrat. Der Struktur und den Eigenschaften der Substratoberflächen kommt daher eine besondere Bedeutung zu. Das vorliegende Kapitel fasst die wesentlichen Charakteristika der unbeschichteten Oberflächen zusammen, die sich aus ihrer Herstellung und aus den Lagerungsbedingungen vor der Beschichtung ergeben.

Für die Untersuchung von ultradünnen Epoxid- und Polyurethanschichten werden die nativen metallischen Oberflächen von Gold (Abschnitt 4.1), Aluminium (Abschnitt 4.2) und Kupfer (Abschnitt 4.3) gewählt und vergleichend betrachtet. Diese Metalle sind technologisch bedeutend für diverse Anwendungen des Klebens und für Polymerbeschichtungen. Der Vergleich zwischen den verschiedenartigen Oberflächen soll darüber hinaus dafür sorgen, dass ein besseres Verständnis für die voraussichtlich unterschiedliche Ausbildung der Polymer-Metall-Interphasen entwickelt werden kann. Da Gold als chemisch recht inert gilt, kann es als Referenz im Vergleich mit den reaktiveren Aluminium- und Kupferoberflächen dienen, die unter Umgebungsbedingungen natürlich aufgewachsene Oxid- bzw. Hydroxidschichten besitzen. Für die Betrachtungen sind außerdem auf allen Metallen adsorbierte Schichten von Wasser [116, 117] sowie organische Kontaminationen zu berücksichtigen [118, 119]. Für die Herstellung ultradünner Schichten und für die Ausbildung der Interphasen ist neben der chemischen auch die topografische Beschaffenheit der Substratoberflächen, d. h. vor allem ihre Rauheit, von Bedeutung.

Technische Oberflächen (z. B. von gewalzten Blechen) weisen in der Regel eine komplizierte Topologie auf. Die mittleren Rauheiten sind hoch und liegen meist in der Größenordnung von einem Mikrometer oder mehr. Die chemische Zusammensetzung ist häufig lokal uneinheitlich oder wenig definiert. Die Oberflächeneigenschaften sind eine Folge der notwendigen Herstellungs- und Verarbeitungsschritte. Für die Konditionierung der Fügeteile zum Verkleben oder zur Beschichtung sind meist zusätzliche Arbeitsschritte der Oberflächenvorbereitung und -behandlung erforderlich.

Technische Oberflächen eignen sich nicht gut für die Herstellung und die Charakterisierung ultradünner Schichten, denn im Hinblick auf die verfügbaren Präparationstechniken und die experimentelle Analytik für die Untersuchung ultradünner Schichten müssen die Substratoberflächen besondere Voraussetzungen erfüllen: Die Beschichtung der Metalle mittels Spincoating verlangt sehr ebene Oberflächen, damit die Polymerlösung gleichmäßig verteilt und abgeschleudert werden kann. Die Rauheit der Oberflächen sollte die angestrebte Polymerfilmdicke von wenigen 10 nm unterschreiten, um die Ausbildung der Filmmorphologie nicht

zu beeinträchtigen. Eine minimale Rauheit im Bereich von wenigen Nanometern ist auch für die Messungen mit der spektroskopischen Ellipsometrie und der IR-ERA-Spektroskopie wünschenswert, die ein gutes Reflexionsvermögen der Proben verlangen. Zuverlässige quantitative Resultate werden außerdem nur dann erzielt, wenn der tatsächliche Schichtaufbau der Proben den idealisierten Auswertemodellen (z. B. ebene, glatte Grenzflächen, konstante Schichtdicken, vernachlässigbare Streuung; vgl. auch Abschnitte 3.2.1 und 3.4.1) möglichst nahe kommt. Die gewünschten Oberflächenzustände müssen sehr gut definiert und reproduzierbar eingestellt werden können, damit eine ausreichende Vergleichbarkeit der Proben gewährleistet ist. Die Verwendung von chemisch reinen Materialien erleichtert die Interpretation der Resultate, da Nebeneffekte durch Verunreinigungen vernachlässigbar sind.

Die Metallsubstrate werden daher durch Beschichten von polierten Siliziumwafern (Einkristalle) hergestellt, die nach Bedarf in rechteckige Stücke von ca. 20 x 25 mm² zurechtgeschnitten werden. Die polierten Wafer sind äußerst eben und ihre Rauheit liegt im Subnanometerbereich. Diese günstige Topografie bildet sich bei gleichförmiger Bedampfung auch auf die Oberflächen der Metalle ab. Zur Verbesserung der mechanischen Haftung des Metalls auf seinem Siliziumträger kann eine Zwischenschicht aus Chrom als Haftvermittler eingebracht werden, ohne die positiven Eigenschaften der Oberflächen zu beeinträchtigen. Die Abscheidung der Metalle auf den Siliziumoberflächen erfolgt aus der Dampfphase heraus im Hochvakuum. Diese Form der Schichterzeugung wird als *Physical Vapor Deposition* (PVD) bezeichnet. Die PVD ermöglicht eine relativ einfache Herstellung von einheitlichen und reproduzierbaren Oberflächenzuständen.

Um die Metallatome bzw. -cluster aus der festen Phase (Targetmaterialien) in die Dampfphase zu überführen, können verschiedene Verfahren zum Einsatz kommen. Die Metallsubstrate werden im vorliegenden Fall durch Besputtern oder durch Bedampfung der Siliziumwafer bzw. Waferstücke mit hochreinem Gold, Aluminium oder Kupfer hergestellt.

Das *Sputtern* („Kathodenzerstäubung“) ist ein Prozess im Vakuum, bei dem Ionen mit hinreichender Energie auf die Festkörperoberfläche des gewählten Schichtmaterials (Target) treffen und Atome oder Moleküle durch Impulsübertragung herauslösen [120]. Diese „zerstäubten“ Atome oder Atomcluster schlagen sich auf die Siliziumsubstrate, die ebenfalls in der Vakuumkammer untergebracht sind, nieder und erzeugen die gewünschte Schicht.

Das *Bedampfen* ist ein PVD-Prozess, bei dem das Schichtmaterial in einer heizbaren Quelle zunächst aufgeschmolzen und so weit erhitzt wird, bis bei dem verwendeten Arbeitsdruck im Hochvakuum das Verdampfen einsetzt [120]. Die Dampf-atome breiten sich praktisch geradlinig aus und schlagen sich auf den Substraten als Schicht nieder. Die Verdampfungsquellen werden nach dem Prinzip ihrer Heizung eingeteilt [120]. Die zum Verdampfen notwendige thermische Energie wird im einfachsten Fall durch den elektrischen Widerstand einer Glühwendel aus Wolfram bereitgestellt (sogenanntes *thermisches Verdampfen*). Eine weiterent-

wickelte Technik nutzt dazu einen Elektronenstrahl, der auf das Reinstmetall-Target trifft (so genannte *Elektronenstrahlverdampfung*). Verdampfer, die mit Elektronenstrahlen geheizt werden, haben gegenüber widerstandsbeheizten Verdampfern den wesentlichen Vorteil, dass eine höhere Leistungsdichte erreicht und darüber hinaus besser kontrolliert werden kann. Die Verdampfungsraten lassen sich so über einen weiten Bereich gezielt einstellen. Durch die leichtere Optimierung der Parameter gelingen die Aufdampfschichten im Allgemeinen mit besserer Qualität [120].

Jeder Bedampfungsprozess erzeugt eine charakteristische Struktur des Metall-PVD-Films, die wesentlich von den Verfahrensparametern bestimmt wird. Die dabei ablaufenden Prozesse und die aus verschiedenen Herstellungsbedingungen resultierenden Schichtmorphologien sind in der Literatur [121-125] ausführlich diskutiert. Daraus geht hervor, dass nur auf die gleiche Art hergestellte Metallschichten in ihrem Materialverhalten miteinander vergleichbar sind. Die Bedampfungsparameter sind daher zunächst zu optimieren und anschließend stets konstant zu halten, um mit dem PVD-Prozess reproduzierbar Metallsubstrate mit der gewünschten Topografie und Rauheit bei gegebener chemischer Reinheit herzustellen.

Die Metallisierung muss so dick sein, dass das elektrische Feld in optisch-spektroskopischen Messungen wie der IR-Spektroskopie oder der Ellipsometrie nicht mehr durch die Schichten hindurchtreten kann. Dieser Zustand wird [22] zufolge ab ca. 70 nm erreicht. Das Trägermaterial aus Silizium und die Haftvermittlerschicht aus Chrom sind dann unsichtbar und die Metallschichten können bei der spektroskopischen Charakterisierung und Modellbildung als halbunendlich ausgedehnte Medien angesehen werden.

Die chemische Zusammensetzung und der Bindungszustand von Oberflächenspezies werden experimentell mit der Röntgenfotoelektronenspektroskopie (XPS, vgl. Abschnitt 3.2.2) charakterisiert. Die Rasterkraftmikroskopie (SFM, siehe Abschnitt 3.3.3) bildet die Topologie der Oberflächen ab. Die Metallschichtdicke kann leicht aus der Masse der Schicht (Differenz der Einwaagen vor und nach der Metallisierung) und der gegebenen Dichte (Literatur) errechnet werden.⁵⁷

4.1 Gold (Au/Cr/Si)

In der Mikroelektronik, insbesondere für die Kontaktierung in Hochfrequenzanwendungen, finden Vergoldungen von Leiterbahnen bei einer Vielzahl von Bauteilen Verwendung [126]. Auch Verbindungen aus massiven Leitern gewinnen an Bedeutung (z. B. klebtechnische Kontaktierung von feinen Golddrähten [127] sowie von Goldbändchen in der Mikrowellen-

⁵⁷ Alternativ kann ein Kratzer in die Metallschicht eingebracht werden, der bis hinab zur Oberfläche des Siliziumwafers reicht. Die Schichtdicke ist gleich der Tiefe dieses Kratzers und kann mit der Rasterkraftmikroskopie ausgemessen werden [22].

elektronik [128]). Weitere Anwendungsgebiete liegen in der Zahnmedizintechnik und in der Schmuckindustrie. Materialverbunden mit Polymeren kommt auch dort eine Bedeutung zu.

In den genannten Anwendungsgebieten wird Gold als Edelmetall vor allem wegen seiner chemisch recht inerten Oberfläche ausgewählt. Im Gegensatz zu Aluminium und Kupfer bildet es keine nativen Oxid- oder Hydroxidschichten aus. Die Inertheit ist jedoch gleichzeitig ein Grund dafür, dass Gold als schwer zu verklebende Oberfläche gilt [126, 129]. Gold dient in der vorliegenden Arbeit auch als Referenzmetall für den Vergleich mit Aluminium und Kupfer. Es wird erwartet, dass sich Polymer-Metall-Interphasen für die unterschiedlichen Metalle durchaus verschieden ausbilden.

Goldschichten von ca. 100 nm Dicke werden im Feinvakuum aus 99,999 % reinem Au durch Sputtern auf polierte Si(111)-Einkristalle (Siliziumwafer) hergestellt (Prozessparameter, siehe Tabelle 10.2-9 in Anhang 10.2.2).⁵⁸ Da die mechanische Haftung des aufgesputterten Goldes auf dem reinen Siliziumwafer sehr gering ist, wird die Siliziumoberfläche zuvor – ebenfalls durch Sputtern – mit einer etwa 1 nm dicken Zwischenschicht aus Chrom als Haftvermittler versehen (Prozessparameter in Tabelle 10.2-9). Die resultierenden Au/Cr/Si-Substrate werden anschließend bis zu ihrer Verwendung licht- und staubgeschützt an Luft bei Raumtemperatur gelagert.

Die Substrate sind visuell spiegelglatt und haften ausreichend gut auf den Siliziumwafern. Die Dicke der Metallschichten beträgt ca. 100 nm. Sie ist damit intransparent bzw. reflektierend für optische Messverfahren wie die Ellipsometrie oder die IR-Spektroskopie.

Die nanoskopische Topografie (SFM) der aufgesputterten Goldschichten ist in Abb. 4.1-1 in 2D- und 3D-Darstellung gezeigt. Die Höhenprofillinie dient der eingehenderen Auswertung der Kristallitgestalt. Das Gold liegt in einer sehr feinkörnigen, polykristallinen Struktur vor. Die mittlere Rauheit der Oberflächen liegt mit $R_{\text{RMS}} \approx 0,7$ nm im Subnanometerbereich. Der Abstand zwischen den höchsten Kristallitspitzen und den tiefsten Senken des Substrates (z-Bereich; Abstand peak-to-valley, PV) liegt deutlich unter 10 nm und ist damit ebenfalls sehr gering. Für die Präparation von ultradünnen Schichten mit Filmdicken von wenigen 10 nm sind folglich beste Voraussetzungen gegeben.

Die chemische Zusammensetzung der Goldoberflächen und die Veränderungen während ihrer Lagerung an Luft können Tabelle 4.1-1 entnommen werden. Gold bildet als Edelmetall keine Reaktionsschicht (Oxid oder Hydroxid) aus. Im Gleichgewicht mit der natürlichen Umgebungsluft liegen jedoch Adsorbatschichten aus physisorbiertem Wasser und aliphatischen Kohlenstoffverbindungen vor, die auch im UHV noch gut nachweisbar sind. Die Dicke dieser natürlichen und unter ambienten Bedingungen unvermeidlichen Kontaminati-

⁵⁸ Die Präparation der Goldsubstrate erfolgte am Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM) in Bremen. An dieser Stelle sei insbesondere Herrn Dr. Michael Noeske gedankt.

onsschicht liegt im UHV unter 1 nm. Der Haftvermittler Chrom wird nicht nachgewiesen und spielt somit für die Oberflächenchemie der Substrate keine Rolle. Auf den Oberflächen sind gelegentlich auch schwefelhaltige Verbindungen mit Thiol- oder Sulfidgruppen (vgl. 100 d Lagerung an Luft in Tabelle 4.1-1) zu finden, die eine hohe Affinität zu Gold besitzen [130-132].

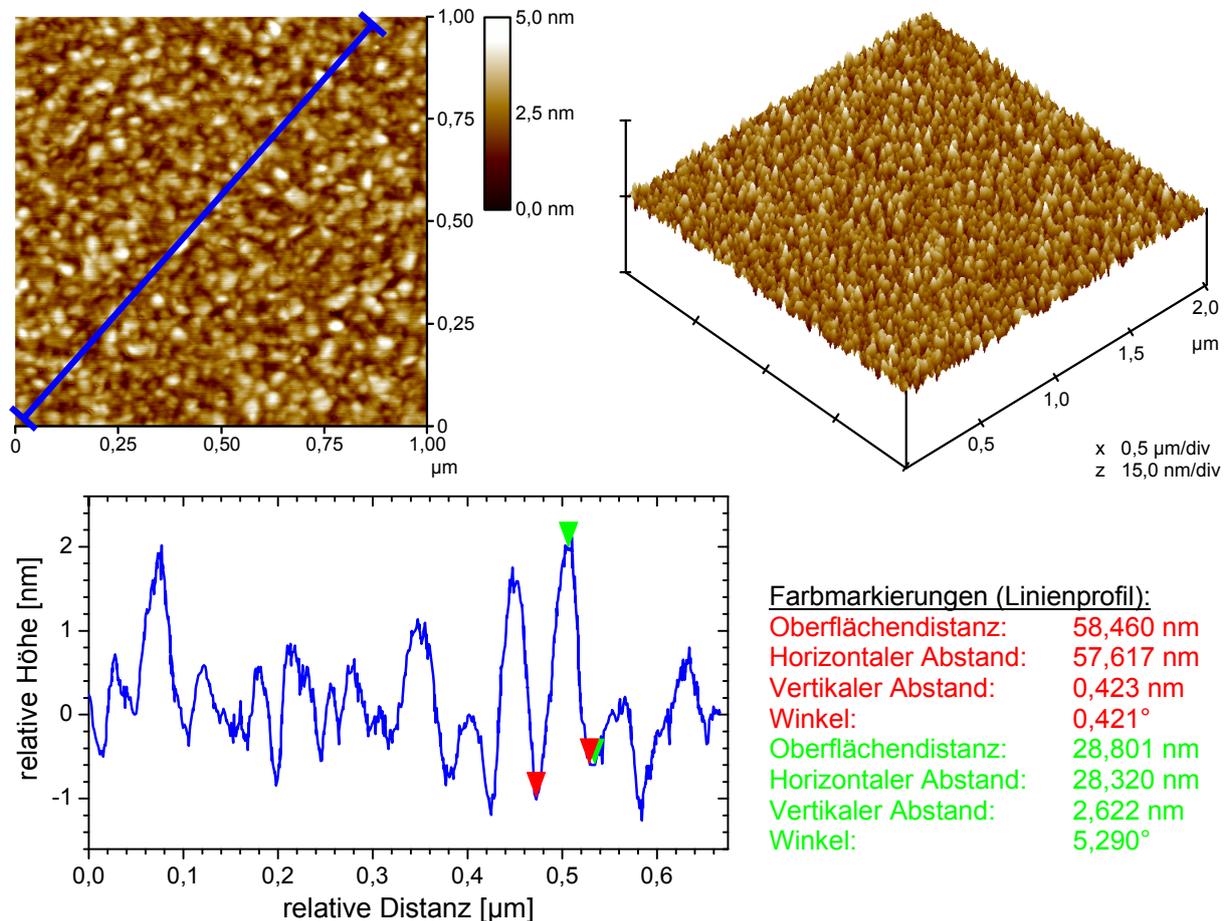


Abb. 4.1-1: Topografie einer Gold-Sputterschicht mit Chrom-Haftvermittler auf einem Siliziumwafer (Au/Cr/Si; Präparation: IFAM, Bremen); z-Bereich: 5,752 nm, $R_{RMS} = 0,688$ nm (Tapping-Mode-SFM: IFAM, Bremen; 3D- und 2D-Darstellung sowie repräsentatives Linienprofil mit Farbmarkierungen für charakteristische Distanzen und Winkel).

Tabelle 4.1-1: Chemische Oberflächenzusammensetzung von Gold-Sputterschichten mit Chrom-Haftvermittler auf einem Siliziumwafer (Au/Cr/Si; Präparation: IFAM, Bremen) und ihre Veränderungen während der Lagerung an Luft bei Raumtemperatur (XPS: IFAM, Bremen; e^- -Aufnahmewinkel: 0°).

Lagerungsdauer	C	N	O	Au	S
	Atom-%	Atom-%	Atom-%	Atom-%	Atom-%
2 d	26,3	—	0,9	72,8	—
22 d	29,1	—	4,6	66,3	—
100 d	32,8	1,6	14,8	49,4	1,4

4.2 Aluminium (Al/Si)

Aluminium bzw. seine Legierungen werden sehr häufig im Leicht- und Flugzeugbau sowie zunehmend auch im Automobilbau eingesetzt. In diesen Bereichen ist das Kleben als Füge-technik inzwischen eine etablierte Technologie. Aluminium ist zwar ein unedles Metall, erreicht jedoch eine gute Korrosionsträgheit durch die schnelle und dichte Ausbildung einer passivierenden Oxidschicht.

Aluminium-PVD-Schichten wurden am Fraunhofer IFAM (Bremen) durch Elektronenstrahlverdampfung aus 99,999 % reinem Aluminium im Ultrahochvakuum auf polierte Si(111)-Oberflächen (Einkristalle) abgeschieden. Die verwendeten Prozessparameter können der Tabelle 10.2-10 in Anhang 10.2.2 entnommen werden. Das Aluminium haftet mechanisch sehr gut auf den Siliziumoberflächen, sodass eine Haftvermittlerschicht (vgl. Goldsubstrate) nicht erforderlich ist. Bevor die metallisierten Substrate den UHV-Rezipienten verlassen, werden sie einer reinen Sauerstoffatmosphäre (Reinheit: 99,998 %) ausgesetzt, um die Oberfläche definiert zu oxidieren. Die Lagerung der fertigen Al/Si-Substrate erfolgt bis zu ihrer Verwendung licht- und staubgeschützt an Luft bei Raumtemperatur.

Die Aluminiumaufdampfschichten auf den Siliziumwafern sind visuell spiegelglatt. Ihre Dicke beträgt ca. 100 nm. Abb. 4.2-1 zeigt die Topografie der Aluminiumschichten, die sich aus Messungen mit der Rasterkraftmikroskopie ergibt, in 2D- und 3D-Darstellung (verschiedene Bildausschnitte) sowie in einem Linienprofil. Die Resultate belegen, dass die Präparation der Substrate mit dem Elektronenstrahlverdampfer eine sehr feinkörnige, polykristalline Schichtstruktur liefert. Die mittlere Rauheit beträgt $R_{\text{RMS}} \approx 0,9$ nm. Vereinzelt ragen Kristallite aus der Oberfläche heraus. Der maximale z-Bereich zwischen der höchsten Kristallitspitze und der tiefsten Senke im gesamten Oberflächenausschnitt beträgt jedoch lediglich ca. 10 nm. Für die Beschichtung der Substrate mit ultradünnen Filmen von wenigen 10 nm sind somit gute Voraussetzungen gegeben.

Die externe Herstellung der Substrate in Bremen ist jedoch mit Einschränkungen bei der Kontrolle ihrer Lagerung verbunden. Vor allem während des unvermeidlichen Transports nach Saarbrücken sind die umgebende Atmosphäre und die Temperatur nicht sehr gut definiert. Darüber hinaus variiert die Dauer der Lagerung bis zur Beschichtung mit dem Polymer, da die Substrate stets nur auf Vorrat und nicht nach dem unmittelbaren Bedarf hergestellt werden konnten. Eine Beschichtung mit dem Polymeransatz gleich nach der Bedampfung oder nach kurzer Lagerung in trockener Luft bzw. in Inertgas ist damit nicht praktikabel.

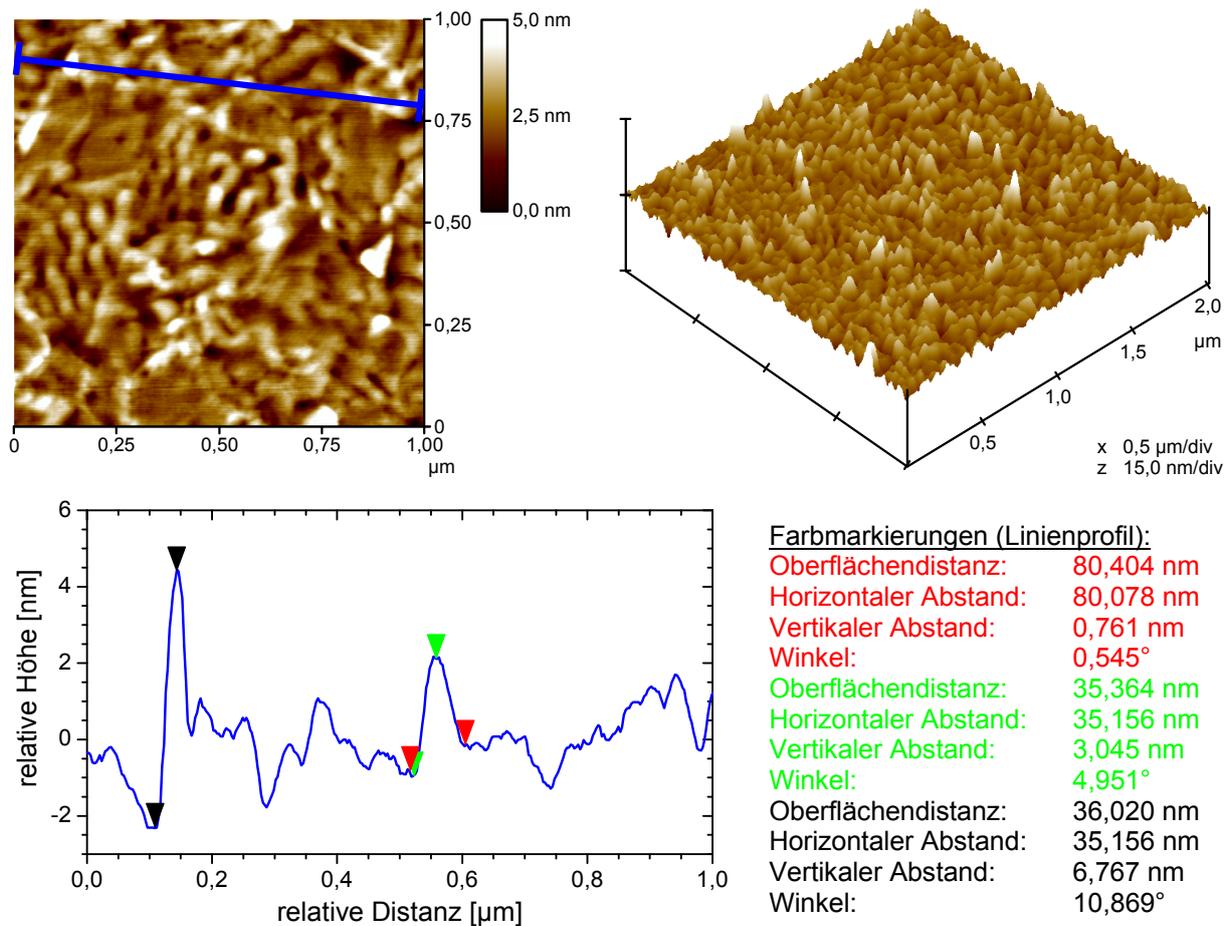


Abb. 4.2-1: Topografie einer Aluminium-PVD-Schicht (Elektronenstrahlverdampfung) auf einem Siliziumwafer (Al/Si; Präparation: IFAM, Bremen); z-Bereich: 10,828 nm, $R_{\text{RMS}} = 0,844$ nm (Tapping-Mode-SFM: IFAM, Bremen; 3D- und 2D-Darstellung sowie repräsentatives Linienprofil mit Farbmarkierungen für charakteristische Distanzen und Winkel).

Für diesen Zweck wird eine weitere Variante von Aluminiumsubstraten vor Ort (ASPG, Saarbrücken) hergestellt. Der Aluminiumdraht wird hier nicht über einen Elektronenstrahl, sondern über eine elektrische Widerstandsbeheizung (Kegelwendel aus Wolfram) aufgeschmolzen und im Hochvakuum verdampft. Tabelle 10.2-11 (Anhang 10.2.2) fasst alle relevanten Verfahrensparameter zusammen.

Für die Substrate aus diesem einfacheren Prozess müssen Einschränkungen hinsichtlich der Topografie (Abb. 4.2-2) hingenommen werden. Die mittlere Rauheit ist mit $R_{\text{RMS}} \approx 7,5$ nm deutlich höher als beim aufwendigeren Elektronenstrahlverfahren. Aluminiumkristallite ragen z. T. über 30 nm aus dem Substrat heraus. Die resultierende Filmgüte, die insbesondere eine gute Benetzung der Oberflächen mit dem flüssigen Polymeransatz verlangt (vgl. die Abschnitte 5.4.1 und 6.4.1), hat letztlich darüber zu entscheiden, welcher Vorteil überwiegt: die glattere Topologie des extern durchgeführten Elektronenstrahlverfahrens oder die besser definierte bzw. kürzere Lagerung, die nur mit der vor Ort verfügbaren widerstandsbeheizten Anlage realisiert werden kann.

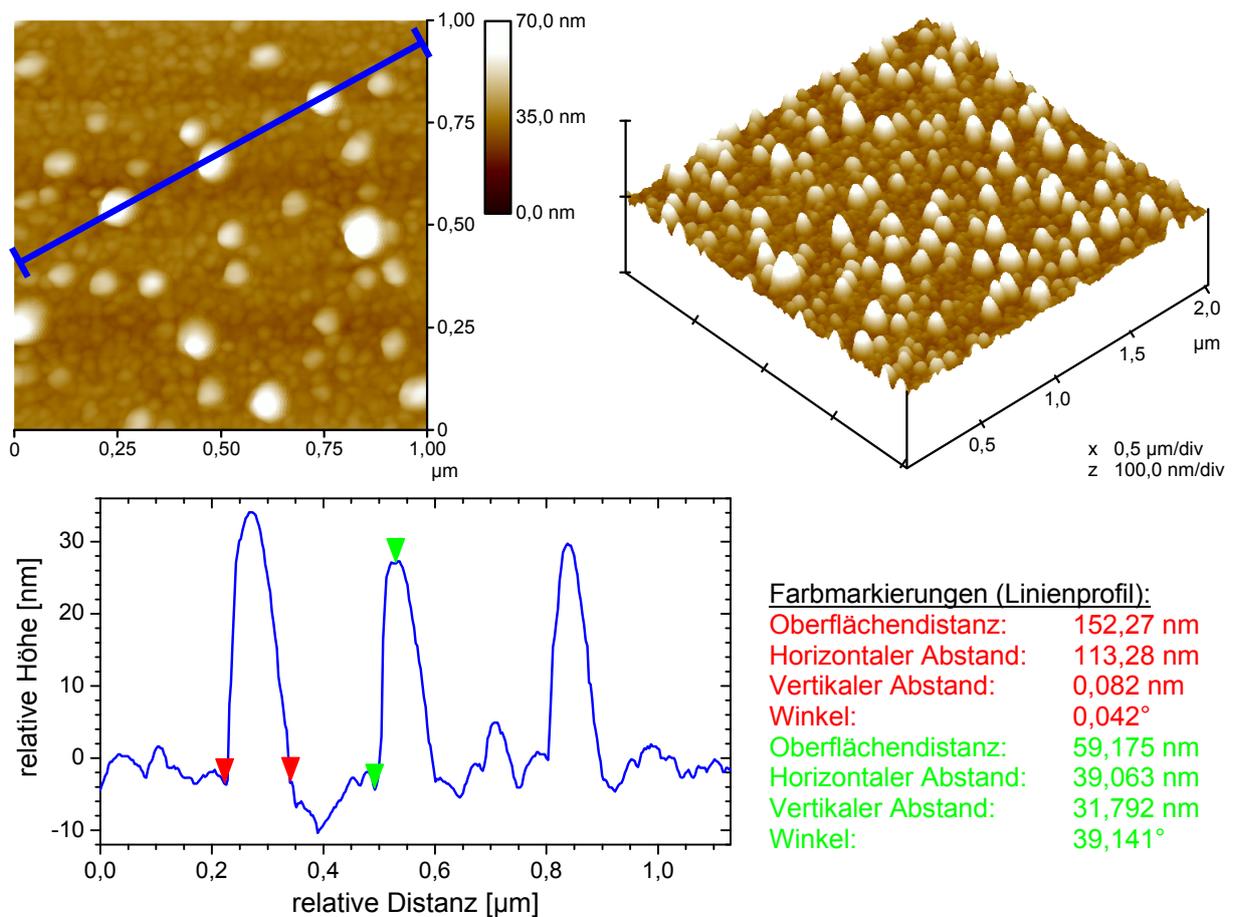


Abb. 4.2-2: Topografie einer Aluminium-PVD-Schicht (widerstandsbeheizte Glühwendel) auf einem Siliziumwafer (Al/Si; Präparation: ASPG); z-Bereich: 55,897 nm, $R_{\text{RMS}} = 7,476$ nm (Tapping-Mode-SFM; 3D- und 2D-Darstellung sowie repräsentatives Linienprofil mit Farbmarkierungen für charakteristische Distanzen und Winkel).

Die XPS liefert Resultate zur Zusammensetzung und zum Bindungszustand der Aluminiumoberflächen. Die Analyse berücksichtigt Aluminium-PVD-Proben, die frisch hergestellt sind (15 min an Luft), und im Vergleich dazu Substrate, die einen Monat an Luft gelagert waren. Die Elektronenstrukturen (Bindungsenergien E_B) von Aluminium-, Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen werden zur Analyse des chemischen Oberflächenzustandes der Aluminiumsubstrate elektronenspektroskopisch ausgewertet. Die Al2p-, C1s- und O1s-Elektronenspektren geben anhand der sogenannten chemischen Verschiebung (Chemical Shift) Informationen über den Bindungszustand dieser Spezies. Ausgewählte Daten sind der Tabelle 4.2-1 zu entnehmen. Aus XPS-Messungen mit unterschiedlicher Informationstiefe (AR-XPS; Elektronenaufnahmewinkel von 0° und 80°) kann darüber hinaus die Tiefenverteilung der verschiedenen Spezies qualitativ abgeleitet werden.

Tabelle 4.2-1: XPS-Analyse der Elementzusammensetzung und der Bindungszustände auf frisch hergestellten (ca. 15 min an Luft) und ca. 1 Monat an Luft gelagerten Aluminium-PVD-Schichten (Elektronenstrahlverdampfung; IFAM, Bremen; Messfleck: $\varnothing = 600 \mu\text{m}$, e^- -Aufnahmewinkel: 0° ; Bindungsenergien so korrigiert, dass C1s (aliphat.) = 285,0 eV; maximaler relativer Fehler der Elementkonzentrationen: 10 %).

Elemente bzw. chemische Zustände	Einheit	Frisch (15 min)	Gelagert (30 d)
O	Atom-%	39,3	40,1
C	Atom-%	17,9	23,1
Al	Atom-%	42,5	36,7
O1s (Hydroxid + CO, $E_B = 532,5 \text{ eV}$)	%	32,6	37,3
O1s (Oxid, $E_B = 531,3 \text{ eV}$)	%	67,4	62,7
C1s (Carbonyl / Carbonat C=O, $E_B = 289,1 \text{ eV}$)	%	9,7	11,3
C1s (Ether / Hydroxyl C-O, $E_B = 286,5 \text{ eV}$)	%	12,3	11,8
C1s (aliphatisch C-C, $E_B = 285 \text{ eV}$)	%	78,0	76,9
Al2p (Oxid / Hydroxid Al^{3+} , $E_B = 74,5 \text{ eV}$)	%	50,5	55,3
Al2p (Metall Al^0 , $E_B = 72,0 \text{ eV}$)	%	49,5	44,7
Oxidschichtdicke	nm	2,6	2,9

Die folgenden Ausführungen geben nur eine kurze Zusammenfassung der XPS-Resultate. Eine ausführlichere Darstellung und Diskussion ist [22, 119, 133] zu entnehmen.

In Laboratmosphäre bildet sich auf Aluminium eine natürliche Reaktionsschicht aus Aluminiumoxid und -hydroxid. Zusätzlich sind stets Adsorbate aus der Atmosphäre, wie z. B. Wasser aus der Luftfeuchte und organische Kontaminationen (Kohlenstoffverbindungen), auf der Reaktionsschicht vorhanden. Die Reaktionsschicht besteht überwiegend aus Al_2O_3 . Im Übergangsbereich zur Aluminiumbulkphase sind auch weniger oxidierte Al-Spezies anzutreffen. Zur Atmosphärenseite des Oxids hin nimmt der Hydroxidanteil deutlich zu (vgl. dazu auch die Literatur [134]).

Die atmosphärenseitige Oberfläche der Adsorbatschicht besteht vorwiegend aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen. An der Grenzfläche der Adsorbatschicht zum Oxid bzw. Hydroxid sind sauerstoffhaltige Strukturen wie z. B. Carboxylgruppen bzw. Carbonat (C=O) oder Ether- bzw. Hydroxylgruppen (C-O) anzutreffen.

Während der Lagerung der Aluminiumsubstrate von ca. einem Monat steigt die Kohlenstoffmenge aus adsorbierten Spezies auf den Oberflächen geringfügig an. Aus den Intensitäten der verschiedenen Bindungszustände des Aluminiums (Al2p) kann abgeleitet werden, dass der Anteil von oxidiertem Aluminium (d. h. Oxid und Hydroxid) während der Lagerung zunimmt. Die Analyse der verschiedenen Sauerstoffzustände (O1s) zeigt darüber hinaus, dass der Gehalt an Hydroxid im Vergleich zum Oxidgehalt mit der Dauer der Lagerung an Luft an-

steigt.⁵⁹ Die Dicke⁶⁰ der Reaktionsschicht steigt dabei von 2,6 nm nach ca. 15 min auf 2,9 nm nach ca. einem Monat an. Sie verharrt bei weiterer Lagerung im Gleichgewicht bei einem Wert zwischen 3 nm und 4 nm.

Die ortsauflösende Augerelektronenspektroskopie (AES; Scanning Auger Mapping) weist eine homogene Bedeckung der Aluminiumoberfläche mit Sauerstoff und Kohlenstoff nach [133].

Aus den experimentellen Ergebnissen (XPS, AES) und der Literatur [22, 94, 134, 137-142] kann das folgende vereinfachte Strukturmodell der Aluminiumoberfläche abgeleitet werden:

In natürlicher Umgebung sind die Al-PVD-Substrate mit einer geschlossenen, homogenen Oxidschicht bedeckt. Auf dieser Oxidschicht adsorbiertes Wasser dissoziiert und ist für die Entstehung von Aluminiumhydroxid verantwortlich [143, 144]. Das dissoziierte Wasser (als H^+ und OH^-) wird z. T. in die Struktur des Aluminiumoxids eingebaut. Daneben kommt Wasser auf der Oberfläche auch molekular adsorbiert (d. h. physisorbiert) vor [143, 144]. Auf den Oberflächen in natürlicher Umgebung sind zusätzlich stets unvermeidliche Kontaminationen in unterschiedlichen Adsorbatzuständen vorhanden. Aliphatisch gebundene Kohlenstoffverbindungen dominieren die obersten Adsorbatlagen. Für die Grenzfläche zum Oxid bzw. Hydroxid gibt es deutliche Hinweise auf chemische Reaktionen (Chemisorption) von Kohlenstoffverbindungen, die in den Bindungszuständen $C=O$ und $C-O$ vorliegen. Das Aluminiumoxid bzw. -hydroxid besitzt eine Defektstruktur, in der der Sauerstoff verschiedene Partialladungen annehmen kann und in unterschiedlichen Koordinationen vorliegt (tetraedrische bis oktaedrische Koordination). Die Aluminiumatome haben unterschiedliche Oxidationsstufen. Die lokale Variation in der chemischen Umgebung beeinflusst auch die Reaktivität der Al-OH-Oberflächenplätze [145]. Das Aluminiumoxid bzw. -hydroxid fungiert dabei je nach Koordination als Lewis-Säure (d. h. als Elektronenakzeptor) oder als Lewis-Base (Elektronendonator) [145, 146].

⁵⁹ Die Gegenwart von Wasser an der Aluminiumoberfläche führt zur Umsetzung von amorphem Aluminiumoxid (Al_2O_3) zu Hydroxiden wie $AlOOH$ oder $Al(OH)_3$. Die Oberflächenbehandlung von Aluminiumwerkstoffen (z. B. für den Klebprozess) soll die Einstellung dieses Oberflächenzustandes verhindern oder ihn beseitigen [53].

⁶⁰ Berechnet mittels der Formel aus [135] mit Werten aus [136]. Siehe dazu auch [133].

4.3 Kupfer (Cu/Cr/Si und Cu/Si)

Reines Kupfer ist ein sehr guter Leiterwerkstoff, der sowohl für den Transport von elektrischem Strom als auch für die Übertragung von Wärme in zahlreichen Anwendungsfeldern zum Einsatz kommt. Darüber hinaus ist Kupfer ein weitverbreitetes Legierungselement in metallischen Strukturen. In der Mikroelektronik tritt es z. B. sehr häufig mit Epoxiden in Kontakt, beispielsweise bei der elektrischen bzw. thermischen Kontaktierung oder in Platinen mit Epoxidharz als Matrix- bzw. Trägermaterial. Nicht zuletzt ist das klebtechnische Fügen von Strukturen aus Kupfer und seinen Legierungen von Bedeutung [147].

Da es zur chemischen Gruppe der Übergangsmetalle gehört, unterscheidet es sich in seiner elektronischen Struktur deutlich vom Aluminium (3. Hauptgruppe im Periodensystem der Elemente). Es kann insbesondere verschiedene Oxidationsstufen annehmen, aus denen sich besondere Möglichkeiten zur chemischen Wechselwirkung mit Polymeren ergeben.

Wie im Fall des Aluminiums stehen zwei Arten von Kupfersubstraten zur Verfügung, die sich in der Art der Herstellung und in den Bedingungen ihrer Lagerung unterscheiden.

Bevorzugt wird die Variante von Kupferschichten, die am Fraunhofer IFAM (Bremen) im Ultrahochvakuum mittels Elektronenstrahlverdampfung von 99,999 % reinen Kupfertargets auf polierte Silizium(111)-Wafer (Einkristalle) aufgebracht werden (für Aufdampfparameter, siehe Tabelle 10.2-10 in Anhang 10.2.2). Um die mechanische Haftung des aufgedampften Kupfers auf dem reinen Siliziumwafer zu verbessern, wird die Siliziumoberfläche zuvor durch Sputtern mit einer etwa 1 nm dicken Chromschicht als Haftvermittler versehen (vgl. Goldsubstrate; Sputterparameter in Tabelle 10.2-9, Anhang 10.2.2). Die Kupferoberflächen werden vor dem Ausschleusen aus den UHV wie beim Aluminium einer reinen Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt. Optimierte Präparationsparameter ergeben ca. 100 nm dicke Metallschichten.

Die fertigen Cu/Cr/Si-Substrate werden bis zu ihrer Verwendung (in der Regel einige Wochen bis wenige Monate) licht- und staubgeschützt an Luft bei Raumtemperatur gelagert. Im Gleichgewicht mit der Umgebung entsteht dabei eine stabile, natürliche Oxidschicht auf dem polykristallinen Kupfer.

Aus dem sehr gut kontrollierten und optimierten Prozess der Elektronenstrahlverdampfung resultieren sehr glatte Oberflächen mit mittleren Rauheiten $R_{\text{RMS}} \approx 1,2 \text{ nm}$ und einem kleinen z-Bereich (peak-to-valley) $< 10 \text{ nm}$ (vgl. Abb. 4.3-1).

Für die extern in Bremen hergestellten Kupfersubstrate gelten die gleichen Einschränkungen wie für die entsprechend produzierten Aluminiumsubstrate (vgl. Abschnitt 4.2). So ist insbesondere eine Beschichtung von frischen Kupferoberflächen mit dem Polymeransatz (unmittelbar nach der Bedampfung oder nach kurzer Lagerung in trockener Luft bzw. in Inertgas) nicht umsetzbar.

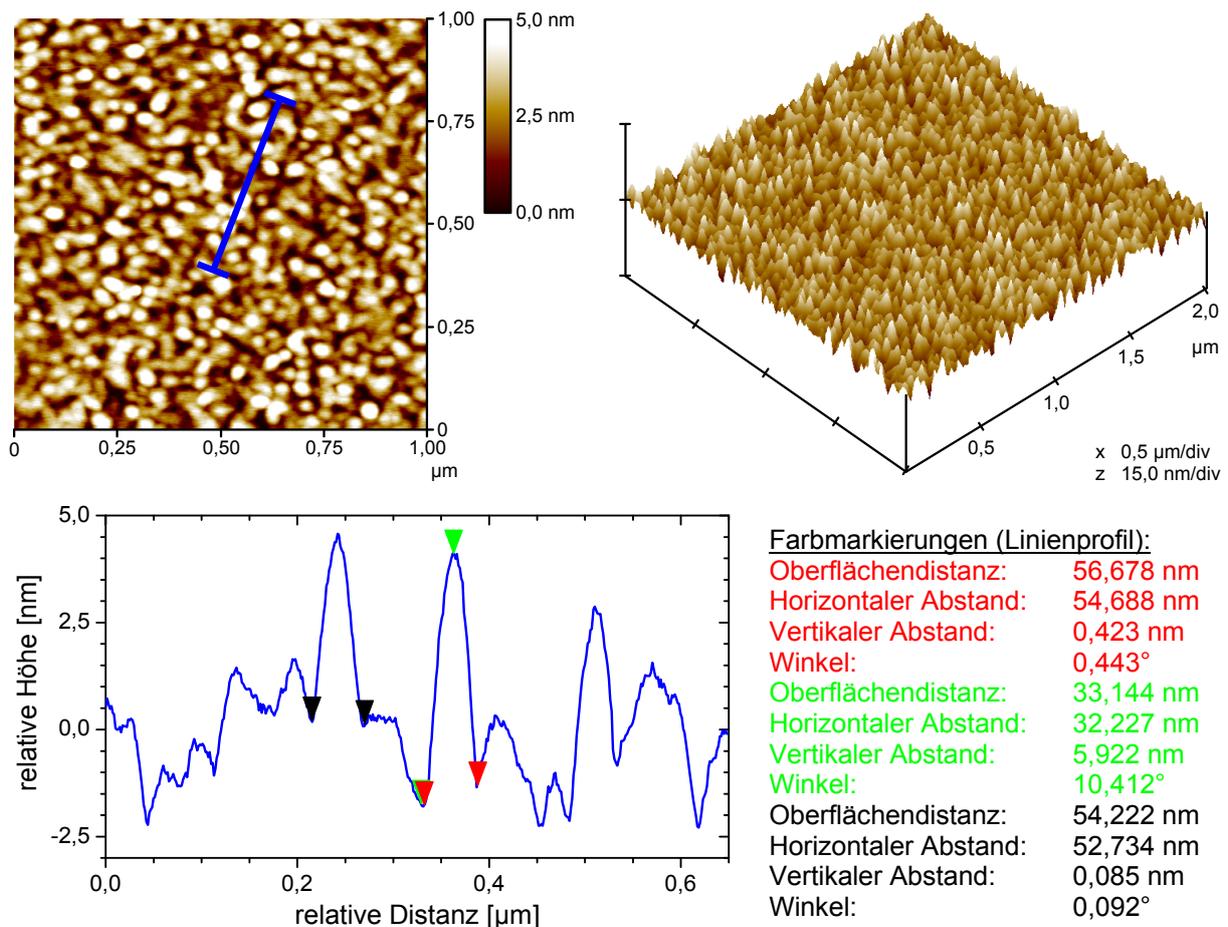


Abb. 4.3-1: Topografie einer Kupfer-PVD-Schicht (Elektronenstrahlverdampfung) mit Haftvermittler auf einem Si-Wafer (Cu/Cr/Si; Präparation: IFAM); z-Bereich: 9,728 nm, $R_{\text{RMS}} = 1,234$ nm (Tapping-Mode-SFM: IFAM, Bremen; 3D- und 2D-Darstellung sowie repräsentatives Linienprofil mit Farbmarkierungen für charakteristische Distanzen und Winkel).

Daher wird bei Bedarf wie beim Aluminium eine weitere Variante von Kupfersubstraten vor Ort (ASPG, Saarbrücken) hergestellt. Dabei kommen eine widerstandsbeheizte Wolfram-Glühwendel und angepasste Aufdampfparameter (Tabelle 10.2-11 in Anhang 10.2.2) zum Einsatz. Auf eine Zwischenschicht aus Chrom wird verzichtet. Die Topografie dieser Substrate (Abb. 4.3-2) ist im Mittelwert mit $R_{\text{RMS}} \approx 1,5$ nm weiterhin sehr glatt. Vereinzelt treten jedoch Spitzen von Kristalliten mit bis zu 20 nm Höhe (z-Bereich) auf.

Die chemische Zusammensetzung der Kupferoberflächen und ihre Veränderungen während der Lagerung sind in Tabelle 4.3-1 zusammengefasst. Weitere, detailliertere Resultate sind [119] zu entnehmen. Sie werden an dieser Stelle nur kurz zusammengefasst.

Die nativen Kupfersubstrate sind von einer > 1 nm dünnen sauerstoffreichen Reaktionsschicht bedeckt. Die natürliche Oxidschicht ist 3 nm bis 4 nm dick. Sie besteht aus einer Mischung von Oxiden und Hydroxiden. Atmosphärenseitig ist der Anteil der Hydroxide erhöht, und es liegen vor allem Cu^{2+} -Spezies vor. Im Übergangsbereich zur Bulkphase des metallischen Kupfers dominieren die Oxide, insbesondere Kupfer(I)-oxid (Cu_2O). Auf der Reaktions-

schicht befindet sich eine ca. 1 nm dicke kohlenstoffhaltige Adsorbatschicht, die an der Grenzfläche zur Oxid- bzw. Hydroxidschicht C-O-Funktionalitäten wie Carbonat-, Hydrogencarbonat- oder Carboxylspezies aufweist. An der Atmosphärenseite ist die Adsorbatschicht von Kohlenwasserstoffen terminiert.

Zwischen den verschiedenen hergestellten Kupfersubstraten werden mit Hinblick auf die Oberflächenchemie (XPS) keine Unterschiede festgestellt.

Während der Lagerung der Substrate bzw. unter der Einwirkung der immanenten Luftfeuchte nimmt die Dicke der Reaktionsschicht ebenso zu wie auch die Oberflächenkonzentrationen der Hydroxid- oder Carbonat- bzw. Hydrogencarbonatspezies. Während die Oxidation des Basismetalls voranschreitet, bilden sich stets auch weitere Cu^{2+} -Spezies in Oberflächennähe. Die Komplexierbarkeit bzw. Löslichkeit der oberflächennahen Cu^{2+} -Spezies sind für viele Oberflächenreaktionen der Kupfersubstrate prägend [148].

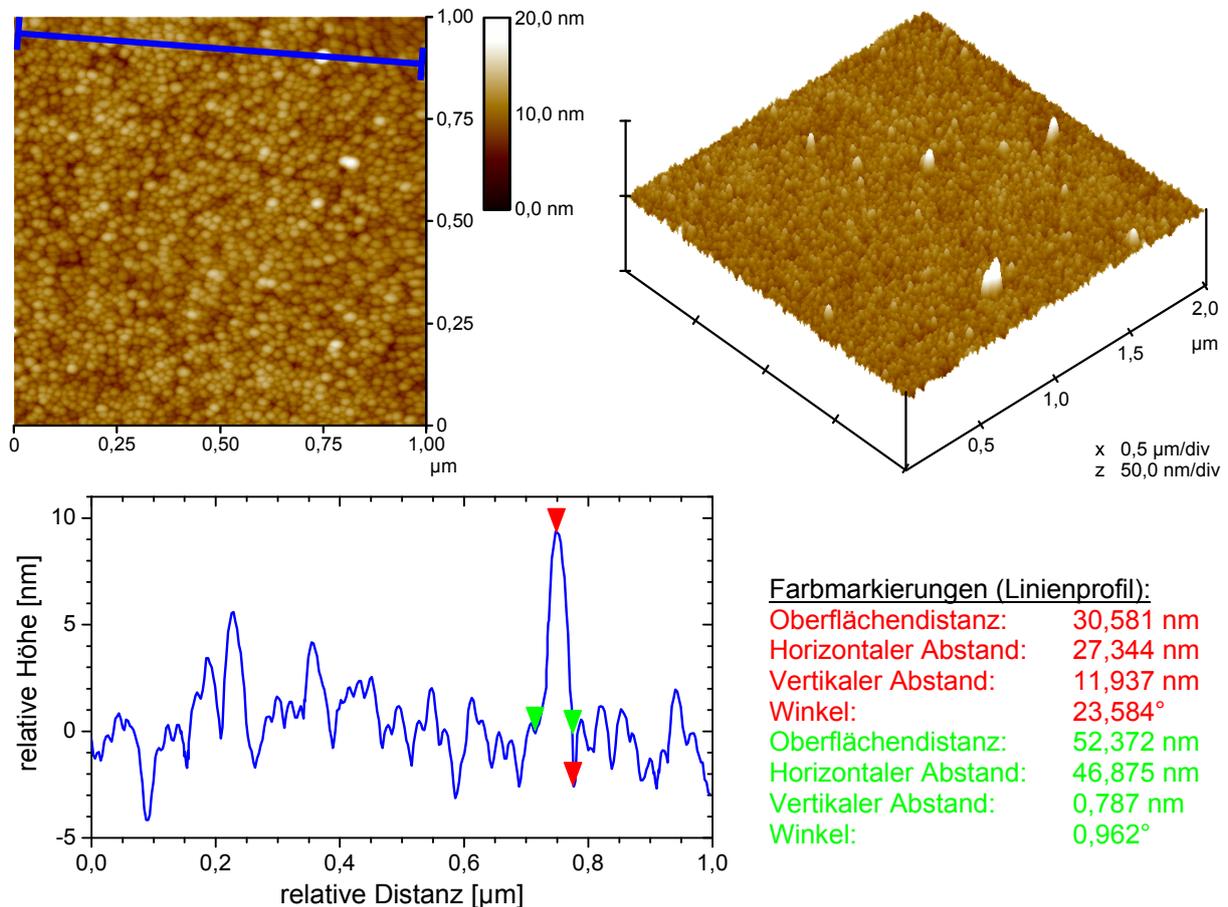


Abb. 4.3-2: Topografie einer Kupfer-PVD-Schicht (widerstandsbeheizte Glühwendel) auf einem Siliziumwafer (Cu/Si; Präparation: ASPG); z-Bereich: 15,453 nm, $R_{\text{RMS}} = 1,459$ nm (Tapping-Mode-SFM; 3D- und 2D-Darstellung sowie repräsentatives Linienprofil mit Farbmarkierungen für charakteristische Distanzen und Winkel).

Tabelle 4.3-1: Chemische Oberflächenzusammensetzung von Kupfer-PVD-Schichten (Elektronenstrahlverdampfung) mit Chrom-Haftvermittler auf einem Siliziumwafer (Cu/Cr/Si; Präparation: IFAM, Bremen) und ihre Veränderungen während der Lagerung an Luft bei RT (XPS: IFAM, Bremen; e⁻-Aufnahmewinkel: 0°).

Lagerungsdauer	C	O	Cu	Cl
	Atom-%	Atom-%	Atom-%	Atom-%
5 min	19,1	17,8	63,1	–
1 d	15,5	22,7	61,9	–
2 d	17,3	23,7	58,8	0,3
20 d	24,6	27,5	47,9	–
28 d	22,4	29,3	48,3	–

4.4 Zusammenfassung

Als Metallsubstrate dienen Schichten aus Gold, Aluminium und Kupfer, die mittels PVD-Verfahren (Sputtern bzw. thermische Verdampfung) auf polierten Siliziumwafern abgeschieden werden. Die relevanten Herstellungsparameter sind für beste Probeneigenschaften optimiert und werden für alle Proben konstant gehalten, sodass eine sehr gute Reproduzierbarkeit erzielt werden kann.

Die Topografie der Substrate ist makroskopisch sehr eben und zeichnet sich insbesondere durch eine sehr geringe mikroskopische Rauheit in der Größenordnung von einem Nanometer aus. Somit ist eine wichtige Voraussetzung für die Präparation von ultradünnen Polymerschichten erfüllt. Die Metallschichtdicke beträgt jeweils ca. 100 nm. Für die experimentelle Charakterisierung mit lichtoptischen Messmethoden wie der IR-Spektroskopie oder der Ellipsometrie ist damit sichergestellt, dass die Substrate als halbumendlich ausgedehnte Metallkörper betrachtet werden dürfen. Durch die Verwendung von Reinstmetallen zur PVD-Beschichtung entstehen chemisch sehr gut definierte, native Metalloberflächen mit ihren natürlichen Oxid- bzw. Hydroxid- und Adsorbatschichten.

Für Aluminium und Kupfer stehen jeweils zwei verschiedene Oberflächenzustände zur Auswahl. Die Elektronenstrahlverdampfung (Herstellung am Fraunhofer IFAM, Bremen) erzeugt die geringsten Oberflächenrauheiten, die Lagerungsbedingungen (vor allem während des unvermeidlichen Transports) und die Lagerungsdauer sind jedoch weniger gut definiert. Proben aus der thermischen Verdampfung (Herstellung in der ASPG, Saarbrücken) stehen hingegen unmittelbar nach der Metallisierung für die Beschichtung oder für eine kontrollierte Lagerung von wenigen Tagen in einer definierten Atmosphäre zur Verfügung. Die Filmbildung (insbesondere die Benetzung) und die Güte der resultierenden Polymerschichten (vgl. Abschnitte 5.4.1 und 6.4.1) haben letztlich darüber zu entscheiden, welche der genannten Oberflächenzustände für optimale Ergebnisse auszuwählen sind.

5 Dünne Epoxidschichten auf Metallen

Die Epoxidsysteme gehören heute zu den wichtigsten Strukturklebstoffen der Technik [149, 150]. Sie werden in vielfältigen Bereichen eingesetzt, wie z. B. für das Metallkleben im Flugzeug- und Fahrzeugbau (z. B. Sandwichklebungen und Kernverbunde), als Matrix in Komposit- und Verbundwerkstoffen, als Dicht- und Vergussmassen oder in der Mikro- und Optoelektronik (z. B. Formmassen in der Mikrochipherstellung oder für Platinen). Auch für Beschichtungen (z. B. Korrosionsschutz), Farbanstriche und Lacke werden sehr häufig Epoxidsysteme als Basis gewählt [151].

Die Epoxide gehören zu den vernetzenden Polymersystemen, d. h., sie verfestigen sich erst nach der Applikation durch chemische Reaktionen (Polyaddition). Die Aushärtung kann durch geeignete Formulierung der Rezeptur – den Erfordernissen der Verarbeitung oder dem Anwendungszweck entsprechend – bei Raumtemperatur (kalthärtende Epoxidsysteme) oder bei erhöhter Temperatur (heißhärtende Epoxidsysteme) erfolgen. Als Epoxidvernetzer für die di- oder multifunktionellen Epoxidharze dienen vor allem multifunktionelle Amine. Die Vernetzungstemperaturen reichen entsprechend von Raumtemperatur (z. B. aliphatische Amine) über etwa 120 - 150 °C (z. B. cycloaliphatische und aromatische Amine) bis hin zu ca. 180 °C (einige aromatische Amine und Dicyandiamid).

Die Gründe für die große technische Bedeutung der Epoxidsysteme sind vielfältig und vor allem auf ihre besonderen Eigenschaften zurückzuführen. Dazu zählen die hohe Festigkeit, ihre gute Verarbeitbarkeit bei relativ geringer Toxizität, ein in der Regel günstiges Benetzungsverhalten und eine geringe Schrumpfung während der Aushärtung. Von Vorteil ist vor allem ihre Fähigkeit, unterschiedlichste Materialien mit hoher bis höchster Festigkeit und guter Temperaturbeständigkeit miteinander zu verbinden.

Die Gründe für die guten adhäsiven Eigenschaften der Epoxidsysteme werden jedoch immer noch nicht hinreichend verstanden [119, 133, 152, 153]. Ein Mangel an Grundlagenwissen herrscht weiterhin im Hinblick auf das Alterungsverhalten und die Beständigkeit von Epoxidverbunden.

Der folgende Abschnitt 5.1 fasst den relevanten Stand des Wissens hinsichtlich der Vernetzung von Epoxidsystemen, ihrer Struktur und Homogenität im Bulk sowie in dünnen Schichten bzw. in der Interphase auf der Grundlage der Fachliteratur zusammen. Die Resultate für die einzelnen Komponenten des ausgewählten Epoxidsystems und sein Verhalten im Bulk sowie in dünnen Schichten auf Gold, Aluminium und Kupfer sind in den Abschnitten 5.2 bis 5.4 dargestellt.

5.1 Vernetzung und Struktur von Epoxiden (Stand der Literatur)

Die möglichen Reaktionen zur Bildung eines Epoxidnetzwerks sind in Abschnitt 5.1.1 detailliert beschrieben und mit Hinblick auf die Polymerisation des Bulks, der als Referenz für die Untersuchung dünner Schichten dient, zu bewerten. Abschnitt 5.1.2 geht auf die Struktur und verschiedene Aspekte der Homogenität von vernetzten Epoxidsystemen im Bulk näher ein. Die Abschnitte 5.1.1 und 5.1.2 begründen die Auswahl des untersuchten Epoxidsystems.

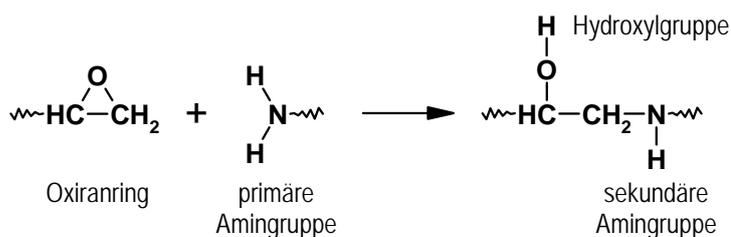
Die physikalischen und chemischen Wechselwirkungen zwischen reaktiven Epoxidsystemen und Metallen bzw. ihren Oberflächen, insbesondere in dünnen Schichten bzw. in der Interphase, sind schließlich Gegenstand von Abschnitt 5.1.3. Mit der Darstellung wird das Ziel verfolgt, auf der Grundlage der verfügbaren Literatur einen Überblick über den aktuellen Stand des Wissens zu schaffen und offene Fragen herauszustellen, die für die vorliegende Arbeit relevant sind.

5.1.1 Polymerisationsreaktionen im Bulk

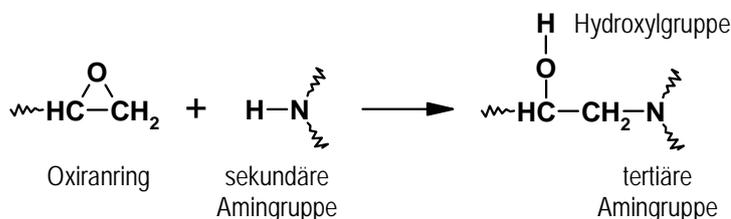
Die Oxiran- bzw. Epoxidgruppe ist die wichtigste funktionelle Gruppe der Epoxidharze. Aus chemischer Sicht handelt es sich um einen zyklischen Ether, der aus einem dreigliedrigen Ring (zwei Kohlenstoffatome und ein Sauerstoffatom) gebildet wird. Die wichtigsten Reaktionen der Epoxidverbindungen beruhen auf der relativ leicht eintretenden Öffnung des Epoxidrings [154]. Sie entsteht entweder infolge eines elektrophilen Angriffs auf das Sauerstoffatom oder als nukleophiler Angriff auf eines der beiden Kohlenstoffatome des Rings [155]. Besondere praktische Bedeutung haben Additionsreaktionen (Mechanismus der nukleophilen Substitution) mit Verbindungen, die aktive Wasserstoffatome enthalten, insbesondere Amine und Alkohole. Dabei lagert sich der Wasserstoff an den Ringsauerstoff unter Ausbildung einer Hydroxylgruppe an, während der Rest die freie Bindung an einem der Kohlenstoffatome des Rings besetzt.⁶¹

Die Polyaddition von Epoxidharzen und multifunktionellen Aminen umfasst in der Regel mehrere mögliche, untereinander konkurrierende Einzelreaktionen, die bei einer gegebenen Temperatur im Allgemeinen mit verschiedenen Geschwindigkeiten ablaufen bzw. die erst in bestimmten Temperaturbereichen bedeutsam werden. Abb. 5.1-1 fasst die wichtigsten Teilreaktionen zusammen.

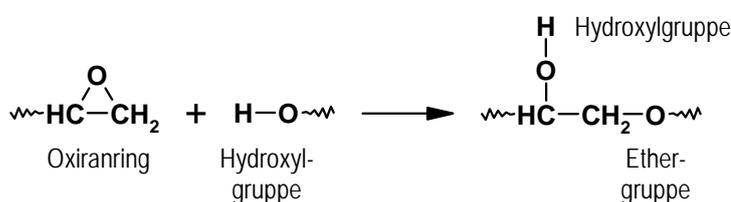
⁶¹ Der Regel von Markownikow zufolge bleibt das Sauerstoffatom bzw. die zukünftige Hydroxylgruppe am wasserstoffärmsten bzw. am stärksten substituierten Kohlenstoffatom.



a) Chemische Reaktion eines Oxiranringes mit einer primären Amingruppe



b) Chemische Reaktion eines Oxiranringes mit einer sekundären Amingruppe



c) Chemische Reaktion eines Oxiranringes mit einer Hydroxylgruppe

Abb. 5.1-1: Wichtige Teilreaktionen bei der Vernetzung von Epoxidharzen mit Aminen.

Die wichtigsten beiden Teilreaktionen sind die Additionen der primären (Abb. 5.1-1a) und der sekundären (Abb. 5.1-1b) Amingruppe an den Oxiranring, bei denen eine sekundäre bzw. eine tertiäre Amingruppe und jeweils eine sekundäre Hydroxylgruppe entstehen. Da das Produkt der Reaktion a) ein sekundäres Amin ist, kann es entsprechend Reaktion b) weiterreagieren und dabei in Konkurrenz zu Reaktion a) treten. Primäre und sekundäre aliphatische Amingruppen reagieren bereits bei Raumtemperatur relativ schnell mit dem Oxiranring [156]. Gleiche Konzentration vorausgesetzt, ist die Reaktionsgeschwindigkeit der sekundären Amine der Literatur [157] zufolge jedoch nur etwa halb so groß wie die der primären Amine. Zu Beginn der Vernetzung bei Raumtemperatur reagieren folglich bevorzugt die primären Amingruppen. Ihr Umsatz trägt während der Polyaddition zur Kettenverlängerung bei. Bereits im Monomer enthaltene oder durch Verbrauch von primären Aminen neu entstandene sekundäre Amingruppen sind dagegen die wesentlichen Träger der Quervernetzung im Polymer.

Im Epoxidsystem vorliegende Hydroxylgruppen wirken ebenso wie Wassermoleküle als Protonendonatoren und können als solche katalytisch auf die Reaktion des Oxiranringes mit primären und sekundären Amingruppen einwirken [154, 158-160].⁶² Da sekundäre Hydroxyl-

⁶² Bei der Reaktion des Oxiranringes mit Amingruppen entsteht eine Alkoxidzwischenstufe. Diese Zwischenstufe wird von Hydroxylgruppen stabilisiert. Dieser Mechanismus erklärt die katalytische bzw. autokatalytische Wirkung der OH-Gruppen auf die Epoxidvernetzung mit primären und sekundären Aminen. Details können der Literatur (z. B. [155]) entnommen werden.

gruppen insbesondere auch aus den Reaktionen a) und b) entstehen, spricht man von einer *Autokatalyse* [157, 158, 161], d. h., die Polyaddition des Epoxidsystems mit Amingruppen beschleunigt sich selbst. Auch tertiäre Amingruppen katalysieren die Reaktion der Oxiranringe mit primären und sekundären Amingruppen bzw. sie unterstützen den Mechanismus der Hydroxylkatalyse (siehe z. B. ausführlicher in [162]).

Hydroxylgruppen können jedoch grundsätzlich auch selbst mit Epoxidgruppen reagieren (Abb. 5.1-1c). Dabei entstehen eine neue Hydroxylgruppe und eine Ethergruppe. Diese Reaktion c) ist eine zweite Möglichkeit zur Entstehung von Verzweigungen im Netzwerk. Sie läuft jedoch sehr viel langsamer ab als die Reaktionen mit Amingruppen [163]. Insbesondere sekundäre Hydroxylgruppen (wie sie z. B. aus dem Umsatz der o. g. Amine entstehen) reagieren sehr langsam und erst bei sehr hohen Temperaturen ($> 200\text{ °C}$) in geringem Umfang [154, 164]. Darüber hinaus wird die Abwesenheit von konkurrierenden Amingruppen als Voraussetzung für einen nennenswerten Verbrauch von Hydroxylgruppen genannt.

Tertiären Amingruppen wird in der Literatur (z. B. [92]) oft recht pauschal eine katalytische Wirkung auf die Vernetzung mit Hydroxylgruppen zugeschrieben. Der experimentelle Nachweis der Katalyse bezieht sich jedoch meist auf niedermolekulare tertiäre Amine in hoher Konzentration, die einer flüssigen Mischung aus oxiran- und hydroxylhaltigen Molekülen künstlich zugesetzt wurden (z. B. [162]). Diejenigen tertiären Amingruppen, die aus der Reaktion der Oxiranringe mit sekundären Amingruppen entstehen, sind dagegen bereits fest im Epoxidnetzwerk eingebunden und daher vermutlich für die Reaktionspartner schlecht zugänglich bzw. in ihrer Reaktionsfähigkeit sterisch zu sehr eingeschränkt. Viele Autoren schließen die Etherbildung aus Oxiran- und Hydroxylgruppen daher praktisch, d. h. im Rahmen der verfügbaren Nachweisgrenzen, für die Aushärtung von Epoxidsystemen bei moderaten Temperaturen aus [158, 160, 165].

Ebenfalls nur bei hohen Temperaturen ($> 150\text{ °C}$) und nur in geringem Umfang in Betracht zu ziehen ist eine Vernetzung von Epoxidharzen unter Ausbildung von Etherbindungen durch einen ionischen Polymerisationsmechanismus infolge katalytischer Beteiligung der bei der Vernetzung entstehenden tertiären aliphatischen Amingruppen [154]. Sie verlangt bei Raumtemperatur das Vorhandensein von Hydroxylgruppen oder Wasser als Katalysatoren und verläuft selbst dann noch so langsam, dass auch sie meist vernachlässigt werden kann [154]. Sie wird außerdem sind nur bei bestimmten Aminen bzw. tertiären Amingruppen in unterstöchiometrischen Systemen (d. h. bei Mangel oder nach Verbrauch der primären und sekundären Amingruppen) nachgewiesen [165, 166]. Bei dieser *Homopolymerisation* lagert sich das tertiäre Amin unter Aufspaltung des Oxiranringes und Ausbildung eines Ammoniumions an das äußere Kohlenstoffatom der Epoxidgruppe an (Kettenstart). Der bisherige Epoxidsauerstoff wird dabei zum Anion. Dieses Sauerstoffanion kann anschließend weitere Epoxidgruppen aufspalten, wobei jeweils zwei Harzmoleküle durch eine Etherbrücke verbunden

werden und ein neues Sauerstoffanion entsteht (Kettenverlängerung). Die beschriebenen Reaktionen sind in Abb. 5.1-2 schematisch wiedergegeben. Der genaue Mechanismus dieser Reaktion (mit oder ohne Beteiligung von Hydroxylgruppen) bleibt jedoch unklar [167]. Gleiches gilt für die Kettenabbruchreaktion, welche auch die Abspaltung der tertiären Amingruppe einschließt.

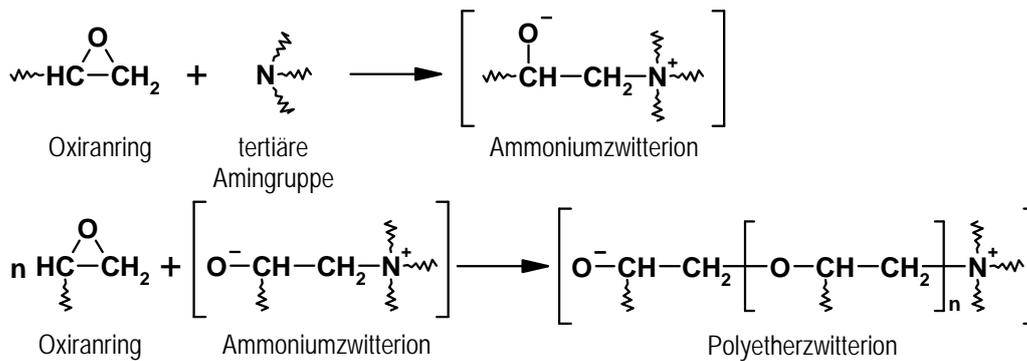


Abb. 5.1-2: Homopolymerisation von Oxirangruppen.

Auch für die Homopolymerisation sind es vermutlich sterische Aspekte, die die Wirksamkeit nicht nur der tertiären Amine, sondern auch der Sauerstoffanionen so sehr einschränken, dass der Reaktion für die Vernetzung von Epoxidsystemen mit stöchiometrisch oder überstöchiometrisch formuliertem Aminanteil bei praxisrelevanten Temperaturen und Zeiten keine nennenswerte Bedeutung beigemessen wird [164, 165, 168].

Für die in dieser Arbeit untersuchte Vernetzung eines Epoxidharzes mit einem Aminvernetzer bei moderaten Temperaturen (RT oder Nachvernetzung bei 120 °C) kann daher zusammenfassend festgestellt werden: Bei ausreichendem Angebot von primären und sekundären Amingruppen reagieren im Wesentlichen nur diese mit den Oxiranringen. Die weniger reaktiven Hydroxylgruppen und die Homopolymerisation sind im Vergleich dazu für den Bulk vernachlässigbar. Dies gilt insbesondere dann, wenn für die weiteren Betrachtungen ein stöchiometrisches oder überstöchiometrisches Epoxidsystem ausgewählt wird.

5.1.2 Struktur und Homogenität des Bulks

Aus der in Abschnitt 5.1.1 beschriebenen Polyaddition von di- oder multifunktionellen Epoxidharzen und multifunktionellen Aminen entstehen polymere Epoxidnetzwerke, die im Allgemeinen duromere Eigenschaften haben, d. h., ihre Glasübergangstemperatur T_g liegt oberhalb der Einsatztemperatur (meist Raumtemperatur). So resultieren gerade aus Ethylenaminen (z. B. Diethylentriamin) sehr engmaschige Netzwerke [167]. Die Frage der Homogenität oder Inhomogenität dieser Systeme kann jedoch nicht aus der Kenntnis der möglichen chemischen Reaktionsmechanismen und den resultierenden Reaktionsprodukten abgeleitet wer-

den, sondern ist eine Folge von verschiedenen, z. T. konkurrierenden physikalischen und chemischen Einflüssen, thermodynamischen Triebkräften und der Einstellung von Nichtgleichgewichtszuständen. Allgemeingültige Aussagen sind in der Regel nicht zuverlässig möglich.

Zu Inhomogenitäten zählen grundsätzlich auch Füllstoffe, Farbpigmente und andere Additive, die technischen Epoxidsystemen beigemischt werden, um bestimmte erwünschte Eigenschaften zu erzielen. In manchen 1K-Epoxidsystemen liegt der Vernetzer (z. B. Dicyandiamid) als Feststoff fein dispergiert im flüssigen Harz vor und die Aushärtung erfolgt erst bei erhöhter Temperatur durch Lösungs- und Diffusionsprozesse. Bei diesen heißhärtenden Epoxidsystemen ist schon aufgrund ihrer Formulierung bzw. dem zugrunde liegenden Aushärtemechanismus mit der Entstehung einer inhomogenen Struktur zu rechnen. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass infolge des Herstellungsprozesses Poren (z. B. beim Mischen der Komponenten), Risse oder auch innere Spannungen als unerwünschte Effekte auftreten, die ebenfalls als Heterogenitäten angesehen werden können. Diese Formen der gezielt beigeführten oder vermeidbaren Heterogenität sollen in den folgenden Ausführungen nicht weiter berücksichtigt werden.

Die Frage, ob vernetzte Polymersysteme inhomogen sind, beschäftigt die Literatur bereits seit Langem [169]. Insbesondere in aminhärtenden Epoxidsystemen wird immer wieder die Frage diskutiert, inwiefern Entmischungen oder andere Formen von Heterogenitäten auftreten [170-172]. Die Schlussfolgerungen werden oft nur indirekt aus den dort beobachteten Messeffekten abgeleitet und sind z. T. widersprüchlich. Die Heterogenität wird vielfach auf lokale Variationen der Netzwerkdicke zurückgeführt [173].

Eine Inhomogenität in Epoxidproben ist z. B. dann offensichtlich, wenn sie das Licht streuen bzw. lichtoptisch opak sind.⁶³ Dies ist jedoch nur dann der Fall, wenn die Heterogenitäten mit > 200 nm nicht wesentlich kleiner als die Lichtwellenlänge sind. Meist werden jedoch Inhomogenitäten mit Größen von 10 - 100 nm diskutiert, die aus elektronenmikroskopischen Abbildungen von Dünnschnitten (TEM) oder der Rasterkraftmikroskopie (SFM) an Bruchflächen oder Schnitten abgeleitet werden. Sie äußern sich als knotenartige Strukturen (sogenannte *Noduli*) und unterscheiden sich hinsichtlich ihres Quellverhaltens, ihrer mechanischen Eigenschaften oder ihrer Dichte von der sie umgebenden Matrix [173].

In der Literatur (z. B. [173-176]) werden zwei Mechanismen diskutiert, die zur Entstehung von Inhomogenitäten mit Größen von einigen 10 nm führen.

Die Inhomogenität kann erstens die Folge einer thermodynamisch angetriebenen Entmischungstendenz der monomeren Komponenten eines Epoxidsystems untereinander oder

⁶³ Die Opazität entsteht z. B. durch Lichtstreuung an Phasengrenzen oder an Variationen im Brechungsindex, die auf eine unterschiedliche lokale Dichteverteilung zurückzuführen sind.

der Edukte mit den daraus entstehenden Reaktionsprodukten sein. Diese Entmischung führt dann zu lokal verschiedenen Konzentrationen der funktionellen Gruppen (harz- und härterreiche Phasen) und schließlich zu unterschiedlichen Vernetzungsdichten. Der Prozess konkurriert jedoch stets mit der Polyaddition, die aufgrund der Separation zum Teil nur diffusionsgesteuert ablaufen kann und ggf. Nichtgleichgewichtszustände einfriert, sodass die resultierenden Inhomogenitäten hinsichtlich Art, Größe und Verteilung sehr unterschiedlich sein können.

Verschiedene konkurrierende Reaktionsmechanismen bei der Netzwerkbildung können zweitens zu einer chemisch induzierten Inhomogenität führen (z. B. im System DGEBA-DDA). Hochvernetzte Bereiche entstehen in diesem Modell durch intramolekulare Vernetzungsprozesse in einem sogenannten Mikrogel, das von einer niedriger vernetzten Matrix (Solphase) umgeben ist und im weiteren Reaktionsverlauf nur auf deren Kosten weiter wachsen kann.

Von Inhomogenitäten in Epoxidsystemen [177-179] im Allgemeinen und Inkompatibilitäten zwischen den Epoxidkomponenten und einer daraus abgeleiteten Tendenz zur Phasenseparation als besonderer Fall (z. B. [160, 171]) wird für verschiedene Epoxidsysteme berichtet. Ein Überschuss von Harz oder Härter wird gelegentlich als Ursache für die Inhomogenität vermutet [175].

Cuthrell et al. [170] beobachten eine Phasenseparation in mehreren Epoxidsystemen, die sich in Form regelmäßig angeordneter kugelförmiger Flöckchen in einer dem Ausgangsmaterial ähnlichen Flüssigkeit äußert. Ihre Größe hängt von der Aushärtungsgeschwindigkeit ab. Die Größe der dicht gepackten, sphärischen Flöckchen ist jedoch recht groß und beträgt zwischen 50 μm und 100 μm [171]. Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass sich die Oberflächenschicht der Proben vom Bulk unterscheidet bzw. dass ein Eigenschaftsgradient von der Oberfläche bis mehrere 100 μm in den Bulk hineinreicht. Die Ausbildung der Inhomogenität soll weiterhin von der Atmosphäre abhängen [170]. Eine weitere Erläuterung dazu wird jedoch nicht gegeben. Das Epoxidsystem bzw. seine Komponenten treten hier offensichtlich in Wechselwirkung mit Bestandteilen der Atmosphäre. Eine Erklärung für die Beobachtungen liefern die ebenfalls in der Literatur beschriebenen Reaktionen zwischen verschiedenen Aminen und Wasser sowie CO_2 aus der Luft [151, 180-185]. Die Inkompatibilität der Epoxidkomponenten entsteht hier tatsächlich erst durch diese Wechselwirkung. Abschnitt 5.6 geht auf diesen praktisch wichtigen Aspekt detailliert ein und schlägt einen Mechanismus vor, der die Beobachtungen erklärt. Die atmosphärisch induzierte Phasenseparation wird vollständig vermieden, wenn Proben wie in der vorliegenden Arbeit an trockener, CO_2 -armer Luft oder in Argon präpariert werden.

Die Art der Probenpräparation hat z. B. auch dann einen Einfluss auf die Homogenität der Proben, wenn Mehrkomponentensysteme nicht ausreichend vermischt werden (z. B. lediglich Handrühren) oder wenn die Exothermie der Vernetzungsreaktion zu groß bzw. die Wär-

meabführung zu klein für die angesetzte Materialmenge ist [160]. Die dieser Arbeit zugrunde liegende Präparationsvorschrift vermeidet auch diese Effekte.

Inhomogenitäten aminvernetzter Epoxidsysteme in Form nodularer Strukturen, d. h. mit Bereichen hoher Netzwerkdicke, die in eine Matrix mit geringerer Netzwerkdicke eingebettet sind [176, 186], werden z. T. ebenfalls als Phasentrennung im Sinne der Abtrennung einer Gelfraktion (entsprechend einer Polymerisation in Lösung) diskutiert [160]. In [160] wird als mögliche Ursache der Mikrogelbildung unter anderem die Aggregation von Reaktionsprodukten wegen der Entstehung von Hydroxylgruppen und den daraus resultierenden Wasserstoffbrücken vermutet. Das leichtere Eindringen von Wasser während der Immersionslagerung führt dann z. B. zu einer stärkeren Weichmachung der geringer vernetzten Bereiche, die in einer größeren T_g -Absenkung sichtbar wird [187]. Die Erhöhung der Vernetzungstemperatur führt zu kleineren Noduli [160]. Für das Epoxidsystem aus DGEBA und Diethylentriamin wird berichtet [176], dass höhere Härtergehalte zu kleineren Noduli mit höherer Netzwerkdicke führen. Es wird vermutet, dass sie sich vor der Gelierung an zufälligen Orten bilden. Ihre Größe wird zwischen 20 nm und 30 nm (TEM) angegeben [176].

Die Inhomogenität von aminhärtenden Epoxiden gilt jedoch als klein im Vergleich z. B. mit anhydridhärtenden Systemen [160]. Manche Autoren [169, 172, 188] gehen darüber hinaus und stellen fest, dass die beobachteten Noduli nicht auf eine inhomogene Vernetzung zurückzuführen sind. Sie weisen darauf hin, dass vergleichbare Strukturen mit denselben Messmethoden auch in Thermoplasten wie Polystyrol (PS) oder Polymethylmethacrylat (PMMA) nachgewiesen werden. Die elektronenmikroskopischen Beobachtungen werden als Folgen der Probenpräparation (z. B. Bruchflächen, Ätzen) und der Wechselwirkung mit dem Elektronenstrahl erklärt [169]. In Streuexperimenten (SAXS, SANS) unterscheiden sich die aminvernetzten Epoxide nicht von Thermoplasten. Für einfache Systeme aus Bisphenol A basierenden Epoxidharzen und Ethylenaminen werden in [169] einige Argumente für eine homogene Netzwerkbildung angeführt.

Unabhängig davon ist noch einmal zu betonen, dass lichtoptische Messmethoden die nodularen Strukturen nicht auflösen können, da sie deutlich kleiner als die Lichtwellenlänge sind. Insbesondere die IR-Spektroskopie misst nur einen Mittelwert des durchstrahlten Probenvolumens. Die hier aus der Literatur abgeleiteten Aussagen gelten darüber hinaus nur für den Bulk. Für die Interpretation der Resultate dünner Epoxidschichten (Morphologie und chemische Struktur) bekommt die Frage der Homogenität eine neue, sehr wichtige Bedeutung, da zusätzlich die spezifische Wirkung der Metalloberfläche ins Spiel kommt.

5.1.3 Wechselwirkungen und Interphasen mit Metallen

Obwohl die Stoffklasse der Epoxide in den technisch hochrelevanten Bereichen des Fügens und des Beschichtens eine große Bedeutung hat, sind die Gründe für ihre guten adhäsiven Eigenschaften noch nicht hinreichend verstanden [153]. Gleiches gilt für die Struktur der Interphase, die sich aus den adhäsiven Wechselwirkungen entwickelt, und für die Alterungsmechanismen, die die Beständigkeit eines Verbundes einschränken.

Dieser Abschnitt fasst aus der Literatur die wesentlichen Resultate zu den Wechselwirkungen von Epoxidsystemen mit Metallen zusammen, die für die *chemische Struktur* der Interphase und ihre Entstehung relevant sind. Chemische Prozesse der Alterung gehen nur dann in die Betrachtungen ein, wenn sie Rückschlüsse auf die Struktur und die Eigenschaften der Interphase im ungealterten Zustand zulassen. Darüber hinausführende Effekte in der Interphase, wie z. B. die Entstehung von inneren Spannungen an der Grenzfläche Polymer-Metall [189-193], sind nicht berücksichtigt. Hier sei lediglich auf die Literatur verwiesen.

Die Untersuchungen von Klebungen technischer Metalloberflächen mit Modellepoxidsystemen auf der Basis von Epoxidharzen (meist DGEBA) und Aminhärttern zeigen, dass die Aminkomponente eine große Affinität zu den polaren Grenzflächen hat und sich häufig in der oberflächennahen Zone auf Kosten des Epoxidharzes anreichert [194-202]. Dahinter entsteht entsprechend ein Verarmungsbereich [200], der reich an Oxirangruppen ist, die mangels Reaktionspartnern nicht vollständig ausreagieren können. Die Zusammensetzung der Interphase variiert lokal und unterscheidet sich vom Bulk [203]. Die Entmischungszone ist sehr dick im Vergleich zur Größe der Härtermoleküle. Sie kann deshalb nicht allein auf eine Chemisorption des Härters an der Substratoberfläche zurückgeführt werden. Die Entmischungsvorgänge und die daran geknüpften chemischen und morphologischen Inhomogenitäten der Interphase beeinflussen die Klebfestigkeit. Sie sind weiterhin für die Feuchtebeständigkeit von Klebungen relevant. Brockmann et al. konnten z. B. zeigen, dass freies Dicyandiamid auf Chromsäure-anodisiertem Aluminiumoxid mit Wasser zu Guanylharnstoff reagiert [204]. Die als Folge von eindiffundierendem Wasser entstehende Alkalität beeinträchtigt die Hydratationsbeständigkeit der Oxide drastisch und war nachweislich Ursache für größere Schäden in Klebungen.

Die genannten Arbeiten belegen die Selektivität der Wechselwirkungen von Molekülen der Epoxidsysteme mit den verschiedenartigen Substraten. Die Interpretation der Messdaten an den Harz-Härter-Systemen dringt jedoch wegen der vielfältigen Einflussparameter und Prozesse bisher nicht bis zu den elementaren Vorgängen vor.

In einigen Publikationen werden daher Adsorptionsexperimente mit *Modellmolekülen* auf besser charakterisierten Metalloberflächen (z. B. Fe, Cu, Al, Si, Ti, Au; in verschiedenen

Oberflächenzuständen) vorgestellt [148, 153, 195, 205-212]. Die Moleküle enthalten chemische Strukturelemente, welche in Epoxidsystemen vor oder nach der Vernetzung vorkommen [148, 212-215]. Mit der Anwendung verschiedener spektroskopischer Methoden auf die Adsorption von definierten Molekülen an natürlichen und an speziell präparierten Werkstoffoberflächen gelingt es, die elementaren adhäsiven Wechselwirkungen genauer zu verstehen. Andere Untersuchungen greifen z. B. vereinfachend auf Pulver der Metalle bzw. Metalloxide zurück, die in die flüssigen Epoxidkomponenten oder reaktiven Modellmoleküle der Systeme eingemischt werden, um die für die Wechselwirkung relevante effektive Oberfläche zu vergrößern (z. B. [201, 216-219]).

Die Resultate lassen sich wie folgt zusammenfassen.

Untersuchungen mit verschiedenen Epoxidharzen [148, 197, 206, 212, 220] zeigen nach überwiegender Einschätzung der Autoren, dass die Oxirangruppen keine Reaktionen mit den untersuchten Metalloberflächen eingehen. Die Hydroxylgruppen im Epoxidnetzwerk sind kaum reaktiv gegenüber den betrachteten Substraten (z. B. Aluminium, Eisen, Stahl, Zink, Kupfer). Stattdessen wird die Vorzugsadsorption bzw. Chemisorption der Amingruppen des Härters an die Oberflächen beobachtet [148, 163, 172, 196, 200, 201, 203, 208, 211, 219, 220]. Starke Wechselwirkungen mit den Oberflächen werden insbesondere den Stickstoffatomen der Aminhärter zugeschrieben. Die primären und die sekundären Amingruppen können erstens als weiche Lewisbasen von Hydroxylgruppen der Oxidoberfläche protoniert werden, sofern deren Lewis-Azidität entsprechend ausgeprägt ist. Die Stickstoffatome in primären, sekundären und tertiären Amingruppen können zweitens als Donor über ihre einsamen Elektronenpaare zu Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen mit Metallatomen in verschiedenen Oxidationsstufen fähig sein.

Die abgeleiteten Wechselwirkungsmechanismen hängen stark von den betrachteten Epoxidsystemen und den ausgewählten Metalloberflächen ab. Die Reaktionsmodelle wurden bisher nur indirekt aus vorwiegend im UHV erhaltenen experimentellen Befunden für wenige Substratoberflächen abgeleitet. Sie haben somit den Status von Hypothesen. Welche der Reaktionen tatsächlich im Polymer als Adhäsionsmechanismen wirken, ist noch unklar. Dazu gehört, dass die Reaktionsprodukte an die Oberfläche *und* an das vernetzte Epoxid gebunden sein müssen. Über Stärke und Stabilität der postulierten chemischen Adhäsionsbindungen gibt es noch keine Kenntnis. Bislang fehlt auch der Übergang vom Adsorptionsexperiment zur Vernetzung und zur Charakterisierung des Epoxidnetzwerkes in der Interphase. Weiterhin verlangt die systematische Charakterisierung der Substratoberfläche künftig noch größere Aufmerksamkeit, weil in der Regel sehr verschiedene Reaktionsplätze nebeneinander vorkommen. Auch die Gegenwart von Wassermolekülen spielt eine Rolle [216-218], ohne dass bisher ein genaues Verständnis für einen Mechanismus entwickelt wurde.

Nur sehr wenige Arbeiten befassen sich mit der Entstehung der Interphase, die eine Folge der adhäsiven Wechselwirkungen der Moleküle mit den Metalloberflächen ist. Für die Polymerisation des Epoxidsystems auf Aluminiumsubstraten wird eine Katalyse durch acide Hydroxylgruppen der Oberfläche vermutet [196]. Der Nachweis bleibt jedoch unbefriedigend, da er nur indirekt aus der Spektroskopie von Bruchflächen abgeleitet wird. Eine Beschleunigung auf Aluminiumoxid erfährt [218] zufolge nicht nur die Epoxidvernetzung durch den Verbrauch von Oxiran- und Amingruppen, sondern auch die Homopolymerisation. In [216] wird vermutet, dass diese Homopolymerisation erst aufgrund der Deaktivierung des Härters (aromatisches Amin) durch starke Wechselwirkungen mit der Aluminiumoxidoberfläche und daraus folgendem Aminmangel möglich wird. Die Homopolymerisation in [218] wird jedoch vermutlich auch durch die hohen Vernetzungstemperaturen (160 - 200 °C) und -zeiten (bis 200 min) sowie durch die Auswahl eines monofunktionellen Amins begünstigt, für das keine sterische Behinderung der entstehenden Hydroxyl- und tertiären Amingruppen zu erwarten ist (vgl. Abschnitt 5.1.1). Weiterhin bleibt die Rolle des Wassers auf den verwendeten Aluminiumoxidpulvern unklar. Die Übertragbarkeit der Aussagen auf vernetzende Epoxidsysteme auf Metalloberflächen ist also nicht sichergestellt.

Die katalytische Wirkung von Stahl auf die Vernetzung eines Epoxidsystems in dünnen Schichten wird in [221] vermutet. Für die Reaktion eines heißhärtenden 1K-Epoxidsystems (BF_3 -katalysierte Homopolymerisation von DGEBA) nimmt der Umsatz mit abnehmender Filmdicke ($d_{\text{EP}} = 10 - 1000 \text{ nm}$) zu. Die Resultate aus [221-225] bestätigen auch die gute Eignung der FTIR-ERAS für vergleichbare Untersuchungen.

Auch Ionen der Übergangsmetalle, wie z. B. Zink (vgl. auch [226, 227]) und Kupfer, die mit den Aminhärttern der Epoxidsysteme Komplexe bilden können, beschleunigen der Literatur [228] zufolge die Polymerisation bzw. führen zu höheren Umsätzen der funktionellen Gruppen. Sie werden dem Epoxidsystem gezielt als Additiv beigelegt (z. B. als Metallpulver), um die Eigenschaften zu verbessern [228], oder sie entstehen auf der Metalloberfläche durch oxidative Auflösung ihrer Oxid- bzw. Hydroxidbedeckung [148]. Insbesondere Kupfer ist für seine Komplexbildung mit Aminen bekannt [148, 212, 229]. Die Resultate zeigen, dass der Oberflächenzustand der Metallsubstrate und insbesondere die Verfügbarkeit von Wassermolekülen eine wichtige Rolle spielen. Die Mechanismen und ihre Bedeutung für die Entstehung sowie die Struktur der Interphase sind bisher jedoch nicht verstanden.

Roche et al. berichten in besonders großem Umfang von der Bildung metallorganischer Komplexe. Ihre Arbeiten [192, 230-240] untersuchen die Interphase von verschiedenen aminvernetzenden Epoxidsystemen auf unterschiedlichen Metalloberflächen anhand von Beschichtungen (Schichtdicken zwischen 40 μm und 1500 μm [238]) und Klebverbunden und verdienen daher besondere Beachtung. Für das Epoxidharz DGEBA werden die Amine DETA (Diethylentriamin) und IPDA (Isophorondiamin) als Vernetzer eingesetzt. Als Substrate

dienen die nativen oder vorbehandelten Oberflächen der Metalle Aluminium, Titan, Zinn, Zink, Eisen, Chrom, Kupfer, Silber, Nickel, Magnesium und Gold. Die Metalle kommen mit den einzelnen Aminen oder mit den gemischten, reaktiven Epoxidsystemen für definierte Zeiten in Kontakt. Die vernetzenden Systeme werden anschließend bei erhöhten Temperaturen ausgehärtet. Die Autoren vermuten die Chemisorption der Amine bei gleichzeitiger, teilweiser Auflösung der Metalloberflächen bzw. ihrer Oxid- bzw. Hydroxidbedeckung. Dabei entstehen Chelat- oder Ligandenkomplexe aus den freien Elektronenpaaren der Amingruppen und den Metallionen [235, 238], die weit in das Polymer hineindiffundieren. In der Interphase scheiden sich diese Komplexe im Falle des IPDA in Form nadelförmiger Kristalle aus, da ihre Konzentration die Löslichkeitsgrenze bei Raumtemperatur überschreitet. Diese Komplexkristalle wirken wie kurze Fasern, und liegen im Bulk (das Amin wurde zuvor durch Kontakt mit dem Metall „modifiziert“) dispergiert und zufällig verteilt vor [237]. In der Interphase zu Metallen orientieren sie sich parallel zur Grenzfläche. Für das System aus DGEBA und DETA wird keine Kristallisation festgestellt. Die Komplexbildung wird hier vor allem indirekt aus Größen wie der Glasübergangstemperatur, dem Umsatz oder dem Elastizitätsmodul abgeleitet. Der Nachweis z. B. der Metallionen wird unter anderem mit FTIR, ICP (Inductively-Coupled-Plasma-Spektroskopie) oder NMR geführt. Die Ausdehnung der Interphase in den vernetzenden Systemen beträgt etwa 200 - 600 μm – abhängig von der Art des Härter, dem Mischungsverhältnis, den Prozessparametern (Temperatur, Zeit), der Schichtdicke und der Substratvorbehandlung [238].

Die Resultate von Roche et al. stehen auf den ersten Blick im Widerspruch zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit. Im Vorgriff auf die Resultate in Abschnitt 5.4 sei daher an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Komplexbildung in dünnen Epoxidfilmen auf Gold- und Aluminiumoberflächen nicht bestätigt werden konnte. Eine genauere Betrachtung der von Roche et al. beschriebenen experimentellen Vorgehensweise ergibt jedoch, dass offensichtlich keine ausreichenden Vorkehrungen getroffen wurden, um die Reaktion der Amine mit Wasser und CO_2 aus der Atmosphäre zu vermeiden (vgl. Abschnitt 5.6). Die veröffentlichten IR-Spektren in [232] unterstützen die Annahme, dass diese Nebenreaktion für den Verbrauch bzw. die Blockierung von Amingruppen verantwortlich ist. Die verminderten Glasübergangstemperaturen und die geringeren Umsätze der Schichten sind daher vermutlich auch auf diese Reaktion zurückzuführen. Auch die Peakshifts in den NMR-Spektren können eine Folge davon sein. Die jüngsten Arbeiten [233, 234] gehen dann auch auf die Möglichkeit der Carbonatbildung ein und weisen darauf hin, dass sich das Aussehen der nadelförmigen Komplexkristalle im IPDA-System von dem der Carbonatkristalle unterscheidet, deren Entstehung nun ebenfalls berichtet wird. Diese Beobachtung ist jedoch nicht auf das System aus DGEBA und DETA übertragbar, da es keine Kristalle aus modifiziertem Amin ausscheidet. Es ist weiterhin möglich, dass sich das chemische Verhalten der Amine durch die Auf-

nahme von Wasser aus der Atmosphäre, ebenso wie für die Reaktion mit CO_2 (vgl. Abschnitt 5.6 und [182]), derart ändert, dass ein stärkerer Ätzangriff auf die Metalloberflächen erfolgt. Zuletzt sei darauf hingewiesen, dass die Aluminium- und die Kupfersubstrate als Folge der Oberflächenbehandlung eine größere Menge an Hydroxid und adsorbiertem Wasser aufweisen, als dies in der vorliegenden Arbeit mit nativen Oberflächen der Fall ist. Somit ist mit einer größeren Menge an herausgelösten Ionen bzw. Metallkomplexen zu rechnen. Die Auflösung der Goldoberfläche durch das Amin [233] kann so jedoch nicht erklärt werden und bleibt im Widerspruch zu den Resultaten dieser Dissertation.

Zu den Eigenschaften der Interphase kann im weiteren Sinn auch ihr Verhalten während der *Alterung* gezählt werden. Ihre besondere Struktur (wie z. B. die Vorzugsadsorption und die Anreicherung von Amingruppen an der Grenzfläche oder die Gegenwart von gelösten Metallionen im Polymer) bestimmt auch ihre Beständigkeit gegenüber äußeren Einflüssen wie Temperatur und Feuchtigkeit. So werden z. B. Komplexe von Metallionen, insbesondere die des Kupfers, für Alterungsprozesse in vernetzten Epoxidsystemen verantwortlich gemacht. Auf Kupfer kommt es bei heißhärtenden Epoxidsystemen z. T. bereits bei der Vernetzungstemperatur (z. B. $180\text{ }^\circ\text{C}$ im System DGEBA-DDA) zu Degradation [241], die im Bulk nicht beobachtet wird. Die thermooxidative Alterung von Epoxidsystemen bei erhöhter Temperatur ($125 - 150\text{ }^\circ\text{C}$) wird der Literatur [242, 243] zufolge in Gegenwart von Kupfer im Vergleich zu anderen Substraten beschleunigt. Die an der Metallseite durch Vorzugsadsorption angereicherten primären und sekundären Amingruppen sind (vor allem bei erhöhten Temperaturen) für Alterungs- bzw. Degradationsreaktionen empfänglich [242, 244-246]. Alterungsphänomene dienen so ggf. als Sonde für die Struktur der Interphase im ungealterten Zustand.

Der Stand des Wissens zur Adhäsion von Epoxidsystemen auf Metallen lässt viele Fragen offen. Dies gilt gleichermaßen für die chemische Struktur der Interphase, die sich infolge der adhäsiven Wechselwirkungen ausbildet. Die Struktur der Interphase vernetzter Epoxidsysteme und die Prozesse zu ihrer Entstehung sind noch nicht ausreichend verstanden. Für die nachfolgende Untersuchung verdient das Verhalten des Aminhärters hinsichtlich Vorzugsadsorption und Phasentrennung besondere Aufmerksamkeit. Der Oberflächenzustand der Substrate ist stets zu berücksichtigen. Die Entstehung von Metallionen an der Grenzfläche und ihre Diffusion in das Polymer sind als Konkurrenz zur Polyaddition und auch mit Hinblick auf die mögliche Katalyse von Reaktionen zu prüfen. Sie können insbesondere die Reichweite des Substrateinflusses bestimmen, sodass unterschiedliche Eigenschaften in Abhängigkeit von der Filmdicke erwartet werden dürfen.

Der folgende Abschnitt fasst die Struktur und die Eigenschaften der Komponenten des ausgewählten Epoxidsystems zusammen. In den Abschnitten 5.3 und 5.4 sind die Resultate

zum Epoxidbulk und zu dünnen Epoxidschichten auf den verschiedenen Substratmetallen zusammengestellt, deren Vergleich letztlich Rückschlüsse auf das Interphaseverhalten erlauben soll.

5.2 Die Komponenten des gewählten Epoxidsystems

Das gewählte System ist ein Prototyp für einen zweikomponentigen, bei Raumtemperatur vernetzenden Epoxidklebstoff mit duromeren Eigenschaften des Endprodukts. Vergleichbare Systeme werden auch für Beschichtungen und Kompositwerkstoffe eingesetzt [247, 248]. Im Unterschied zu den meisten technischen Formulierungen berücksichtigt die Auswahl seiner Komponenten lediglich die Grundbestandteile Harz und Härter. Auf den Einsatz von Additiven oder Füllstoffen wird verzichtet. Diese Vereinfachung vermeidet physikalische und chemische Prozesse, die die Reaktionen der hauptsächlich strukturbildenden Grundkomponenten überdecken oder experimentelle Analysemethoden behindern können.

Als Harzkomponente des Epoxidsystems wird der difunktionelle Diglycidylether des Bisphenol A (DGEBA) ausgewählt. Die Vernetzerverkomponente ist Diethylentriamin (DETA). Zur Präparation von Epoxidproben wird eine Mischung von DGEBA und DETA im Verhältnis 100:14 bezüglich der Masse vorgegeben. Diese Relation ist das Resultat einer Parameterstudie, die die mechanischen Eigenschaften von RT-vernetzten Epoxid-Aluminium-Verbunden optimiert. So werden maximale Zugscherfestigkeiten und ein grenzflächennah kohäsives Bruchbild erzielt [249, 250].

Die Eigenschaften von DGEBA und DETA sind in den folgenden Abschnitten 5.2.1 und 5.2.2 zusammengefasst. Darüber hinaus werden in Abschnitt 5.2.4 auch Eigenschaften ihrer unregierten Mischung mit den theoretischen Mitteln aus Abschnitt 3.2.1.4 vorausberechnet, die experimentell nicht zugänglich sind, da unmittelbar nach dem tatsächlichen Mischen die Vernetzungsreaktion einsetzt. Die Ergebnisse sind Grundlage für die Bewertung und die quantitative Auswertung der Eigenschaften des vernetzenden Epoxidsystems in Abschnitt 5.3.2. Weiterhin werden die wesentlichen Eigenschaften des Lösungsmittels Methylethylketon (MEK) vorgestellt (Abschnitt 5.2.3), das streng genommen keine Komponente des Epoxidsystems ist; für die Präparation und Strukturbildung dünner Epoxidfilme auf den Metallsubstraten ist es dennoch von Bedeutung.

5.2.1 Das Epoxidharz DGEBA

DGEBA ist das in der Technik am häufigsten eingesetzte Epoxidharz. Für die vorliegende Untersuchung wird – wie auch in vielen Anwendungen [160] – seine nahezu monomere, difunktionelle Form gewählt, die von Dow Plastics unter der Bezeichnung D.E.R.[®] 332 [247] vertrieben wird.⁶⁴ Abb. 5.2-1 zeigt die chemische Strukturformel des DGEBA-Monomers (molare Masse $M = 340 \text{ g/mol}$), weitere technische Daten der Substanz stellt Anhang 10.2.1.1 bereit.

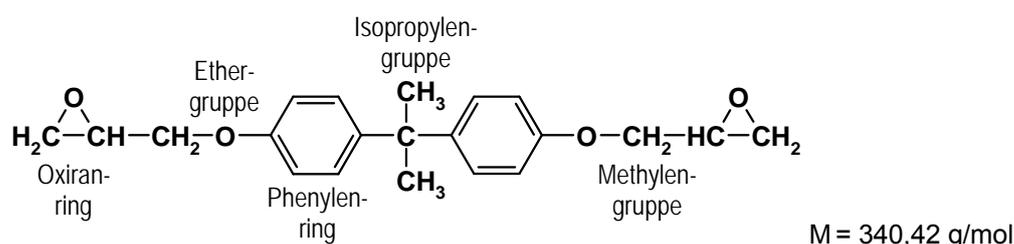


Abb. 5.2-1: Chemische Strukturformel des Diglycidylethers von Bisphenol A (DGEBA).

DGEBA liegt im thermodynamischen Gleichgewicht bei Raumtemperatur als kristalliner Feststoff vor.⁶⁵ Sein Schmelzpunkt liegt bei ca. $42 \text{ }^\circ\text{C}$. Zur Verarbeitung muss DGEBA daher stets aufgeschmolzen werden. Eine DGEBA-Schmelze kann jedoch auch unterkühlt bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von einigen Wochen hinweg metastabil flüssig aufbewahrt werden. Die Gegenwart von Kristallisationskeimen, z. B. auch Feuchtigkeit, beschleunigt die Kristallisation jedoch erheblich. Sie erfolgt dann während einiger Stunden bis hin zu wenigen Tagen.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die nativen Metalloberflächen der Substrate heterogene Keimbildung induzieren können. Darüber hinaus ist die Luftseite einer offenen Klebung bzw. einer dünnen Schicht leicht für das Angebot von Feuchte aus der Atmosphäre zugänglich. Die Kristallisation von DGEBA aus einem reaktiven Epoxidansatz mit hohem Anteil an Monomeren ist daher grundsätzlich, vor allem aber für dünne Schichten auf den Metallen, in Betracht zu ziehen.

⁶⁴ Der nahezu vollständig monomere Zustand von D.E.R.[®] 332 drückt sich insbesondere in dem maximalen Epoxidäquivalentgewicht von 175 g aus (vgl. technische Daten in Anhang 10.2.1.1), das mit dem rein monomeren DGEBA (Epoxidäquivalentgewicht von 170 g) in guter Näherung übereinstimmt. Mit der FTIR werden darüber hinaus keine OH-Gruppen nachgewiesen (siehe z. B. bei 3500 cm^{-1} in Abb. 10.5-1, Anhang 10.5.1). D.E.R.[®] 332 zeigt dank des Fehlens der Oligomerfraktionen eine relativ niedrige Viskosität und eine helle Farbe.

⁶⁵ Kristallines DGEBA hat die Raumgruppe $P2_1/c$ (monoklin), eine Elementarzelle enthält vier Moleküle. Die Kräfte zwischen DGEBA-Molekülen beschränken sich auf Van-der-Waals-Wechselwirkungen [251, 252].

Abb. 5.2-2 zeigt die Vorzugskonformation des DGEBA, die sich aus dem quantenmechanischen Molecular-Modelling⁶⁶ ergibt (zur Methode vgl. Abschnitt 3.2.1.5). Diese Konformation, die einem Energieminimum entspricht (Vereinfachungen: $T = 0$ K, keine intermolekularen Wechselwirkungen), wird einer Normalkoordinatenanalyse unterzogen; die Resultate unterstützen und erweitern die IR-Bandenzuordnung anhand von Bandenkatalogen und Experimenten mit Modellsubstanzen. Ausgewählte Normalschwingungen des DGEBA sind in Anhang 10.4.1 wiedergegeben. Eine vollständige Darstellung kann [86, 253] entnommen werden.

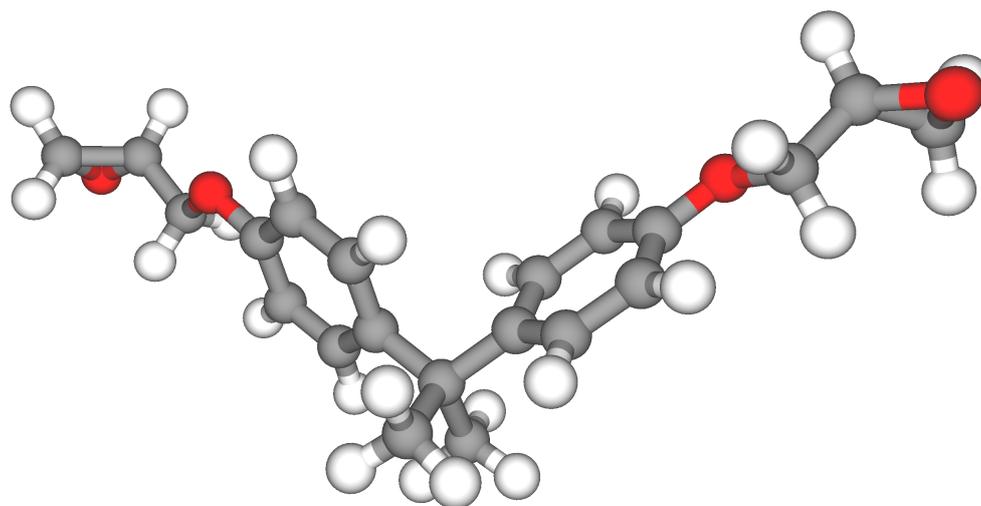


Abb. 5.2-2: Quantenmechanisch berechnete Molekülkonformation (Energieminimum) des Monomeren DGEBA bei $T = 0$ K (**grau:** Kohlenstoff, **weiß:** Wasserstoff, **rot:** Sauerstoff).

Abb. 5.2-3 zeigt das IR-ATR-Spektrum (ZnSe-Hemisphäre, Einfallswinkel: 60° , s-Polarisation) von DGEBA mit der Zuordnung seiner charakteristischen Banden zu den funktionellen Gruppen, soweit diese ausreichend spezifisch sind und eindeutig zugeordnet werden können. Die gemessenen Bandenlagen entsprechen in guter Genauigkeit den Berechnungen aus dem quantenmechanischen Molecular-Modelling. IR-Spektrum und Bandenzuordnung sind in gutem Einklang mit der Literatur (z. B. [93]). Die Resultate der Normalkoordinatenanalyse liefern darüber hinaus weiterführende und detailliertere Informationen zu den Charakteristika der zugrunde liegenden Eigenschwingungen bzw. der verschiedenen Absorptionsbeiträge zu den einzelnen Peaks, die aus Bandenkatalogen allein nicht zugänglich sind. Die Ergebnisse der in [86, 253] ausführlicher geführten Diskussion seien hier nur kurz, im Wesentlichen in Hinblick auf die Schwingungen der Phenyl-, Oxiran- und Ethergruppen, zusammengefasst.

⁶⁶ Die Berechnungen mit dem QM-Molecular-Modelling und die folgende Normalkoordinatenanalyse für die Moleküle bzw. Modellmoleküle des untersuchten Epoxidsystems wurden am Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM, Bremen) durchgeführt. Der Dank gilt den Herren Dr. Bernhard Schneider und Dr. Peter Schiffels.

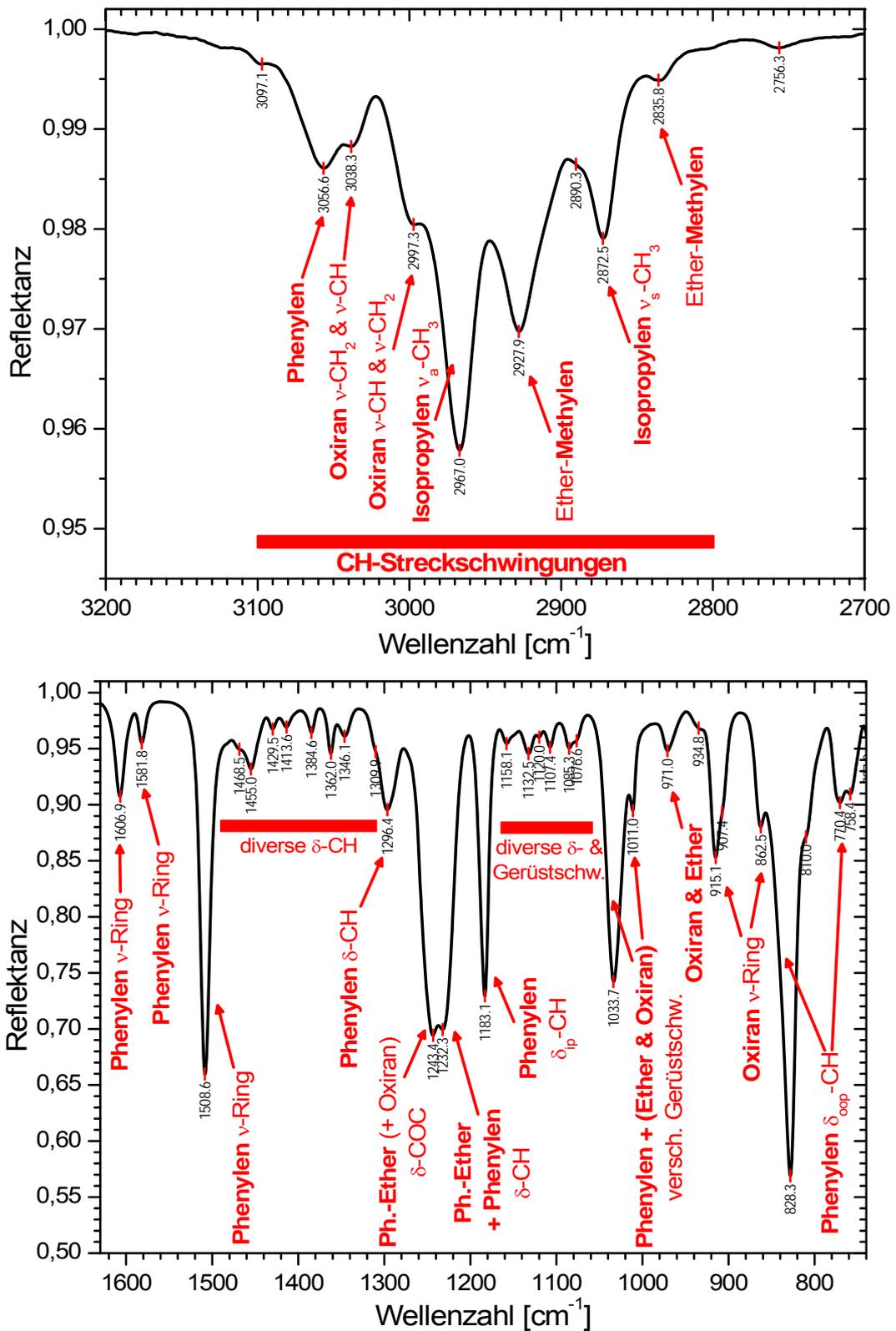


Abb. 5.2-3: IR-ATR-Spektrum (ZnSe-Hemisphäre, Einfallswinkel: 60°, s-Polarisation) von DGEBA; Bandenzuordnung unterstützt durch Normalkoordinatenanalyse.

Die CH-Streckschwingungen des DGEBA-Moleküls liegen im Bereich von 3100 cm^{-1} bis etwa 2800 cm^{-1} . Die Positionen der einzelnen CH-Banden sind wenig spezifisch in Bezug auf die benachbarten Phenyl-, Oxiran-, Ether- oder Isopropylgruppen. Da außerdem die Intensitäten gering sind, sollten diese Banden nur als Zusatzinformation zurate gezogen werden. Sie unterstützen die Spektrenauswertung allenfalls qualitativ, etwa bei der Analyse der Vernetzung im Reaktivsystem.

Die Banden bei 1607 cm^{-1} , 1582 cm^{-1} und 1509 cm^{-1} werden eindeutig als Streckschwingungen des Phenylrings identifiziert. Sie setzen sich aus jeweils zwei Normalschwingungen zusammen, die den zwei verschiedenen Phenylgruppen des DGEBA zugeordnet werden können und die sich nur wenig in ihrer Frequenz unterscheiden (Schwingungen Nr. 118 bis Nr. 123 in Anhang 10.4.1). Erst aus den Ergebnissen des QM-Modellings geht deutlich genug hervor, dass die Phenylgruppen verschiedene Orientierungen im Molekül haben und entsprechend auch verschieden orientierte Übergangsdipolmomente besitzen müssen.⁶⁷ Daher darf angenommen werden, dass Vorzugsorientierungen der Moleküle, die unter Umständen in dünnen Schichten relativ zum Substrat vorliegen können, keinen signifikanten Einfluss auf die Intensität der genannten Phenylbanden nehmen. Sofern die Phenylgruppen, den Erwartungen aus der Literatur entsprechend, nicht an chemischen Reaktionen teilnehmen, bleiben ihre Peakintensitäten während der Vernetzung des Epoxids konstant. Sie eignen sich somit als besonders sichere „innere Standards“ (Referenzbanden) für die Normierung von IR-Spektren.⁶⁸ Wegen ihrer ausreichenden Intensität⁶⁹ eignet sich die Phenylbande bei 1509 cm^{-1} voraussichtlich am besten für die quantitative Auswertung von ultradünnen Epoxidschichten mit Filmdicken im nm-Bereich. Ein Maß für die Intensität kann leicht aus der Peakhöhe abgeleitet werden.

Sehr spezifisch und intensitätsstark ist auch die Phenylbande bei 1183 cm^{-1} der in-plane CH-Deformationsschwingung (Nr. 89). Auch sie eignet sich sehr gut als Referenzbande. Die entsprechende out-of-plane Schwingung bei 828 cm^{-1} (Nr. 55) überlappt dagegen mit weite-

⁶⁷ Die zwischen den beiden Phenylgruppen des DGEBA befindliche Isopropylgruppe öffnet mit ihren Bindungen einen Winkel von $109,3^\circ$. Die Phenylringe sind jedoch um ihre Bindungsachsen mit dieser Isopropylgruppe deutlich gegeneinander verkippt. Sie stehen daher mit einem Winkel von $77,8^\circ$ (bezogen auf die Normalen der von den Ringen aufgespannten Flächen) nahezu senkrecht aufeinander. Entsprechend unterscheiden sich auch die Orientierungen der Übergangsdipolmomentvektoren ihrer Schwingungen.

⁶⁸ Diese Normierung ist üblich, um IR-Spektren bei geringfügig verschiedenen Polymerfilmdicken miteinander vergleichen zu können (vgl. Abschnitt 3.2.1). Im Rahmen dieser Arbeit wird die Normierung für die quantitative Auswertung der Oxiransätze eingesetzt (siehe auch Abschnitt 5.3.2).

⁶⁹ Das QM-Modelling erklärt auch die größere Intensität der Phenylbande bei 1509 cm^{-1} . Die Normalschwingungen 118 und 119 in Anhang 10.4.1 belegen neben der Oszillation der Phenylgruppen auch eine signifikante Beteiligung des Ethersauerstoffs in DGEBA. So entsteht ein größeres Übergangsdipolmoment, das den Auswahlregeln der IR-Spektroskopie entsprechend zu höherer Absorption führt. Da auch der Ethersauerstoff voraussichtlich nicht an den chemischen Reaktionen des Polymers beteiligt ist, wird die Eignung der Bande als innerer Standard nicht eingeschränkt.

ren Banden (Oxiran-, Phenylen- und Gerüstschwingungen) und kann daher nicht ohne schwierige Peakseparation ausgewertet werden.

Ein mit Vorbehalten sinnvolles Maß für die Etherkonzentration (z. B. als Normierungsbande) kann sich bestenfalls auf die Banden um 1237 cm^{-1} (z. B. Nr. 95) und bei 1034 cm^{-1} (Nr. 73) stützen. Die Schwingungen sind jedoch in beiden Fällen nicht sehr lokal, da die Phenylengruppen stets an den Oszillationen des Ethers beteiligt sind. Darüber hinaus überlappen beide Banden mit Oxiran- (z. B. Nr. 96), Phenylen- und Gerüstschwingungen (unter Beteiligung von Phenylen-, Isopropylen- und Methylengruppen). Selbst eine Auswertung mittels Bandenseparation (Peakfitting) ist daher fragwürdig.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Bandenintensität und -lage der Ethergruppe am Phenylenring grundsätzlich nicht auf den Ether des Reaktionsproduktes aus Oxiran- und Hydroxylgruppen übertragen werden können, da die chemische Umgebung (d. h. die benachbarten funktionellen Gruppen) verschieden sind.

Die Bande bei 915 cm^{-1} erlaubt eine gute Bestimmung der Epoxid- bzw. Oxiranintensität, da sie von benachbarten Peaks ausreichend isoliert ist und so über die Messung von Peakhöhen einfach ausgewertet werden kann. Auch für die Oxiranbanden gilt eine gute Unabhängigkeit von Molekülorientierungseffekten, da sich stets die zwei Normalschwingungen der zwei verschiedenen Oxirangruppen des DGEBA mit verschiedenen orientierten Übergangsdipolmomenten addieren. Die Schwingung (z. B. Nr. 63) erfolgt zwar unter Beteiligung der Methyl- und schwach auch der Ethergruppen. Sie ist jedoch für die Oxirangruppe ausreichend charakteristisch und spezifisch. Die Beiträge von Phenylen- und Isopropylenschwingungen (z. B. Nr. 62 und Nr. 65) zur Intensität um 915 cm^{-1} sind aufgrund ihrer kleinen Übergangsdipolmomente gering. Sie erzeugen aber einen Untergrund unter der eigentlichen Oxiranbande, der bei der quantitativen Auswertung in der Definition einer geeigneten Basislinie berücksichtigt werden muss.

Die Ergebnisse der mit QM-Modelling unterstützten Normalkoordinatenanalyse liefern ausreichend Belege für die gute Eignung der Oxiranbande bei 915 cm^{-1} zur quantitativen Auswertung des Reaktionsfortschritts in DGEBA-basierten Epoxiden. Die Literatur (z. B. [168, 180, 254, 255]) bevorzugt ebenfalls diese Bande. Die Zuordnung zum Oxiranring ist dort jedoch nur empirisch anhand von Modellsubstanzen und -reaktionen (z. B. [256]) begründet.

Eine weitere Möglichkeit zur Auswertung der Oxirangruppe besteht in der Absorption bei ca. 863 cm^{-1} . Sie setzt sich aus vier verschiedenen Schwingungen (z. B. Nr. 59 und Nr. 57) zusammen, ist jedoch nur als Schulter an die große, benachbarte Phenylen-Deformationsschwingung (828 cm^{-1}) angeschlossen. Ihre Auswertung erfordert in jedem Fall eine aufwendige Bandenzerlegung. Die Oxiranbande bei 971 cm^{-1} (z. B. Nr. 68) bietet bessere Voraussetzungen für die quantitative Analyse. Für die Verfolgung der Epoxidvernetzung ist zu prü-

fen, inwiefern sich die benachbarten Peaks während der chemischen Reaktion verändern (vgl. Abschnitt 5.3.2).

Aus dem IR-ATR-Spektrum des flüssigen DGEBA wird, wie in Abschnitt 3.2.1.3 beschrieben, die optische Funktion bestimmt, die als reine Materialgröße nicht mehr vom Messverfahren abhängt (siehe Anhang 10.5.1 für Übersichtsspektrum, Brechungs- und Absorptionsindex). Sie dient insbesondere zur Berechnung der unreaktierten Mischung von DGEBA und DETA in Abschnitt 5.2.4.

5.2.2 Der Vernetzer DETA

In der Technik werden für Epoxidsysteme oft Amine als Vernetzer eingesetzt [167]. Diethylentriamin (DETA) gehört zur Gruppe der aliphatischen Polyaminvernetzer. Verglichen mit den aromatischen Aminen weisen diese eine höhere Reaktivität mit den Oxiranringen der Epoxidharzkomponente bei geringerer Giftigkeit aus, sodass insbesondere die Ethylenamine häufig für raumtemperaturhärtende Klebstoffe vorgesehen werden und auch zu den ersten eingesetzten Vernetzern für Epoxidharze gehörten [257].

Das gewählte Diethylentriamin wird von Dow Plastics unter der Bezeichnung D.E.H.[®] 20 [248] angeboten und besitzt eine Reinheit von ca. 98,5 % („purum“)⁷⁰. Für die Reaktion mit Oxirangruppen stellt es jeweils zwei aktive Wasserstoffatome in zwei endständigen primären Amingruppen sowie eine mittelständige sekundäre Amingruppe bereit, sodass für die Vernetzung mit dem Epoxidharz fünf Verknüpfungsmöglichkeiten (reaktive Zentren) je DETA-Molekül vorhanden sind.⁷¹ Abb. 5.2-4 zeigt die chemische Strukturformel des DETAs. Technische Daten der Substanz sind Anhang 10.2.1.2 zu entnehmen.

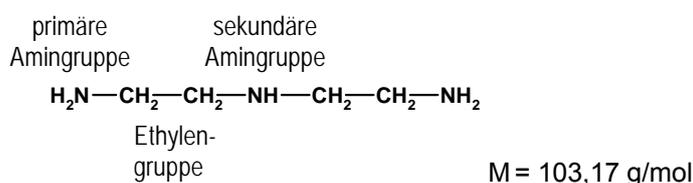


Abb. 5.2-4: Chemische Strukturformel von Diethylentriamin (DETA).

DETA hat im Unterschied zu DGEBA einen Dampfdruck, der bei Raumtemperatur deutlich größer als 10^{-3} mbar (0,08 mm Hg bei 20 °C gemäß [258]) ist. Daher ist es möglich, dass

⁷⁰ Die massenspektroskopische Kontrolle (ESI-MS) weist einige unbekannte Verunreinigungen (molare Massen M : 190 g/mol und 225 g/mol) nach. Von einer Aufreinigung wird jedoch abgesehen, weil der Vernetzer in technischen Klebstoffformulierungen auch in dieser Form eingesetzt wird.

⁷¹ Eine Aminfunktionalität ≥ 4 und die Verwendung des monomeren, difunktionellen DGEBA sind in der Praxis durchaus typisch für die Herstellung von Epoxidnetzwerken [160].

etwas DETA-Monomer aus dem frischen, reaktiven Gemisch der Komponenten bei Raumtemperatur und Normaldruck entweicht und so das Mischungsverhältnis verändert. Dies ist insbesondere für die Untersuchung dünner Filme zu prüfen, denn diese besitzen eine sehr große Oberfläche bezogen auf das Polymervolumen.⁷² Dünne Filme sind folglich stärker betroffen als dickere Schichten. Vor allem bei der Präparation der dünnsten offenen Schichten muss deshalb durch geeignete Maßnahmen dafür gesorgt werden, dass keine signifikante Menge des Härters entweichen kann (siehe Abschnitt 5.4.1).

DETA ist in der organischen Chemie als wichtiger Vertreter dreizähliger Liganden bekannt und bildet mit vielen Übergangsmetallionen (z. B. Cu^{2+} , Co^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+}) Komplexe [259-262]. Dieser Aspekt verdient eine besondere Beachtung für die Betrachtung der Wechselwirkungen des Epoxidsystems mit den Metalloberflächen.

DETA ist weiterhin – wie viele andere Ethylenamine – sehr hygroskopisch [257], d. h., es nimmt schon aus der Luft sehr leicht Feuchtigkeit auf. Um eine ausreichende Lagerstabilität zu erzielen, wird es bei 10 °C über Molekularsieb (Größe: 3 Å für Wasser, Fa. Roth, Art.-Nr. 8487.1) in abgeschlossenen kleinen Gebinden lichtgeschützt aufbewahrt. DETA reagiert in der Dampfphase mit Bestandteilen der Luft zu einem kristallinen Festkörper, der sich auf umgebenden Oberflächen niederschlägt (für weitere Details, vgl. Abschnitt 5.6). Bei der Handhabung von DETA ist daher stets auf eine sehr trockene Umgebung (Glovebox) bzw. auf möglichst kurze Zeiten der Exposition an Luft zu achten. Epoxidbulk- und vor allem Dünnschichtproben werden als Konsequenz ausschließlich an getrockneter, CO_2 -armer Luft (Taupunkt: -70 °C, CO_2 -Gehalt \leq 200 - 300 ppm) präpariert, vernetzt und gelagert.

In der Literatur [257] wird ohne weitere, genauere Angaben berichtet, dass Ethylenamine häufig eine schlechte Kompatibilität mit Epoxidharzen besitzen. Dies soll zu der Tendenz führen, dass das Amin nach dem Einmischen in das Epoxidharz langsam wieder aus dem Epoxidansatz ausschwitzt, bis es durch die Vernetzungsreaktion in das Polymer irreversibel eingebunden ist. Die Folgen sind klebrige Oberflächen und die Bildung von weißen Schleiern („blooming“, „blushing“) in Beschichtungen. Die außerdem erwähnte Entstehung von Carbonat weist jedoch klar darauf hin, dass das Amin mit der Atmosphäre reagiert haben muss bzw. dass Herstellung und Aushärtung des Klebstoffs an Luft erfolgt sind. Daraus kann nicht geschlossen werden, dass die Ethylenamine grundsätzlich schlecht kompatibel mit dem Epoxidharz sein müssen. Stattdessen ist zu vermuten, dass die Wechselwirkung mit der Luft zu einer Entmischung führt. Abschnitt 5.6 geht auch auf diesen Aspekt detailliert ein.

Abb. 5.2-5 illustriert eine quantenmechanisch berechnete Vorzugskonformation des DETAs. Es existieren zwei weitere Konformationen mit annähernd gleicher Energie (lokale Energieminima), d. h., die maximale Differenz der berechneten Gesamtenergien beträgt lediglich

⁷² Das relevante Verhältnis von Oberfläche zu Volumen ist gleich dem Kehrwert der Filmdicke d_{EP} .

5,5 kJ/mol.⁷³ Die Resultate der Normalkoordinatenanalyse an diesen verschiedenen Konformationen ähneln sich sehr: Die berechneten Wellenzahlen für die verschiedenen Eigenschwingungen differieren maximal um einen Wert von ca. 25 cm⁻¹. Ausgewählte Normalschwingungen des DETAs sind in Anhang 10.4.2 zusammengefasst. Eine vollständige Übersicht und eine ausführlichere Diskussion der Bandenzuordnung geben [86, 253].

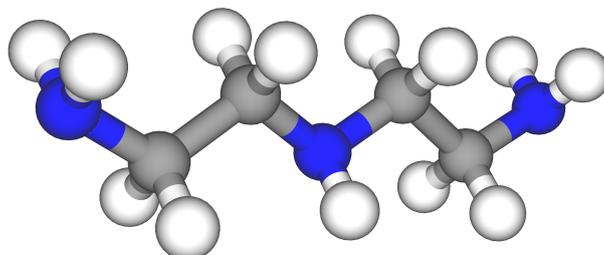


Abb. 5.2-5: Quantenmechanisch berechnete Molekülkonformation (Energiminimum) des Monomeren DETA bei T = 0 K (**grau:** Kohlenstoff, **weiß:** Wasserstoff, **blau:** Stickstoff).

Abb. 5.2-6 präsentiert das typische IR-Spektrum des sorgfältig von Wasser befreiten DETAs inklusive der Zuordnung seiner charakteristischen Banden zu den funktionellen Gruppen.⁷⁴

Die asymmetrischen Streckschwingungen der beiden primären Amingruppen des DETAs liegen bei ca. 3355 cm⁻¹ (z. B. Schwingung Nr. 60 in Anhang 10.4.2), ihre symmetrischen Pendants sind bei 3280 cm⁻¹ zu finden (z. B. Nr. 56). Für das sekundäre Amin existiert lediglich eine Streckschwingung, die ebenfalls bei ca. 3280 cm⁻¹ liegt (Nr. 58). Die große Diskrepanz von bis zu 200 cm⁻¹ zwischen den berechneten Eigenfrequenzen und den gemessenen Bandenlagen ist auf Wasserstoffbrücken zwischen den Molekülen zurückzuführen. Das QM-Modelling berücksichtigt nur einzelne Moleküle und keine intermolekulare Wechselwirkungen. Die Verschiebung der Aminabsorption durch Wasserstoffbrücken erfolgt jedoch systematisch zu kleineren Wellenzahlen hin. Eine Zuordnung der Banden zu den Schwingungsmoden ist daher möglich. Es ist allerdings zu beachten, dass sich verschiedenartige bzw. verschieden starke Wasserstoffbrücken ausbilden können. Die sich an die NH-Streckschwingungen anschließende Schulter bei ca. 3187 cm⁻¹ deutet auf stärker durch Wasserstoffbrücken gebundene primäre Amingruppen hin.⁷⁵

⁷³ Die angegebenen Werte sind Resultate der Berechnungen durch das Fraunhofer IFAM in Bremen.

⁷⁴ Das gemessene IR-ATR-Spektrum des DETAs stimmt qualitativ sehr gut mit den in der Literatur [263] überwiegend publizierten IR-Transmissionsspektren überein. Zur Unterstützung der IR-Banden-zuordnung wurden mit Hinblick auf die Unterscheidung von Peaks der primären und sekundären Amingruppen zusätzlich die Modellschubstanzen n-Hexylamin und Dipropylamin verglichen.

⁷⁵ In [86, 133] wird auch die Möglichkeit von durch Wasserstoffbrücken stabilisierten NH...OH-Gruppierungen diskutiert, die durch Wasser verursacht werden, das an Amingruppen gebunden ist und das durch das Molekularsieb daher nicht entfernt werden kann. Da DETA hygroskopisch ist, kann die Bande bei 3187 cm⁻¹ durch Wasseraufnahme verursacht sein. Für die in der Literatur vermutete irreversible Wasseraufnahme gibt es jedoch keine weiteren Hinweise.

Die Deformationsschwingung des primären Amins bei 1597 cm^{-1} („Scissoring“; Nr. 47) ist sehr spezifisch und isoliert, d. h., sie überlappt nicht mit anderen Banden des DETAs. Sie ist für eine quantitative Auswertung besonders gut geeignet und wird in verschiedenen Publikationen (z. B. in [168]) zur Verfolgung des Reaktionsumsatzes von Epoxid-Amin-Systemen herangezogen.

Um 850 cm^{-1} ist eine starke und breite Bande infolge weiterer Deformationsschwingungen („Twisting“, z. B. Nr. 23; „Wagging“, Nr. 22 und Nr. 21) der primären Amingruppen vorhanden. Sie sind überwiegend nicht lokal, d. h., das ganze Molekül schwingt. Die Bande bei ca. 750 cm^{-1} wird in der Literatur den Deformationsschwingungen der sekundären Amingruppe (z. B. Nr. 20) zugeschrieben, doch auch diese Schwingungen betreffen nahezu das gesamte Molekül. Eine einfache Auswertung ohne Peakseparation im Spektrenbereich der primären und sekundären Amingruppen wird zusätzlich durch darunterliegende Gerüstschwingungen verhindert.

Die CH-Streckschwingungen im Spektrenbereich von $3000 - 2700\text{ cm}^{-1}$ (z. B. Nr. 51) sind wenig spezifisch bzw. lokalisiert. Die verschiedenen Banden sind nicht separierbar und daher für eine Auswertung kaum interessant. Gleiches gilt für die CH-Deformationsschwingungen von 1500 cm^{-1} bis 1200 cm^{-1} (z. B. Nr. 45 bis Nr. 43). Die CH-Schwingungen sind insbesondere nicht unabhängig von den benachbarten Amingruppen. Sie eignen sich daher keinesfalls zur Normierung von IR-Spektren oder als umsatzunabhängiges Maß für den DETA-Gehalt in der Mischung mit DGEBA.

Auch im Bereich zwischen 1200 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} liegen sehr viele überlappende und verdeckte Banden (insbesondere CN-, aber auch Ethylstreckschwingungen bzw. Gerüstschwingungen; z. B. Nr. 31 und Nr. 29): Sie entziehen sich gleichfalls einer quantitativen Analyse.

Für eine sichere Peakauswertung, z. B. zur Verfolgung der Reaktionen von Amingruppen, bleibt im Wesentlichen die Bande bei 1597 cm^{-1} . Zusätzlich wären die Aminschnwingungen zwischen 3400 cm^{-1} und 3200 cm^{-1} mittels geeigneter Bandenzerlegung (Peakfitting) zugänglich. Im reagierenden Epoxidsystem sind sie jedoch voraussichtlich von Hydroxylbanden verdeckt.

Eine geeignete Referenzbande als „innerer Standard“ von DETA existiert nicht.

Die Resultate der Normalkoordinatenanalyse an QM-optimierten Molekülkonformationen des DETAs machen deutlich, dass das übliche Assignment mittels Bandenkatalogen unzureichend oder gar irreführend sein kann. Das Konzept der lokalen Schwingungsmoden versagt bei vielen Normalschwingungen des DETAs. Fehler können z. B. dann entstehen, wenn die Bandenintensitäten der vermeintlich nicht an Reaktionen beteiligten CH_2 -Gruppen als konstant vorausgesetzt werden. Erst die ausführliche Analyse der Schwingungsmoden weist nach, dass eine Abhängigkeit von den Reaktionen der Amingruppen bestehen muss.

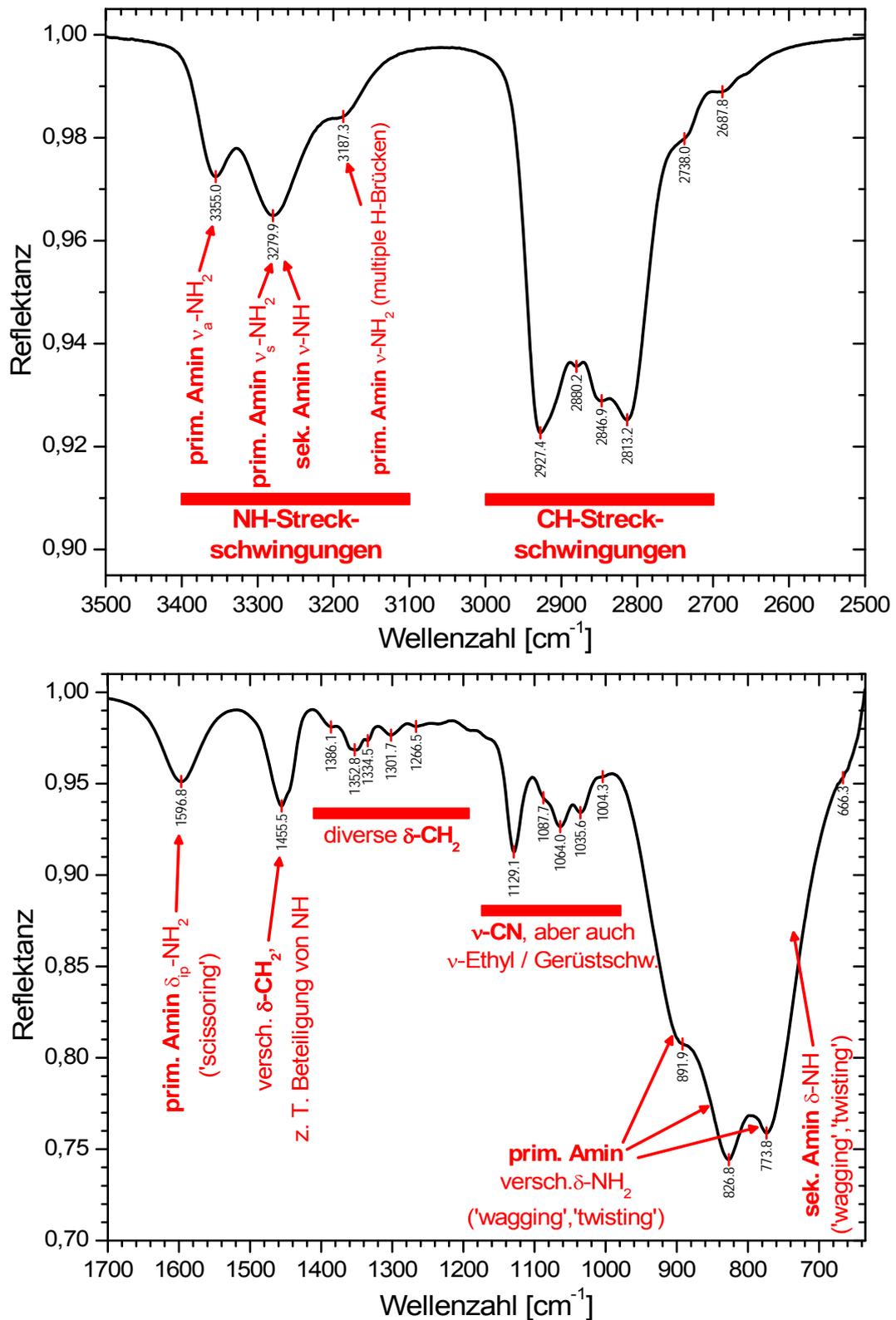


Abb. 5.2-6: IR-ATR-Spektrum (ZnSe-Hemisphäre, Einfallswinkel: 60° , s-Polarisation) von DETA; Bandenzuordnung unterstützt durch Normalkoordinatenanalyse.

Aus dem IR-ATR-Spektrum und dem refraktometrisch bestimmten Brechungsindex (VIS-Bereich) wird die optische Funktion von DETA berechnet. Das Resultat kann Anhang 10.5.2 entnommen werden. Im Abschnitt 5.2.4 wird sie zur Vorausberechnung der unreaktierten Mischung von DGEBA und DETA benötigt.

5.2.3 Das Lösungsmittel MEK

Methylethylketon (MEK; IUPAC-Name: 2-Butanon) ist nach Aceton das technisch bedeutendste Keton [264]. Es gilt als sehr gutes organisches Lösungsmittel für Polymere [265, 266]. Auch für Klebstoffe ist es sehr gebräuchlich, für Epoxide und Polyurethane sogar typisch [267]. Breiteste Anwendung hat MEK auch als Lösungsmittel für Laminatharze gefunden [268]. Zur Verdünnung und Dünnschichtpräparation des ausgewählten Epoxidsystems wird es ausgewählt, weil es alle Komponenten und ihr Oligomergemisch sehr schnell und vollständig aufnehmen kann und weil sein Dampfdruck mit 105 mbar bei 20 °C [265, 266] so hoch ist, dass es in einer lösungsmittelfreien Atmosphäre nach dem Spincoating vollständig aus den dünnen Polymerfilmen entweichen kann.

Für die Präparation der dünnen Epoxidfilme wird hochreines Methylethylketon (Qualität: zur Analyse, Reinheit $\geq 99,5\%$, Wassergehalt $\leq 0,05\%$, nichtvolatile Bestandteile $\leq 0,001\%$) der Firma Merck bezogen. Zur einfacheren Verarbeitung wird es in kleinen Gebinden verschlossen und stets trocken und lichtgeschützt über Molekularsieb der Größe 3 Å („Wasserrfänger“) gelagert.

Die chemische Strukturformel des MEKs ist in Abb. 5.2-7 gezeigt. Typisch für den chemischen Charakter des Lösungsmittels ist vor allem die Carbonylgruppe. Im IR-Spektrum (Abb. 5.2-8) kann MEK besonders leicht anhand der Carbonylstreckschwingung ($\nu\text{-C=O}$) bei 1714 cm^{-1} nachgewiesen werden.

Als besondere Eigenschaft von MEK wird seine Eignung zur temporären Stabilisierung von reaktiven Epoxidharzen und zur Einstellung spezieller Verarbeitungseigenschaften herausgestellt [268]. Ein genauer Mechanismus für diese Wirkung wird jedoch meist nicht angegeben. Die inhibierende Wirkung wird vor allem Solvations- und Verdünnungseffekten zugeschrieben. Speziell bei der Herstellung von Beschichtungen aus aminhärtenden Epoxiden verlängert MEK die Topfzeit [151]. Die Schichten vernetzen nach Applikation durch Zutritt von Feuchte aus der Atmosphäre [151, 165, 269]. Die Inhibierung wird hier auf die Bildung von Ketaminen zurückgeführt, die aus der Reaktion von MEK und Amingruppen stammen. Diese hydrolysieren, sobald Wasser Zutritt in die Schicht erlangt, und geben die Amingruppen wieder frei. Von irreversiblen Wechselwirkungen wird in der Literatur nicht berichtet: Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels aus dem Epoxidharz wird die erwartete Weiterreaktion der Harz-Härter-Systeme beobachtet.

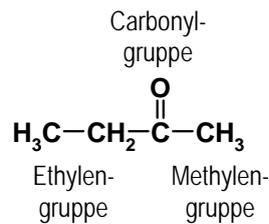


Abb. 5.2-7: Chemische Strukturformel des Lösungsmittels Methylethylketon (MEK).

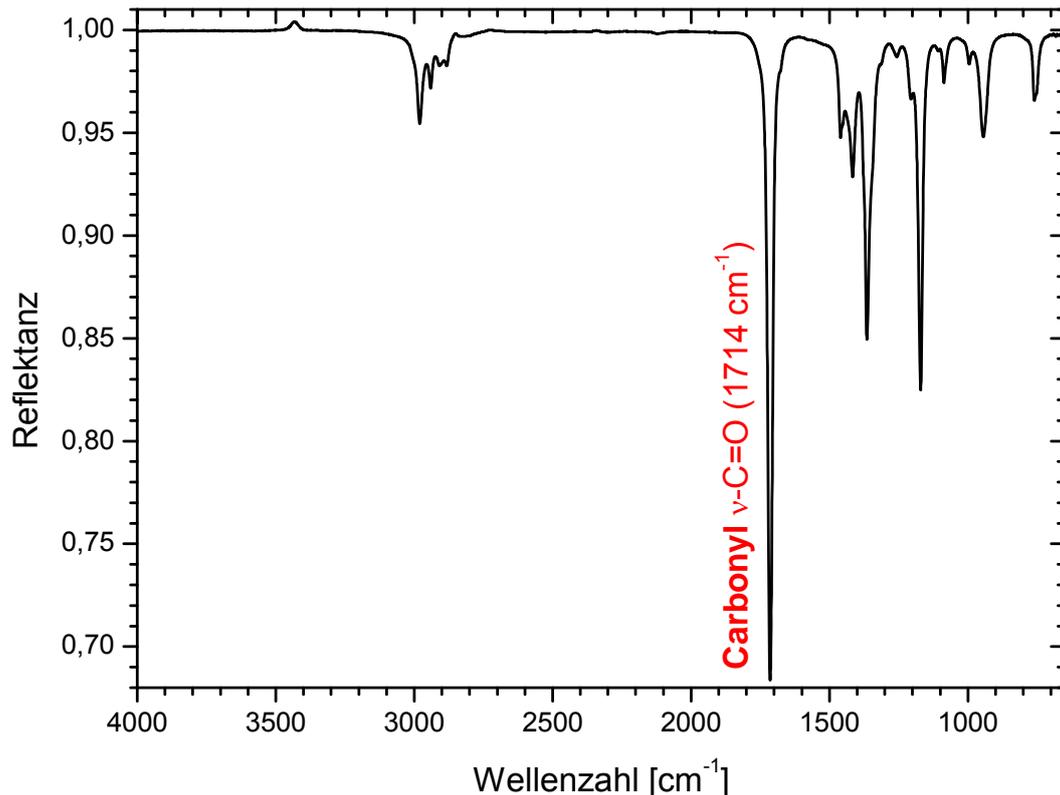
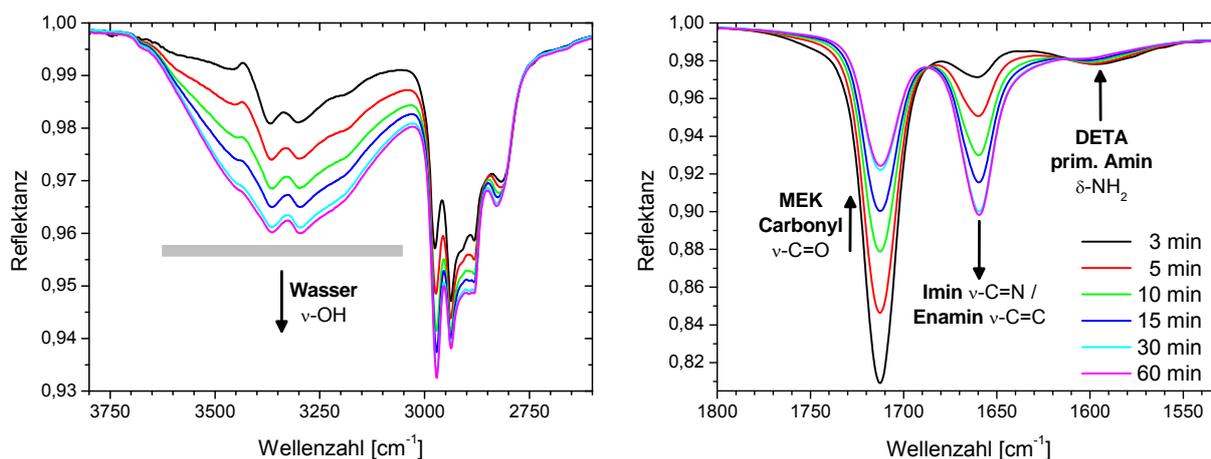


Abb. 5.2-8: IR-ATR-Spektrum von MEK (ZnSe-Hemisphäre, Einfallswinkel: 60°, s-Polarisation).

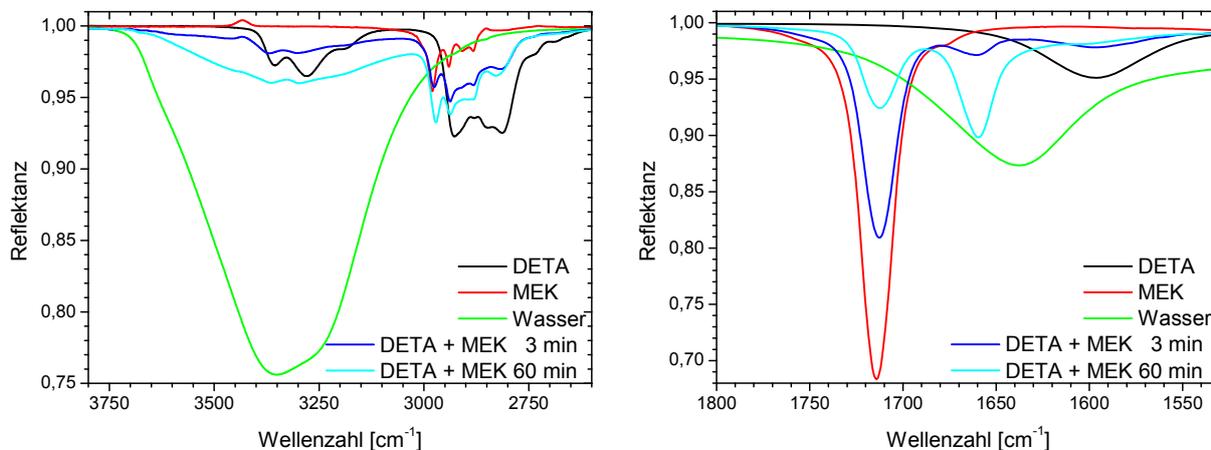
Mit Hinblick auf die vorgesehene Dünnschichtpräparation ist es dennoch sinnvoll, die Wechselwirkung von MEK mit dem gewählten Epoxidsystem experimentell zu überprüfen. Von besonderem Interesse sind dabei die charakteristischen Veränderungen in den IR-Spektren. Dazu wird MEK jeweils mit den reinen Komponenten DGEBA und DETA vermischt (die Mischungsverhältnisse sind willkürlich). Die Lösung wird anschließend während 1 h mit der FTIR-ATR-Spektroskopie (ZnSe-Halbkugelkristall, Einfallswinkel: 60°, s-Polarisation) analysiert.

Chemische Reaktionen oder andersartige Wechselwirkungen von MEK mit DGEBA werden nicht nachgewiesen (ohne Abbildung). Im IR-Spektrum der Mischung von MEK und DETA (Abb. 5.2-9a) entwickelt sich dagegen während 60 min die Bande eines Reaktionsproduktes bei 1660 cm⁻¹, während primäre (1600 cm⁻¹) und sekundäre Amingruppen sowie Carbonyl-

gruppen (1714 cm^{-1}) verbraucht werden. Im Bereich zwischen 3700 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} sowie schwach auch um 1640 cm^{-1} wachsen weitere Banden als sehr breiter Untergrund in den IR-Spektren heraus. Der Vergleich der verschiedenen Spektren von reinem DETA, reinem MEK, ihrem gemeinsamen Reaktionsprodukt sowie von reinem Wasser (Abb. 5.2-9b) führt zu dem Schluss, dass Amingruppen und Carbonylgruppen miteinander unter Abspaltung von Wassermolekülen reagieren.



a) Zeitliche Entwicklung der Reaktion von DETA mit MEK zu ihren Reaktionsprodukten



b) Vergleich der IR-ATR-Spektren von DETA, MEK, ihrer Reaktionsprodukte und Wasser

Abb. 5.2-9: Chemische Wechselwirkung zwischen DETA und MEK in der IR-Spektroskopie (IR-ATR-Spektren, ZnSe-Hemisphäre, Einfallswinkel: 60° , s-Polarisation).

Aus der Reaktion von Carbonylgruppen mit primären bzw. sekundären Amingruppen entstehen nach dem Mechanismus der nukleophilen Addition Imin- bzw. Enamingruppen als weitere Reaktionsprodukte [270, 271]: Sowohl für Imingruppen ($\nu\text{-C=N}$) als auch für Enamingruppen ($\nu\text{-C=C}$) werden Banden bei $1660 \pm 30\text{ cm}^{-1}$ erwartet [91]. Die den Reaktionen entsprechenden chemischen Gleichungen sind in Abb. 5.2-10 zusammengefasst.

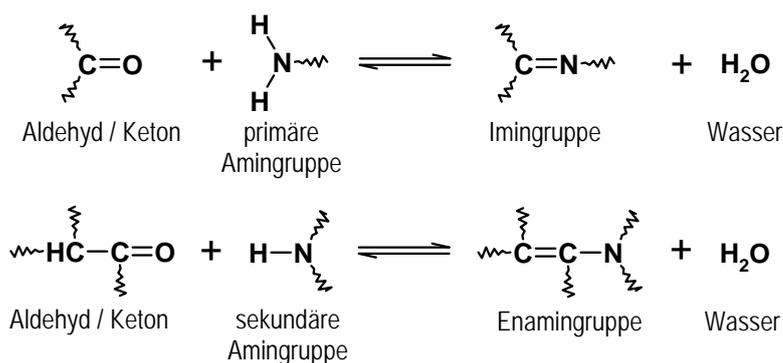


Abb. 5.2-10: Chemische Reaktionen zwischen Carbonylgruppen (z. B. in MEK) und primären bzw. sekundären Amingruppen (in DETA).

Sowohl Imine als auch Enamine gelten der Literatur zufolge als instabil [270]. Die beschriebene Reaktion ist unter den gegebenen Bedingungen vollständig reversibel: Für das gewählte Mischungsverhältnis wird ein chemisches Gleichgewicht bereits nach ca. 30 min erreicht. Durch Zugabe von weiterem MEK oder durch Entzug von Wasser (z. B. Lagerung des Gemischs über Molekularsieb mit 3 Å) kann der Umsatz jedoch erhöht bzw. das chemische Gleichgewicht zur Seite der Produkte hin verschoben werden. Von entscheidender Bedeutung ist jedoch die weitere Beobachtung, dass die Reaktion durch Entzug der Edukte MEK oder DETA vollständig rückgängig gemacht werden kann.

Es konnte somit bestätigt werden, dass die z. T. technisch genutzte inhibierende Wirkung des MEKs auf die Vernetzung von Epoxidsystemen nicht allein auf Verdünnungs- und Solvationseffekten beruht, sondern vor allem auf die reversible Blockierung („Verkappung“) von Amingruppen der Härtermoleküle zurückzuführen ist.

Der Mechanismus ist auch für die Präparation dünner Epoxidfilme mittels Spincoating in Abschnitt 5.4.1 relevant. Durch die Lösung des reaktiven Epoxidansatzes in einem Überschuss von MEK werden die Amingruppen nahezu vollständig blockiert. Sie stehen somit für die Reaktion mit Oxirangruppen nicht mehr zur Verfügung, und die Vernetzung kommt in der Lösung zum Erliegen (vgl. Abschnitt 3.1.2). Nach dem Spincoating kann MEK sehr leicht aus den dünnen Epoxidfilmen verdampfen. Durch diesen Entzug von Carbonylgruppen als Edukt der Imin-/Enaminbildung werden die Amingruppen wieder freigegeben. Die Vernetzungsreaktion setzt sich erst anschließend in den Filmen fort. Dabei favorisiert der Verbrauch von Amin- durch Oxirangruppen die weitere Rückbildung von Imin-/Enamingruppen bis zu ihrem vollständigen Verbrauch.

Die Inhibierung bietet den Vorteil, dass die Schwankungen im zeitlichen Ablauf der Probenpräparation zwischen Verdünnung des Epoxidansatzes und Spincoating unkritisch sind. Da die Rückreaktion in sehr dünnen Filmen durch das rasche Entweichen des Lösungsmittels sehr schnell und vollständig ablaufen kann, bleibt die Wechselwirkung von Amin mit MEK

dort voraussichtlich ohne Konsequenz für die Netzwerkbildung. In dickeren Schichten ist das ausreichend schnelle Verdampfen des MEKs nicht unbedingt sichergestellt. Aus den IR-Spektren der Filme kann dieser Umstand anhand der Banden bei 1714 cm^{-1} bzw. 1660 cm^{-1} jedoch leicht festgestellt und für die Beurteilung der Resultate berücksichtigt werden.

5.2.4 Die Mischung aus DGEBA und DETA

Die Vernetzungsreaktionen des Epoxidsystems setzen unmittelbar mit der Vermengung seiner Komponenten ein, die den Reaktionszeitpunkt $t_R = 0$ definiert. Zu diesem Zeitpunkt liegt im idealen Fall eine Mischung aus 100 Masseteilen DGEBA und 14 Masseteilen DETA vor.⁷⁶ Der Verbrauch an reaktiven funktionellen Gruppen und damit der Reaktionsumsatz sind noch gleich null. Der genannte Zustand ist daher der Bezugspunkt für die qualitative und quantitative Verfolgung der Polyadditionsreaktion von beiden Komponenten.

Das unreaktierte Gemisch aus DGEBA und DETA ist aber wegen des unvermeidlichen Zeitaufwandes für die Probenpräparation spektroskopisch nicht zugänglich. Die IR-Spektren und optischen Funktionen der reinen Bestandteile DGEBA (Abschnitt 5.2.1 bzw. Anhang 10.5.1) und DETA (Abschnitt 5.2.2 bzw. Anhang 10.5.2) sind jedoch verfügbar. Aus ihnen kann mithilfe der in Abschnitt 3.2.1.4 bzw. Gleichung (3.62) vorgestellten einfachen Mischungsregel die optische Funktion des unreaktierten Epoxidansatzes berechnet werden.⁷⁷ Das Modell basiert auf der Lorentz-Lorenz-Formel als einfachstem Fall einer Effektiv-Medien-Approximation für eine homogene, ideale Mischung der reinen Komponenten. Ihre Anwendung wird durch die experimentelle Beobachtung gerechtfertigt, dass für die Mischung von DGEBA und DETA sowie für das Epoxidsystem im Bulk lichtmikroskopisch keinerlei Anzeichen einer Inhomogenität oder einer Phasenseparation nachzuweisen sind (siehe Abschnitt 5.3.1).⁷⁸

Das Resultat der Berechnung ist Anhang 10.5.3 zu entnehmen. Abb. 5.2-11 zeigt ausgewählte Ausschnitte des Absorptionsindexspektrums und verdeutlicht darüber hinaus, wie groß die Anteile sind, die die Spektren des reinen DGEBA und des reinen DETAs zum Spektrum ihrer Mischung beitragen. Dazu wurde die Mischungsregel aus Gleichung (3.62) erneut auf die optischen Funktionen von DGEBA und DETA für das gegebene Mischungsverhältnis angewandt; der Absorptionsindex jeweils einer Komponente wird dabei jedoch gleich null gesetzt, sodass allein die Absorption der anderen Komponente zum Tragen kommt (zur Methode vgl. Abschnitt 3.2.1.4, insbesondere Gleichung (3.66)). Die beiden An-

⁷⁶ Dies entspricht einem Molverhältnis Oxiran:Aminwasserstoff von 1:1,155.

⁷⁷ Der Gewichtungsfaktor p ergibt sich aus dem Masseverhältnis DGEBA:DETA = 100:14 und den Dichten der Komponenten (vgl. Anhang 10.2.1) zu 0,855.

⁷⁸ Weiterhin gibt es keine Grundlage oder Notwendigkeit für die Auswahl möglicher anderer Effektiv-Medien-Modelle, die für bestimmte Arten und Ausprägungen von Mehrphasensystemen optimiert sind.

teilspektren zu DGEBA und DETA addieren sich in guter Näherung zum berechneten Gesamtspektrum der Mischung. So kann auch verdeutlicht werden, welche Komponente die Absorption in welchen Spektrenbereichen dominiert.

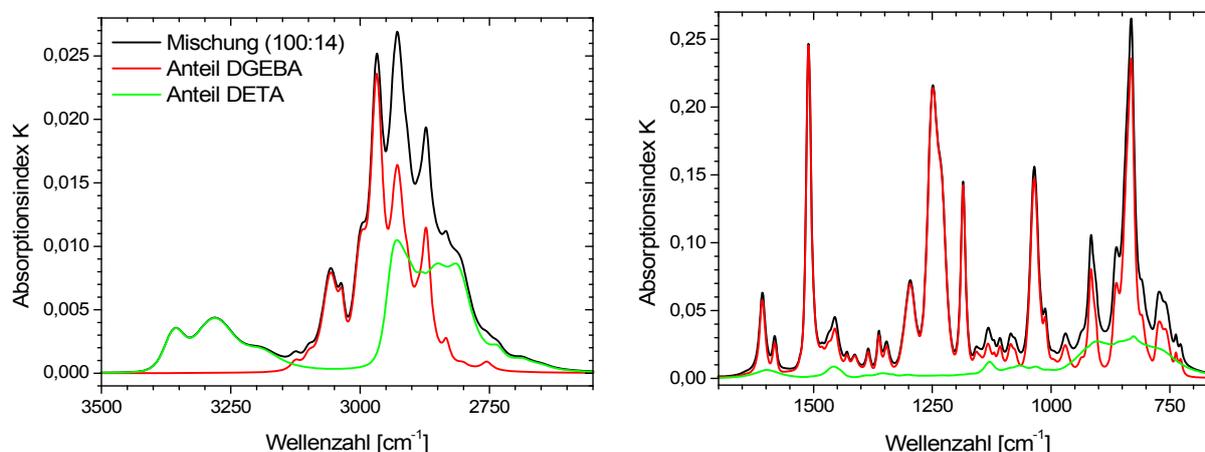


Abb. 5.2-11: Anteile der Komponenten DGEBA und DETA am berechneten Absorptionsindexspektrum ihrer Mischung für das Masseverhältnis DGEBA:DETA = 100:14.

DGEBA nimmt den überwiegenden Anteil am Spektrum der Mischung ein, insbesondere im Bereich zwischen 1700 cm^{-1} und 950 cm^{-1} . Die Region der NH-Streckschwingungen zwischen 3400 cm^{-1} und 3150 cm^{-1} wird dagegen fast ausschließlich von DETA bestimmt. Deutliche Überlappungen der Banden sind zwischen 3200 cm^{-1} und 2700 cm^{-1} (CH-Streckschwingungen) und zwischen 950 cm^{-1} und 700 cm^{-1} (NH-Deformationen) zu finden, wenngleich DGEBA auch hier dominiert.

Aus den Resultaten ist abzuleiten, dass die Aminbanden des DETAs bei ca. 1600 cm^{-1} und um 850 cm^{-1} bzw. 750 cm^{-1} schwerlich für eine quantitative Auswertung zugänglich sind. Die Aminbanden zwischen 3400 cm^{-1} und 3150 cm^{-1} sind zwar sehr gut separiert, sie werden jedoch von den Hydroxylbanden des Epoxids (Reaktionsprodukt) verdeckt werden, sobald die Polyaddition einsetzt.

Aus der optischen Funktion der Epoxidmischung können nun IR-Spektren mit den Verfahren der Vorwärtsrechnung aus Abschnitt 3.2.1 für beliebige Mess- und Probengeometrien berechnet und für die quantitative Auswertung herangezogen werden (siehe Abschnitt 5.3.2). Zu beachten sind jedoch die Vereinfachungen (Abschnitt 3.2.1.4), die bei jeder Anwendung der Mischungsregel zugrunde gelegt werden. Im Falle des Epoxidsystems wird insbesondere vernachlässigt, dass Art und Ausmaß der Wasserstoffbrücken in reinem und in (im Harz) gelöstem DETA verschieden sein können. Die ausreichend genaue Gültigkeit der Mischungsregel muss daher geprüft werden. Dazu wird das berechnete Spektrum der Mischung mit einem gemessenen Spektrum des Epoxidbulks für den frühestzugänglichen Zeitpunkt der Reaktion verglichen und die Übereinstimmung bewertet (Abschnitt 5.3.2).

5.3 Das Epoxidsystem im Bulk

Ausgehend von den Eigenschaften der Komponenten, die im vorangegangenen Abschnitt ausführlich charakterisiert wurden, werden nun die Präparation (Abschnitt 5.3.1), die Vernetzung und das resultierende Netzwerk im RT-vernetzten (Abschnitt 5.3.2) sowie im nachvernetzten Epoxidbulk (Abschnitt 5.3.3) beschrieben. Die Resultate dienen dem Vergleich mit dem Dünnschicht- bzw. Interphasenverhalten auf Metallen, das in Abschnitt 5.4 herausgearbeitet wird.

5.3.1 Präparation und Probengüte

Die Epoxidkomponenten DGEBA und DETA werden in einem Verhältnis von 100:14 bezüglich ihrer Masse miteinander vermischt. Im Unterschied zum stöchiometrischen Mischungsverhältnis⁷⁹ von 100:12,12, bei dem theoretisch alle Oxirangruppen des DGEBA mit allen reaktiven Wasserstoffatomen der primären und sekundären Amingruppen des DETAs zu tertiären Amingruppen umgesetzt werden können, liegt im untersuchten Epoxidsystem mit 100:14 ein Aminüberschuss vor. Auch bei einem vollständigen Oxiransatz werden daher Amingruppen übrig bleiben.

Die Präparation des Epoxidansatzes folgt einem detailliert festgelegten und dokumentierten Verfahren [119, 272], um die Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit der Resultate sicherzustellen. Die folgenden Ausführungen geben die wesentlichen Arbeitsschritte wieder, die Apparatur zur Präparation ist in Abb. 5.3-1 schematisch dargestellt.

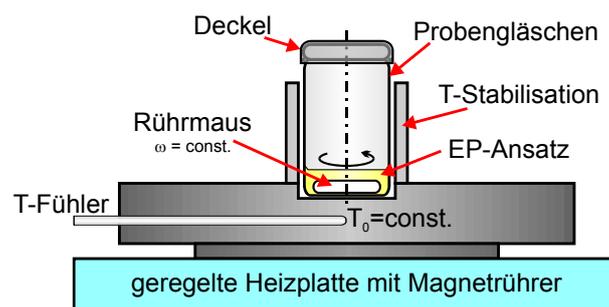


Abb. 5.3-1: Schematischer Versuchsaufbau zur Präparation des Epoxids aus den Komponenten DGEBA und DETA.

⁷⁹ Das angegebene Mischungsverhältnis von 100:12,12 (bzgl. Masse) bezieht sich allein auf die Polyaddition von Oxiran- und primären/sekundären Amingruppen zu sekundären/tertiären Amingruppen. Die Reaktion von Oxirangruppen mit Hydroxylgruppen wird nicht berücksichtigt. Sie ist der Literatur zufolge unter den gegebenen Bedingungen nicht relevant (vgl. Aussagen in Abschnitt 5.1). Bezüglich der funktionellen Gruppen wird ein stöchiometrisches Mischungsverhältnis folglich für $2 \cdot N_{\text{Oxiran}} : (4 \cdot N_{\text{prim.Amin}} + N_{\text{sek.Amin}}) = 1:1$ erreicht (N : Anzahl). Bezüglich der Molzahlen n von DGEBA und DETA muss folgende Relation gelten: $n_{\text{DGEBA}} : n_{\text{DETA}} = 5:2$.

2 g DGEBA werden mit einem Glasstab in ein sauberes Probengläschen eingewogen und auf einer temperaturgeregelten Heizplatte bei 55 °C während mindestens 15 min unter gleichmäßigem, mechanischem Rühren (PTFE-beschichteter Magnetrührer) bei einer Frequenz von ca. 2 Hz vollständig aufgeschmolzen, sodass schließlich eine klare, niedrigviskose Schmelze vorliegt. Daraufhin werden (dem Mischungsverhältnis 100:14 entsprechend) 280 mg DETA hinzupipettiert und das Gefäß unverzüglich mit einem Deckel (Polyethylen) verschlossen. Der Epoxidansatz wird nach der Zugabe von DETA während genau 5 min bei 55 °C unter weiterem Rühren im verschlossenen Gläschen vermischt, um eine bestmögliche Homogenität zu erzielen, bevor er während mindestens 30 s im Wasserbad unter Rühren gleichmäßig auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

Während der Zugabe des DETAs zum erhitzten DGEBA dampft eine kleine Menge des Härterers wieder ab.⁸⁰ Die Resultate in Abschnitt 5.3.3 belegen jedoch, dass weiterhin überstöchiometrische Mengen an DETA verfügbar sind. Das aus der Präparation resultierende tatsächliche Mischungsverhältnis des Epoxidansatzes kann daher nur geringfügig aminärmer als die vorgegebene Relation von 100:14 sein. Die stets gleiche Präparation gewährleistet eine sehr gute Reproduzierbarkeit des Verfahrens.

Die innige Vermischung der Komponenten bei 55 °C bewirkt auch eine gewisse Anpolymerisation des Ansatzes, denn die Vernetzungsreaktion setzt unmittelbar mit dem Mischen ein und läuft bei der erhöhten Mischtemperatur beschleunigt ab. Erst die Abkühlung auf Raumtemperatur nach 5 min reduziert die Geschwindigkeit der Polyaddition auf das normale Maß. Der Ansatz muss innerhalb weniger Minuten zu Proben verarbeitet werden, da mit dem weiteren Fortschritt der Vernetzungsreaktionen bei Raumtemperatur erstens die Konzentration der beteiligten funktionellen Gruppen der Produkte zu- bzw. die der Edukte abnimmt und weil zweitens auch die Viskosität des Ansatzes kontinuierlich ansteigt. Der Anstieg der Viskosität erschwert zunächst nur die Verarbeitung des Ansatzes (Fädenziehen, Einschluss von Luftblasen). Im Hinblick auf die Dünnschichtpräparation sind gleiche Zusammensetzung (aus Edukten und Produkten) und gleiche Viskosität (Geschwindigkeit von Transportprozessen) jedoch wichtige Voraussetzungen für vergleichbare Ausgangsbedingungen, die vor der Wechselwirkung mit den Metallsubstraten und der Ausbildung des Polymernetzwerkes in der Interphase gegeben sein müssen.

Jede offene Verarbeitung und Vernetzung des reaktiven Gemisches erfolgt ausschließlich in trockener, CO₂-reduzierter Luft (Taupunkt: -70 °C, Restgehalt an CO₂ ≤ 200 - 300 ppm bezüglich Volumen) oder in Schutzatmosphäre (Argon), um Wechselwirkungen und den Ein-

⁸⁰ Zur Identifikation des Abdampfprodukts wird ein kalter Goldspiegel (Au-PVD auf Siliziumwafer) über dem offenen Probengläschen angebracht. Während der Präparation kondensiert eine Flüssigkeit auf der Substratoberfläche. Mit der FTIR-ERAS wird reines DETA nachgewiesen.

fluss von Luftfeuchte auf die Strukturbildung zu vermeiden (vgl. dazu auch die Resultate in Abschnitt 5.6).

Das Epoxidsystem vernetzt zunächst 72 h bei Raumtemperatur (RT-Vernetzung) und wird bei Bedarf anschließend einer zusätzlichen Nachvernetzung von 1 h bei 120 °C unterzogen. Zur Verfolgung der RT-Reaktionskinetik (in situ) mit der FTIR (Abschnitt 5.3.2) wird der Ansatz nach dem Abkühlen unverzüglich mit einer Glasspritze aufgenommen, zum Messgerät transportiert und über einen Silikonschlauch luftblasenfrei in eine PTFE-Messküvette unter der ATR-Messapparatur⁸¹ gefüllt (siehe schematischer Versuchsaufbau in Abb. 5.3-2). Der zeitliche Aufwand zur Befüllung beschränkt sich dabei auf ca. 5 min, sodass der Reaktionsverlauf bei Raumtemperatur nahezu vollständig erfasst werden kann. Die Befüllung der Messküvette und die Benetzung des ATR-Kristalls durch den flüssigen Epoxidansatz sorgen für einen idealen optischen Kontakt. Die Probenkammer ist darüber hinaus bei einer Temperatur von 25 °C thermostatisiert, und wird kontinuierlich mit trockener, CO₂-reduzierter Luft gespült. Für die FTIR-Charakterisierung und Spektrenauswertung zum Epoxidbulk bei RT sind somit ideale Bedingungen gegeben.

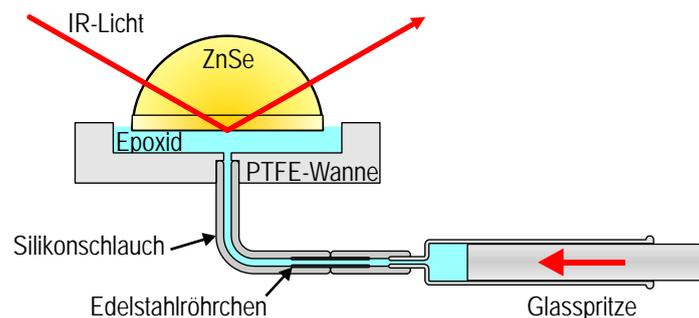


Abb. 5.3-2: Versuchsaufbau und Strahlengang (schematisch) zur Verfolgung der Reaktionskinetik des Epoxids in situ mit FTIR-ATR (abgeschnittene Halbkugel und Plättchen aus ZnSe, Einfallswinkel: 60°, s-Polarisation).

Zur Präparation vernetzter Bulkproben (ex situ) wird der Ansatz in Silikonmatrizen (Kantenlänge: ca. 9 x 9 mm²) mit einer Dicke von ca. 1 mm auf polierte Siliziumwafer abgegossen (siehe Abb. 5.3-3) und bei RT während 72 h in trockener Luft vernetzt. Optional erfolgt anschließend die Nachvernetzung bei 120 °C in Argon. Durch rückseitige Kühlung der Siliziumwafer werden temporär Spannungen an der Grenzfläche Polymer-Silizium erzeugt⁸², die das

⁸¹ Das vernetzte Epoxid kann nach Abschluss der FTIR-ATR-Charakterisierung schwerlich von der (teuren!) ZnSe-Halbkugel abgelöst werden, ohne sie dabei zu beschädigen. Daher wurde ein modifizierter Aufbau entwickelt, bei dem ein ZnSe-Plättchen den abgeschnittenen Teil eines halbkugelförmigen Kristalls ersetzt, sodass wiederum eine vollständige Hemisphäre entsteht. Die abgeschnittene Halbkugel wird stets wiederverwendet, während die (preisgünstigeren) ZnSe-Plättchen bei Beschädigung leicht ausgetauscht werden können. Eine ähnliche Technik wurde z. B. in [273] für einen Si-Kristall eingesetzt.

⁸² Ursachen für diese thermischen Spannungen sind die verschiedenen Steifigkeiten und unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von vernetztem Epoxid und Silizium.

Ablösen der Proben von ihrem Träger erleichtern. Die äußerst ebene und sehr glatte Oberfläche des Siliziumwafers bildet sich mit dieser Abgusstechnik auf die Epoxidoberfläche ab.

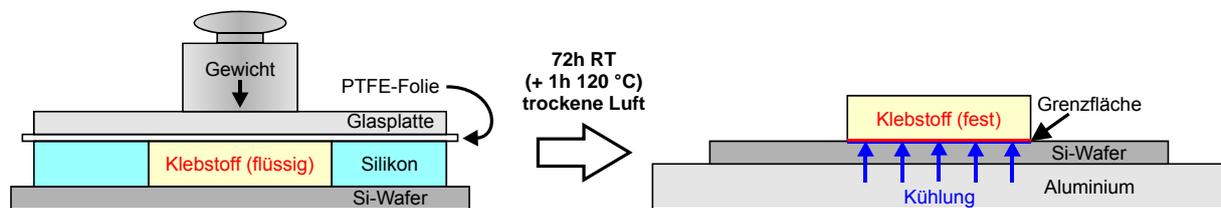
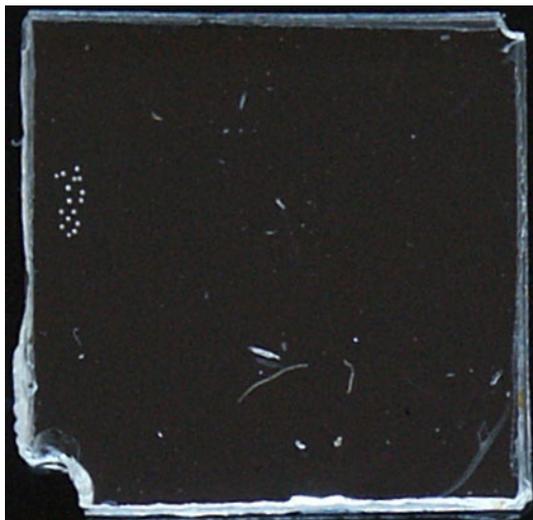
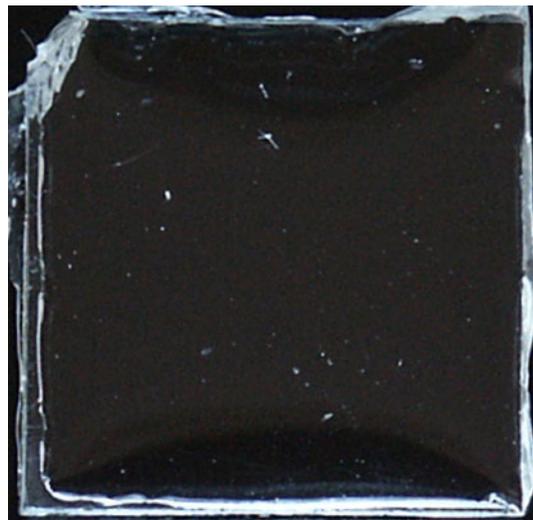


Abb. 5.3-3: Versuchsaufbau (schematisch) zum Abguss von Epoxidbulkproben für die ex situ Charakterisierung mit verschiedenen Messmethoden (z. B. FTIR-ATR).

Die so hergestellten Epoxidproben sind augenscheinlich homogen (Abb. 5.3-4) und besitzen eine sehr ebene und glatte Topografie mit mittleren Rauheiten (WLI) im Nanometerbereich (Abb. 5.3-5). Für die Charakterisierung mit der FTIR-ATR kann somit schon bei geringem Anpressdruck ein sehr guter optischer Kontakt zum ATR-Kristall erreicht werden.



a) RT-vernetzte Probe (72 h in trockener Luft)



b) Nachvernetzte Probe (1 h bei 120 °C in Argon)

Abb. 5.3-4: Fotos von RT-vernetzten und zusätzlich nachvernetzten Epoxidbulkproben (Kantenlänge: ca. 9 x 9 mm², Dicke: ca. 1 mm; Aufnahme vor schwarzem Hintergrund zur Hervorhebung der Homogenität; helle Stellen: Luftbläschen aus Abguss und kleine Staubpartikel auf der Oberfläche).

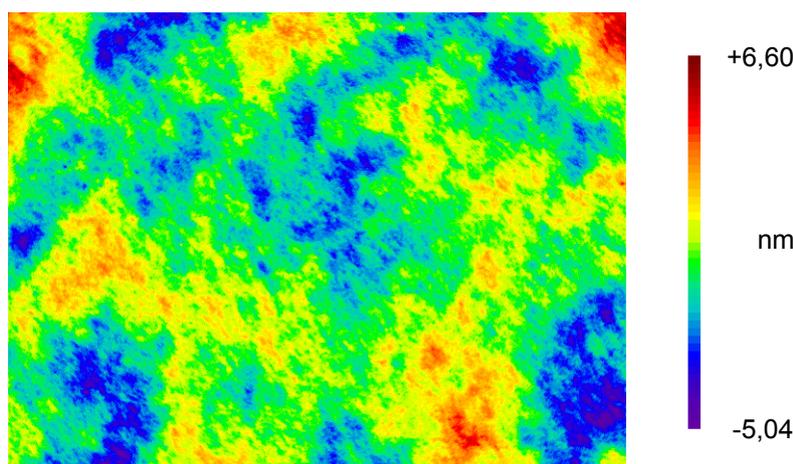


Abb. 5.3-5: Topografie einer nachvernetzten Epoxidbulkprobe (Siliziumseite) nach Abguss auf einer Siliziumwaferoberfläche und anschließendem Lösen vom Silizium durch Absprengen mittels thermisch induzierter Spannungen aus einseitigem Kühlen mit flüssigem Stickstoff (WLI, Scangröße: $1227 \times 920 \mu\text{m}^2$, z-Bereich $\approx 11,6 \text{ nm}$, $R_{\text{RMS}} \approx 1,5 \text{ nm}$, $R_a \approx 1,2 \text{ nm}$).

Die XPS erfasst die chemische Zusammensetzung der Epoxidoberfläche. Die Resultate in Tabelle 5.3-1 sind in sehr guter Übereinstimmung mit den theoretisch ermittelten Werten.⁸³ Schließlich stimmt auch die Glasübergangstemperatur der Oberflächenzone mit dem Bulk (DSC-Messung) überein.⁸⁴ Somit ist sichergestellt, dass die FTIR-ATR (von der Oberfläche ausgehend bei einer Informationstiefe von einigen Mikrometern) tatsächlich Bulkeigenschaften ermittelt.

Tabelle 5.3-1: Chemische Zusammensetzung des RT-vernetzten Epoxidbulks (Siliziumseite) im Vergleich zu den theoretischen, d. h. aus der Stöchiometrie (Mischungsverhältnis) folgenden Werten (XPS: IFAM, Bremen; e^- -Aufnahmewinkel: 0°).

Probe	C	O	N	Cl
	Atom-%	Atom-%	Atom-%	Atom-%
Stöchiometrie	80,9	14,2	4,9	–
Bulk	81,7	13,3	4,9	0,1

Probengüte und Messmethodik erweisen sich folglich als geeignet für die Verfolgung der Vernetzungskinetik bei Raumtemperatur und die Charakterisierung von RT-vernetztem bzw. nachvernetztem Epoxid. Die Resultate sind in den folgenden beiden Abschnitten zusammengefasst.

⁸³ Die geringen Anteile an Chlor von ca. 0,1 Atom-% sind auf Verunreinigungen des DGEBA's im Anlieferungszustand zurückzuführen. Sie sind Rückstände seiner Herstellung aus Bisphenol A und Epichlorhydrin.

⁸⁴ Die Glasübergangstemperatur der vernetzten Epoxidoberfläche wurde am Lehrstuhl für Materialverbunde in Kiel (LfM, Prof. Dr. Franz Faupel, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität) mit einer neuartigen Cluster-Einsinkmethode und der XPS bestimmt [119, 274].

5.3.2 Vernetzung bei Raumtemperatur

IR-ATR-Spektren (ZnSe-Hemisphäre, Einfallswinkel: 60° , s-Polarisation) des vernetzenden Epoxidansatzes werden mithilfe der Versuchsanordnung in Abb. 5.3-2 zu definierten Zeiten t_R während 72 h bei RT in trockener Luft gemessen.⁸⁵ Abb. 5.3-6 zeigt ausgewählte Spektrenausschnitte und berücksichtigt die Zuordnung der wesentlichen Banden zu den funktionellen Gruppen der Edukte DGEBA und DETA und – soweit möglich – zu den neu entstandenen Produkten wie den Hydroxyl-, tertiären Amin- und Ethergruppen.

Die sehr gute Übereinstimmung (Abb. 5.3-6) zwischen dem theoretisch berechneten Spektrum (schwarz) der Mischung aus DGEBA und DETA (aus Abschnitt 5.2.4) und dem ersten experimentell zugänglichen Spektrum nach 11 min der Reaktion (rot) belegt die ausreichende Genauigkeit der angewendeten Mischungsregel. Somit steht eine geeignete Referenz für den Reaktionszeitpunkt $t_R = 0$ zur Verfügung, der für die quantitative Spektrenauswertung (siehe unten) benötigt wird. Geringfügige Unterschiede zwischen Mischungsregel und gemessener Probe lassen sich auf die chemischen Reaktionen während der Zeitdifferenz von 11 min zurückführen. Sie vergrößern sich mit zunehmender Dauer der Polymerisation.

Während der Epoxidvernetzung bei Raumtemperatur werden Oxirangruppen, primäre und sekundäre Amingruppen verbraucht, während Hydroxylgruppen entstehen.

Der Verbrauch von Oxirangruppen kann leicht anhand der abnehmenden Intensität ihrer charakteristischen Banden bei 915 cm^{-1} , 865 cm^{-1} und 971 cm^{-1} nachvollzogen werden. Ein Verbrauch von primären Amingruppen (um 850 cm^{-1}) und auch ein Nettoumsatz von sekundären Amingruppen⁸⁶ (ca. 750 cm^{-1}) ist mit dem Abfall der Intensität (breiter Untergrund) unter den Phenylenbanden zwischen 900 cm^{-1} und 750 cm^{-1} belegt. Die Abnahme der Bande des primärenamins um 1600 cm^{-1} wird von den beiden intensitätsstärkeren Phenylenbanden bei 1607 cm^{-1} und 1581 cm^{-1} derart überdeckt, dass ein quantitativer Verbrauch nicht zuverlässig ermittelt werden kann. Die Intensitätsabnahme der NH-Streckschwingungsbanden von primären und sekundären Amingruppen zwischen 3400 cm^{-1} und 3100 cm^{-1} wird von der umfangreichen Entstehung der Hydroxylbande ($3550 - 3100\text{ cm}^{-1}$) überlagert.

⁸⁵ Die Aufnahme eines IR-Spektrums beansprucht eine Zeit von 235 s, in der die Vernetzungsreaktion unvermeidlich weiterläuft. Eine Messung zu einem definierten Zeitpunkt repräsentiert folglich einen zeitlichen Mittelwert der Probeneigenschaften. Die Dauer zur Ermittlung eines Messpunktes ist jedoch klein genug, um die Polyaddition zeitlich gut aufzulösen (siehe unten für Reaktionsgeschwindigkeiten).

⁸⁶ Zu den bereits vorhandenen sekundären Amingruppen des DETAs kommen aus der Reaktion der primären Amingruppen mit Oxiranringen weitere sekundäre Amingruppen als Reaktionsprodukt hinzu. Gleichzeitig werden auch sekundäre Amingruppen mit Oxiranringen umgesetzt. Die FTIR erfasst dabei nur den Nettoumsatz, der sich aus der Konkurrenz von Verbrauch und Entstehung neuer sekundärer Amingruppen ergibt.

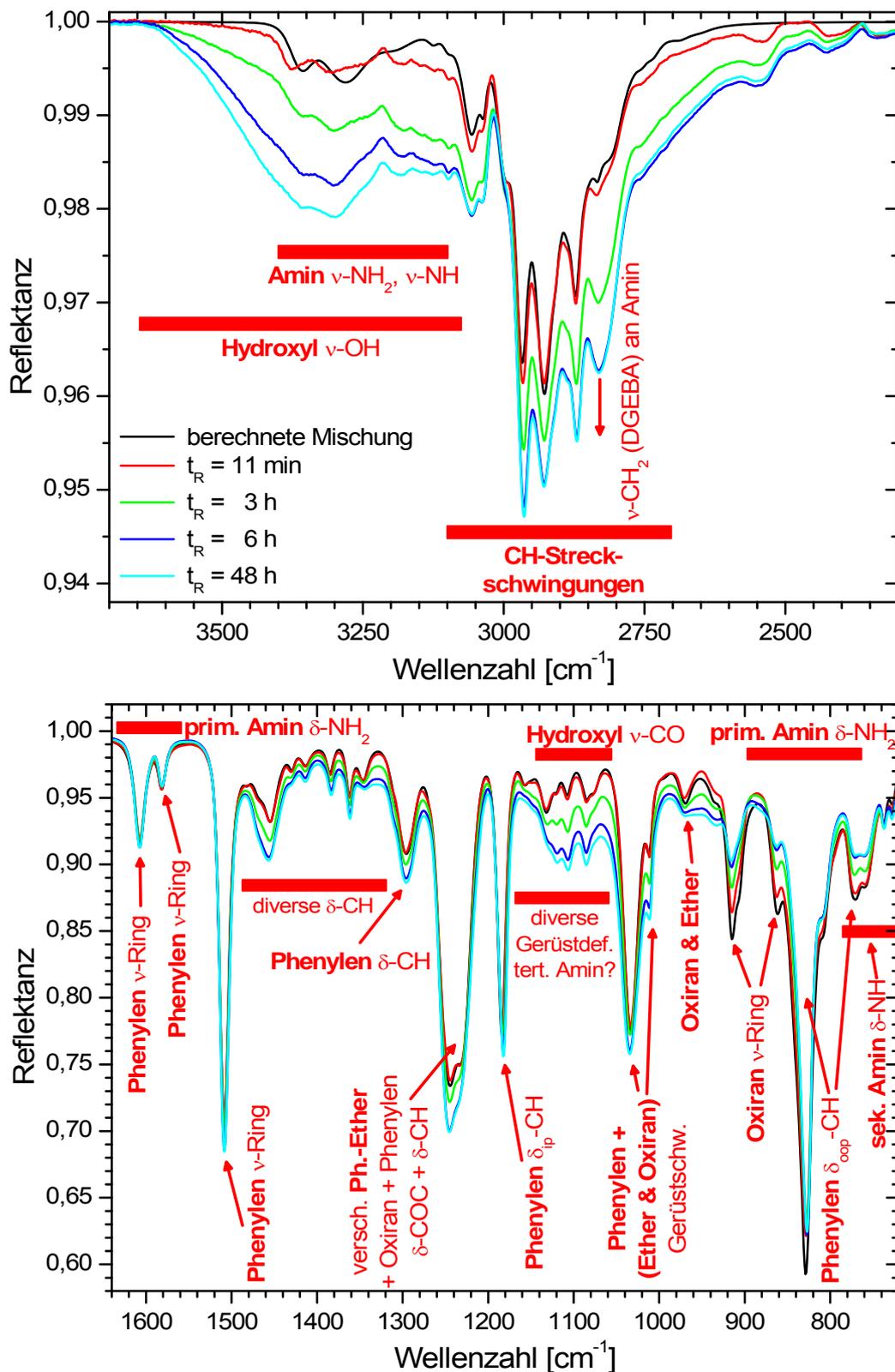


Abb. 5.3-6: IR-ATR-Spektren für die RT-Vernetzung des Epoxidsystems zu ausgewählten Zeiten der Reaktion während 48 h in trockener Luft sowie berechnetes Spektrum der Mischung aus DGEBA und DETA (100:14, entsprechend $t_R = 0$); Bandenzuordnung unterstützt durch Normalkoordinatenanalyse (modifizierte ZnSe-Hemisphäre, Einfallswinkel: 60° , s-Polarisation; Messung in situ).

Die Entstehung der Hydroxylgruppen ist allerdings ein weiteres Indiz dafür, dass vor allem die in Abb. 5.1-1a, b postulierten Teilreaktionen ablaufen, d. h. die Polyaddition von Oxiran- und primären bzw. sekundären Amingruppen.

Die Reaktion der Hydroxylgruppen mit dem Oxiranring (Abb. 5.1-1c), bei der keine Hydroxyl-, sondern aliphatische Ethergruppen entstünden, wird dagegen bei Raumtemperatur nicht nachgewiesen. Dem Ether sind der Literatur [88, 91] zufolge starke IR-Banden nicht nur zwischen 1150 cm^{-1} und 1060 cm^{-1} ($\nu_a\text{-CO}$), sondern auch zwischen 890 cm^{-1} und 820 cm^{-1} ($\nu_s\text{-CO}$) zugeordnet. Die Zunahme der Intensität im erstgenannten Bereich entzieht sich einer sicheren Interpretation, da hier auch ein Anstieg aufgrund der Entstehung von tertiären Amin- und Hydroxylgruppen zu verzeichnen ist. Zusätzlich überlagern diverse delokale Gerüstschwingungen diese spektrale Region. Im Bereich von $820 - 890\text{ cm}^{-1}$ nimmt die absorbierte Intensität sogar ab, da Amin- und Oxiranbanden an Intensität verlieren. Die Literatur beschreibt die Addition von Oxiran und Hydroxyl als sehr langsam und nennt hohe Temperaturen (meist $> 150\text{ }^\circ\text{C}$) sowie genügend Zeit als entscheidende Voraussetzungen [154, 160, 163, 168]. Die Diskussion wird daher im Rahmen der Nachvernetzung von Epoxidbulkproben (Abschnitt 5.3.3) erneut aufgegriffen. Bei Raumtemperatur spielt diese Reaktion keine Rolle.

Der Anstieg der CH-Banden im Bereich zwischen 3100 cm^{-1} und 2700 cm^{-1} entzieht sich größtenteils einer zuverlässigen Interpretation, da viele verschiedene CH-Gruppen und Schwingungen zur absorbierten Intensität der Region beitragen. Allein die Entstehung und Zunahme des Peaks bei ca. 2830 cm^{-1} deutet auf bestimmte CH_2 -Gruppen hin, die im Laufe der Vernetzung als Reaktionsprodukte entstehen. Der Literatur [55] zufolge entsteht eine vergleichbare Bande bei der Ausbildung tertiärer Amine. Sie wird jedoch bereits im IR-Spektrum des DETAs (Abb. 5.2-6, Abschnitt 5.2.2) nachgewiesen und ist ansatzweise auch im Spektrum der Mischung mit DGEBA (Abb. 5.2-11, Abschnitt 5.2.4) sichtbar. Die Bande bei 2830 cm^{-1} wird daher auch der CH_2 -Gruppe zugeordnet, die an die primäre oder sekundäre Amingruppe des DETAs angebunden ist. Bei der Addition von DGEBA an eine beliebige Amingruppe des Vernetzers werden zusätzliche CH_2 -Gruppen, die zuvor Bestandteil des Oxiranringes waren, mit dem Aminstickstoff verknüpft. Mit der Konzentration dieses Reaktionsproduktes steigt dann die Intensität der CH_2 -Bande, die als weiteres Indiz für den Umsatz von Oxiran- mit Amingruppen zu werten ist.

Andere Banden der Reaktionsprodukte sind nicht sicher zuzuordnen. Insbesondere die tertiären Amingruppen ($1160 - 1060\text{ cm}^{-1}$) haben keine ausgeprägten, spezifischen Banden. Das QM-Modelling belegt, dass sie nur an Gerüstschwingungen beteiligt sind [253, 275]. Zusätzlich überlappen sie mit den CO-Streckschwingungen der Hydroxylgruppen (1140 cm^{-1} bis 1060 cm^{-1} ; siehe z. B. Normalschwingung Nr. 102 in Anhang 10.4.3), die nicht separiert werden können. Die CH-Deformationsschwingung, bei der die Hydroxylgruppe beteiligt ist ($1400 \pm 80\text{ cm}^{-1}$, Nr. 143), wird ebenfalls nicht sicher zugeordnet, weil die Schwingung nicht

lokal ist und weil es in dieser Region zur Überlagerung mit vielen anderen CH-Deformationen kommt.

Die Stabilität der Phenylenbandenintensitäten bei 1510 cm^{-1} und 1183 cm^{-1} dokumentiert ihre Unabhängigkeit von den chemischen Reaktionen.⁸⁷ Sie empfehlen sich damit als Referenzpeaks (innerer Standard) für die Normierung von Spektren bzw. für die quantitative Auswertung von Dünnschichtspektren. Die Auswertung ihrer Peakhöhen ist problemlos möglich und erfordert insbesondere keine aufwendige Bandenzerlegung.

Die wenigsten Banden des vernetzten Epoxidsystems sind zuverlässig quantifizierbar. Oft sind Art und Umfang der verschiedenen möglichen Beiträge zu den Peaks nicht bekannt (z. B. tertiäre Amingruppen) oder verschiedene Banden überlappen allzu sehr, sodass eine Peakseparation anfällig für systematische Fehler wird (z. B. primäre und sekundäre Amingruppen, Oxiran- und Phenylengruppen zwischen 900 cm^{-1} und 750 cm^{-1}). Erschwerend kommt in vielen Fällen hinzu, dass Banden durch die Ausbildung von inter- und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in freie und verschieden stark gebundene Anteile aufspalten können, die sich in Bandenlage und -intensität unterscheiden (z. B. $\nu_{\text{a,s}}\text{-NH}_2$, $\nu\text{-NH}$ und $\nu\text{-OH}$ -Banden zwischen 3550 cm^{-1} und 3100 cm^{-1} , siehe dazu auch [276]).

Deshalb wird hier, als quantitatives Maß für den Reaktionsfortschritt, allein die Oxiranbande bei 915 cm^{-1} ausgewählt. Die Phenylenbande bei 1510 cm^{-1} (Peakhöhe) wird als Referenz (innerer Standard) herangezogen. Beide Banden sind ohne aufwendige Fitprozeduren zugänglich und können durch Ausmessen der Peakhöhen zuverlässig ausgewertet werden. Die Definitionen der Basislinien zur Bestimmung der Intensitäten von Phenylen- und Oxiranbande sind Anhang 10.6.1 (Abb. 10.6-3a, b) zu entnehmen.

Die Auswertung wird zunächst an allen gemessenen IR-ATR-Spektren vollzogen. Der daraus berechnete spektroskopische Umsatz $U_{\text{ATR}}(t_{\text{R}})$ hängt jedoch von der Messmethode und den Messparametern ab und ist für den methodenunabhängigen Vergleich ungeeignet. Für verschiedene Reaktionszeiten t_{R} werden daher IR-ATR-Spektren ausgewählt, um die Masterkurve $U_{\text{K}}(U_{\text{ATR}})$ entsprechend der in Abschnitt 3.2.1.6 beschriebenen Vorgehensweise zu erstellen. Aus diesen ATR-Spektren und mit dem Brechungsindex im sichtbaren Spektralbereich (Abb. 5.3-7) werden dazu die optischen Funktionen für den zeitlichen Verlauf der RT-Vernetzung im Epoxidsystem bestimmt (siehe z. B. Spektren in Anhang 10.5.4 und 10.5.5). Die darauf folgende Umsatzauswertung an den Absorptionsindexspektren $K(\tilde{\nu})$ für die ver-

⁸⁷ Der geringe Anstieg der Phenylenbandenintensität im IR-ATR-Spektrum (Abb. 5.3-6) ist darauf zurückzuführen, dass der Brechungsindex und die Dichte des Epoxids während der Vernetzung zunehmen. Der höhere Brechungsindex vergrößert die wellenzahlabhängige Eindringtiefe der evaneszenten Welle in das Epoxid und damit auch das spektroskopierte Volumen. In den Absorptionsindexspektren wird dieser Effekt nicht beobachtet (Abb. 10.5-4). Die größere Dichte sorgt dafür, dass pro Volumen mehr absorbierende Gruppen enthalten sind. Der Effekt betrifft alle Banden gleichermaßen und kann bei der quantitativen Auswertung durch Normierung der Spektren herausgerechnet werden.

schiedenen Reaktionszeiten (bzw. Umsätze) liefert schließlich die gewünschte Masterkurve (siehe Abb. 10.6-3f), die der Korrektur aller gemessenen Umsätze $U_{\text{ATR}}(t_{\text{R}})$ (ggf. mittels Interpolation) auf den Umsatz $U_{\text{K}}(t_{\text{R}})$ dient.

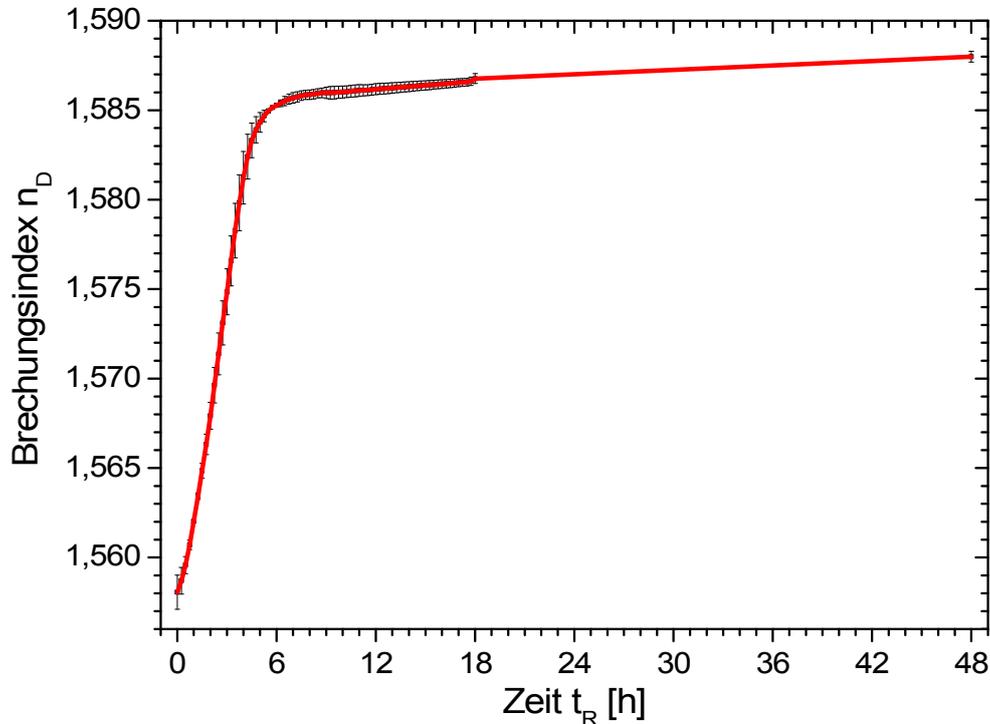


Abb. 5.3-7: Zeitliche Entwicklung des Brechungsindex n_{D} ($\lambda_{\text{D}} = 589,3 \text{ nm}$) einer vernetzenden Epoxidprobe bei Raumtemperatur (Abbe-Refraktometer; Mittelwert aus zwei Messungen; AFKS, Leitung: Prof. Dr. Dr. h. c. Krüger, Universität des Saarlandes).

Abb. 5.3-8 zeigt den spektroskopischen Bruttoreaktionsumsatz U_{K} der Oxirangruppen. Die Umsatzgeschwindigkeit (erste Ableitung der Umsatzkurve nach der Zeit) ist in Abb. 5.3-9 als Funktion der Zeit und in Abb. 5.3-10 als Funktion des spektroskopischen Oxiranumsatzes dargestellt.

Die Oxirangruppen werden überwiegend in den ersten 5 h verbraucht. Nach 10 h sind bereits ca. 68 % Umsatz erreicht. Nach 72 h ist der Umsatz bei ca. $71,5 \pm 0,8 \%$ nahezu zum Erliegen gekommen. Die Umsatzgeschwindigkeit fällt nicht monoton, sondern besitzt ein Maximum bei ca. 135 min bzw. bei einem Umsatz von ca. 34,4 %, das auf den Einfluss der Reaktionswärme oder, was wahrscheinlicher ist, auf eine autokatalytische Reaktion hinweist. Die Reaktionswärme führt wegen der Exothermie der Reaktion zu einer Temperaturerhöhung, die die Reaktion weiter beschleunigen kann, wenn sie nicht durch Wärmeleitung ausreichend schnell abtransportiert wird. Autokatalytisches Verhalten hinsichtlich der Epoxidvernetzung wird sowohl den Hydroxylgruppen als auch den tertiären Aminen zugeschrieben [92, 157-159, 162] (vgl. Abschnitt 5.1.1), d. h., sie sind Reaktionsprodukte und fördern ihre eigene weitere Entstehung.

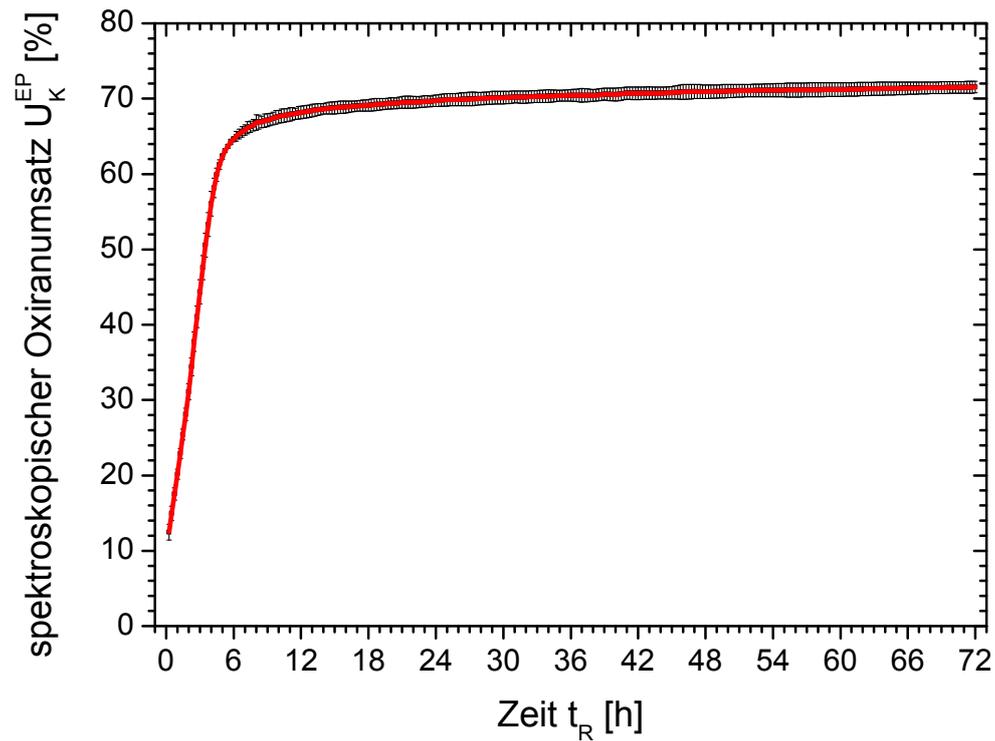


Abb. 5.3-8: Zeitliche Entwicklung des spektroskopischen Oxiranumsatzes für die Epoxidvernetzung im Bulk (100:14) bei Raumtemperatur (Mittelwert aus vier IR-ATR-Messungen; optisch korrigiert durch Berechnung aus den Absorptionsspektren K).

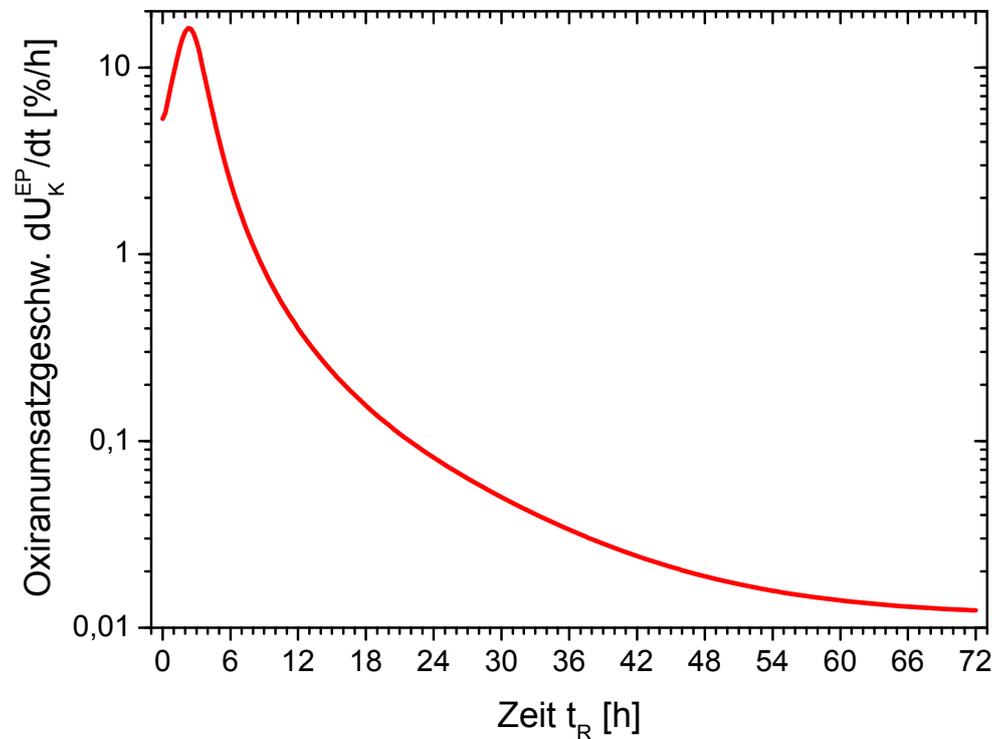


Abb. 5.3-9: Zeitliche Entwicklung der Reaktionsgeschwindigkeit (1. Ableitung des Oxiranumsatzes in Abb. 5.3-8) für die Epoxidvernetzung (100:14) im Bulk bei Raumtemperatur.

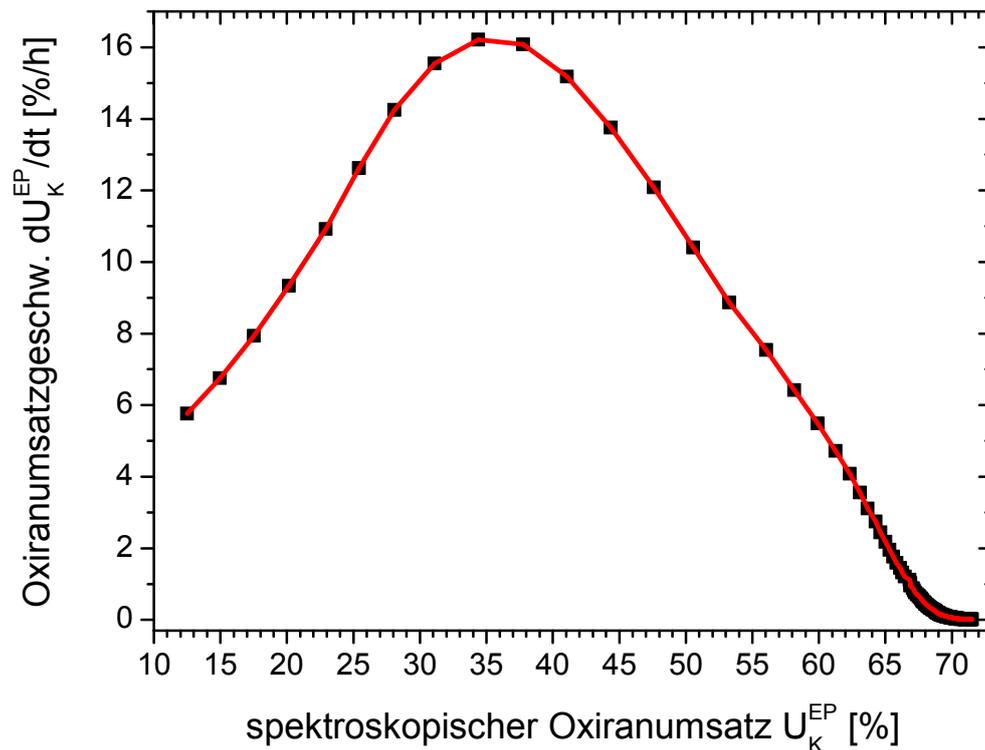


Abb. 5.3-10: Entwicklung der Reaktionsgeschwindigkeit von Oxirangruppen (1. Ableitung des Umsatzes in Abb. 5.3-8) als Funktion des spektroskopischen Oxiranumsatzes für die Epoxidvernetzung im Bulk (100:14) bei Raumtemperatur.

Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt im Anschluss an das Maximum wegen der Verglasung des Systems (siehe z. B. [277-279]) um etwa drei Größenordnungen ab. Dies ist der Grund dafür, dass in endlicher Zeit kein vollständiger Oxiranumsatz erreicht wird, obwohl im angesetzten System ein Überschuss an Amingruppen vorliegt.

Die Netzwerkbildung und die Verglasung des Polymers sind wie folgt zu verstehen:

Im polymerisierenden Epoxidsystem entstehen makromolekulare Strukturen, die wachsen und schließlich zu einem Netzwerk perkolieren. Diese Strukturen behindern zunehmend den Transport der Reaktanten, sodass das System schließlich selbst seinen weiteren Struktur- aufbau nahezu zum Erliegen bringt, d. h., das Polymer verglast. Die FTIR weist nach, dass die Vernetzungsreaktionen dann noch sehr langsam weiterlaufen. Diese Weiterreaktion im verglasten Epoxidsystem ist diffusionsgesteuert. Sie wird vermutlich von kleinen Molekülen und beweglichen Kettensegmenten bzw. Seitenketten getragen, deren Beweglichkeit im Gerüst des Netzwerkes weiterhin ausreicht, um Reaktionspartner zu finden.

Die DSC (Aufheizrate $\beta = 10$ K/min) bestimmt die Glasübergangstemperatur des RT-vernetzten Epoxids nach ≥ 48 h zu $T_{G,peak} = 55,5 \pm 0,1$ °C [173].⁸⁸ Die Polyaddition von DGEBA und DETA zum vernetzten Epoxid ist mit einem Volumenschumpf verbunden, der aus der theoretisch berechneten Dichte der unreaktierten Mischung⁸⁹ ($\rho = 1,126 \pm 0,001$ g/cm³ gemäß Mischungsregel) und dem pyknometrisch gemessenen Wert für das bei Raumtemperatur vernetzte Epoxid ($\rho = 1,170 \pm 0,002$ g/cm³) abgeschätzt werden kann. Der resultierende Wert von ca. 3,7 % stimmt sehr gut mit den 3 - 5 % überein, die in der Literatur als typische Werte für den Volumenschumpf von Epoxiden angegeben werden (z. B. in [280]).⁹⁰ Die Dichte nimmt entsprechend um ca. 3,9 % zu.

In der Interphase bzw. in dünnen Schichten des Epoxids auf den mechanisch sehr steifen Metallsubstraten wird die Schrumpfung des Epoxids während der Vernetzung voraussichtlich zur Ausbildung von inneren Spannungen führen, die zur besonderen Struktur und den Eigenschaften dieser Zone beitragen. Hinsichtlich des Umfangs dieser möglichen Spannungen gilt es jedoch, Folgendes zu beachten: Etwa die ersten 3,5 % der gesamten ca. 3,9 % Dichtezunahme entfallen auf die Zeit bis zur Verglasung [281]. Diese sind für den Aufbau innerer mechanischer Spannungen größtenteils wirkungslos, weil das Polymer im flüssigen und auch im viskoelastischen Zustand noch relaxieren kann. Relevant sind nur die Schrumpfung im verglasten, diffusionskontrolliert vernetzenden Epoxid und ein weiterer, nicht genau abschätzbarer Anteil im viskoelastischen Epoxid. Letzterer rührt daher, dass die Relaxation zum Spannungsabbau stets mit der Vernetzungsreaktion konkurriert und infolge zunehmender Viskosität immer langsamer erfolgt. Die Verglasung friert folglich auch einen Teil derjenigen inneren Spannungen ein, die während der Vernetzung des hochviskosen und schwach vernetzten Epoxidsystems entstanden sind.

Die Verglasung ist auch der Grund dafür, dass das Epoxid während 72 h bei Raumtemperatur trotz Aminüberschuss keinen vollständigen Umsatz der Oxirangruppen erreicht. Um dem Epoxidsystem zusätzliche makromolekulare Beweglichkeit für einen vollständigen Umsatz zu

⁸⁸ Die Glasübergangstemperatur wurde in der zitierten Publikation anhand der Temperaturlage des Alterungspeakmaximums (Enthalpieretardation) bestimmt. Dieser Alterungspeak und ein intensiver Nachvernetzungspeak überlagern die Glasübergangsstufe im DSC-Scan und verhindern damit die T_G -Bestimmung nach konventionellen Methoden, z. B. zu $T_{G,onset}$, $T_{G,\Delta Cp/2}$ oder $T_{G,inflection}$.

⁸⁹ Die theoretische Berechnung der Dichte des unreaktierten Epoxidansatzes aus den Dichten der reinen Komponenten DGEBA und DETA mit der Mischungsregel für das gegebene Masseverhältnis setzt voraus, dass nichtideales Mischungsverhalten vernachlässigt werden darf. Die gegebenen Werte sind daher nur als Abschätzung zu verstehen.

⁹⁰ Die zeitliche Entwicklung der Dichte ρ während der Vernetzung kann über die Lorentz-Lorenz-Beziehung auch aus den Veränderungen des Brechungsindex n abgeleitet werden, sofern – wie für das Epoxidsystem gezeigt werden konnte [133] – die spezifische Refraktivität r in sehr guter Näherung konstant, d. h. insbesondere unabhängig vom Reaktionsfortschritt, ist. Somit bildet der zeitabhängige Brechungsindex in Abb. 5.3-7 eindeutig auch die Dichtezunahme bzw. den Volumenschumpf während der Vernetzung ab. Der zeitliche Verlauf gleicht daher der Umsatzkurve in Abb. 5.3-8.

verleihen, werden RT-vernetzte Proben einer Nachvernetzung bei erhöhter Temperatur (d. h. $T \gg T_g$) unterzogen.

5.3.3 Nachvernetzung bei erhöhter Temperatur

Ex situ präparierte Epoxidproben auf Silizium (vgl. Abschnitt 5.3.1) werden während 1 h bei 120 °C in Argon nachvernetzt.⁹¹ Einzelne Proben werden zu ausgewählten Zeiten bereits vorzeitig entnommen, um die Kinetik der Vernetzungsreaktion bei 120 °C zu erfassen. Die Epoxidplättchen werden unmittelbar vor der FTIR-Messung von ihrem Siliziumträger abgelöst. Abb. 5.3-11 zeigt die IR-ATR-Spektren (ZnSe-Hemisphäre, Einfallswinkel: 60°, s-Polarisation) des RT-vernetzten Ausgangszustandes, ein Zwischenstadium nach 5 min und den nachvernetzten Endzustand nach 1 h.⁹²

Die Konzentration bzw. der Bindungszustand der Phenylengruppen (siehe z. B. die Banden bei 1510 cm^{-1} und 1183 cm^{-1}) bleiben während der Nachvernetzung unverändert. Von Bedeutung ist insbesondere die Konstanz der Phenylen-Referenzbande bei 1510 cm^{-1} . Ihre Eignung für die quantitative Auswertung gilt folglich auch für das nachvernetzte Epoxid ohne Einschränkung.

Während der Nachvernetzung wird im Rahmen der Messgenauigkeit bereits 5 min nach Abschluss des Aufheizvorganges ein vollständiger Umsatz der Oxirangruppen (z. B. 915 cm^{-1} und 865 cm^{-1}) erreicht. Die chemische Struktur des Epoxids erfährt anschließend während 1 h keine weiteren Veränderungen mehr.⁹³

⁹¹ Die Nachvernetzung der Epoxidplättchen erfolgt in einem ca. 2 mm dünnen Spalt zwischen zwei temperaturgeregelten Heizplatten, um stets eine homogene Temperaturverteilung innerhalb der Polymerprobe zu erhalten. Die Heizrate beträgt $\beta = 10$ K/min. Anschließend wird die Temperatur während 1 h bei 120 °C gehalten. Die Proben werden schließlich von der Heizplatte genommen und kühlen frei an der Argonatmosphäre auf Raumtemperatur ab.

⁹² Die Zeitrechnung beginnt bei 0 min nach Abschluss des Aufheizvorganges, der eine Heizrate von 10 K/min vorsieht. Zu diesem Zeitpunkt hat eine Probe jedoch noch kein ausreichend stabiles thermisches Gleichgewicht erreicht. Kürzere Nachvernetzungsdauern als 5 min sind daher nicht sinnvoll: Das wahre Temperatur-Zeit-Profil innerhalb der Probe ist nicht genau genug definiert.

⁹³ Für die Technik ist eine Nachvernetzungsdauer von 1 h dennoch sinnvoll, da Bauteile mit größeren Dimensionen und entsprechend höheren Wärmekapazitäten als den hier untersuchten (kleinen) Proben längere Zeiten benötigen, um die gewünschte Zieltemperatur von 120 °C zu erreichen. Die gewählte Dauer von 1 h stellt auch für diese Anwendungen sicher, dass ein vollständiger Oxiranumsatz erreicht wird, ohne dass mit einer thermischen Schädigung des Polymers gerechnet werden muss [249].

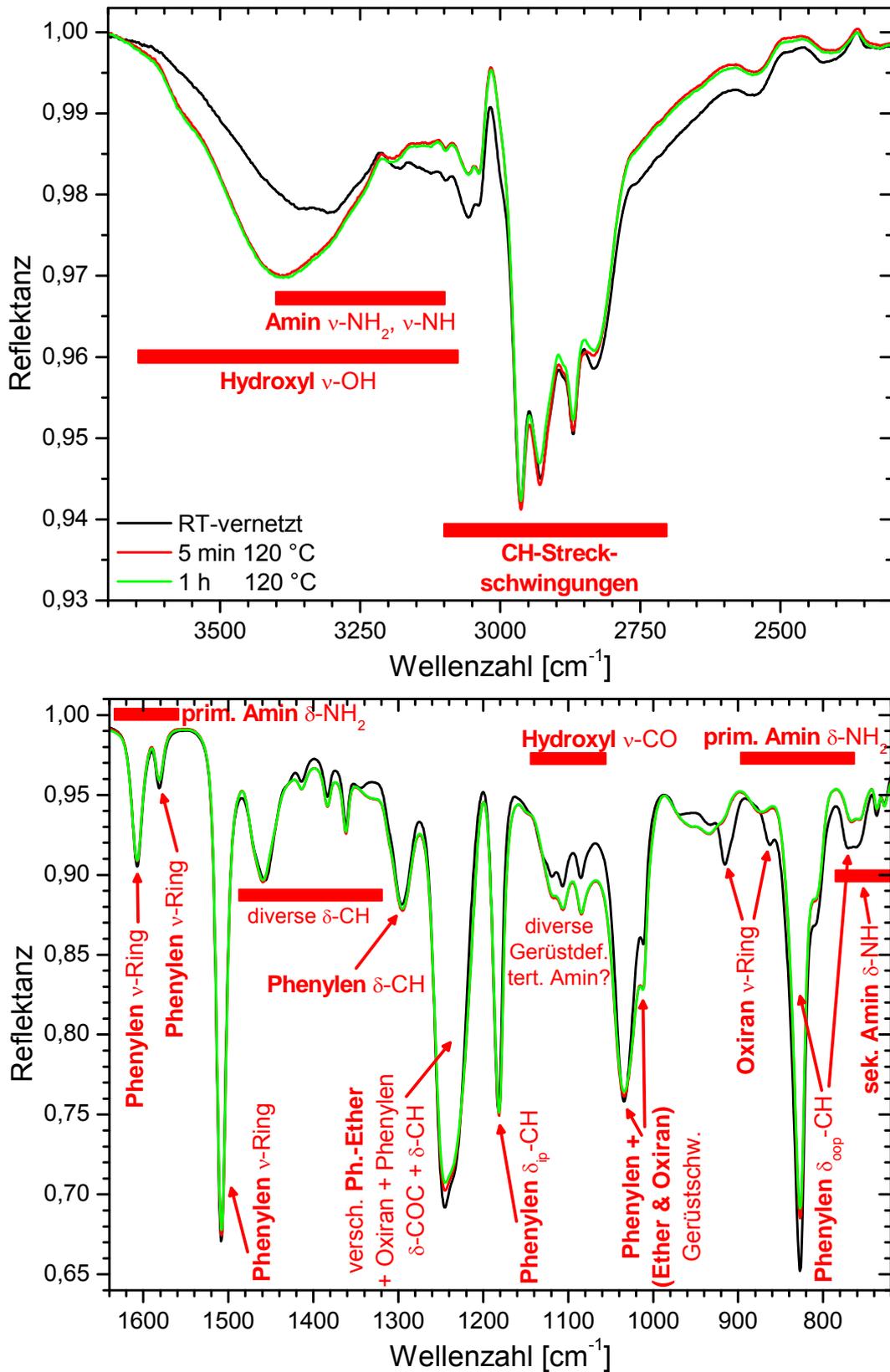


Abb. 5.3-11: IR-ATR-Spektren für die Nachvernetzung des Epoxidbulks zu ausgewählten Zeiten der Reaktion während 1 h bei 120 °C in Argon; Bandenzuordnung unterstützt durch Normalkoordinatenanalyse (ZnSe-Hemisphäre, Einfallswinkel: 60°, s-Polarisation; ex situ präparierte Proben durch Abguss auf Siliziumwafer).

Ein Verbrauch von primären und sekundären Amingruppen ist mit dem Abfall der Intensität unter den Phenylenbanden zwischen 900 cm^{-1} und 750 cm^{-1} belegt. Die Abnahme der Bande des primärenamins um 1600 cm^{-1} wird von den beiden intensitätsstärkeren Phenylenbanden bei 1607 cm^{-1} und 1581 cm^{-1} überdeckt, sodass sein quantitativer Verbrauch nicht zuverlässig ermittelt werden kann. Dagegen ist die umfangreiche Entstehung von Hydroxylgruppen ($3550 - 3100\text{ cm}^{-1}$) ein eindeutiger Nachweis für die Reaktion von Oxiran- und Amingruppen. Der starke Anstieg dieser Hydroxylbande überlagert dabei erneut die Intensitätsabnahme der NH-Streckschwingungsbanden des Amins zwischen 3400 cm^{-1} und 3100 cm^{-1} .

Auch alle weiteren Veränderungen im IR-Spektrum setzen lediglich die Entwicklung fort, die schon bei der Vernetzung bei Raumtemperatur beobachtet wurde. Sie beschreiben allein die in Abb. 5.1-1a, b postulierten Teilreaktionen der Oxirangruppen mit den primären und sekundären Amingruppen. Eine neue Bande des aliphatischen Ethers, der auf die Reaktion von Oxiran- und Hydroxylgruppen (Abb. 5.1-1c) zurückzuführen wäre, wird auch für die Nachvernetzung nicht gefunden. Zwischen 1150 cm^{-1} und 1060 cm^{-1} ($\nu_a\text{-CO}$ in [88, 91]) wächst lediglich ein breiter Untergrund weiter heran, der eher auf tertiäre Amingruppen, Hydroxylgruppen und diverse delokale Gerüstschwingungen (vgl. Abschnitt 5.3.2) zurückzuführen ist. Die absorbierte Intensität im Bereich zwischen 890 cm^{-1} und 820 cm^{-1} ($\nu_s\text{-CO}$ gemäß [88, 91]) fällt hingegen ab, da dort auch Oxiran- und Aminbanden anzutreffen sind. Die Resultate der Normalkoordinatenanalyse weisen allerdings keine charakteristische Bande des aliphatischen Ethers aus (vgl. Beispiele in Anhang 10.4.3), obwohl er sich chemisch vom aromatischen Ether am Phenylenring des DGEBA's (ca. 1240 cm^{-1} , z. B. Schwingung Nr. 119) unterscheidet. Potenzielle Schwingungen mit Beteiligung des aliphatischen Ethers sind stattdessen delokalisiert und ähneln eher Gerüstschwingungen (z. B. Nr. 98 und Nr. 108). Die MIR-Spektroskopie kann deshalb keine befriedigend sichere Antwort auf die Frage nach dem Umsatz von Oxiran- mit Hydroxylgruppen liefern.

Das Ausbleiben dieser Teilreaktion c wäre aber nicht unerwartet, da die reaktiveren Amingruppen im Überschuss vorliegen. Die Reaktion des Oxiranrings mit Hydroxylgruppen erfordert nach Aussage der Literatur [160, 163, 168] nicht nur höhere Temperaturen, sondern auch ausreichend Zeit. Die Oxirangruppen sind jedoch verbraucht, bevor die Reaktion mit Hydroxylgruppen signifikant zum Tragen kommen kann. Da außerdem primäre Amingruppen bevorzugt reagieren (vgl. Abschnitt 5.1.1), bleiben nach vollständigem Verbrauch von Oxiran vor allem sekundäre Amingruppen als Überschuss übrig. Diese Aussage kann mithilfe der NIR-Spektroskopie tatsächlich sicher belegt werden.⁹⁴ Weiterführende Experimente bestätigen, dass die hier formulierten Annahmen zur Nachvernetzung des Epoxidbulks richtig sind. Insbesondere der deutliche Überschuss der reaktiveren (sekundären) Amingruppen macht

⁹⁴ Die NIR-Spektroskopie kann im Gegensatz zur MIR-Spektroskopie zwischen Hydroxyl- und den verschiedenen Amingruppen differenzieren.

den Verbrauch von Hydroxylgruppen sehr unwahrscheinlich. Die NIR-Transmissionsspektren in Abb. 10.8-1 (Anhang 10.8) dienen der Dokumentation dieser Resultate.

Der Oxiranumsatz des nachvernetzten Epoxids beträgt (im Rahmen der Messgenauigkeit der FTIR) in etwa 100 %. Die DSC bestimmt für diesen Zustand eine Glasübergangstemperatur (Heizrate $\beta = 10 \text{ K/min}$) von $T_{G,\Delta Cp/2} = 130,9 \pm 0,7 \text{ °C}$ [173, 282].

Der ellipsometrisch gemessene Brechungsindex des Epoxids im sichtbaren Spektralbereich ($\lambda = 598,3 \text{ nm}$) steigt während der Nachvernetzung geringfügig um 0,1 % auf einen Wert von $n = 1,596 \pm 0,001$ ($T = 23 \pm 1 \text{ °C}$) an. Der Anstieg ist auch eine Folge des geringen Volumenschumpfes von 0,3 %, der sich aus der Dichtezunahme auf $\rho = 1,174 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$ ($T = 28,5 \pm 0,5 \text{ °C}$) ergibt. Verglichen mit den Veränderungen während der RT-Vernetzung ist dieser weitere Anstieg jedoch vernachlässigbar.

Die optische Funktion des 1 h nachvernetzten Epoxids für die Simulation von ERA-Spektren dünner Filme auf Gold, Aluminium und Kupfer (siehe Abschnitt 5.4.4) wird als weiterer Auswerteschritt aus dem IR-ATR-Spektrum und dem VIS-Brechungsindex berechnet und ist in Anhang 10.5.6 bereitgestellt.

Die hier vorgestellten Eigenschaften des Epoxidbulks dienen vor allem dem Vergleich mit den Dünnschichtresultaten, die im folgenden Abschnitt vorgestellt werden. So werden die besonderen Prozesse und Eigenschaften in der Interphase auf Metallen als Abweichung vom Bulkverhalten herausgearbeitet. Die IR-Spektren des Bulks liegen dazu in Form der optischen Funktionen für verschiedene Oxiranumsätze bereit, die als reine Materialgrößen nicht von Messverfahren und -parametern abhängen. Die entsprechende Bestimmung der optischen Funktionen aus Dünnschichtspektren (ERAS) zum direkten Vergleich mit dem Bulk gelingt jedoch verfahrensbedingt nicht mit der erforderlichen Zuverlässigkeit (vgl. Ausführungen in Abschnitt 3.2.1.3). Aus den optischen Funktionen des Bulks werden daher ERA-Spektren berechnet, die zwar die chemische Struktur des Bulks wiedergeben, aber im Hinblick auf die zugrunde liegende optische Situation (z. B. Einfallswinkel, Polarisation, Epoxidfilmdicke, Schichtaufbau und optische Materialeigenschaften der Substrate) exakt mit dem Dünnschichtexperiment in Übereinstimmung gebracht werden. Diese berechneten ERA-Spektren werden in Abschnitt 5.4 zum qualitativen Vergleich mit den gemessenen ERA-Spektren der dünnen Filme herangezogen.

Die quantitative Bewertung der Resultate, insbesondere der Oxiranumsätze, erfordert jedoch weitere Rechenschritte. Die zur Umsatzauswertung ausgewählten Peakhöhen der Phenylen- und der Oxiranbande weisen eine charakteristische Filmdickenabhängigkeit auf (siehe Anhang 10.6.1, Abb. 10.6-3c), die auch durch eine Normierung (Abb. 10.6-3d) nicht vollständig

eliminiert werden kann. Aus den ERA-Spektren lassen sich deshalb unmittelbar lediglich filmdickenabhängige spektroskopische Umsätze berechnen: Bis zu einer Schichtdicke von ca. 3,9 μm nimmt der berechnete Umsatz optikbedingt scheinbar um nahezu 20 % monoton ab (Abb. 10.6-3e). Die methodischen Überlegungen aus Abschnitt 3.2.1.6 weisen jedoch einen gangbaren Weg, um dennoch einen schichtdickenübergreifenden Vergleich der Umsätze zu erreichen. Aus den optischen Funktionen des Bulks zu verschiedenen Oxiranumsätzen von 0 - 100 % wird dazu eine Vielzahl von ERA-Spektren berechnet, die unterschiedliche Filmdicken im relevanten Bereich zwischen 10 nm und 2 μm auf den drei Substraten berücksichtigt. Alle Spektren werden anschließend der quantitativen Auswertung unterzogen, sodass schließlich eine Korrelation der filmdickenabhängigen spektroskopischen Umsätze mit den verschiedenen Oxiranumsätzen U_K aus den Absorptionsindizes des Bulks erstellt werden kann. Das Ergebnis dieser Auswertung ist eine Schar von Masterkurven (siehe Abb. 10.6-3f), die es erlaubt, die gemessenen spektroskopischen Umsätze von Filmen bekannter Schichtdicke auf das Umsatzmaß des Absorptionsindex K zu korrigieren. Die Filmdickenabhängigkeit der Umsätze wird somit herausgerechnet und eine unabhängige Vergleichsgröße für verschiedene Probengeometrien und Messtechniken entsteht. Im Filmdickenbereich bis 2 μm ist die maximal erforderliche Korrektur von (absolut) ca. +4,2 % bei einem Umsatz von ca. 53 % vorzunehmen.

Zu beachten ist jedoch weiterhin das Informationsvolumen bzw. die räumliche Selektivität der Absorption, die den ERAS-Messungen zugrunde liegen und ebenfalls eine Funktion der Schichtdicke sind. Grundsätzlich gültig sind auch hier die allgemeinen Aussagen aus Abschnitt 3.2.1.2. Als bessere Beurteilungsgrundlage für die Verhältnisse im untersuchten Epoxidsystem sind in Anhang 10.6.1 darüber hinaus die berechneten Feldintensitätsverteilungen zu ausgewählten Schichtdicken für die Phenylenbande (Abb. 10.6-1) und für die Oxiranbande (ausgewählte Umsätze; siehe Abb. 10.6-2) bereitgestellt. Schließlich sei daran erinnert, dass sich die spektroskopischen Umsätze U_K auch deshalb noch vom tatsächlichen chemischen Umsatz unterscheiden, weil die konzentrationsabhängigen Extinktionen nicht kalibriert werden können.

5.4 Dünne Epoxidfilme auf Metallsubstraten

Der vorliegende Abschnitt behandelt die besonderen Eigenschaften dünner Epoxidschichten auf Metallen im Vergleich zum Bulk. Experimentelle Voraussetzung ist die Entwicklung einer geeigneten Präparationsvorschrift zur Erzielung einer zufriedenstellenden Filmgüte (Abschnitt 5.4.1), die im Hinblick auf Topologie und Homogenität der Dünnschichtproben in Abschnitt 5.4.2 zu bewerten ist. Der Schwerpunkt der Betrachtungen liegt jedoch auf der Charakterisierung ihrer chemischen Struktur im RT- und nachvernetzten Zustand (Abschnitte 5.4.3 und 5.4.4). Die Ergebnisse zum Epoxidbulk (Abschnitt 5.3) dienen dabei unter Anwendung der notwendigen Methodik aus Abschnitt 3.2.1 stets als Vergleichsmaßstab, um das Interphasen- bzw. Dünnschichtverhalten zuverlässig herauszustellen.

5.4.1 Präparation und Filmbildung

Dünne Epoxidschichten zwischen ca. 20 nm und etwa 2 μm Dicke werden mittels Spincoating (zum Verfahren, siehe Abschnitt 3.1.2) auf den Substraten Gold, Aluminium und Kupfer präpariert. Zur Erzeugung ultradünner Filme bzw. zur Variation der Epoxidschichtdicke wird das Lösungsmittel Methylethylketon (MEK, vgl. Abschnitt 5.2.3) gewählt. Die Dünnschichtpräparation setzt bei der definierten Vermischung der Einzelkomponenten zum Epoxidansatz während 5 min bei 55 °C an Luft an, die in Abschnitt 5.3.1 beschrieben ist.

Zwei Eigenschaften des DETAs (vgl. Abschnitt 5.2.2) sind im Hinblick auf die Strukturbildung in den Schichten von besonderer Bedeutung: seine Hygroskopie sowie der hohe Dampfdruck von $> 10^{-3}$ mbar bei Raumtemperatur.

Es ist deshalb damit zu rechnen, dass DETA auch in der reaktiven Mischung mit DGEBA eine gewisse Menge Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft binden kann. Dieser Effekt wirkt sich ggf. bedeutend auf die Strukturbildung in der Interphase Polymer-Luft aus, die insbesondere in ultradünnen Filmen mit großer Oberfläche bei geringem Filmvolumen einen großen Anteil an den integralen Eigenschaften einer Dünnschichtprobe hat. Um definierte Bedingungen zu schaffen und um die Untersuchung weitestmöglich auf Effekte in der Interphase Polymer-Metall zu beschränken, finden daher alle weiteren Arbeitsschritte zur Präparation der Filme sowie deren Vernetzung in der Glovebox in einer kontrollierten Atmosphäre von trockener, CO₂-reduzierter Luft (Taupunkt: -70 °C, Rest-CO₂-Gehalt: $\leq 200 - 300$ ppm) statt. Da die Effekte durch die Einwirkung der Umgebungsluft für die Praxis des Beschichtens und Klebens dennoch relevant sind, werden sie in Abschnitt 5.6 gesondert behandelt.

Um zu vermeiden, dass sich das Mischungsverhältnis in den offenen Epoxidschichten gegenüber abgeschlossen vernetzten Bulkproben verändert, muss sichergestellt werden, dass

im frühen Stadium der Vernetzung keine bedeutende Menge DETA-Monomer aus der reagierenden Mischung mit DGEBA abdampft. Tatsächlich kann experimentell nachgewiesen werden, dass DETA innerhalb 1 h nach dem Vermischen mit DGEBA aus einem Film von ca. 150 μm Dicke auf Gold verdampft. Über der Probe wird dazu ein Kupfersubstrat im Abstand von 1 mm angebracht und mit einem Peltierelement rückseitig gekühlt (vgl. Abb. 5.4-1, „Kühlfalle“). Das resultierende Kondensat auf dem Kupfer erweist sich in der FTIR-ERAS als DETA-Monomer. Nach 1 h Anpolymerisation des Epoxidansatzes im Bulk bei RT wird ein weiterer Film von ca. 150 μm Dicke präpariert und unter der Kühlfalle positioniert. Während einer weiteren Stunde wird im Rahmen der Messgenauigkeit kein Abdampfen von DETA mehr nachgewiesen.

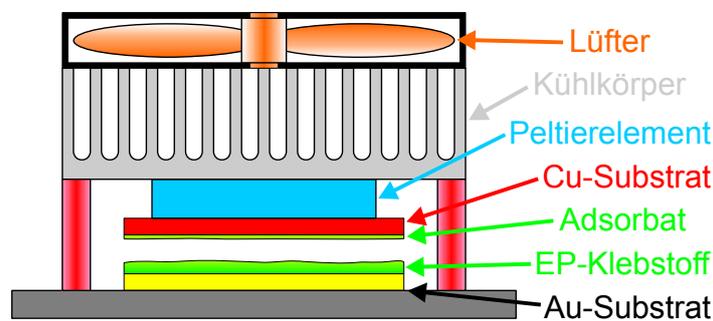


Abb. 5.4-1: Versuchsaufbau einer Kühlfalle (schematisch) zum Nachweis von Abdampfprodukten aus dem Epoxidsystem während der Vernetzung in dünnen, offenen Filmen ($d_{\text{EP}} \approx 150 \mu\text{m}$ auf Gold) ohne und nach Anpolymerisation.

Während 1 h Anpolymerisation im abgeschlossenen Bulkansatz setzt sich die Vernetzungsreaktion zwischen Harz und Härter bis zu einem spektroskopischen Oxiransatz U_K von 20,2 % fort (vgl. Abschnitt 5.3.2). Dabei wird auch DETA-Monomer immer weiter verbraucht. Da die Umsetzung von Oxirangruppen mit Hydroxylgruppen bei Raumtemperatur vernachlässigbar ist, entspricht der Oxiransatz nach 1 h einem Umsatz der Aminwasserstoffatome von ca. 17,5 %.⁹⁵ Es ist davon auszugehen, dass wegen der höheren Reaktivität bevorzugt primäre Amingruppen umgesetzt werden und wegen der höheren Beweglichkeit vor allem DETA-Monomere umgesetzt werden. Im idealen Fall, dass nur DGEBA-DETA-Dimere entstünden, betrüge der Restgehalt an DETA-Monomer nach 1 h lediglich 12,6 %.⁹⁵ Im Experiment entsteht dagegen immer eine Verteilung aus Monomeren, Dimeren und den ver-

⁹⁵ Angenommen, es liege 1 mol DGEBA vor. 1 mol DGEBA entsprechen im Mischungsverhältnis von 100:14 (bzgl. Masse) 0,462 mol DETA. Jedes DGEBA-Molekül reagiere genau mit einem DETA-Molekül. Die IR-Messung belegt einen Oxiransatz von 20,2 %. Da ein DGEBA-Molekül 2 Oxirangruppen hat, haben folglich 0,404 mol DGEBA-Moleküle reagiert. Daraus folgt, dass auch 0,404 mol DETA-Moleküle zum Dimer reagiert haben müssen. 0,404 mol DETA entsprechen 87,4 % der vorgelegten DETA-Menge von 0,462 mol. Es sind also 12,6 % DETA-Monomer übrig. Ein DETA-Molekül hat 5 reaktive Wasserstoffatome. Unabhängig von der Selektivität der Reaktionspartner ergibt sich aus dem Oxiransatz ein theoretischer Aminwasserstoffumsatz von $87,4/5 = 17,5 \%$.

schiedenen Oligomeren. Dennoch ist die Schlussfolgerung erlaubt, dass die Konzentration an potenziell volatillem DETA-Monomer und damit auch dessen Dampfdruck in der Mischung nach 1 h Anpolymerisation wesentlich reduziert sind. Dimere und Oligomere sind bei Raumtemperatur und Normaldruck erfahrungsgemäß nicht flüchtig.

Mit der NIR-Spektroskopie (FTIR im nahen Infrarot) ist die Aminkonzentration in den (dicken) Schichten über entsprechende Banden direkt zugänglich. In einem weiteren Experiment werden daher je zwei Filme im RT-vernetzten und im nachvernetzten Zustand miteinander verglichen, die nach 1 h Anpolymerisation (im Bulkansatz) präpariert wurden. Der erste Film vernetzt offen in einer kontinuierlichen Spülung mit trockener Luft, sodass ein kontinuierlicher Abtransport von DETA mit der Atmosphäre leicht möglich wäre, ohne dass sich ein stationäres Gleichgewicht einstellen kann. Der zweite Film wird abgedeckt (Spacer: 1 mm) und vernetzt unter einem abgeschlossenen Gasvolumen aus trockener Luft. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 10.8-2 schematisch dargestellt. Potenziell abgedampftes DETA bleibt in diesem Volumen gefangen und kann im Sinne einer Gleichgewichtseinstellung gegebenenfalls auch wieder in den Film zurückdiffundieren, um weiter an der Reaktion mit DGEBA teilzunehmen. Das Abdampfen von DETA wird hier gegenüber dem ersten Film jedenfalls beträchtlich behindert. Die NIR-Spektren der beiden Filme unterscheiden sich dennoch weder für den RT-vernetzten noch für nachvernetzten Zustand (siehe Abb. 10.8-3): Die Intensität der Oxiran-, Amin- und Hydroxylbanden ist jeweils gleich. Insbesondere die nachvernetzten Schichten weisen bei vollständigem Oxiransatz einen Überschuss an sekundären Amingruppen auf. Das angesetzte, überstöchiometrische Mischungsverhältnis ist folglich nicht beeinträchtigt. Damit ist nachgewiesen, dass das Abdampfen von DETA aus den offenen Filmen durch 1 h Anpolymerisation des Epoxidansatzes vor dem Beschichten wirkungsvoll unterdrückt werden kann. Die Verfahrensweise spiegelt in gewisser Weise auch die technische Praxis wider, in der die reaktiven Systeme meist nicht sofort, sondern innerhalb einer ausgewiesenen „Topfzeit“ appliziert werden.

Die experimentelle Vorgehensweise zur Dünnschichtpräparation ist in einer detaillierten Vorschrift festgelegt, die in [272] entwickelt wurde und reproduzierbare Resultate gewährleistet. Sie wird im folgenden Abschnitt in ihren wesentlichen Elementen zitiert.

Der abgeschlossene Epoxidansatz von 2,280 g (2,000 g DGEBA und 0,280 g DETA entsprechend einem Mischungsverhältnis von 100:14 bzgl. Masse) wird unmittelbar nach dem fünfminütigen Mischen bei 55 °C (vgl. Abschnitt 6.3.1) während 30 s unter weiterem Rühren im Wasserbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei Raumtemperatur schließt sich eine Stunde Anpolymerisation an, die ohne weiteres Mischen erfolgt, um das Einrühren von Luft zu vermeiden. Der anpolymerisierte Ansatz wird anschließend mit 4 ml des Lösungsmittels MEK intensiv (ca. 1 min) verrührt, bis keine Schlieren durch Konzentrationsvariationen mehr sichtbar sind. Diese Lösung dient als Stammlösung für weitere Verdünnungen des Epoxidansatz-

zes. Bei konstanten Spincoatingparametern (RT, Atmosphäre: trockene, CO₂-reduzierte Luft, Endgeschwindigkeit der Rotation des Probentellers: 6200 min⁻¹, Anlaufzeit: ca. 1 s, Rotationsdauer: 10 s) entscheidet allein die Konzentration der Lösung über die resultierende Filmdicke.

Die Metallsubstrate werden mittels Vakuumhalterung zentrisch auf dem Spincoatingteller fixiert. Zu ihrer Beschichtung wird die EP-MEK-Lösung mit der gewählten Konzentration in einem Strahl von 300 µl Volumen auf die ruhende Oberfläche pipettiert, bis diese vollflächig bedeckt ist. Nach einer Wartezeit von 10 s, die der Beruhigung von Bewegungen der Lösung dient, wird die Rotation gestartet und überschüssige Flüssigkeit abgeschleudert. Eine reproduzierbare Filmdicke und zufriedenstellende Filmgüte erfordern es, dass die die Probe umgebende trockene Luft während des Spincoatings mit MEK-Dampf nahezu gesättigt ist, damit das Lösungsmittel nicht frühzeitig, sondern überwiegend erst nach der Rotation verdampft.

Tabelle 5.4-1 fasst die Auswahl an Epoxid-MEK-Konzentrationen, Spincoatingparametern und resultierenden Schichtdickenbereichen zusammen.

Tabelle 5.4-1: Auswahl von Lösungen zur Präparation von dünnen Epoxidschichten auf Metallen mittels Spincoating und resultierende Filmdickenbereiche⁹⁶.

Lösung	Epoxid	MEK	Konzentration der Lösung	Rotationsgeschwindigkeit	Rotationsdauer	Schichtdickenbereich
Nr.	siehe Angabe	ml	g EP / ml Lösung	1/min	s	nm
1	2,28 g	4,0	0,378	6200	10	1500 - 2300
2	1,5 ml von Lösung 1	1,5	0,189	6200	10	600 - 750
3	1,0 ml von Lösung 1	4,0	0,0757	6200	10	ca. 200
4	0,5 ml von Lösung 1	4,5	0,0378	6200	10	ca. 100
5	0,3 ml von Lösung 1	5,7	0,0189	6200	10	ca. 50
6	0,2 ml von Lösung 1	9,8	0,00757	6200	10	ca. 20

Durch die inhibierende Wirkung von MEK, d. h. die reversible chemische Reaktion seiner Carbonylgruppe mit den Amingruppen von DETA (vgl. Abschnitt 5.2.3), kommt die chemische Weiterreaktion von Oxiranringen mit Amingruppen in der Lösung weitestgehend zum Erliegen. Während 4 h wird kein weiterer Oxiranumsatz nachgewiesen (FTIR). Die Reaktionshemmung ist aufgehoben, sobald das MEK aus dem Film verdampft ist.

Alle Proben vernetzen nach dem Spincoating bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 72 h in einer Kammer, die von einem kontinuierlichen Strom trockener, lösungsmittelfreier

⁹⁶ Die angegebenen Schichtdickenbereiche weisen auf die systematischen Unterschiede hin, die für die (über die Fläche gemittelten) Filmdicken aus verschiedenen Spincoatingpräparationen (z. B. durch Schwankungen in der Raumtemperatur an verschiedenen Tagen) erhalten werden. Dagegen sind die Fehler innerhalb einer einzelnen Spincoatingserie sehr gering. In der nachfolgenden Darstellung der Ergebnisse wird jeweils die individuelle Dicke des betreffenden Films angegeben.

Luft gespült wird, sodass restliches Lösungsmittel möglichst rasch aus dem Film entweichen kann. An diese RT-Vernetzung schließt sich unter Umständen wie für den Bulk die Nachvernetzung bei 120 °C mit einer Dauer von 1 h in Argon an (Heizrate $\beta = 10$ K/min, ausgehend von RT; abschließend freie Abkühlung an Argonatmosphäre; vgl. Abschnitt 5.3.3). Die ausregierten Proben werden zur Beurteilung der Filmbildung zunächst einer visuellen Inspektion unterzogen.

Die Ausbildung von geschlossenen Epoxidfilmen gelingt auf Aluminium nur dann, wenn die Substrate innerhalb weniger Tage nach der Metallisierung und anschließender Lagerung in trockener Luft beschichtet werden. Lagerte dieses Metall vor dem Spincoating zu lange an (normal feuchter) Laborluft, so wird bei Unterschreitung einer gewissen Filmdicke von einigen 100 nm die partielle bis vollständige Entnetzung beobachtet (vgl. Abb. 5.4-2). Die Entnetzung setzt unmittelbar nach dem Spincoating ein und beginnt bevorzugt an den Rändern und an Anomalien auf der Oberfläche der Substrate (z. B. Staubpartikel), die als Startpunkte für die Entnetzung wirken (vgl. Abschnitt 3.1.2). In Filmen mittlerer Dicke (650 nm in Abb. 5.4-2a) sind nur vereinzelte Stellen der Oberfläche entnetzt, in dünneren Filmen (z. B. 200 nm in Abb. 5.4-2b) bleiben dagegen nur vereinzelte Stellen des Films erhalten. Da die Entnetzung an Transportprozesse geknüpft ist, konkurriert sie mit der Polymerisation bzw. mit der damit verbundenen Zunahme der Viskosität. So ist es zu erklären, dass Teile eines metastabilen Films dauerhaft bestehen bleiben können: Die Vernetzungsreaktion friert den Zustand ein. Ultradünne Filme (z. B. 50 nm, Abb. 5.4-2c) sind vollständig entnetzt. Die Entnetzung äußert sich als eine netzartige Aneinanderreihung von kleinen Flüssigkeits- bzw. Polymerinseln.

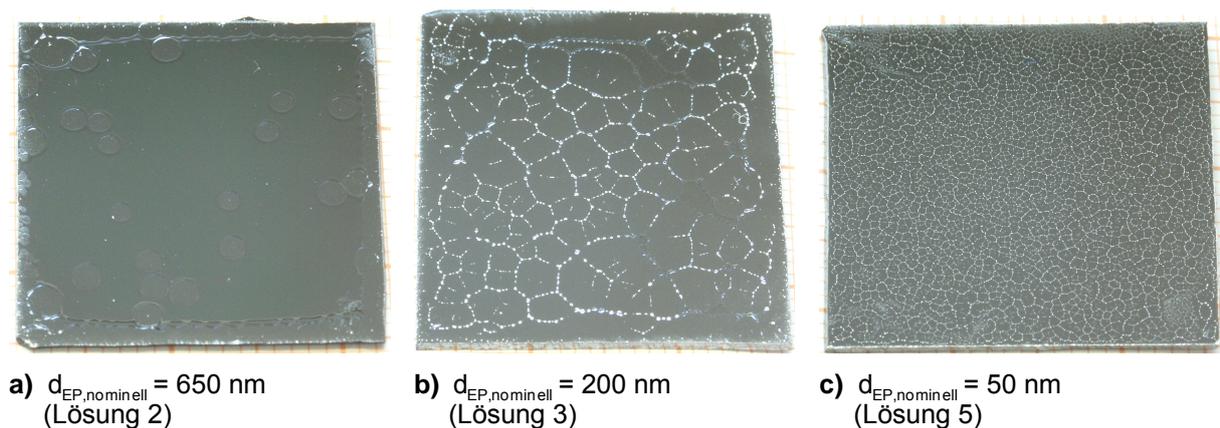
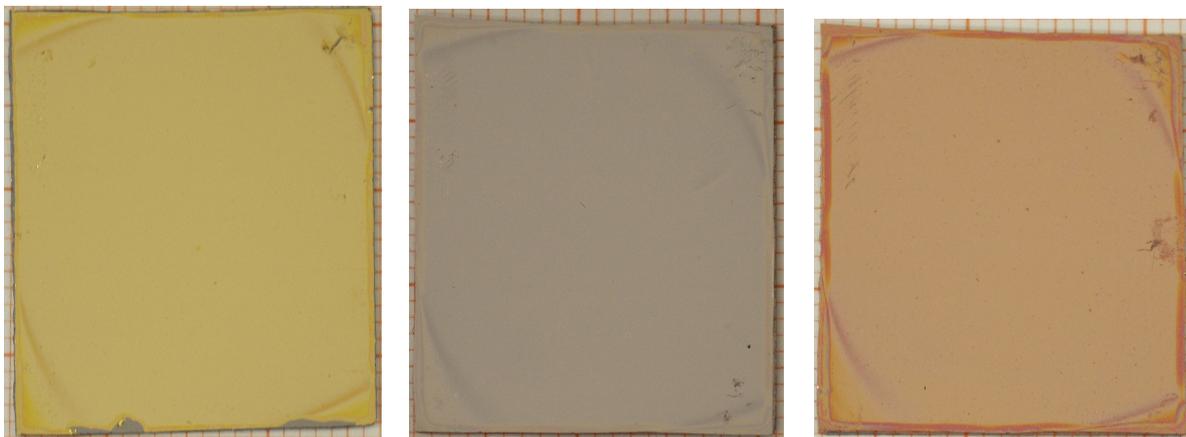


Abb. 5.4-2: Makroskopische Entnetzung des Epoxids für verschiedene nominelle⁹⁷ Filmdicken auf Aluminiumsubstraten (Bedampfung IFAM) nach Substratlagerung an Luftfeuchte über einen Zeitraum von wenigen Wochen (Foto; schwarzer Hintergrund im Spiegelbild des reflektierenden Aluminiums zur optischen Hervorhebung).

⁹⁷ Die nominelle Schichtdicke ist gleich der Dicke, die der Film bei gegebener Konzentration der Ausgangslösung und für die gewählten Spincoatingparameter auf einem Substrat erreicht hätte, wenn er nicht entnetzen würde.

Die Entnetzung ist offensichtlich auf die Veränderungen der Oberflächenchemie des Aluminiums in Gegenwart von Luftfeuchte zurückzuführen (siehe Abschnitt 4.2). Die reproduzierbare Präparation von Dünnschichtproben ausreichender Qualität erfordert deshalb eine trockene Lagerung dieser Substrate. Der widerstandsbeheizten PVD-Metallisierung der ASPG zur Herstellung von Aluminiumsubstraten wird daher der Vorzug gegenüber den zwar glatteren aber weniger definiert gelagerten Oberflächen aus der Elektronenstrahlverdampfung (IFAM) gegeben. Durch die ortsnahe Metallisierung entfallen insbesondere die wenig kontrollierbaren Proben Transporte (z. B. per Post). Aluminium wird stets nach 1 d Lagerung in trockener Luft beschichtet. Die Filmbildung auf Kupfer und Gold ist unabhängig von den Umgebungsbedingungen während ihrer Lagerung. Im Sinne einer Gleichgewichtseinstellung werden Kupfersubstrate nach der Metallisierung am IFAM bis zu ihrer Beschichtung während einiger Wochen an Luft aufbewahrt.

Die resultierenden Spincoatingfilme des Epoxids auf den ausgewählten Gold-, Aluminium- und Kupfersubstraten sind makroskopisch geschlossen, d. h., die Substrate sind vollständig bedeckt und Entnetzung ist mit dem bloßen Auge nicht erkennbar. Gleichförmige Interferenzfarben für Filme ≤ 200 nm sind ein Indiz für eine geringe laterale Schichtdickenvariation. Die Fotos in Abb. 5.4-3 illustrieren diese Beobachtung für das Beispiel vernetzter Epoxidschichten von ca. 100 nm Dicke. In Filmen ≥ 500 nm deutet sich im Hinblick auf die Interferenzfarben eine gewisse Tendenz zu einer wellenförmigen Topografie ab.



a) Film auf Goldsubstrat
(Bedampfung IFAM)

b) Film auf Aluminiumsubstrat
(Bedampfung ASPG)

c) Film auf Kupfersubstrat
(Bedampfung IFAM)

Abb. 5.4-3: Visuelle Inspektion (Foto) von 100 nm dicken Epoxidschichten auf Gold, Aluminium und Kupfer (Probengröße: ca. 20 x 25 mm²) nach 72 h Vernetzung bei Raumtemperatur;
Bemerkung:

Die Störungen der Filmqualität in den Randbereichen und insbesondere in den Ecken der Proben sind auf das Spincoating sowie auf das Handling mit Pinzetten zurückzuführen und daher unvermeidlich. Sie stören die Charakterisierung jedoch nicht, da stets der qualitativ sehr gute mittlere Bereich der Schichten untersucht wird.

Die hier beschriebene Präparationsvorschrift erweist sich im Rahmen dieser Arbeit als geeignet hinsichtlich Qualität und Reproduzierbarkeit der resultierenden Proben. Ortsauflösende bzw. mikroskopische Methoden wie die Lichtmikroskopie (LM), die Weißlichtinterferometrie (WLI) und die Rasterkraftmikroskopie (SFM) erlauben nun einen Einblick in Charakteristika der Filmgüte wie die Topografie und die Homogenität (Abschnitt 5.4.2), die vor allem als Bewertungsgrundlage für die Charakterisierung der chemischen Struktur in den Abschnitten 5.4.3 und 5.4.4 mit der IR-Spektroskopie dienen.

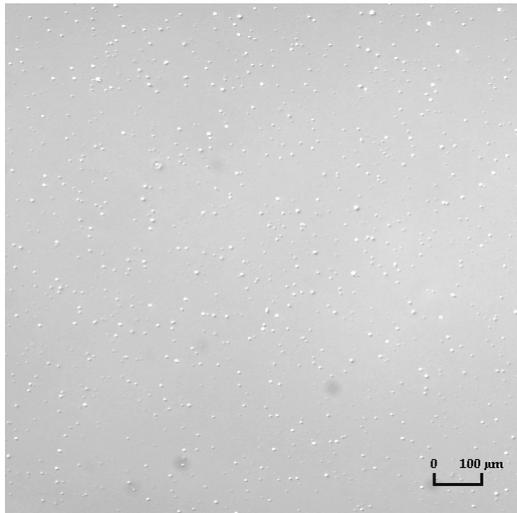
5.4.2 Filmgüte, Topografie und Homogenität (LM, WLI, SFM)

Abb. 5.4-4 bis Abb. 5.4-6 zeigen lichtmikroskopische Aufnahmen repräsentativer Proben mit jeweils verschiedenen Filmdicken des Epoxids auf Gold, Aluminium und Kupfer. Alle Bilder sind mit differenziellem Interferenzkontrast (DIK) aufgenommen. Dieser optische Filter wandelt Variationen in der Filmtopografie – zusätzlich zum üblichen Hellfeldkontrast – in Intensitätsunterschiede (vgl. Abschnitt 3.3.1). Bei der Beurteilung der Abbildungen ist jedoch zu beachten, dass es, entgegen dem subjektiven Eindruck, nicht möglich ist, zwischen Erhebungen und Vertiefungen zu unterscheiden.

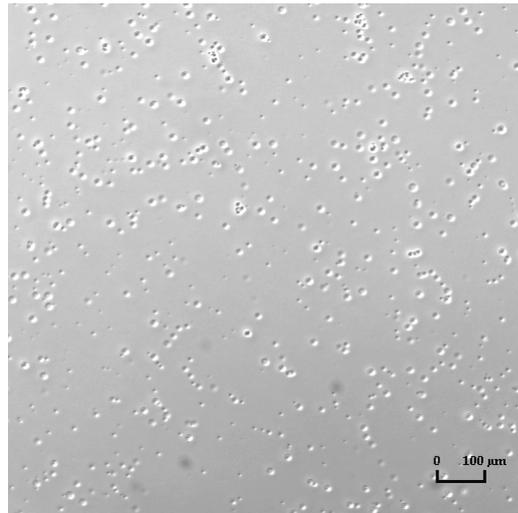
Die Epoxidfilme erweisen sich in der Lichtmikroskopie als partiell heterogen. Diese Heterogenität äußert sich in Form vereinzelter, runder Anomalien im Film, die in eine gleichförmigere Umgebung (Matrix) eingebettet sind. Der Flächenanteil der homogenen Matrix überwiegt den Anteil der Heterogenität.

Größe, Dichte und Verteilung der Inhomogenitäten hängen vor allem von der Filmdicke ab. Substratspezifische Unterschiede erschließen sich aus Abb. 5.4-4, Abb. 5.4-5 und Abb. 5.4-6 dagegen weniger deutlich. Mit abnehmender Schichtdicke nimmt auf allen Substraten die Größe der Heterogenitäten (einige μm) prinzipiell ab, die Zahl der Heterogenitäten pro Flächeneinheit nimmt dabei kontinuierlich zu. Dicke Schichten von ca. $2\ \mu\text{m}$ sind, unabhängig vom gewählten Substratmetall, überwiegend homogen. Diese Beobachtung spricht dafür, dass die Inhomogenität aus Wechselwirkungen mit dem Substrat oder aus den geometrischen Beschränkungen des Films hervorgeht. Die Art und die Ursache der Inhomogenität erschließen sich aus der Lichtmikroskopie nicht. Es kann insbesondere nicht differenziert werden, ob der Kontrast auf Variationen der Filmdicke zurückzuführen ist – in diesem Fall kann auch nicht zwischen Erhebungen oder Kratern unterschieden werden – oder ob eine strukturelle Inhomogenität (z. B. in Form von Einschlüssen bzw. Ausscheidungen aus dem Film) vorhanden ist, die letztlich wiederum Rückwirkung auf die Topografie haben kann.

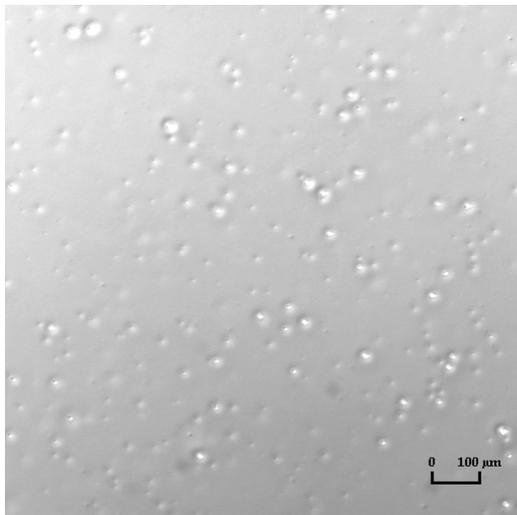
Für eine strukturelle Inhomogenität kann es verschiedene Ursachen geben. Im Hinblick auf die Auswahl der Komponenten sind zwei Möglichkeiten einer Phasenseparation in Betracht zu ziehen.



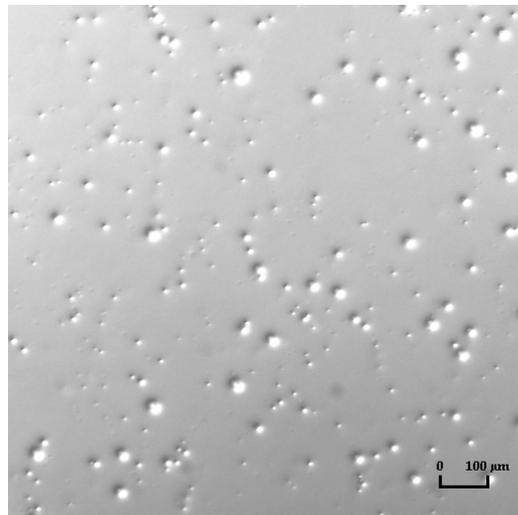
a) ca. 20 nm Epoxidfilm auf Gold



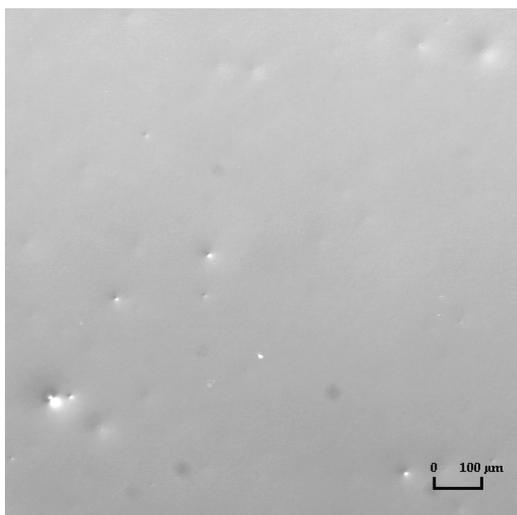
b) ca. 50 nm Epoxidfilm auf Gold



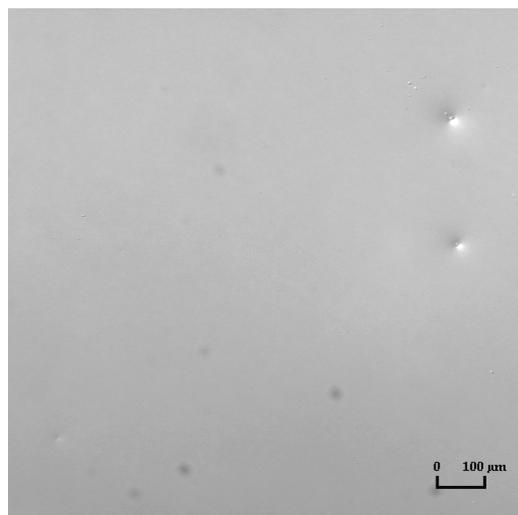
c) ca. 100 nm Epoxidfilm auf Gold



d) ca. 200 nm Epoxidfilm auf Gold

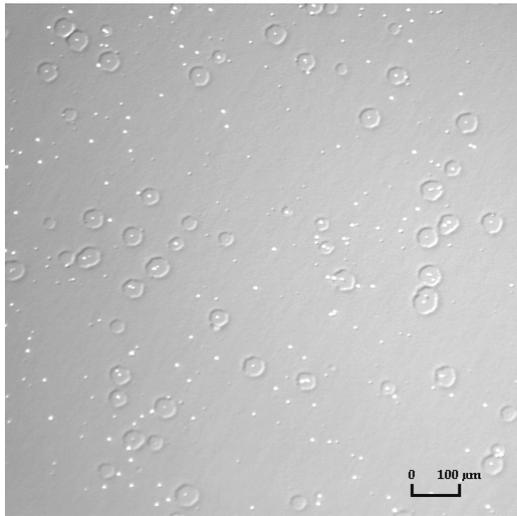


e) ca. 675 nm Epoxidfilm auf Gold

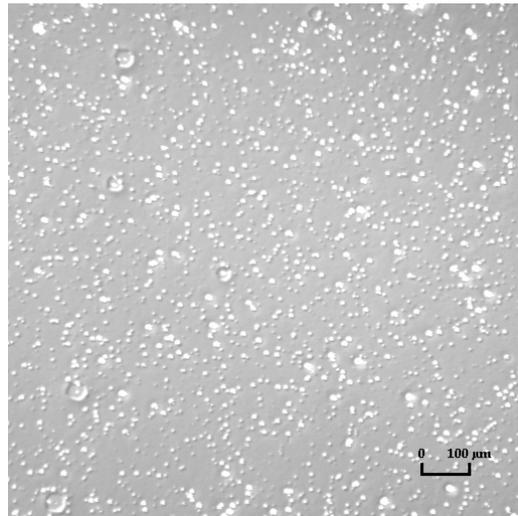


f) ca. 1500 nm Epoxidfilm auf Gold

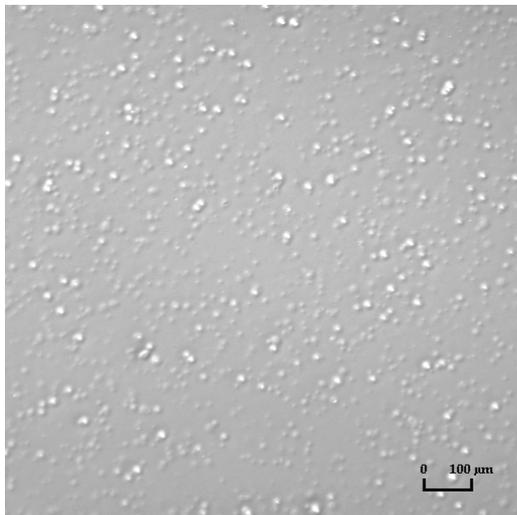
Abb. 5.4-4: Lichtmikroskopische Aufnahmen von RT-vernetzten Epoxidschichten verschiedener Film-
dicke auf Goldsubstraten (10-fach Objektiv, DIK).



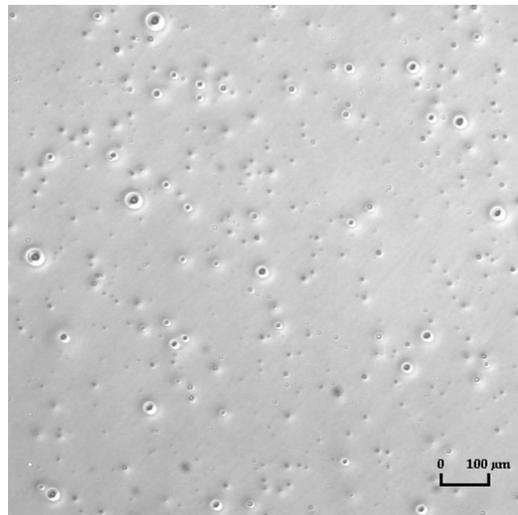
a) ca. 24 nm Epoxidfilm auf Aluminium



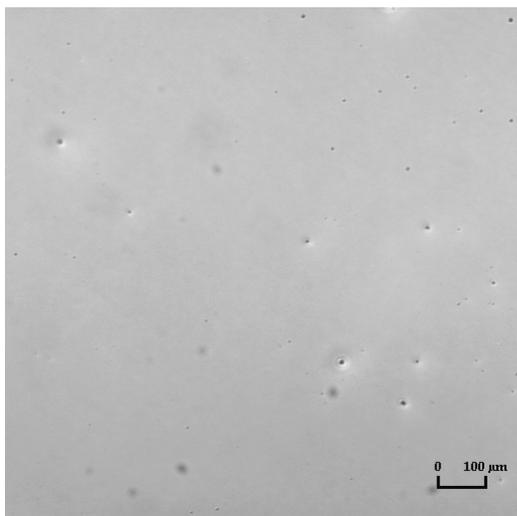
b) ca. 50 nm Epoxidfilm auf Aluminium



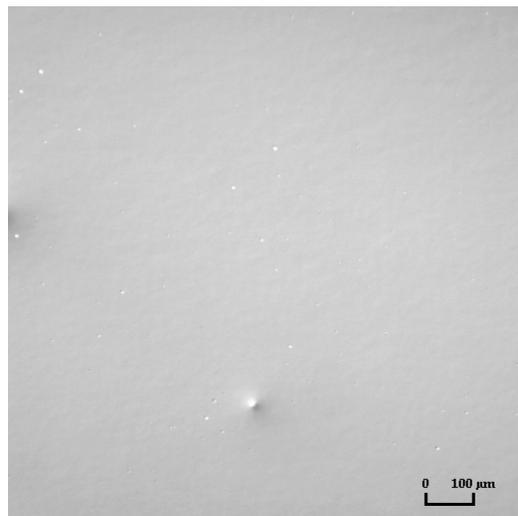
c) ca. 110 nm Epoxidfilm auf Aluminium



d) ca. 230 nm Epoxidfilm auf Aluminium

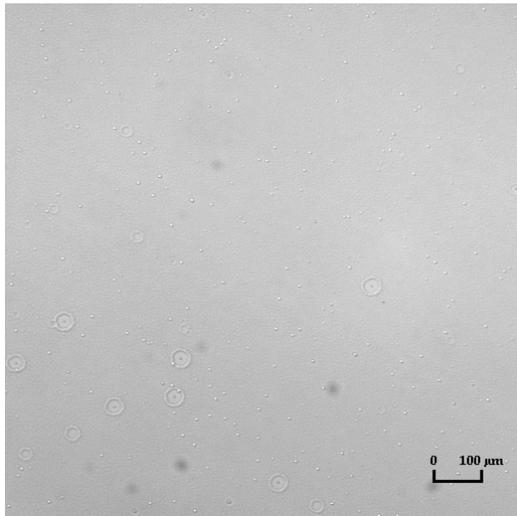


e) ca. 700 nm Epoxidfilm auf Aluminium

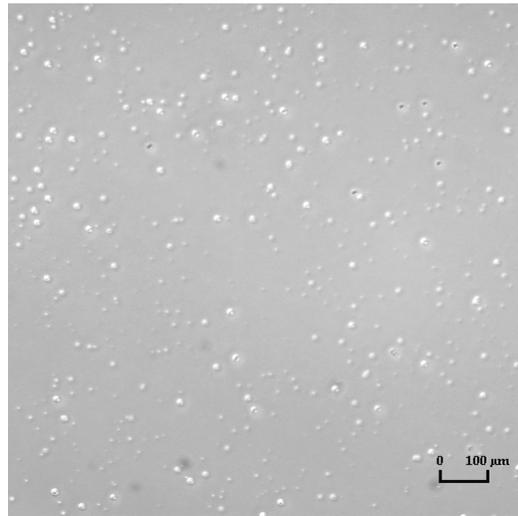


f) ca. 2200 nm Epoxidfilm auf Aluminium

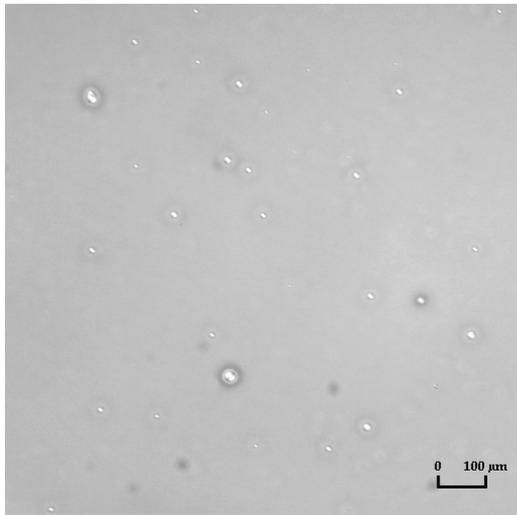
Abb. 5.4-5: Lichtmikroskopische Aufnahmen von RT-vernetzten Epoxidschichten verschiedener Film-dicke auf Aluminiumsubstraten (10-fach Objektiv, DIK).



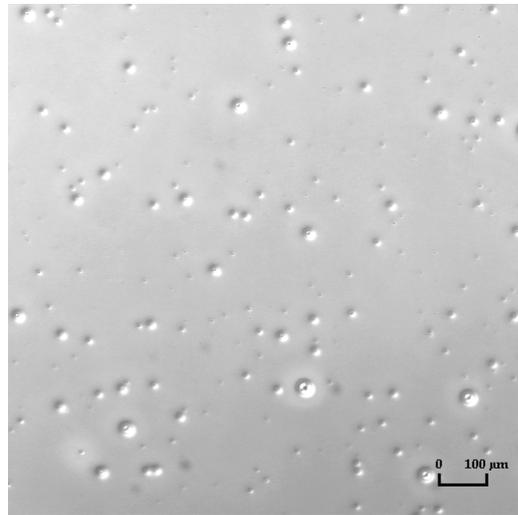
a) ca. 20 nm Epoxidfilm auf Kupfer



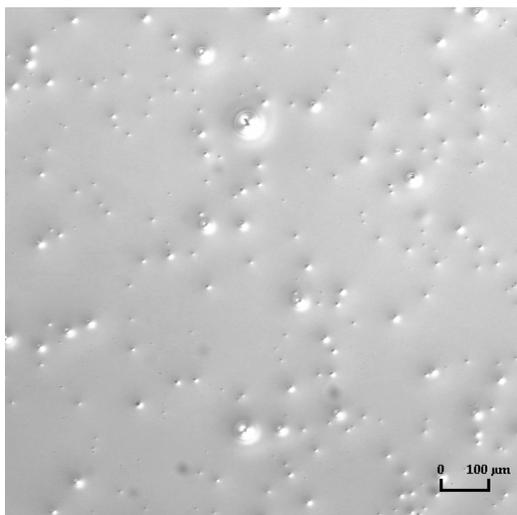
b) ca. 47 nm Epoxidfilm auf Kupfer



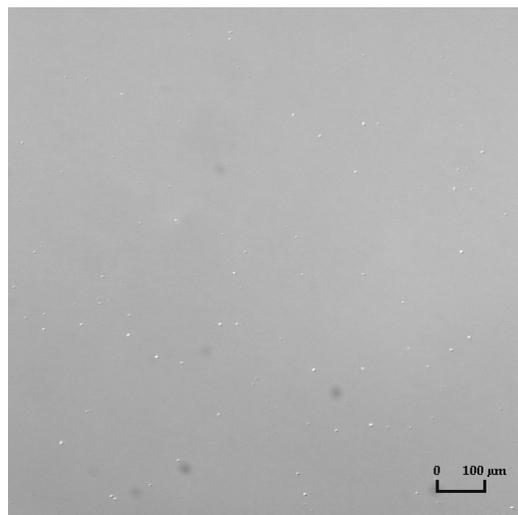
c) ca. 110 nm Epoxidfilm auf Kupfer



d) ca. 195 nm Epoxidfilm auf Kupfer



e) ca. 750 nm Epoxidfilm auf Kupfer



f) ca. 2025 nm Epoxidfilm auf Kupfer

Abb. 5.4-6: Lichtmikroskopische Aufnahmen von RT-vernetzten Epoxidschichten verschiedener Film-
dicke auf Kupfersubstraten (10-fach Objektiv, DIK).

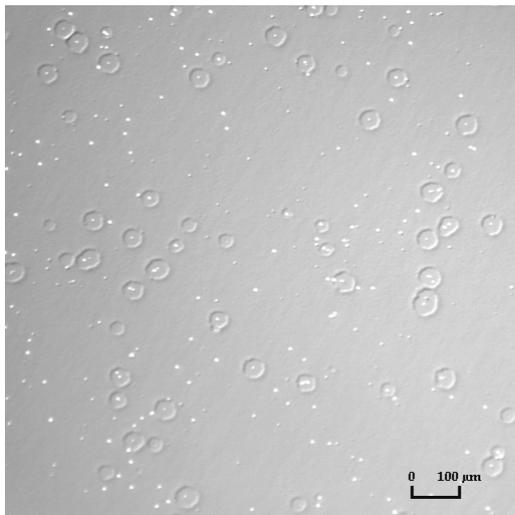
DGEBA ist bei Raumtemperatur kristallin (vgl. Abschnitt 5.2.1). Durch sein Aufschmelzen und Mischen mit DETA bei 55 °C wird eine Lösung erzeugt, die nach anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur möglicherweise an DGEBA übersättigt ist. Der Einsatz des Lösungsmittels für die Dünnschichtpräparation bewirkt unter Umständen eine temporäre Homogenisierung des Epoxidansatzes. Nach Verdampfen des Lösungsmittels aus dem Film könnte erneut eine Tendenz zur Ausscheidung vorliegen.

Darüber hinaus wird in der Literatur [257] manchen Ethylenaminen, zu denen DETA gehört, eine schlechte Kompatibilität mit Epoxidharzen wie DGEBA (vgl. Abschnitt 5.2.2) zugeschrieben. Eine Phasenseparation wäre also auch in Form einer Ausscheidung DETA-reicher Phasen denkbar. Andere Autoren [169, 172, 188] betonen jedoch, dass für Epoxidsysteme aus DGEBA und Ethylenaminen keine Inhomogenität (z. B. in Form einer heterogenen Netzwerkbildung) nachgewiesen wird (vgl. Abschnitt 5.1.2). Eine genauere Betrachtung der hier zugrunde gelegten Verhältnisse zeigt, dass vermutlich die Wechselwirkungen des Amins mit der Umgebungsluft (z. B. die Wasseraufnahme des hygroskopischen DETAs) der Auslöser für die in der Literatur [257] beschriebene Ausscheidung von Amin sind. Bei der Präparation an trockener, CO₂-reduzierter Luft wird für den hier untersuchten Epoxidbulk keine derartige Phasenseparation oder Inhomogenität beobachtet (vgl. Abschnitt 5.3). Eine potenzielle Phasenseparation muss stets mit dem zeitlichen Fortschritt der Vernetzungsreaktion von DGEBA und DETA konkurrieren, die Nichtgleichgewichte einfrieren kann. Mit zunehmender Polymerisation entstehen Dimere und Oligomere, deren Löslichkeit im Eduktgemisch mit steigender molarer Masse abnimmt.⁹⁸ Ihr amphiphiler Charakter könnte aber auch einer Entmischung entgegenwirken und eine mögliche inhärente Tendenz zur Phasenseparation im Bulk unterdrücken [188]. In den dünnen Schichten kann dagegen das Metallsubstrat zusätzlich als Keimbildner wirken. Heterogene Keimbildung ist z. B. an Anomalien in der Substrattopografie wahrscheinlich oder an Fremdpartikeln (z. B. Siliziumpartikel aus dem Brechen der Wafer), die vereinzelt auf der Oberfläche oder unter der Metallschicht liegen. Auch die Oberflächenchemie der Substrate kann eine Phasenseparation auslösen. Die wahrscheinliche Vorzugsadsorption einer Komponente (hier voraussichtlich DETA, vgl. Abschnitt 5.1.3) an der Metalloberfläche beeinflusst in dünnen Schichten ggf. auch die laterale Ausbildung einer Phasenstruktur, wie sie die Lichtmikroskopie sichtbar macht, und ist unter Umständen sogar dafür mitverantwortlich. Die Hydrophilie der Oberflächen und/oder adsorbiertes Wasser auf den Substraten könnten, ähnlich wie das Wasser aus der Atmosphäre, zur Ausscheidung einer DETA-reichen Phase führen, obwohl die Präparation und die Vernetzung der Filme stets an getrockneter Atmosphäre erfolgen.

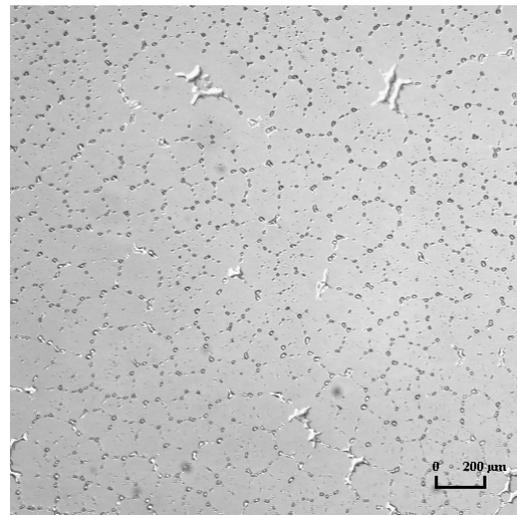
Die Dimensionsbeschränkung der dünnen Schicht ist ein weiterer Aspekt, der die laterale

⁹⁸ Siehe die Inhomogenität von Epoxidsystemen in Form von Nodulen (Abschnitt 5.1.2).

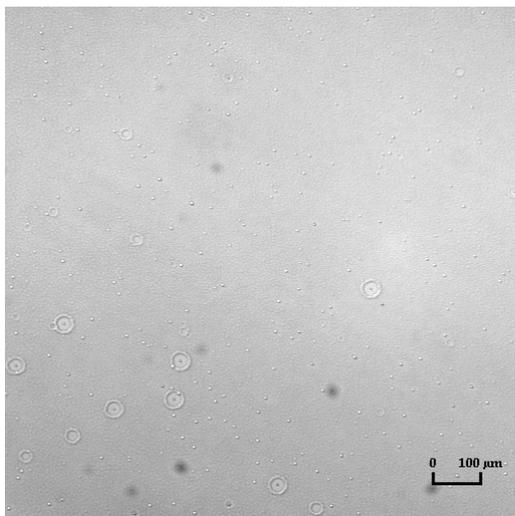
Ausprägung der Inhomogenität beeinflussen kann (vgl. z. B. [42]). Allgemein gilt es jedoch zu bedenken, dass die Anpolymerisation des Epoxidansatzes von 1 h bei Raumtemperatur vor dem Beschichten einer Separation von DGEBA- und DETA-reichen Phasen entgegenwirkt. Andererseits ist auch die Benetzung der Substrate durch das fluide Epoxid entscheidend für die „Homogenität“ der Topologie. Die dünnsten Filme auf Aluminium ($d_{EP} = 20$ nm) tendieren weiterhin zu einer mikroskopischen Form der Entnetzung (Abb. 5.4-7a, b), die mit dem bloßen Auge nur nicht wahrgenommen wird. In etwas veränderter Ausprägung ist sie auch auf Kupfer zu beobachten (Abb. 5.4-7c, d).



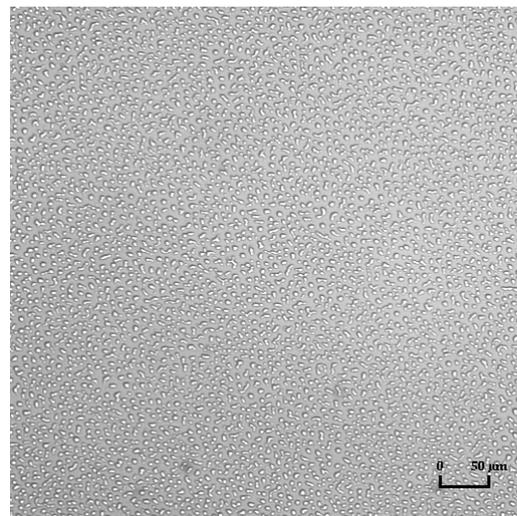
a) Aluminiumsubstrat, Probe 1
(10-fach Objektiv, DIK)



b) Aluminiumsubstrat, Probe 2
(5-fach Objektiv, DIK)



c) Kupfersubstrat, Probe 1
(10-fach Objektiv, DIK)



d) Kupfersubstrat, Probe 2
(20-fach Objektiv, DIK)

Abb. 5.4-7: Teilweise bis vollständige Entnetzung ultradünner Epoxidfilme auf Aluminium und Kupfer (Lösung 6, $d_{EP,nominell} = 20$ nm, RT-vernetzt: 72 h in trockener Luft).⁹⁹

⁹⁹ Die dunklen Flecken sind keine Eigenschaft der Probe. Sie sind auf Staubpartikel in der Optik des Mikroskops zurückzuführen.

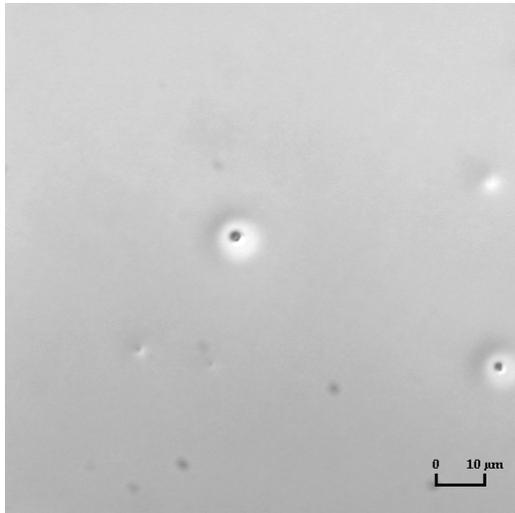
Bei Aluminiumsubstraten, die vor dem Spincoating viele Tage an Luft gelagert wurden, setzt die Entnetzung schon unterhalb einer Filmdicke von vielen 100 nm bis einigen μm Filmdicke ein. Nach nur 1 d Lagerung an trockener Luft ist diese kritische Filmdicke offenbar auf einen Wert unter 50 nm reduziert. Die Lichtmikroskopie belegt für derart verschiedene Proben nach gleicher Behandlung zum Teil vollständige (Abb. 5.4-7b, d) und zum Teil partielle Entnetzung (Abb. 5.4-7a, c). Sie setzt bevorzugt dort ein, wo der Film bereits durch Fehler des Substrats gestört ist. So sind in den Zentren der entnetzten Bereiche oft helle bzw. dunkle Punkte zu erkennen, die schon auf den unbeschichteten Substraten nachgewiesen werden (z. B. Siliziumpartikel auf der Oberfläche, vgl. Abb. 10.7-1, Anhang 10.7). Sie wirken als Auslöser der Entnetzung eines Films, der tendenziell schon instabil bzw. metastabil sein muss. Diese Tendenz zur Entnetzung ist möglicherweise auch für die dickeren Filme vorhanden. Nach dem Mechanismus der spinodalen Entnetzung [283, 284] schaukeln sich im Anfangsstadium einer Entnetzung zunächst Fluktuationen bzw. Störungen im Film auf (vgl. Abschnitt 3.1.2). Dieses Anfangsstadium der Entnetzung wird gegebenenfalls von der fortschreitenden Polymerisation und der dabei zunehmenden Viskosität eingefroren und wird so in den vernetzten Filmen erkennbar. Die Anpolymerisation der Filme vor dem Spincoating trägt in diesem Zusammenhang zur Stabilisierung der Filme bei, indem diese erhöhte Viskosität bereits von Beginn der Filmbildung an vorliegt.

Ein weiterer Aspekt, der im Hinblick auf die Strukturbildung der Filme beachtet werden sollte, ist der Volumenschwund, der während der Vernetzung des Polymers entsteht und der für die RT-Vernetzung des Bulks 3,72 % beträgt (vgl. Abschnitt 5.3.2).¹⁰⁰ Bedenkt man den beträchtlichen Sprung der lokalen Steifigkeiten an der Grenzfläche Polymer-Metall/Si, so kann der Volumenschwund leicht einen Einfluss auf die Strukturbildung haben. Die Strukturbildung ist dann als Antwort des Filmes auf die Entstehung innerer Spannungen zu verstehen. Mit abnehmender Filmdicke schwindet auch die Dimension senkrecht zur Substratoberfläche, die den lateralen Anteil der natürlichen Schrumpfung ggf. teilweise kompensieren könnte. Dies könnte erklären, warum tatsächlich die dünneren Schichten stärker von der Inhomogenität betroffen sind.

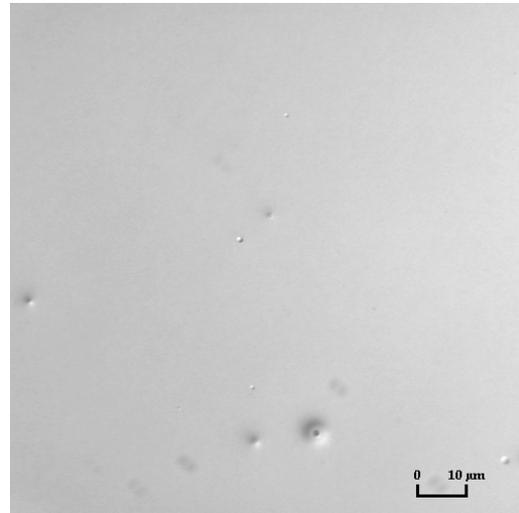
Detailliertere Aufnahmen der Lichtmikroskopie zeigen, dass die Umgebung der großen Inhomogenitäten nur in dicken Schichten allgemein und in dünnen Filmen nur auf Gold- und Aluminiumsubstraten (Abb. 5.4-8a, b) glatt und recht homogen ist. Ultradünne Filme auf Kupfer ($d_{\text{EP}} \leq 100 \text{ nm}$) weisen dagegen eine weitere, feinere Strukturierung auf, die auch deutlich

¹⁰⁰ Der Wert von 3,72 % für die Volumenschwundung des Epoxidbulks während der Vernetzung bei RT überbewertet den Effekt, der für die Entstehung der Morphologie in den dünnen Schichten verantwortlich sein muss, da er die gesamte Volumenabnahme beschreibt – ausgehend vom niedrigviskosen, fluiden Epoxidansatz bis hin zum verglasten Netzwerk. Für die Bildung der Filmstruktur ist hingegen nur der Anteil ab Erreichen des hochviskosen bzw. viskoelastischen Zustands relevant.

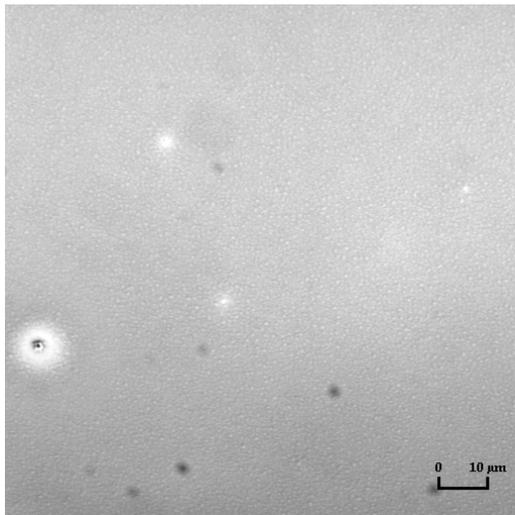
von der Vorgesichte und Lagerung der Substrate abhängt (Abb. 5.4-8c, d). Es wird daher in den folgenden Betrachtungen davon abgesehen, Kupfersubstrate vor der Beschichtung länger als über einen Zeitraum von wenigen Wochen zu lagern.



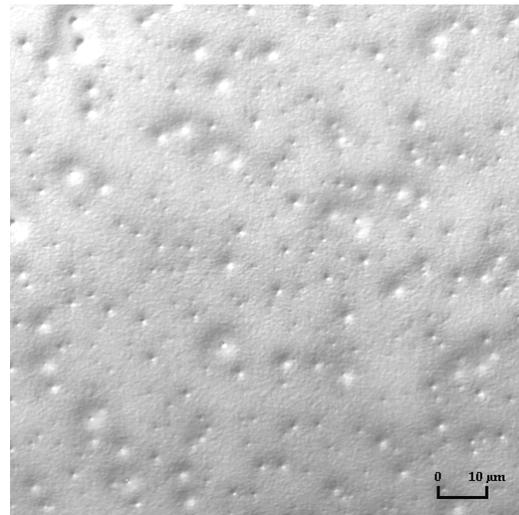
a) Goldsubstrat (mehrere Monate an Luft)



b) Aluminiumsubstrat (1 d an trockener Luft)



c) Kupfersubstrat (wenige Wochen an Luft)



d) Kupfersubstrat (mehrere Monate an Luft)

Abb. 5.4-8: Lichtmikroskopische Aufnahmen von ca. 50 nm dicken, RT-vernetzten Epoxidschichten auf Gold, Aluminium und verschiedenen Kupfersubstraten (100-fach Objektiv, DIK).

Die Lichtmikroskopie liefert letztlich keine befriedigende Erklärung für die Beobachtungen; Art und Ursache der Inhomogenität sind bisher nicht verstanden. Diese lokalen Phänomene stören aber die in dieser Arbeit verfolgten Ziele nicht, solange die Schichten nicht entnetzen, denn die verwendeten Messmethoden (vor allem die IR-Spektroskopie) werden – wie die Resultate in den folgenden Abschnitten zeigen – nicht signifikant von der Heterogenität der Filme (z. B. durch Lichtstreuung) beeinträchtigt.

Die Weißlichtinterferometrie (WLI) und die Rasterkraftmikroskopie (SFM) versprechen einen direkteren Zugang zur Polymerschichttopologie.

Die Ergebnisse der WLI beschränken sich auf die Abbildung der Topografie dicker Filme von einigen 100 nm Dicke: Da die Reflektivitäten der Polymerfilme stets klein gegenüber dem Reflexionsvermögen der Metallsubstrate sind, mussten sie für die Interferometrie gleichmäßig mit einer Schicht von ca. 40 nm Aluminium bedeckt werden (vgl. Abschnitt 3.3.2). In der Umgebung von starken Störungen der Topografie ist eine quantitative Bewertung von Höhenprofilen nicht sinnvoll, da Abschattungseffekte während dieser Metallisierung nicht ausgeschlossen werden können. Sie führen zu partieller Transparenz der Deckschicht aus Aluminium, die Artefakte in der Abbildung bewirkt.

Vor diesem Hintergrund sind die weißlichtinterferometrischen Aufnahmen in Abb. 5.4-9 am Beispiel ca. 2 μm dicker Schichten zu bewerten.

Die dicken Filme auf Gold und Aluminium sind recht eben. Die kleinen Veränderungen in der Topografie liegen in der Größenordnung von ± 10 nm und entsprechen einer Filmdickenvariation von nur ca. 1 %. Auf Aluminium ist die Filmdickenvariation wellenförmig ausgeprägt. Auf Kupfer wird ebenfalls eine Welligkeit der Oberfläche beobachtet. Ihre Amplitude ist jedoch deutlich größer als auf Aluminium und beträgt ca. ± 60 nm. Sie wird zudem von einzelnen, spitzenförmigen Erhebungen überlagert, die in ihrer Häufigkeit und Verteilung in den hellen Punkten der Lichtmikroskopie (siehe Abb. 5.4-6f) eine Entsprechung finden. Die genaue Messung der Höhe dieser Spitzen ist nicht möglich oder sinnvoll, da Artefakte der WLI an diesen Stellen nicht ausgeschlossen sind. Es handelt sich vermutlich um die Spitzen von Siliziumpartikeln, die beim Brechen der Wafer auf Probengröße entstehen. Auf Kupfer ist ihre Häufigkeit aus unbekanntem Gründen etwas höher als auf Aluminium oder Gold (vgl. auch Lichtmikroskopie an den unbeschichteten Substraten, Anhang 10.7, Abb. 10.7-1). In ihrer Umgebung ist auch die Topografie des Epoxidfilmes beeinflusst. Der Effekt ist jedoch nicht auf eine Wechselwirkung mit dem Substrat zurückzuführen und variiert von Probe zu Probe. Abgesehen von der wellenartigen Dickenvariation sind die dicken Epoxidschichten recht glatt.

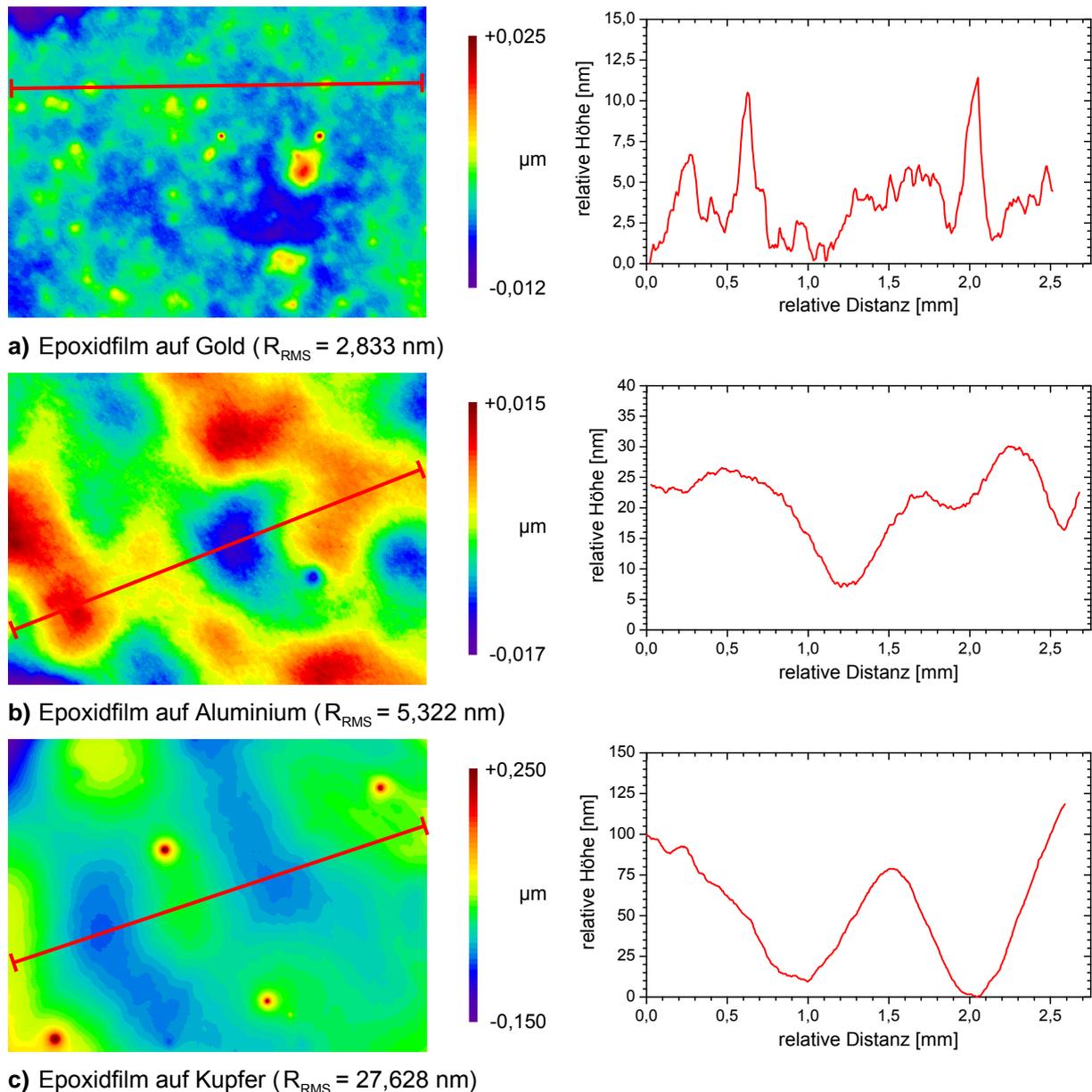
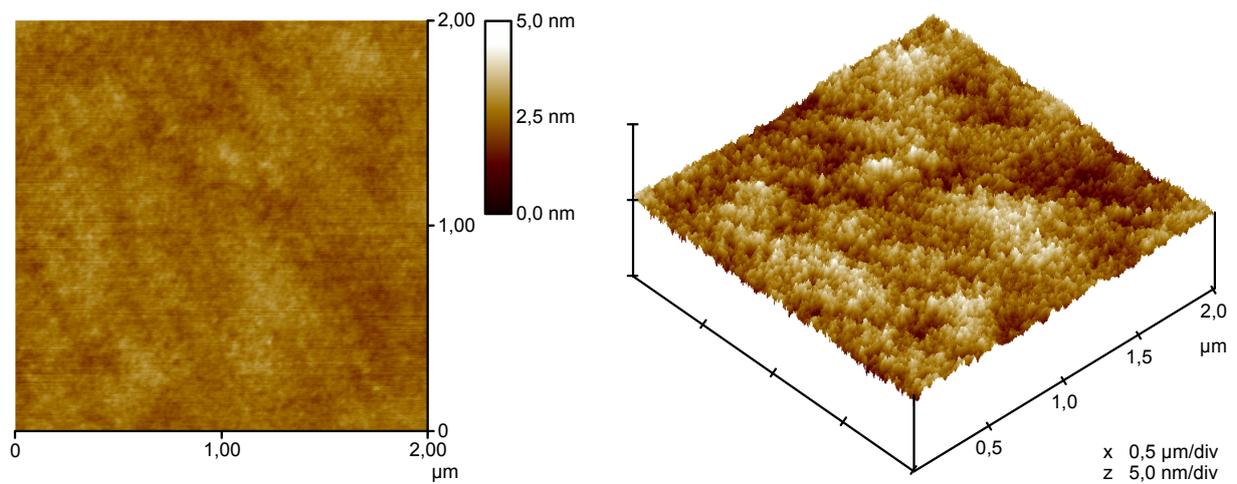
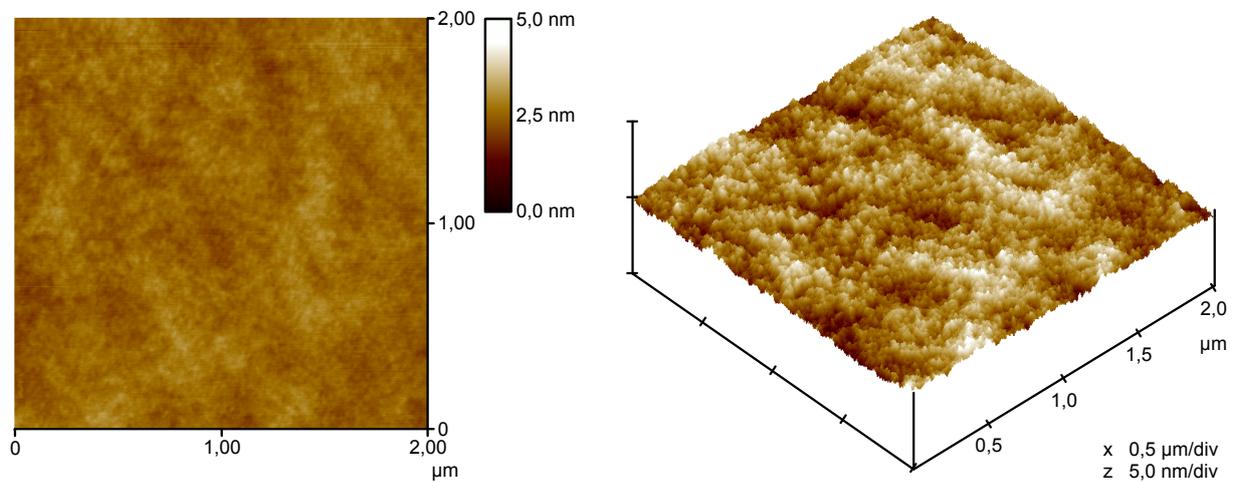


Abb. 5.4-9: Weißlichtinterferometrische Aufnahmen der Topografie ca. 2 μm dicker, RT-vernetzter Epoxidschichten auf Gold-, Aluminium- und Kupfersubstraten (Bedeckung mit ca. 40 nm Aluminium für ausreichende Reflektivität; Michelson-Objektiv mit 5-facher Vergrößerung; Ausschnitt: 2,51 x 1,88 mm^2 inklusive repräsentativem Höhenprofil entlang der roten Markierung).

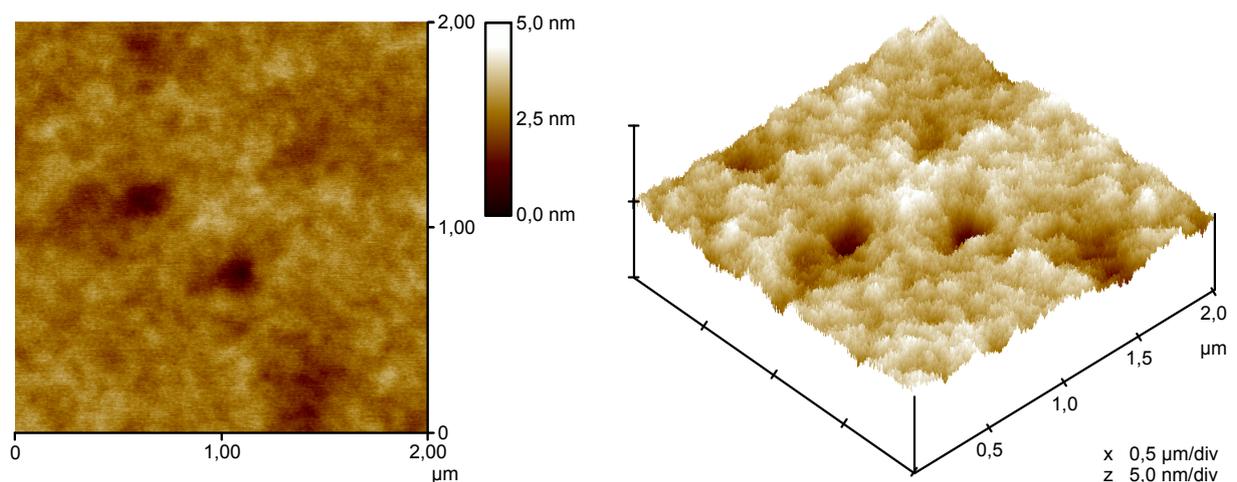
Die Rasterkraftmikroskopie (SFM) ermöglicht die direktere Abbildung der Topografie als die WLI, da keine Metallisierung der Oberflächen erforderlich ist. Die SFM verfügt über eine bessere Ortsauflösung; die laterale Ausdehnung des Bildausschnittes ist jedoch um bis zu zwei Größenordnungen kleiner als in der WLI (vgl. Abschnitt 3.3.3). Die Darstellung in Abb. 5.4-10 beschränkt sich daher auf die lichtmikroskopisch homogen erscheinenden Bereiche zwischen den großen Inhomogenitäten, die den überwiegenden Flächenanteil der Filmtopografie repräsentieren.



a) Epoxidfilm auf Gold (z-Bereich: 2,337 nm, $R_{\text{RMS}} = 0,233$ nm)



b) Epoxidfilm auf Aluminium (z-Bereich: 1,576 nm, $R_{\text{RMS}} = 0,189$ nm)



c) Epoxidfilm auf Kupfer (z-Bereich: 3,372 nm, $R_{\text{RMS}} = 0,354$ nm)

Abb. 5.4-10: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Topografie ca. 100 nm dünner, RT-vernetzter Epoxidschichten auf Gold-, Aluminium- und Kupfersubstraten (Tapping-Mode-SFM, Topografiekontrast jeweils in 2D- und 3D-Darstellung).

Die Ergebnisse dokumentieren lokale mittlere Rauheiten im Nanometer- bis hinab zum Subnanometerbereich. Insbesondere ultradünne Epoxidfilme von ca. 100 nm Dicke sind äußerst glatt und strukturarm. Ein Substrateinfluss wird nicht erkennbar.

Aus der mikroskopischen Struktur der RT-vernetzten Epoxidfilme im untersuchten Schichtdickenbereich von 20 nm bis ca. 2 μm sind im Hinblick auf die folgende IR-spektroskopische Charakterisierung dieser Probenform zusammenfassend folgende Schlussfolgerungen zu ziehen:

Auf allen Substraten werden vereinzelte Inhomogenitäten nachgewiesen. Ihre Anzahldichte nimmt zu dünneren Filmen hin zu. Dicke Schichten von ca. 2 μm sind dagegen sehr homogen. Art und Ursache der Inhomogenität sind bislang nicht verstanden. Die Bereiche des Films zwischen den einzelnen Inhomogenitäten sind homogen und nehmen den überwiegenden Flächenanteil der Oberfläche ein. Diese Bereiche sind insbesondere in den dünnen Schichten ≤ 200 nm auch sehr glatt, während dickere Schichten ≥ 500 nm zusätzlich eine geringfügige Filmdickenvariation in der Größenordnung von einigen Prozent aufweisen.

Die Ortsauflösung der FTIR reicht nicht aus, um lokal zwischen Matrix und Inhomogenitäten zu differenzieren. Die folgenden Ergebnisse sind daher stets als Mittelwerte über repräsentative Ausschnitte der Filme zu verstehen. Die Gleichförmigkeit der Filmdicke, die glatte Oberfläche und die Homogenität in den flächenanteilmäßig dominierenden Probenbereichen sind gute Voraussetzungen für die Eignung des einfachen optischen Modells, dass der IR-Spektrenrechnung zugrunde gelegt wird, um Bulk- und Dünnschichteigenschaften miteinander zu vergleichen. Der Einfluss der Inhomogenitäten auf die gemessenen Mittelwerte (bzw. auf die optische Situation der Messung) darf vernachlässigt werden.

5.4.3 Chemische Struktur RT-vernetzter Filme (FTIR, XPS)

Vernetzte Epoxidfilme werden im Anschluss an ihre 72 h andauernde Polyaddition bei Raumtemperatur in trockener Luft mit der FTIR-ERAS im Hinblick auf ihre chemische Struktur bei einem Einfallswinkel von 70° in p-Polarisation charakterisiert.

Die Filmdicke wird mit den Methoden aus Abschnitt 3.4 bestimmt. Die IR-Spektrenrechnung aus Abschnitt 3.2.1 wird dazu genutzt, IR-ERA-Spektren auf der Grundlage der optischen Funktionen des RT-vernetzten Epoxidbulks (siehe Anhang 10.5.5) zu berechnen. So ist es möglich, IR-Spektren zu ermitteln, die die optische Situation des ERAS-Experimentes bei gegebener Filmdicke berücksichtigen, dabei jedoch die Materialeigenschaften des Bulks abbilden. Diese berechneten ERA-Spektren für den Bulk werden anschließend mit den tatsächlich gemessenen ERA-Spektren dünner Filme verglichen. Das Dünnschicht- bzw. Interpha-

senverhalten des Epoxids auf den Metallen kann somit als Abweichung vom Bulkverhalten identifiziert werden.

In einem ersten Schritt werden dazu exemplarisch jeweils dicke Epoxidschichten (1,5 - 2 μm) auf Gold, Aluminium und Kupfer mit dem Bulk verglichen (Abb. 5.4-11, Abb. 5.4-12 und Abb. 5.4-13). Im zweiten Schritt konzentriert sich die Betrachtung auf eine Auswahl ultradünner Filme von ca. 100 nm Dicke (Abb. 5.4-15, Abb. 5.4-16 und Abb. 5.4-17). Da eine perfekte Übereinstimmung der Basislinien in den IR-Spektren dünner Schichten praktisch nie zu erreichen ist, wurden alle Epoxidspektren für einen besseren Vergleich bei 1825 cm^{-1} (diese Wellenzahl ist frei von Banden) durch Addition oder Subtraktion einer konstanten Zahl auf den Wert 1 geschoben (Shifting). Die Abweichungen der Basislinien sind, sofern im Text nicht anders angegeben, unsystematisch und daher nicht weiter zu beachten.

Die Auswahl der gezeigten, jeweils repräsentativen Spektren bezweckt vor allem den besseren Vergleich zwischen bulk- und interphasedominiertem Verhalten in dünnen Schichten verschiedener Dicke. Der Übergang zwischen diesen beiden Grenzfällen ist jedoch kontinuierlich und wird an gegebener Stelle (siehe unten) auch quantitativ diskutiert.

Die IR-Spektren für dicke Epoxidschichten auf Gold (Abb. 5.4-11), Aluminium (Abb. 5.4-12) und Kupfer (Abb. 5.4-13) stimmen mit den berechneten IR-Spektren für den Bulk sehr gut überein, d. h., ihre chemische Struktur ist nach der RT-Vernetzung in sehr guter Näherung unabhängig vom Substrat und entspricht qualitativ überwiegend den Bulkeigenschaften. Unterschiede ergeben sich im Wesentlichen nur hinsichtlich des Reaktionsfortschritts der Oxiranringe mit Amingruppen. So sind insbesondere die Intensitäten der Oxiranbanden (z. B. 915 cm^{-1}) in den Schichten etwas höher und die der Hydroxylbanden¹⁰¹ ($3600 - 3200\text{ cm}^{-1}$) etwas geringer als im Bulk.

¹⁰¹ Die gegenüber dem Experiment verschiedene Bandenform der Hydroxylgruppe in den berechneten IR-Spektren zum Epoxidbulk ist auf Artefakte der IR-Spektrenrechnung zurückzuführen. Die Form der Hydroxylbande ist sehr breit, nicht symmetrisch und setzt sich tatsächlich aus vielen verschiedenen Schwingungsanteilen zusammen, da die Hydroxylgruppen verschiedenste Wasserstoffbrückenbindungen eingehen (z. B. mit Ether, Amin oder weiterem OH). Der Oszillatormodell-Parameterfit mit harmonischen Oszillatoren gestaltet sich daher schwierig. Kleine Fehler im Fit führen vor allem bei der Berechnung der IR-Spektren von dicken Schichten mit großen Bandenintensitäten zu entsprechend großen Fehlern.

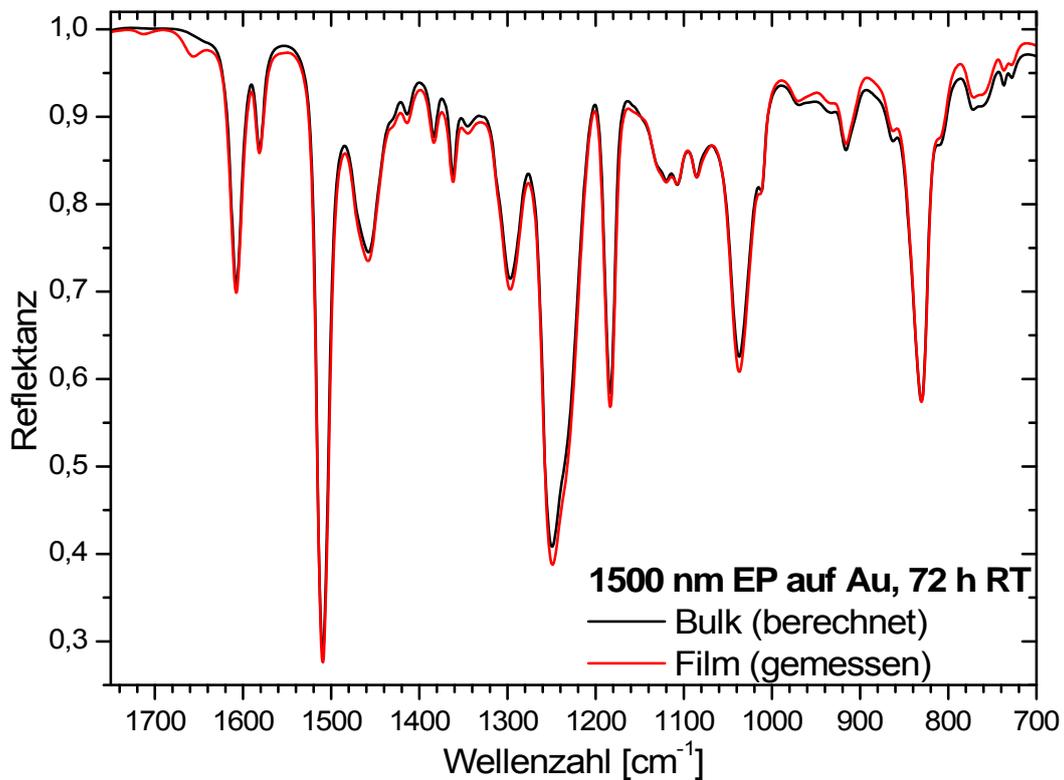
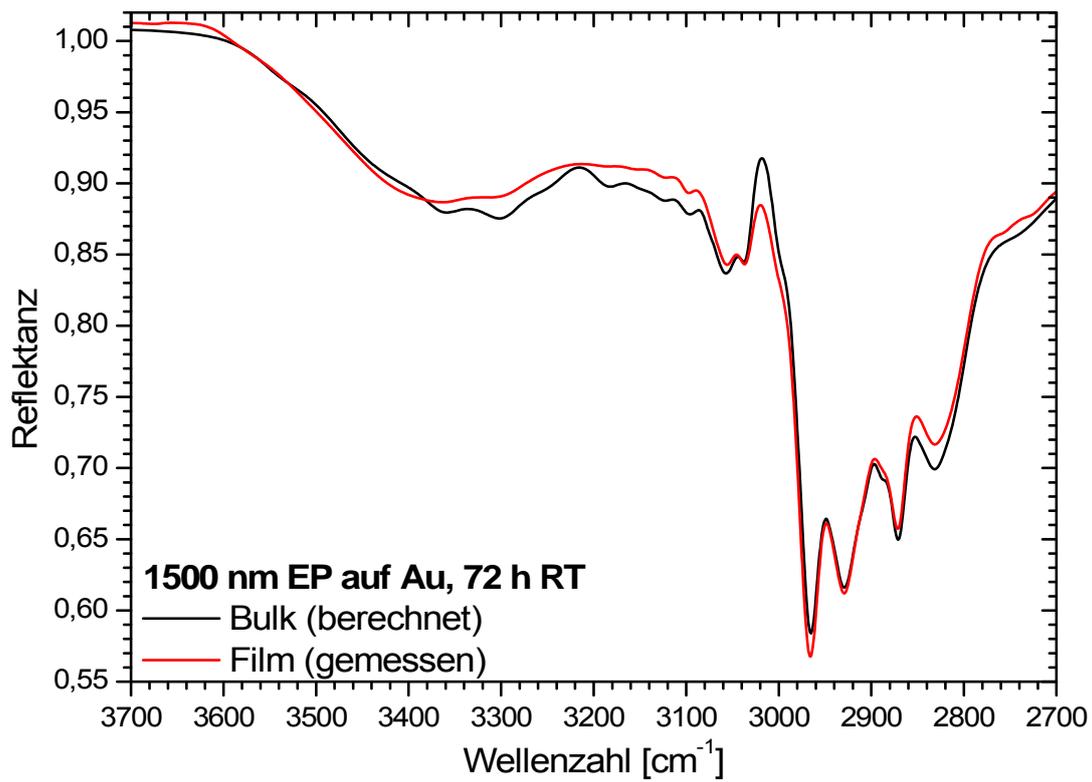


Abb. 5.4-11: 1500 nm dicker RT-vernetzter Epoxidfilm auf Gold im Vergleich mit dem Bulk ($t_R = 72$ h in trockener Luft; IR-ERAS, Einfallswinkel: 70° , p-Polarisation).

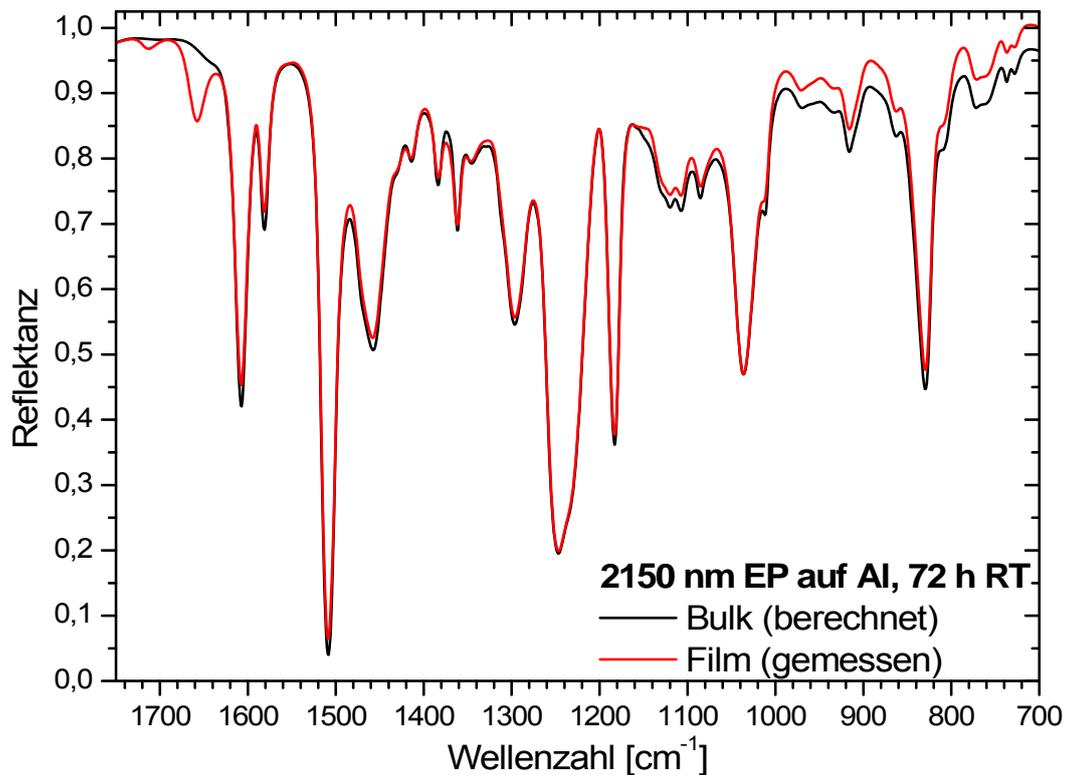
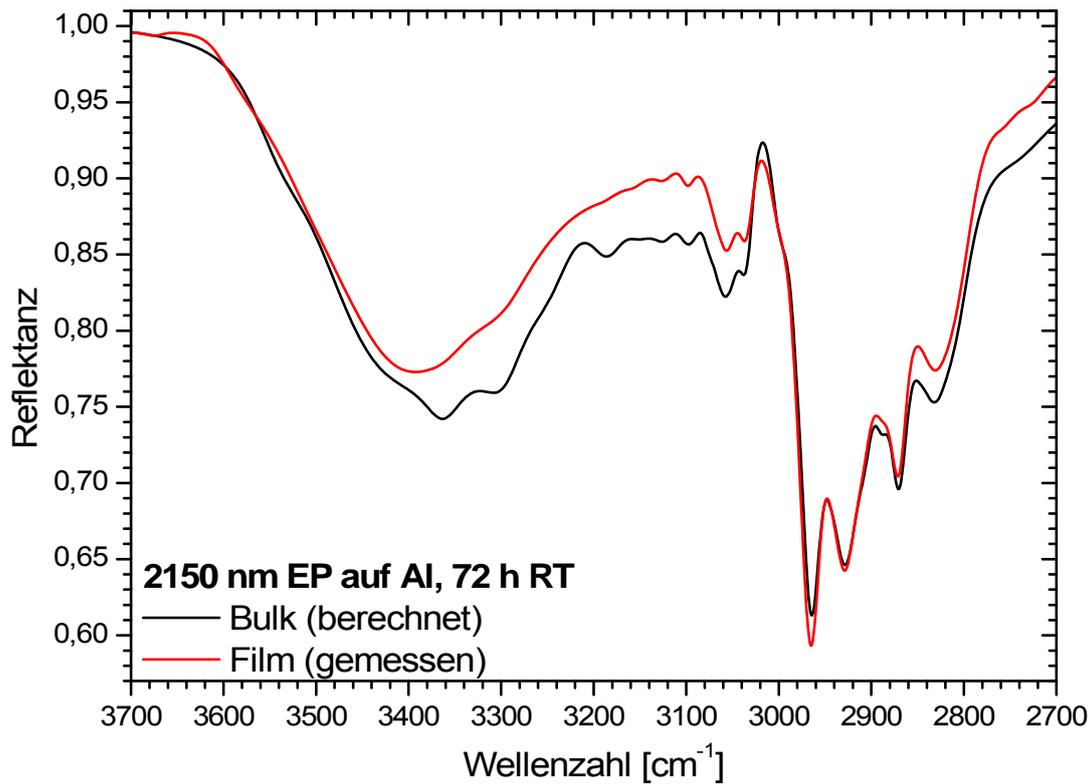


Abb. 5.4-12: 2150 nm dicker RT-vernetzter Epoxidfilm auf Aluminium im Vergleich mit dem Bulk ($t_R = 72$ h in trockener Luft; IR-ERAS, Einfallswinkel: 70° , p-Polarisation).

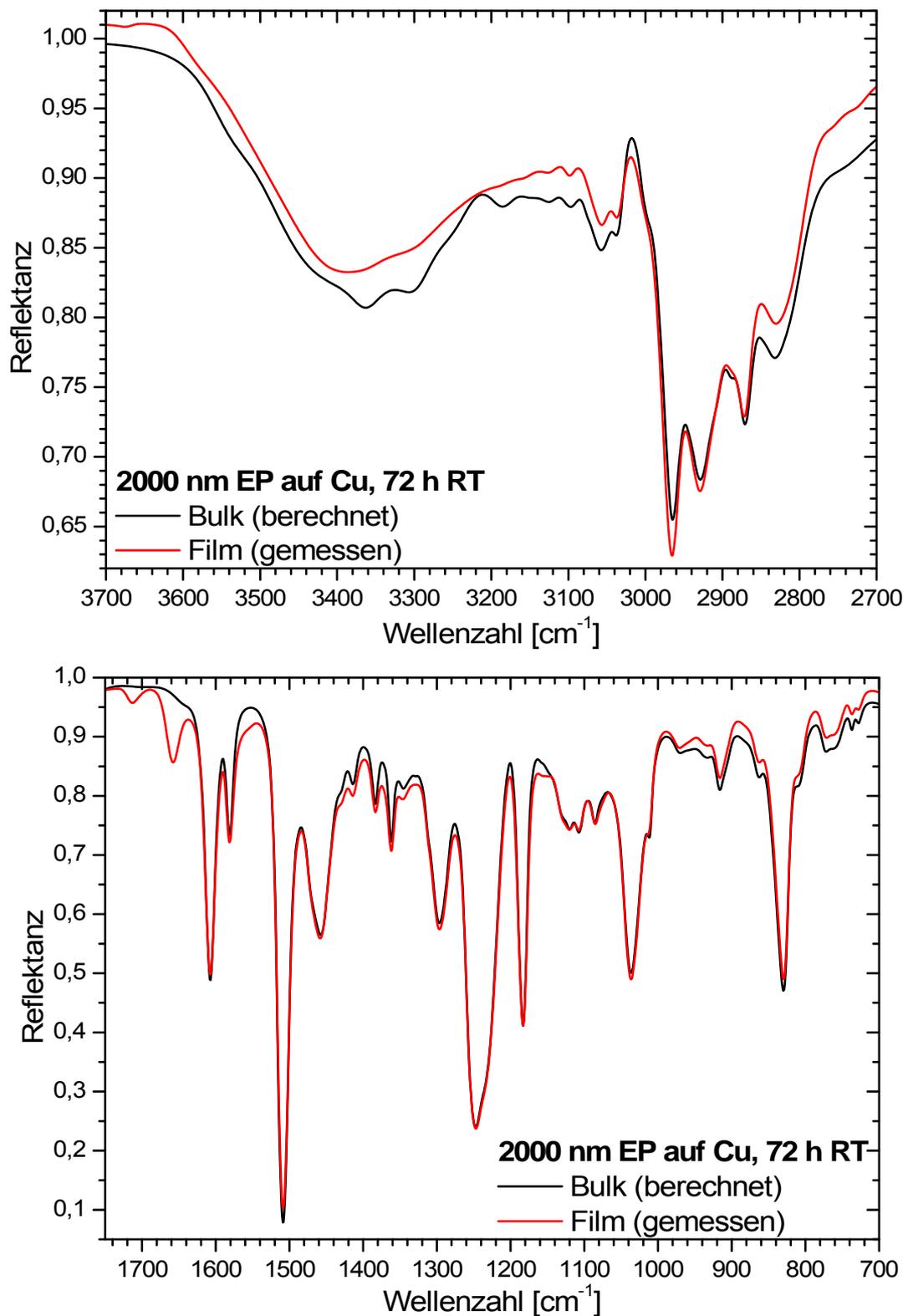
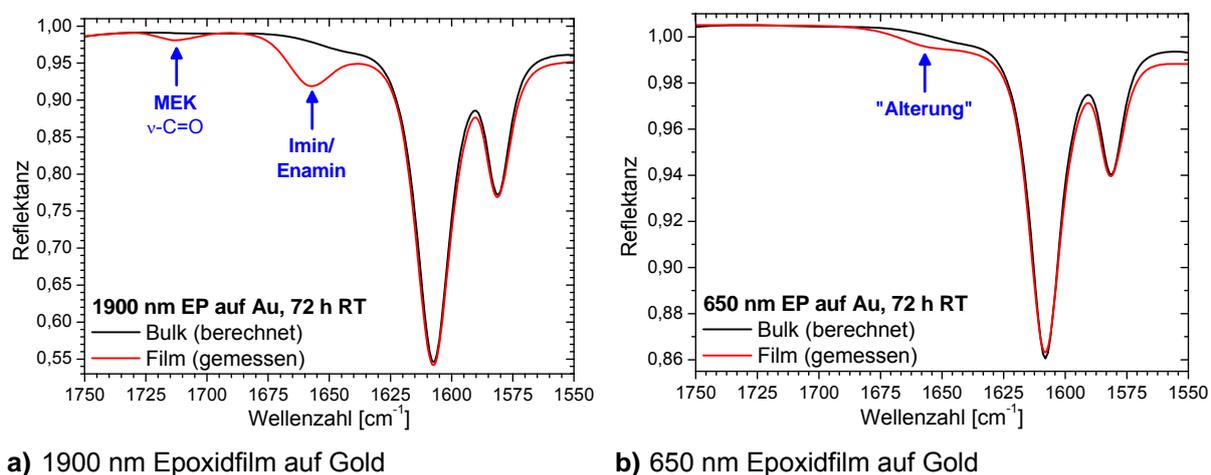


Abb. 5.4-13: 2000 nm dicker RT-vernetzter Epoxidfilm auf Kupfer im Vergleich mit dem Bulk ($t_R = 72$ h in trockener Luft; IR-ERAS, Einfallswinkel: 70°, p-Polarisation).

In den IR-Spektren dieser dicken Epoxidschichten werden jedoch noch IR-Banden des Lösungsmittels MEK (Carbonylbande bei 1710 cm^{-1}) sowie seines Reaktionsproduktes mit DETA (Imin-/Enaminbande bei 1660 cm^{-1} , vgl. Abschnitt 5.2.3) nachgewiesen. Abb. 5.4-14a zeigt einen vergrößerten Ausschnitt dieses spektralen Bereichs am Beispiel eines $1,9\text{ }\mu\text{m}$ dicken Films auf Gold.



a) 1900 nm Epoxidfilm auf Gold

b) 650 nm Epoxidfilm auf Gold

Abb. 5.4-14: Nachweis von IR-Banden des Lösungsmittels MEK (1710 cm^{-1}) bzw. seiner temporären Reaktionsprodukte mit DETA (Imin-/Enamingruppen; 1660 cm^{-1}) in dicken, RT-vernetzten Epoxidfilmen (72 h in trockener Luft; IR-ERAS, Einfallswinkel: 70° , p-Polarisation).

Während der Vernetzung bei Raumtemperatur bleibt für das Lösungsmittel offensichtlich nicht genügend Zeit, um vollständig aus dem sich formierenden Epoxidnetzwerk zu verdampfen. MEK-Moleküle sind schließlich im (eventuell verglasten) Epoxidnetzwerk gefangen. Dort wirken sie erstens als Weichmacher, senken damit voraussichtlich die Glasübergangstemperatur und erlauben so einen weiteren Reaktionsfortschritt als im lösungsmittelfreien Bulk. Sie binden jedoch zweitens primäre und sekundäre Amingruppen (Verkappung), die der Reaktion mit Oxirangruppen folglich entzogen werden, sodass der Fortschritt der Vernetzung diesbezüglich inhibiert wird. Die tatsächlichen Unterschiede im Oxiranumsatz sind jedoch klein und erschließen sich erst in der quantitativen Auswertung (siehe unten). Die Carbonyl- bzw. Imin-/Enaminbanden aus residualem MEK sind bereits im $1,5\text{-}\mu\text{m}$ -Film auf Gold deutlich schwächer als in den $2\text{-}\mu\text{m}$ -Filmen auf Aluminium und Kupfer. In Filmen $\leq 650\text{ nm}$ Dicke (Abb. 5.4-14b) werden nach 72 h bei RT keine Banden des MEKs mehr nachgewiesen.¹⁰² In 100-nm -Filmen auf Aluminium verdampft das MEK bereits während der ersten 5 min nach dem Spincoating [86]. Für diesen Filmdickenbereich ist der Einfluss des

¹⁰² In Abb. 5.4-14b fehlt die Bande bei 1710 cm^{-1} völlig. Bei ca. 1660 cm^{-1} ist jedoch eine schwache Bande zu sehen, die nicht dem MEK zuzuordnen ist, da sie weder nach ausreichend langer Lagerung des Films an Luft (oder im Vakuum) noch bei seiner Nachvernetzung verschwindet. Sie ist stattdessen der Ansatz einer „Alterungsbande“, deren Entstehung in Abschnitt 5.5 ausführlich beschrieben ist.

MEKs folglich vernachlässigbar. Mit der weiteren Lagerung von Proben bei RT oder während der Nachvernetzung (Abschnitt 5.4.4) verdunstet das Lösungsmittel auch aus den $\mu\text{-m}$ -dicken Schichten. Die Wechselwirkung von MEK mit dem Epoxidsystem ist vollständig reversibel (siehe Beschreibung in Abschnitt 5.2.3). In den nachfolgenden Untersuchungen hat sie sich nicht als störend herausgestellt, sodass einer Vernachlässigung dieser Lösungsmittelleffekte nichts entgegen steht.

Die integralen Eigenschaften $\mu\text{-m}$ -dicker Epoxidschichten sind vom Bulkverhalten dominiert. Die nun folgende Betrachtung ultradünner Filme zielt auf die Identifikation des substratabhängigen Dünnschicht- bzw. Interphasenverhaltens ab.

Auch dünne Epoxidfilme von ca. 100 nm Dicke auf den Oberflächen von Gold (Abb. 5.4-15) und Aluminium (Abb. 5.4-16) stimmen qualitativ sehr gut mit dem Bulk überein. Es werden insbesondere keine neuen IR-Banden gefunden, die auf mögliche Reaktionen oder Wechselwirkungen mit den Substraten hinweisen. Offensichtlich sind dagegen ein weitaus höherer Restgehalt an Oxirangruppen (915 cm^{-1} und 864 cm^{-1}) und eine entsprechend geringere Konzentration an Hydroxylgruppen ($3600 - 3200\text{ cm}^{-1}$), d. h., die Vernetzungsreaktion ist wiederum weniger weit fortgeschritten als im Bulk. Auch die übrigen Unterschiede in nicht explizit zugeordneten Banden der IR-Spektren (z. B. $1160 - 1060\text{ cm}^{-1}$) ergeben sich aus verschiedenen Umsätzen der Vernetzungsreaktion, wie sie z. B. aus Abb. 5.3-6 am Beispiel der RT-Vernetzung des Bulks nachvollzogen werden können.

Ultradünne Filme auf Kupfer (Abb. 5.4-17) weisen – über einen deutlich geringeren Oxiranumsatz hinaus – weitere signifikante Unterschiede zum Verhalten des Bulks auf, die auf eine grundsätzlich verschiedene Wechselwirkung zwischen Substrat und Epoxidsystem hinweisen. Der Bereich der Streckschwingungen von Hydroxyl- ($\nu\text{-OH}$) und Amingruppen ($\nu_{\text{a,s}}\text{-NH}_2$, $\nu\text{-NH}$) zwischen 3600 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} erfährt nur auf Kupfer eine „Deformation“ der Bandenform, die dem ersten Eindruck zufolge wie eine Verschiebung der Bandenlage von Hydroxylgruppen anmutet. Im IR-Spektrum entwickelt sich außerdem nur auf Kupfer ein breiter Untergrund unter den beiden Phenylbanden bei 1608 cm^{-1} und 1582 cm^{-1} . Gerade in dieser Region ist eine Deformationsschwingung der primären Amingruppe ($\delta\text{-NH}_2$, „Scissoring“) angesiedelt. Die genannten Effekte treten in 50-nm-Filmen noch deutlicher hervor. Sie hängen zusätzlich von der Vorgeschichte der Kupfersubstrate ab (siehe Abb. 5.4-18). Kupferoberflächen, die sehr lange Zeit an Luft lagerten, erzielen den größten Effekt. Die „Deformation“ der Banden geht hier so weit, dass bei 3550 cm^{-1} und bei 1680 cm^{-1} scheinbar negative Absorptionen (Reflektanz > Basislinie) gemessen wird. In Abb. 5.4-18 wird außerdem eine neue Bande bei ca. 1400 cm^{-1} sichtbar, die sich in Abb. 5.4-17 nur als schwache Schulter oder Untergrund angedeutet hat. Sie ist ein Hinweis auf neu entstandene chemische Spezies.

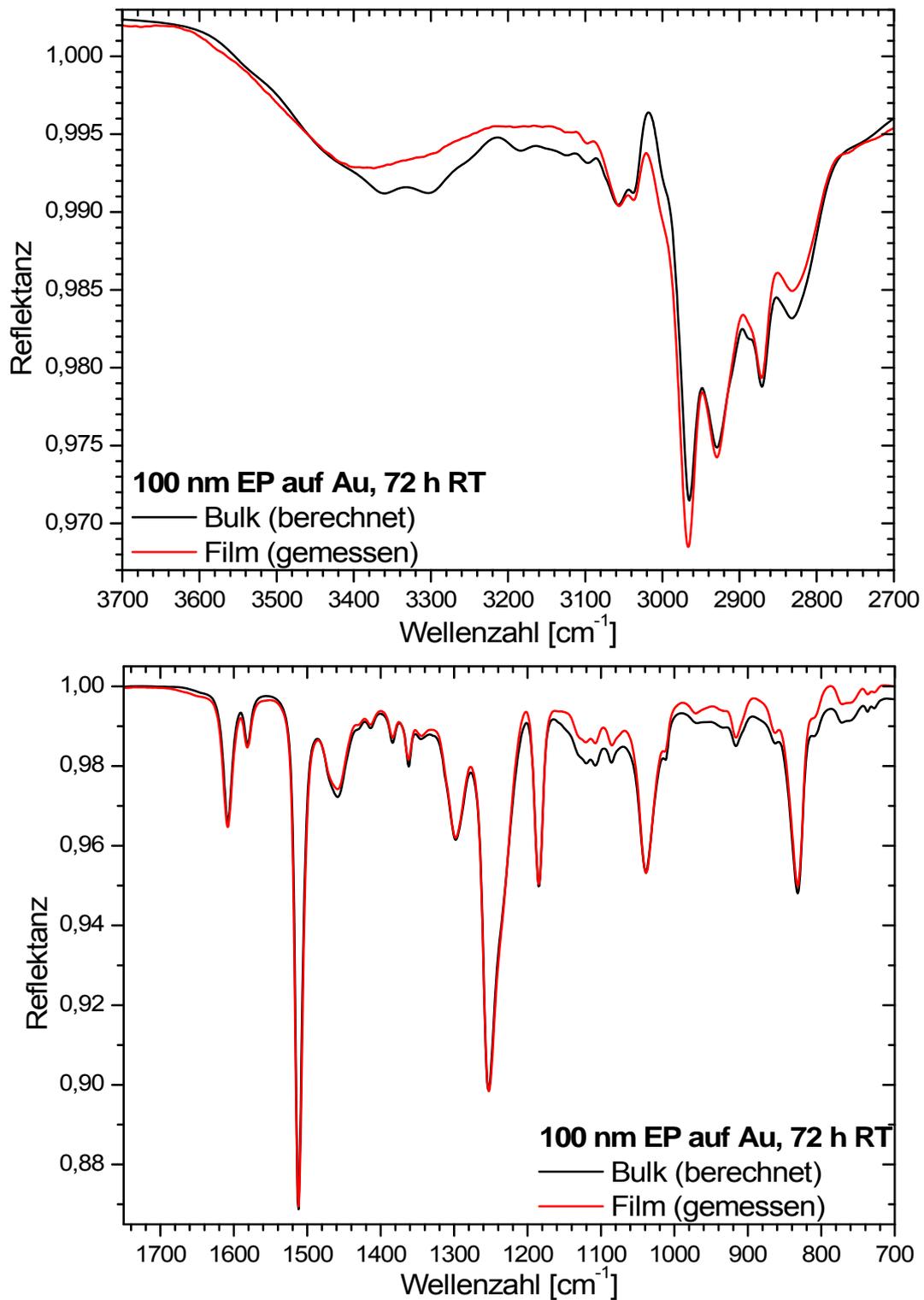


Abb. 5.4-15: 100 nm dünner RT-vernetzter Epoxidfilm auf Gold im Vergleich mit dem Bulk ($t_R = 72$ h in trockener Luft; IR-ERAS, Einfallswinkel: 70° , p-Polarisation).

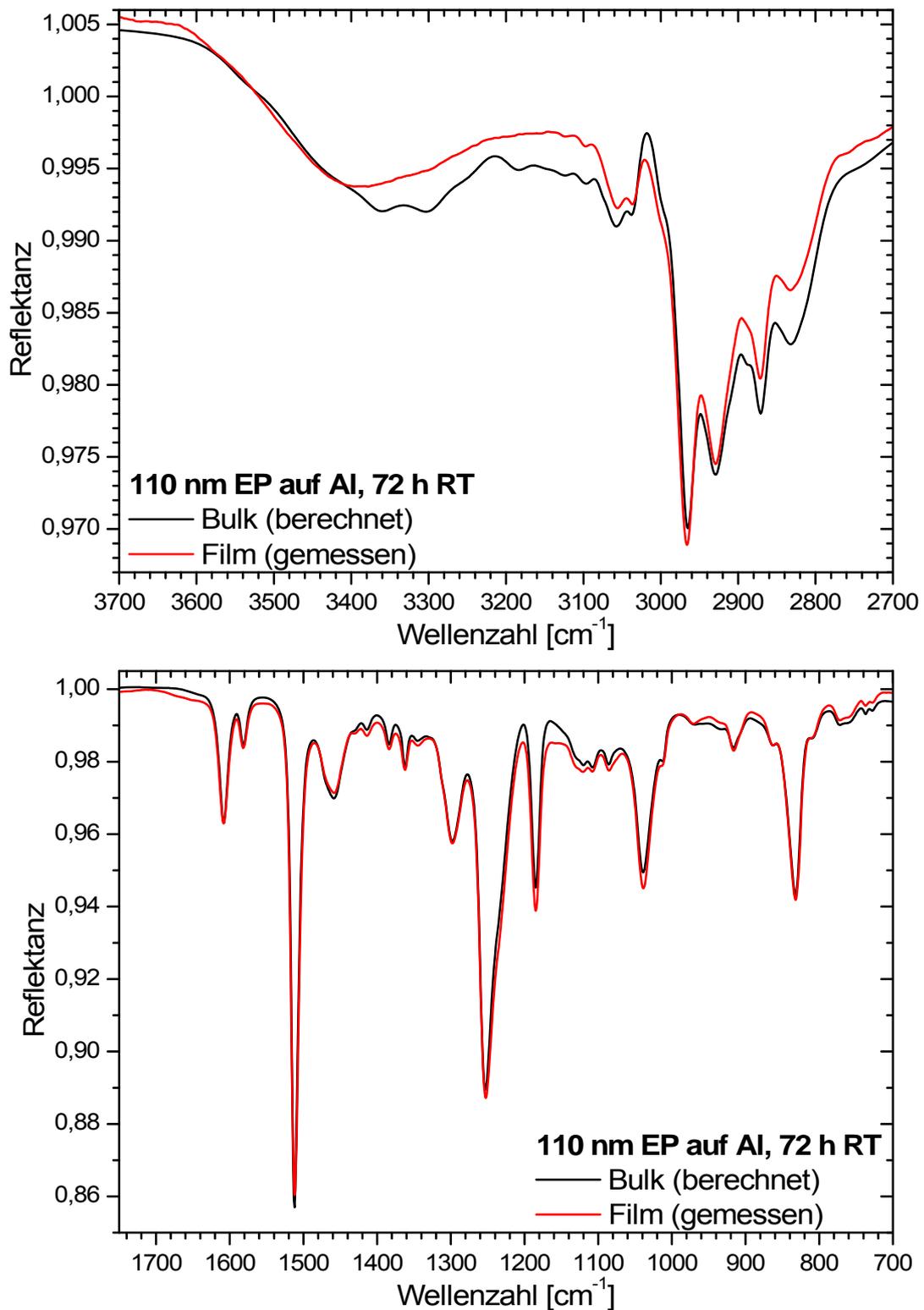


Abb. 5.4-16: 110 nm dünner RT-vernetzter Epoxidfilm auf Aluminium im Vergleich mit dem Bulk ($t_R = 72$ h in trockener Luft; IR-ERAS, Einfallswinkel: 70°, p-Polarisation).

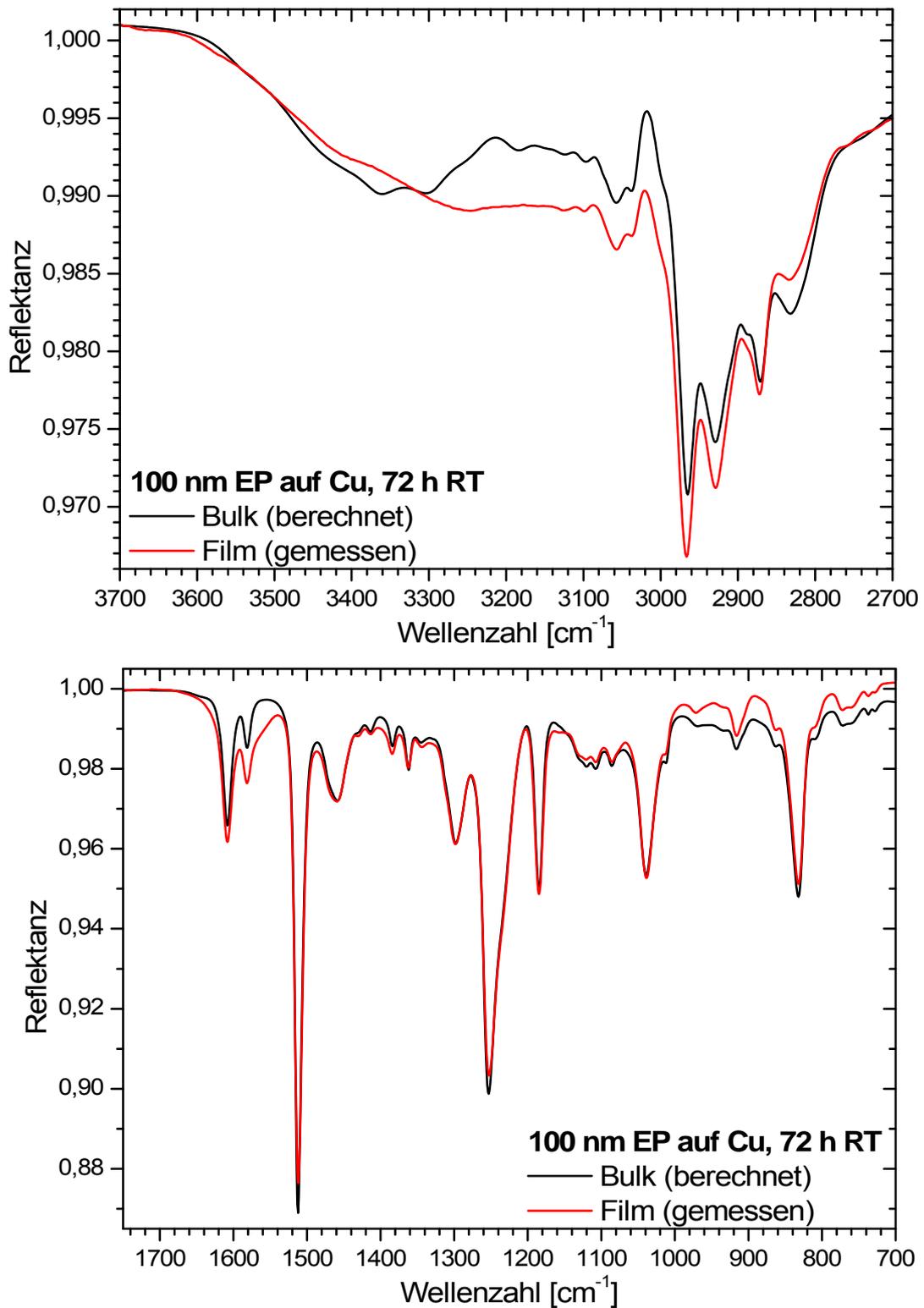


Abb. 5.4-17: 100 nm dünner RT-vernetzter Epoxidfilm auf Kupfer im Vergleich mit dem Bulk ($t_R = 72$ h in trockener Luft; IR-ERAS, Einfallswinkel: 70° , p-Polarisation).

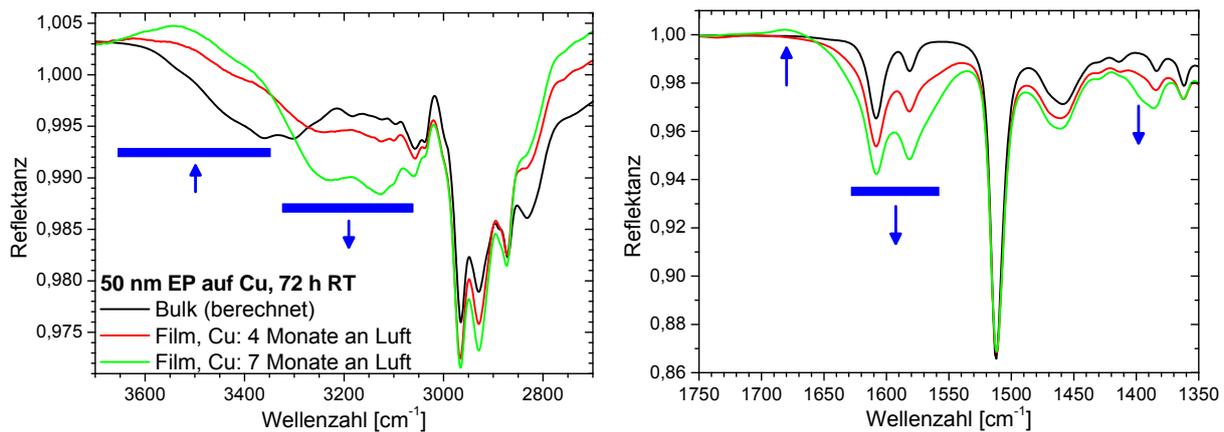


Abb. 5.4-18: Einfluss der Lagerungsdauer von Kupfersubstraten auf die Ausbildung der chemischen Struktur ultradünner Epoxidfilme nach Vernetzung bei RT ($t_R = 72$ h in trockener Luft; IR-ERAS, Einfallswinkel: 80° , p-Polarisation).

Die Beobachtungen motivieren weitere Experimente, um die Art der Wechselwirkung zwischen Kupfer und den Amingruppen des DETAs zu ergründen.

Dazu wird ein Kupfersubstrat in einer Atmosphäre von DETA-Dampf für drei Tage in Argon bei Raumtemperatur gelagert. DETA kondensiert während der Auslagerung auf dem Kupfersubstrat. Abb. 5.4-19 zeigt das IR-Spektrum des flüssigen Kondensats. Seine Aminbanden sind gegenüber reinem DETA charakteristisch verändert. So ist ihre Intensität vor allem im Bereich zwischen 3400 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} sowie zwischen 1700 cm^{-1} und 1550 cm^{-1} bedeutend erhöht. Genau diese Spektrenbereiche erfahren auch bei Epoxidfilmen auf Kupfer eine Veränderung. Die Intensitätsabnahme zwischen 1000 cm^{-1} und 700 cm^{-1} spricht ebenfalls für eine Umsetzung von (vor allem primären) Amingruppen. Ferner verändern sich auch diverse CH-Schwingungen (z. B. im ν -CH-Bereich zwischen 3000 cm^{-1} und 2800 cm^{-1}), da alle Methylengruppen des DETAs entweder an primäre oder an sekundäre Amingruppen gebunden sind. Darüber hinaus gibt es weitere Veränderungen im Cu-modifizierten DETA, insbesondere eine neue Bande bei 2143 cm^{-1} , die sich nicht in den Epoxidfilmen wiederfinden.¹⁰³ Viele der genannten Veränderungen im DETA-Spektrum sind im IR-Spektrum des Epoxidsystems aber nur deshalb kaum sichtbar, weil sie von den Banden des DGEBA's verdeckt sind.

Das Reaktionsprodukt von DETA mit der Kupferoberfläche färbt sich nach Zugabe von wenig Wasser intensiv blau, d. h., es enthält Cu^{2+} -Ionen. DETA ist offensichtlich in der Lage, Kupferionen aus dem nativen Metallsubstrat herauszulösen. Dabei entstehen dann Kupfer-Amin-Komplexe.

¹⁰³ Diese Bande könnte einem Reaktionsprodukt aus Kupfer mit DETA-Monomer entsprechen, z. B. einem Cu-DETA-Komplex, der sich evtl. auch erst unter bestimmten Bedingungen (wie z. B. DETA-Überschuss) ausbildet. Da der Epoxidansatz nach der Anpolymerisation nicht mehr sehr viele DETA-Monomere enthält, wäre er in Epoxidfilmen auf Kupfer nicht nachweisbar. Für eine zuverlässige Bandenzuordnung gibt es jedoch keine ausreichende Grundlage.

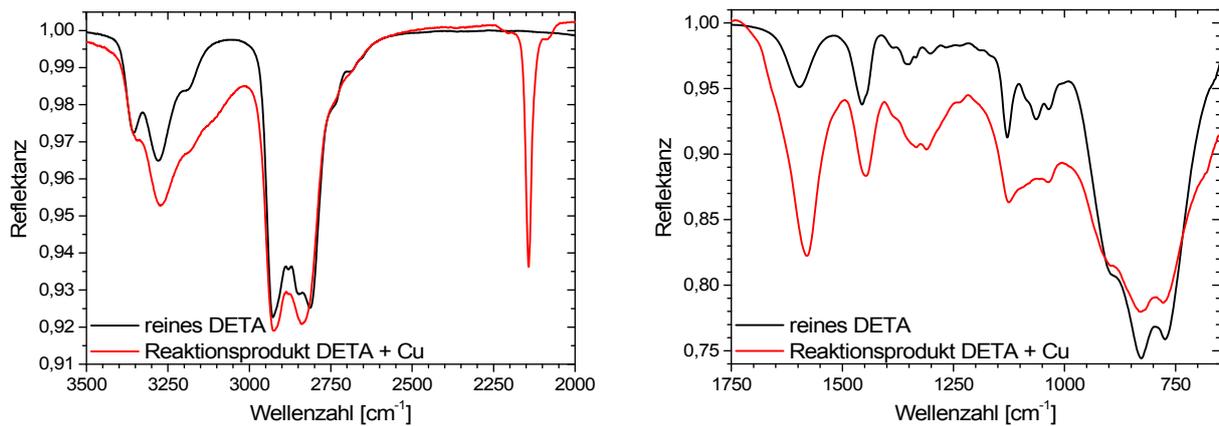


Abb. 5.4-19: Reaktionsprodukt aus der Wechselwirkung von DETA mit Kupfer in Argon im Vergleich zu reinem DETA (IR-ATR-Spektren, ZnSe-Halbkugel, Einfallswinkel: 60° , s-Polarisation).

Abb. 5.4-20 zeigt dazu die relativen Veränderungen im IR-Spektrum des Kupfersubstrates nach der Wechselwirkung mit DETA gegenüber dem Ausgangszustand¹⁰⁴ der Behandlung. Die Ausrichtung der IR-Banden in positive Reflektanzrichtung bzw. negative Absorptionsrichtung zeigt dabei an, dass absorbierende Bestandteile der Kupferoberfläche durch die Wechselwirkung mit DETA entfernt wurden. Von besonderer Bedeutung sind dabei der Bereich von $3650 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ von Kupferhydroxid¹⁰⁵ (ν -OH-Bande; ggf. auch adsorbiertes Wasser) sowie die bisher nicht zugeordnete Bande bei 1600 cm^{-1} , die vermutlich auf chemisorbierte Spezies (ν -C=O-Schwingungen, z. B. von Carboxyl- oder Carbonylgruppen) zurückgeht.

Weil DETA diese natürlichen Bedeckungen der Kupferoberfläche auflöst, verschwinden die entsprechenden Banden auch aus den IR-Einkanalspektren dünner Epoxidfilme auf Kupfer. Wenn diese Einkanalspektren, wie in der IR-ERAS üblich, durch das Einkanalspektrum einer unbeschichteten Kupferreferenz dividiert werden, entstehen in den Spektren dünner Filme (z. B. Abb. 5.4-18) wie in Abb. 5.4-20 die beschriebenen Banden mit scheinbar negativer Absorption.

¹⁰⁴ Das Kupfersubstrat wurde vor der Behandlung intensiv mit einem hochreinen organischen Lösungsmittel (THF, p. a.) abgespült, um Adsorbate und die übliche Kontaminationsschicht zu entfernen. So ist sichergestellt, dass physikalisch leicht und unspezifisch lösliche Bestandteile der Kupferoberfläche bereits vor der Wechselwirkung mit DETA entfernt sind. Die beobachteten Unterschiede sind dann auf die spezifische bzw. chemische Wechselwirkung von DETA mit der Kupferoberfläche zurückzuführen.

¹⁰⁵ Die IR-Banden des Cu(I)- und Cu(II)-Oxids liegen [285] zufolge bei 645 cm^{-1} und 550 cm^{-1} . Streck-schwingungen (ν -OH) des Cu-Hydroxids absorbieren zwischen 3600 cm^{-1} und 3300 cm^{-1} [286], die in-plane Deformationsschwingung (δ_{ip} -OH) des Kupferhydroxids ist im IR-Spektrum zwischen 1050 cm^{-1} und 600 cm^{-1} zu erwarten [287].

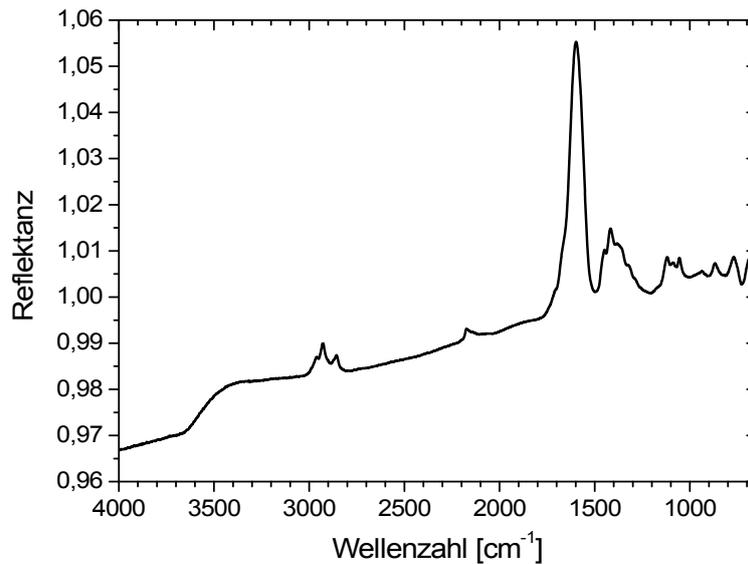


Abb. 5.4-20: Relative Veränderungen eines Kupfersubstrates nach 15 min Wechselwirkung mit DETA in Argon gegenüber dem nativen Ausgangszustand (nach PVD: ca. 4 Wochen Lagerung an Luft, anschließend mehrfaches sorgfältiges Spülen mit dem Lösungsmittel THF; IR-ERAS, Einfallswinkel: 80°, p-Polarisation).

Die Effekte auf Kupfer sind daher zusammenfassend so zu deuten: In einem frühen Stadium der Vernetzungsreaktion des Epoxidansatzes sind DETA-Monomere und Oligomere mit freien Amingruppen verfügbar, die die native Kupferoberfläche angreifen. Dabei werden Kupferionen herausgelöst, die von freiem Amin komplexiert werden. Die IR-Spektren belegen sowohl den korrosiven Angriff auf das Kupfer als auch das resultierende Reaktionsprodukt, den Kupfer-Amin-Komplex.

Die entsprechenden Versuche mit DETA an Aluminiumsubstraten und an Gold (hier lediglich als Referenz eingesetzt) ergaben im Rahmen der Messgenauigkeit der FTIR-ERAS (ca. 1 %) keine Hinweise auf eine vergleichbare Komplexbildung mit diesen Metallen. Der von Roche et al. [192, 230-240] auch hier vermuteten Entstehung metallorganischer Komplexe (vgl. Abschnitt 5.1.3) sollte daher in weiteren Untersuchungen mit empfindlicheren Analysemethoden nachgegangen werden.

Mit der Röntgenfotoelektronenspektroskopie (XPS) wird die chemische Zusammensetzung der Filmoberfläche, d. h. der Interphase Epoxid-Luft, mit einer Eindringtiefe von ca. 10 nm erfasst. Tabelle 5.4-2 zeigt die Ergebnisse am Beispiel verschiedener Filmdicken auf Gold, Aluminium und Kupfer und vergleicht sie mit dem Bulk¹⁰⁶. Als Referenz ist auch die theoretische Zusammensetzung des Bulks (aus dem Mischungsverhältnis, „Stöchiometrie“) wiedergegeben.

¹⁰⁶ Die XPS-Messung für den Bulk erfolgt an einer Stelle im Volumen der Probe, die durch Entfernen der Oberfläche mit einem scharfen, sauberen Skalpell freigelegt wurde.

Tabelle 5.4-2: Chemische Zusammensetzung der Oberflächen von RT-vernetzten Epoxidschichten mit verschiedener Filmdicke auf Gold, Aluminium und Kupfer (XPS: IFAM, Bremen; e⁻-Aufnahmewinkel: 0°; Eindringtiefe: ca. 10 nm).

Probe	Filmdicke	C	O	N	Cl	Si	Cu
	nm	Atom-%	Atom-%	Atom-%	Atom-%	Atom-%	Atom-%
Stöchiometrie	–	80,9	14,2	4,9	–	–	–
Bulk	–	81,7	13,3	4,9	0,1	–	–
Epoxidfilme auf Gold	50	82,6	13,6	3,7	0,1	–	–
	100	82,7	13,6	3,6	0,1	–	–
	200	82,2	13,7	3,5	0,1	0,4	–
	650	82,2	13,7	4,0	0,1	–	–
Epoxidfilme auf Aluminium	50	81,9	13,8	4,1	0,1	0,1	–
	100	81,8	13,7	4,2	0,1	0,2	–
	200	82,1	13,7	4,0	0,1	0,2	–
	650	82,4	13,2	4,3	0,1	–	–
Epoxidfilme auf Kupfer	50	79,7	14,4	4,4	0,1	0,2	1,2
	100	80,7	13,8	4,4	0,1	–	0,9
	200	81,2	13,9	4,1	0,1	0,2	0,5
	650	81,5	13,8	4,3	0,1	0,1	0,2

Die Stickstoffkonzentration der Probenoberflächen ist auf allen Substraten – unabhängig von der Filmdicke – geringer als der Bulkwert von 4,9 Atom-%. Eine Interpretation erschließt sich allein aus den XPS-Resultaten noch nicht, da sie keine Information über die Verteilung der Stickstoffspezies im Film oder ihren Bindungszustand erlauben. Die Diskussion wird daher mit weiteren Daten zu einem späteren Zeitpunkt wieder aufgegriffen.

Auf Kupfersubstraten werden Kupferionen in der luftseitigen Interphase des Epoxidfilms in Konzentrationen zwischen 0,2 Atom-% und 1,2 Atom-% nachgewiesen. Die Konzentration der Kupferionen steigt systematisch von den Filmen mittlerer Dicke ($d_{EP} = 650$ nm) zu den dünnsten Filmen ($d_{EP} = 50$ nm) hin an. Mit dem Nachweis der Kupferionen an der Filmoberfläche ist davon auszugehen, dass sie im gesamten Film gegenwärtig sind. Cu²⁺-Ionen, die im flüssigen Stadium der Polymerisation aus der nativen Metalloberfläche herausgelöst werden, sind offensichtlich mobil und diffundieren tief in das Polymersystem hinein. Die fortschreitende Vernetzung des Epoxids schränkt diese Mobilität immer weiter ein und begrenzt so die durch Diffusion zurückgelegten Distanzen. Die Konzentration der Kupferionen hängt schließlich von ihrer Entfernung zum Substratmetall ab. Die Resultate erlauben aber keine Aussage über das tatsächliche Tiefenverteilungsprofil der Ionen oder über ihre mittlere Konzentration im Film.

In den Filmoberflächen auf Gold und Aluminium werden keine Metallverbindungen nachgewiesen.

Die IR-Spektren nach 72 h bei RT belegen qualitativ – vor allem für die dünnsten Epoxidfilme – einen geringeren Fortschritt der Reaktion von Oxiran- mit Amin- zu Hydroxylgruppen als für den Bulk. Auch die Bindung von Amingruppen durch die mit der XPS nachgewiesenen Cu^{2+} -Ionen sollte sich auf den Reaktionsfortschritt in Schichten auf Kupfersubstraten auswirken.

Aus den IR-Spektren wird daher – als quantitatives Maß für den Reaktionsfortschritt – der Brutto-Oxiransatz (bzgl. 915 cm^{-1}) als Funktion der Filmdicke berechnet. Die Vorgehensweise folgt der Beschreibung in den Abschnitten 3.2.1.6 und 5.3.2 (Normierung auf den Absorptionsindex K ; Basisliniendefinition und Filmdickenabhängigkeit: siehe Anhang 10.6.1). Die Resultate für Gold-, Aluminium- und Kupfersubstrate sind in Abb. 5.4-21, Abb. 5.4-22 und Abb. 5.4-23 als Funktion der Filmdicke dargestellt. Abb. 5.4-24 verzichtet auf die Darstellung der Fehlerbalken und vereinfacht so den Vergleich der verschiedenen Substrate. Als Vergleichsgröße ist jeweils der Umsatz des RT-vernetzten Bulks in die Darstellung mit einbezogen.

Für alle Epoxidfilme ist der Umsatz an Oxirangruppen geringer als im Bulk.

Für dicke Schichten ($d_{\text{EP}} \geq 500\text{ nm}$) nähert sich der Umsatz jedoch mit wachsender Schichtdicke asymptotisch dem Bulkwert an. Die geringe absolute Differenz von ca. 5 % ist unter Umständen noch auf die Inhibierung der Vernetzung durch das Lösungsmittel MEK zurückzuführen, welches aus den dicksten Schichten zu langsam und letztlich nicht vollständig verdunstet (siehe oben). Die Wechselwirkung von Amin mit MEK ist jedoch vollständig reversibel. Seine Wirkung hat nur in den dicksten Schichten einen Einfluss auf die Kinetik der Vernetzung, dünnere Schichten sind dagegen nicht betroffen. Die chemische Struktur des Epoxids ist durch die Inhibierung nicht nachweislich beeinträchtigt. In den μm -Filmen dominieren in guter Näherung die Eigenschaften des Bulks.

Für dünne Schichten ($d_{\text{EP}} \leq 500\text{ nm}$) sinkt der Umsatz tendenziell auf allen drei Metallen mit abnehmender Filmdicke. Nur auf Kupfersubstraten (Abb. 5.4-23) zeigt sich im Bereich dünnster Schichten von $d_{\text{EP}} \leq 50\text{ nm}$ ein erneuter Anstieg, der im Rahmen des Höchstfehlerbalkens durchaus signifikant ist. Auf den Oberflächen von Gold (Abb. 5.4-21) und Aluminium (Abb. 5.4-22) wird nichts dergleichen beobachtet.

Die Vernetzungsreaktion ist in den dünnen Schichten offensichtlich gehemmt. Die geringeren Umsätze in den dünnsten Filmen deuten darauf hin, dass diese Umsatzhemmung von der Wirkung der Substrate ausgeht. Darüber hinaus sind jedoch auch die geometrische Beschränkung des Polymers in den Filmen, ihre Morphologie sowie ein Einfluss der luftseitigen Grenzfläche in Betracht zu ziehen.

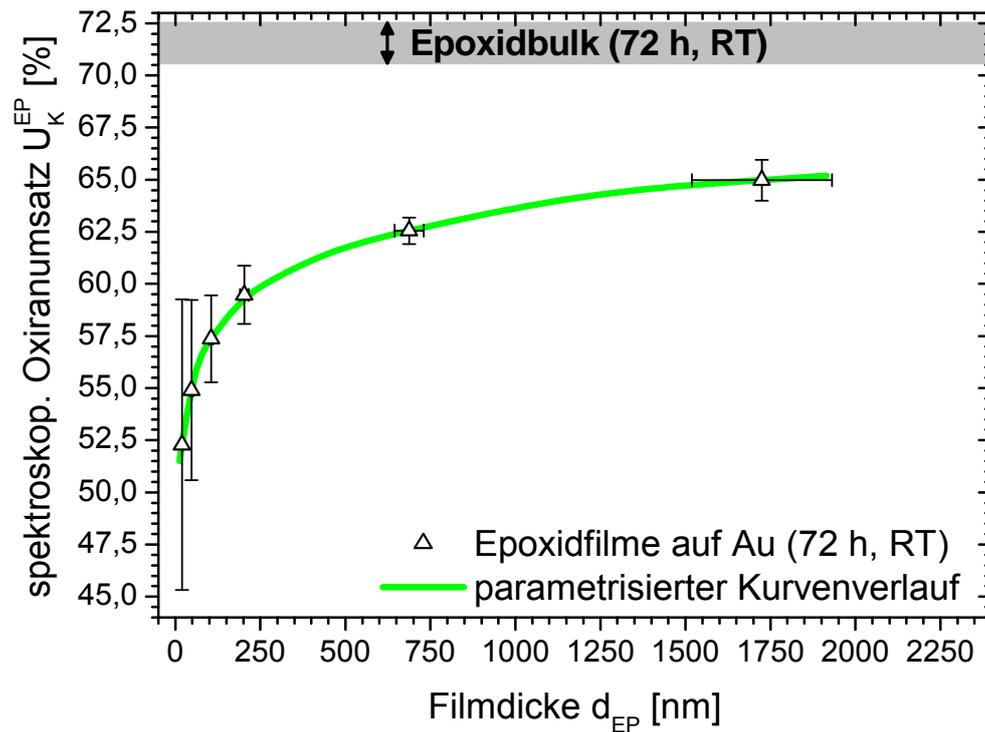


Abb. 5.4-21: Spektroskopischer Oxiranumsatz U_k in RT-vernetzten Epoxidfilmen auf Goldsubstraten als Funktion der Filmdicke im Vergleich zum Bulk (72 h in trockener Luft; der qualitative Verlauf des Umsatzes wurde zur besseren Veranschaulichung mit kubischen Polynomen approximiert).

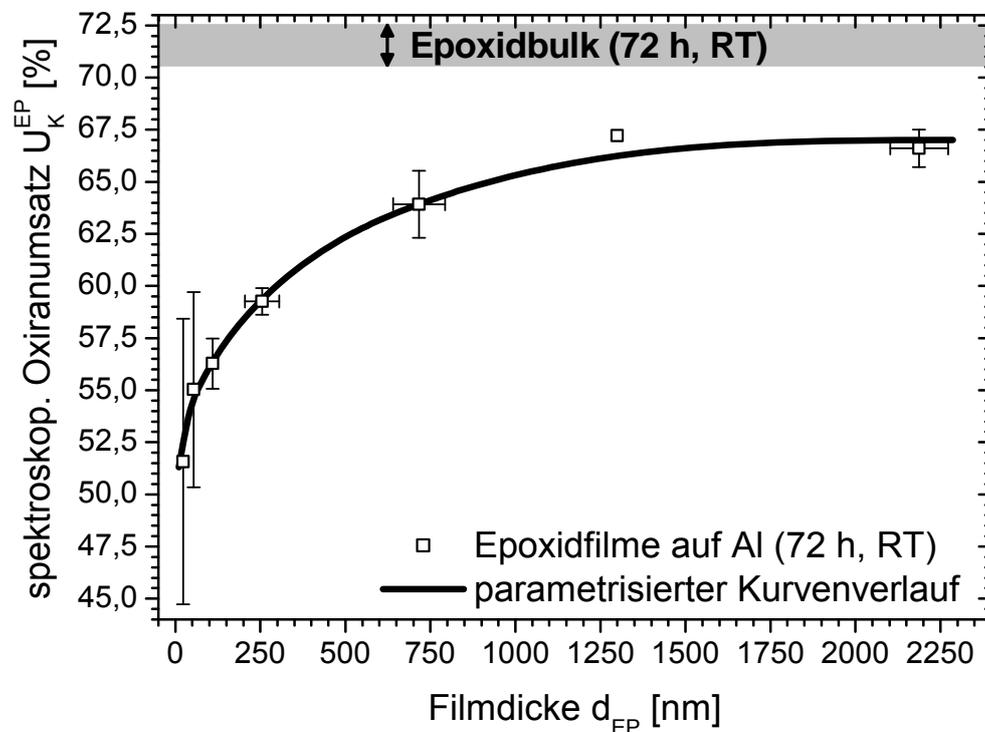


Abb. 5.4-22: Spektroskopischer Oxiranumsatz U_k in RT-vernetzten Epoxidfilmen auf Aluminiumsubstraten als Funktion der Filmdicke im Vergleich zum Bulk (72 h in trockener Luft; der qualitative Verlauf des Umsatzes wurde zur besseren Veranschaulichung mit kubischen Polynomen approximiert).

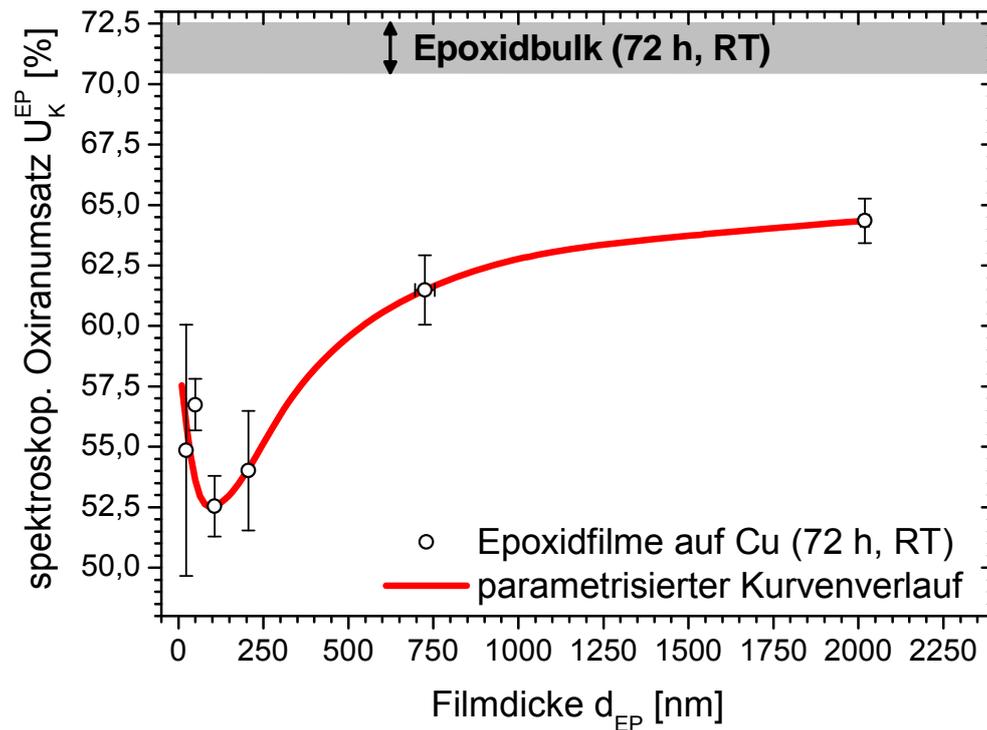


Abb. 5.4-23: Spektroskopischer Oxiranumsatz U_k in RT-vernetzten Epoxidfilmen auf Kupfersubstraten als Funktion der Filmdicke im Vergleich zum Bulk (72 h in trockener Luft; der qualitative Verlauf des Umsatzes wurde zur besseren Veranschaulichung mit kubischen Polynomen approximiert).

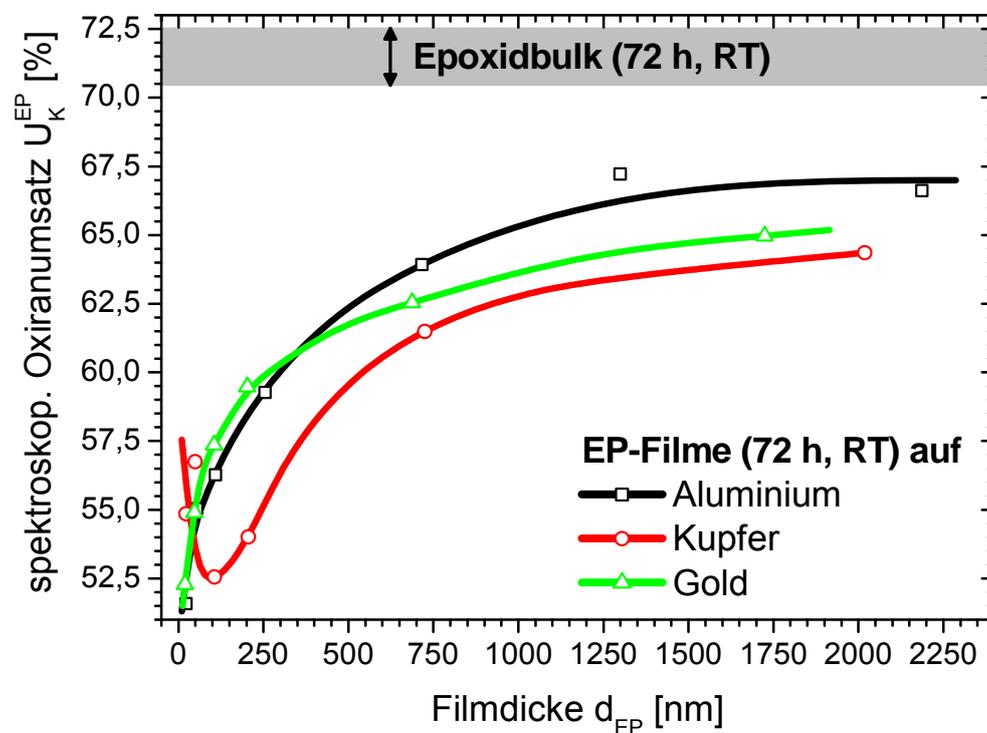


Abb. 5.4-24: Spektroskopischer Oxiranumsatz U_k in RT-vernetzten Epoxidfilmen auf Gold-, Aluminium- und Kupfersubstraten als Funktion der Filmdicke im Vergleich zum Bulk (72 h in trockener Luft; der qualitative Verlauf der Umsätze wurde zur besseren Veranschaulichung mit kubischen Polynomen approximiert).

Die räumliche Trennung von Oxiran- und Amingruppen ist die wahrscheinlichste Ursache für die geringen Umsätze in den dünnen Filmen.

Eine räumliche Trennung wird erstens durch die Vorzugsadsorption des Amins bzw. der Amingruppen an der Grenzfläche zum Metall stimuliert. Aufdampfexperimente (in situ) mit DETA im UHV belegen mithilfe der XPS [119], dass Amingruppen des DETAs (im Gegensatz zu DGEBA) starke adhäsive Wechselwirkungen mit den nativen Metalloberflächen von Gold, Aluminium und Kupfer eingehen. Diese Chemisorption an der Grenzfläche löst eine Anreicherung der Aminkomponente in der metallseitigen Interphase aus, wie Untersuchungen an Bruchflächen von Epoxid-Metall-Verbunden zeigen [119]. Mithilfe der TOF-SIMS wird zudem gezeigt, dass die Stickstoffkonzentration auch in den dünnen Epoxidfilmen zur Metallseite hin zunimmt [119]. Die Anreicherung von Amingruppen in der Grenzschicht ist somit experimentell nachgewiesen. Folglich muss es auch eine entsprechende Verarmungszone geben, die mangels Amin- überdurchschnittlich viele Oxirangruppen enthält. Die geringeren Umsätze in den dünnsten Filmen lassen sich entsprechend durch vertikale Konzentrationsgradienten aufgrund substratinduzierter *Migration* erklären. Reicht diese Verarmungszone bis in den Bereich der luftseitigen Interphase, dann erklärt sie auch die geringeren Stickstoffgehalte, die die XPS auf ultradünnen Filmen detektiert. Diese Interpretation wird durch den FTIR-Befund gestützt, dass der Oxiransatz in dickeren Schichten dem Bulkwert nahekommt – die Verarmungszone ist unter der restlichen Schicht begraben. Die Verdampfung von DETA wurde außerdem durch die Anpolymerisation weitestgehend unterbunden (siehe oben). Die IR-ERAS misst schließlich einen Mittelwert über die gesamte Schichtdicke, an der das Volumen der Verarmungszone nur einen geringen Anteil hat und eher vernachlässigbar ist.

Die lichtmikroskopisch beobachtete Inhomogenität der Epoxidfilme (vgl. Abschnitt 5.4.2) gibt zweitens einen Hinweis auf eine weitere mögliche, nun laterale *Phasenseparation*, die Amin- und Oxirangruppen voneinander trennen kann. Die lateral auflösende Brillouin-Spektroskopie belegt die Heterogenität dieser Schichten hinsichtlich der mechanischen Moduli [119]. Sie könnte durch eine gewisse Inkompatibilität zwischen DGEBA, DETA und ggf. ihrer Reaktionsprodukte erklärt werden, in deren Folge aminreichere und aminärmere Phasen entstehen. Für den Bulk wird eine vergleichbare Inhomogenität weder mit der Lichtmikroskopie noch mit der Brillouin-Spektroskopie nachgewiesen. Zu bedenken ist jedenfalls der Einfluss der Substrate auf die Strukturbildung, da sich die Zahl der Heterogenitäten mit abnehmender Filmdicke steigert (vgl. Abb. 5.4-4 bis Abb. 5.4-6). Diese zunehmende Inhomogenität in Substratnähe geht mit den geringeren Umsätzen bei abnehmender Filmdicke konform. Ein kausaler Zusammenhang ist indes noch nicht erwiesen.

Die beschriebenen Möglichkeiten der Migration und Phasenseparation trennen die Reaktionspartner nur räumlich innerhalb des Films. Eine Weiterreaktion ist unter Umständen möglich, in denen die Reaktionspartner wieder zusammenfinden. Amingruppen würden dem Epo-

xidfilm jedoch irreversibel verloren gehen, wenn DETA-Monomer abdampft. Die Anpolymerisation des Epoxidansatzes vor dem Spincoating reduziert die Konzentration von DETA-Monomer, aber sie verhindert diesen Effekt sicher nicht zu 100 %. Die Nachvernetzung der Filme (siehe Abschnitt 5.4.4) oder ihre weitere Lagerung (siehe Abschnitt 5.5) kann zeigen, ob ein weiterer Reaktionsfortschritt durch Temperaturerhöhung, d. h. durch Förderung der Diffusion, oder durch zusätzliche Zeit erzielt werden kann.

Auf Kupfer sind die Oxiranumsätze für Filme ≥ 100 nm durchgängig niedriger als auf Gold oder Aluminium (Abb. 5.4-24). Die nachgewiesenen Kupferionen binden Amingruppen, die der Reaktion mit Oxirangruppen entzogen sind. Die Mobilität dieser Ionen in der fluiden Phase der Polymerisation erklärt die große Reichweite ihres Einflusses bis in den Bereich von einigen 100 nm hinein. Dünne Schichten ≤ 50 nm auf Kupfer erzielen dagegen wieder größere Oxiranumsätze. Der Effekt wirkt der Blockierung von Amingruppen durch Kupferionen entgegen und wird deshalb als Hinweis auf einen spezifischen stimulierenden Einfluss der Kupferoberfläche auf die Reaktionsfähigkeit der Oxirangruppen gewertet. Andere Untersuchungen [119, 228] berichten, dass Kupfer tatsächlich eine katalytische Wirkung auf die Vernetzung des Epoxids haben kann.

Die Charakterisierung von Epoxidfilmen im RT-vernetzten Zustand belegt also insgesamt einige substratspezifische und filmdickenabhängige Effekte. Im folgenden Abschnitt sollen diese Erkenntnisse um die chemische Struktur nachvernetzter Filme erweitert werden.

Im Hinblick auf die Auswahl der Kupfersubstrate hat sich aber auch gezeigt, dass die Lagerungsdauer der Kupfersubstrate durchaus einen Einfluss auf die quantitative Ausprägung der Strukturbildung im Epoxid hat. Dieser Einfluss wird auf die Veränderungen der Oberflächenchemie des Kupfers durch die Einwirkung von Luft bzw. der Luftfeuchte zurückgeführt. Die folgenden Untersuchungen setzen daher eine definierte Lagerung der Kupferoberflächen voraus. Sie werden bis zur Beschichtung nicht mehr an der Umgebungsluft, sondern während genau 4 h bei RT in getrockneter Luft (Taupunkt: -70 °C) aufbewahrt. Die Metallisierung erfolgt vor Ort, sodass Transporte entfallen. Die IR-Spektren in Abb. 5.4-25 illustrieren im Vergleich zu Gold und Aluminium exemplarisch, dass die besonderen Resultate für Kupfer (z. B. Wechselwirkung von Amin mit Kupfer, Cu-Komplexe) auch für die neuen Substrate ihre Gültigkeit behalten. Darüber hinaus werden bei 1736 cm^{-1} und 1660 cm^{-1} zwei neue IR-Banden detektiert, deren Ursprung im folgenden Abschnitt zu diskutieren ist.

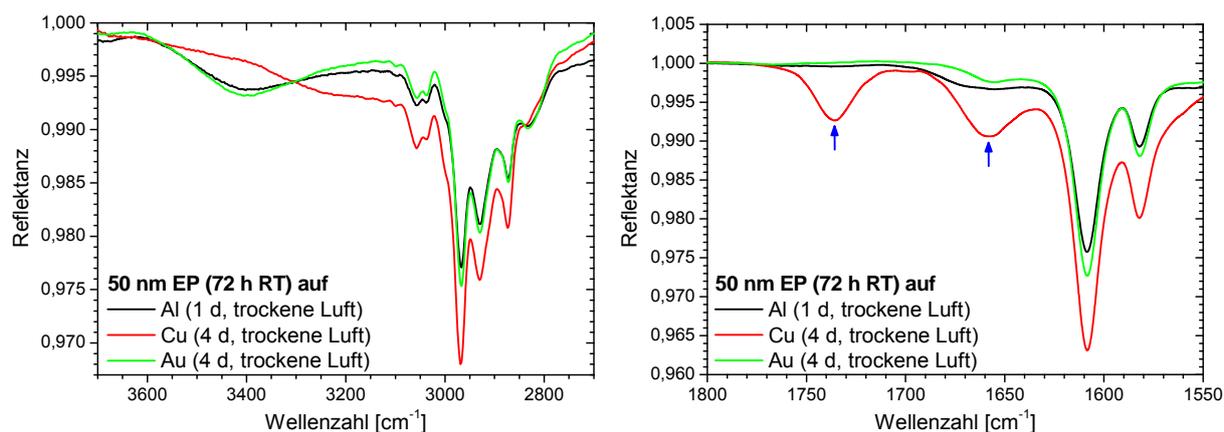


Abb. 5.4-25: Vergleich ultradünner, RT-vernetzter Epoxidschichten auf Gold, Aluminium und Kupfer, insbesondere unter dem Aspekt einer kurzen, trockenen Lagerung (4 d in trockener Luft) der Kupfersubstrate (Metallisierung in ASPG; $d_{EP} = 50$ nm; $t_R = 72$ h in trockener Luft; IR-ERAS, Einfallswinkel: 70° , p-Polarisation).

5.4.4 Chemische Struktur nachvernetzter Filme (FTIR, XPS)

Die in Abschnitt 5.4.3 charakterisierten, RT-vernetzten Epoxidschichten auf Gold, Aluminium und Kupfer werden während 1 h bei 120°C in Argon nachvernetzt. Im Bulk setzen sich durch diese Behandlung alle Oxirangruppen im Rahmen der Nachweisgrenze zu Hydroxylgruppen um, bis schließlich ein vollständiger Umsatz erreicht ist (vgl. Abschnitt 5.3.3). IR-Spektren nachvernetzter dünner Filme von ca. 120 nm Dicke auf Gold, Aluminium und Kupfer sind in Abb. 5.4-26, Abb. 5.4-27 und Abb. 5.4-28 gezeigt.¹⁰⁷ Zum Vergleich sind dort zusätzlich die IR-Spektren des RT-vernetzten Ausgangszustandes sowie die berechneten Spektren zum nachvernetzten Bulk dargestellt. Grundlage für diese Berechnung sind die optischen Funktionen in Anhang 10.5.6. Aus den IR-Spektren wird erneut der Oxiranumsatz (bzgl. 915 cm^{-1} , vgl. Abschnitt 5.4.3) berechnet und in Abb. 5.4-29 als Funktion der Filmdicke aufgetragen.

Bei der Nachvernetzung der Epoxidschichten erhöht sich der Oxiranumsatz deutlich gegenüber dem RT-vernetzten Ausgangszustand. So nehmen insbesondere die Oxiranbanden bei 915 cm^{-1} und 864 cm^{-1} deutlich in ihrer Intensität ab, während die Konzentration der Hydroxylgruppen ($3600 - 3000\text{ cm}^{-1}$) entsprechend zunimmt.¹⁰⁸

¹⁰⁷ Alle Basislinien wurden wie in Abschnitt 5.4.3 bei 1825 cm^{-1} auf den Wert 1 zusammengeschoben, um den Spektrenvergleich zu erleichtern.

¹⁰⁸ Darüber hinaus werden sehr viele weitere Unterschiede in den Spektren beobachtet, die ebenfalls auf die verschiedenen Reaktionsumsätze zurückzuführen sind, z. B. 1460 cm^{-1} , $1160 - 1060\text{ cm}^{-1}$, aber nicht explizit zugeordnet werden können, weil sie unspezifisch sind oder weil verschiedene Banden überlappen.

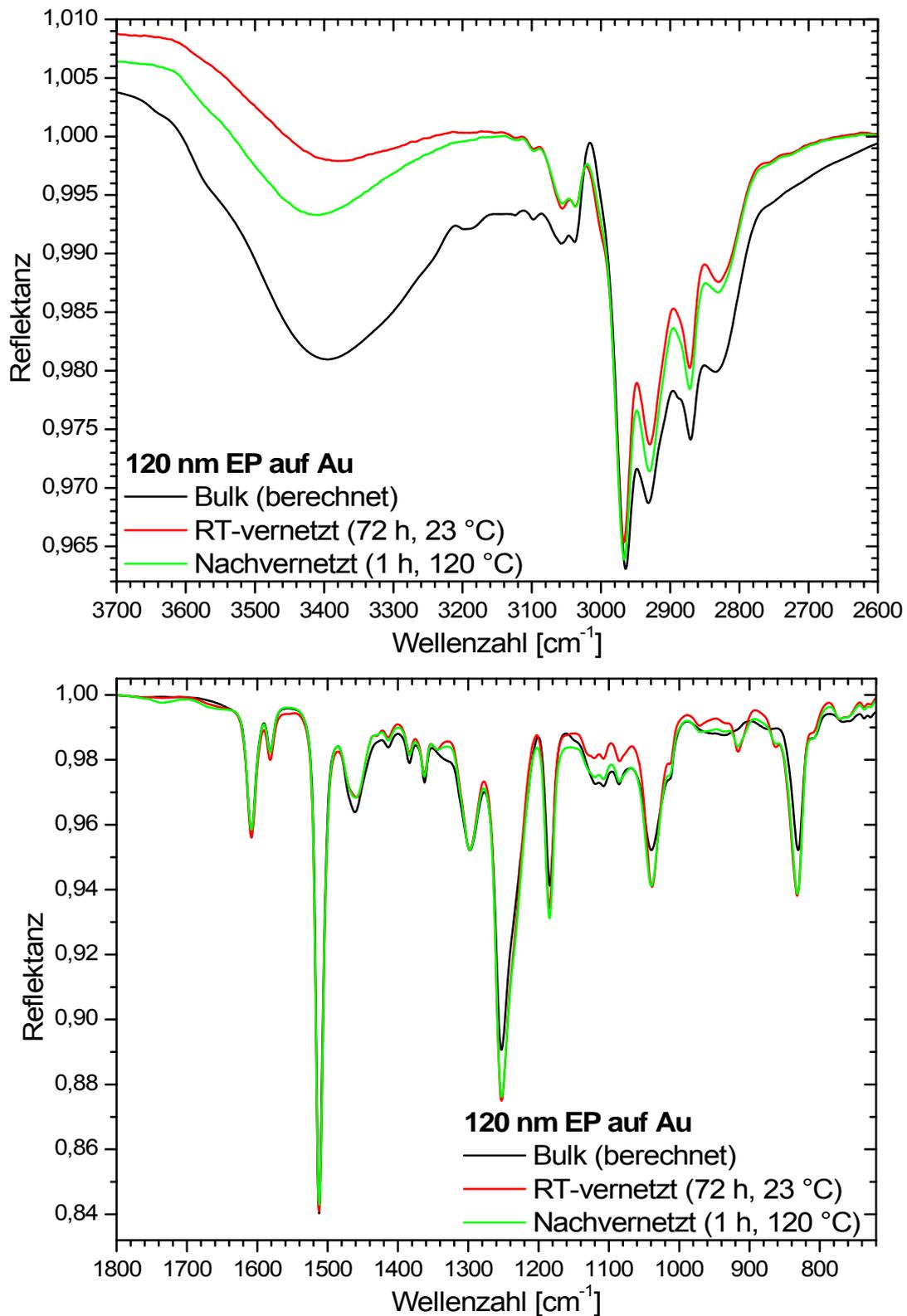


Abb. 5.4-26: 120 nm dünner, nachvernetzter Epoxidfilm auf Gold im Vergleich mit dem Bulk sowie mit seinem RT-vernetzten Ausgangszustand (72 h bei RT in trockener Luft + 1 h bei 120 °C in Argon; IR-ERAS, Einfallswinkel: 70°, p-Polarisation).

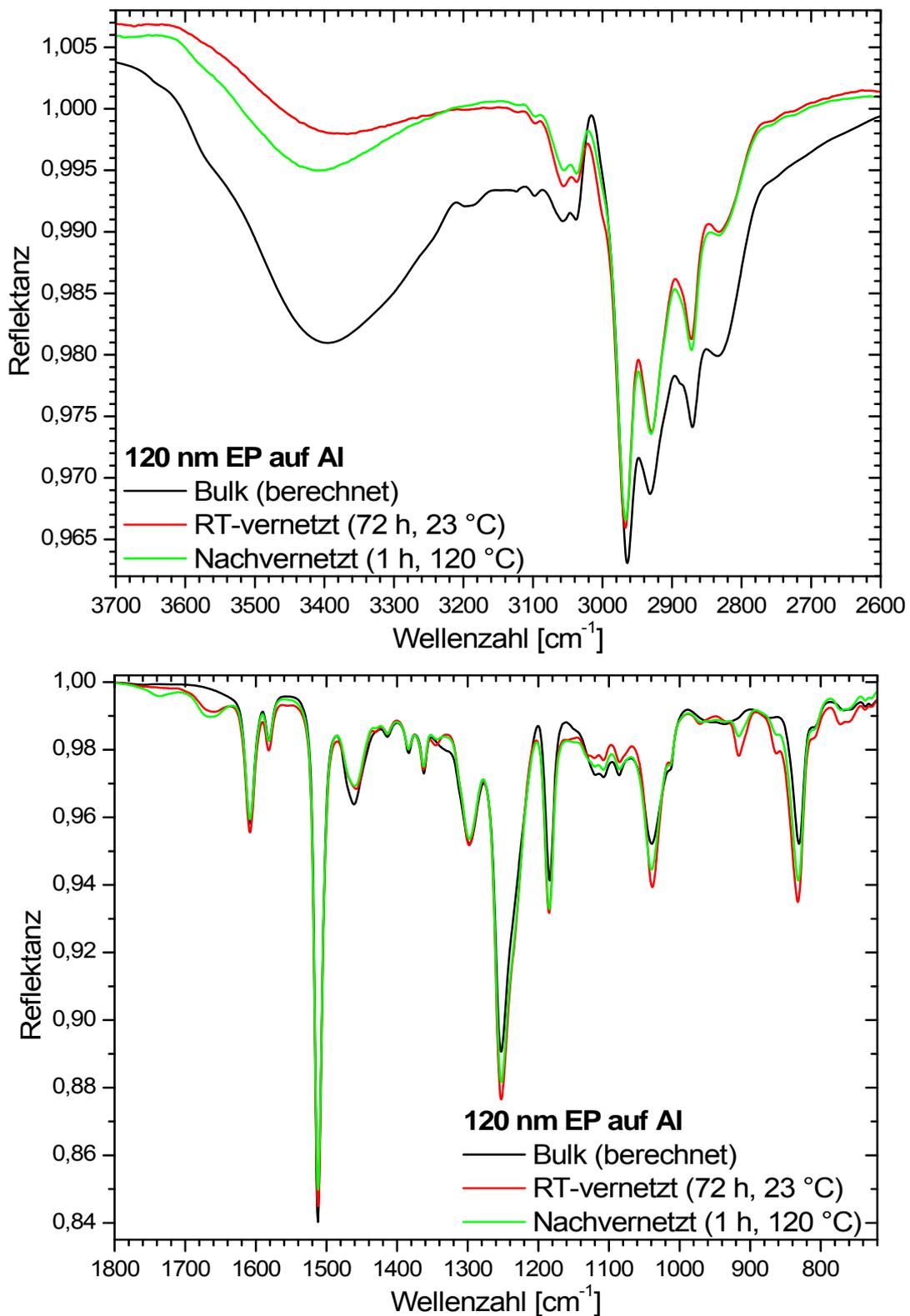


Abb. 5.4-27: 120 nm dünner, nachvernetzter Epoxidfilm auf Aluminium im Vergleich mit dem Bulk sowie mit seinem RT-vernetzten Ausgangszustand (72 h bei RT in trockener Luft + 1 h bei 120 °C in Argon; IR-ERAS, Einfallswinkel: 70°, p-Polarisation).

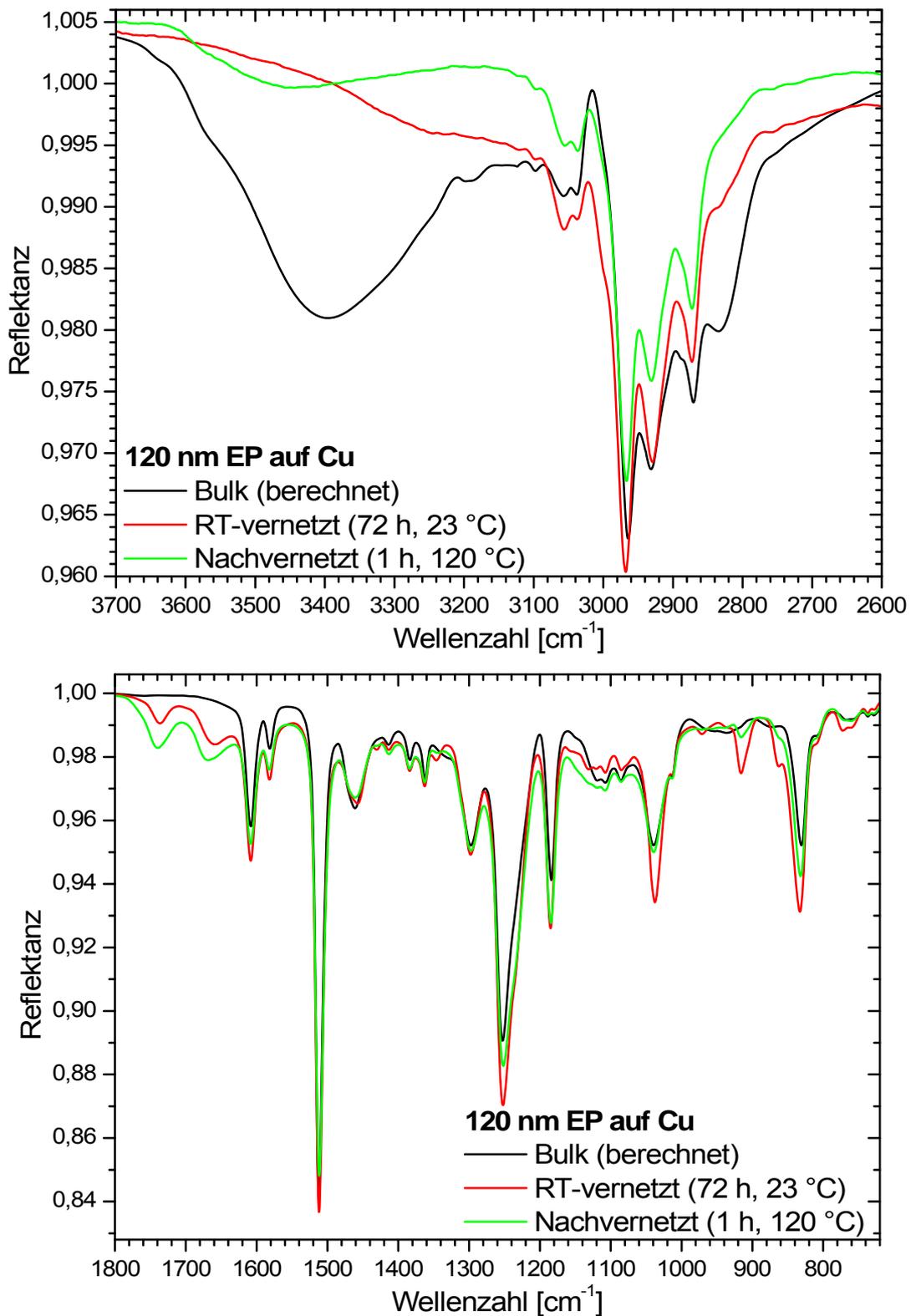


Abb. 5.4-28: 120 nm dünner, nachvernetzter Epoxidfilm auf Kupfer im Vergleich mit dem Bulk sowie mit seinem RT-vernetzten Ausgangszustand; (72 h bei RT in trockener Luft + 1 h bei 120 °C in Argon; IR-ERAS, Einfallswinkel: 70°, p-Polarisation).

Vor allem auf Kupfer wird während der Nachvernetzung ein bedeutender Reaktionsfortschritt gegenüber dem RT-vernetzten Film erzielt. Die für Filme auf Kupfer charakteristische „Deformation“ der Amin-/Hydroxybanden zwischen 3600 cm^{-1} und 3100 cm^{-1} und z. T. auch der breite Untergrund unter den Phenylenbanden bei 1608 cm^{-1} und 1582 cm^{-1} , die auf die Wechselwirkung von Amingruppen mit Kupfer zurückzuführen sind, werden zu einem bedeutenden Teil rückgängig gemacht. Sie sind folglich zumindest teilweise reversibel. Kupferkomplexe, deren Entstehung im RT-vernetzten Zustand für die Blockierung von Amingruppen und für die geringen Umsätze des Epoxids auf Kupfer verantwortlich ist, werden während der Nachvernetzung bei erhöhter Temperatur wieder aufgelöst, und die Amingruppen stehen zur Weiterreaktion mit den Oxirangruppen bereit. Darüber hinaus ist eine katalytische Wirkung der Kupferoberfläche (bzw. bei erhöhter Temperatur ggf. auch der Kupferionen) auf die Reaktionen der Oxirangruppen wahrscheinlich, da der Oxiranumsatz der nachvernetzten Filme auf Kupfer nun signifikant größer ist als der auf Gold oder Aluminium (Abb. 5.4-29). Filme auf Gold und Aluminium unterscheiden sich im Rahmen des Streubalkens nicht signifikant. Die Oxiranumsätze sind dennoch in allen nachvernetzten Schichten beträchtlich geringer als im Bulk (Abb. 5.4-29). Der Unterschied fällt umso deutlicher aus, je dünner der Film ist. Die Vernetzungsreaktion ist in den dünnsten Filmen weiterhin gehemmt.

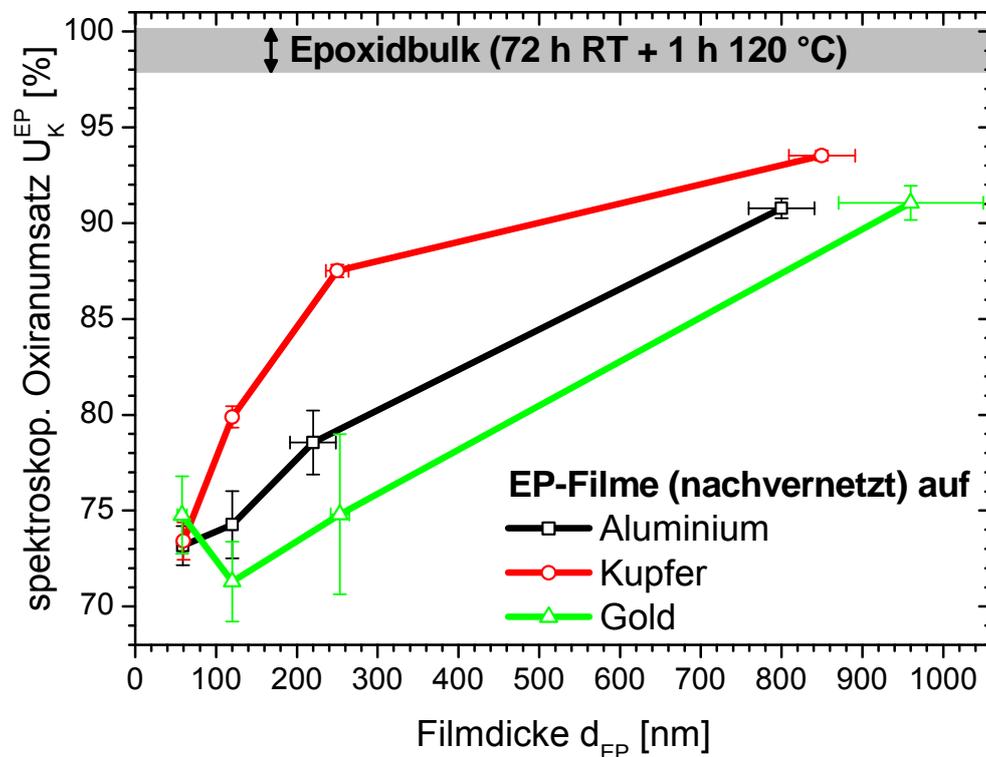
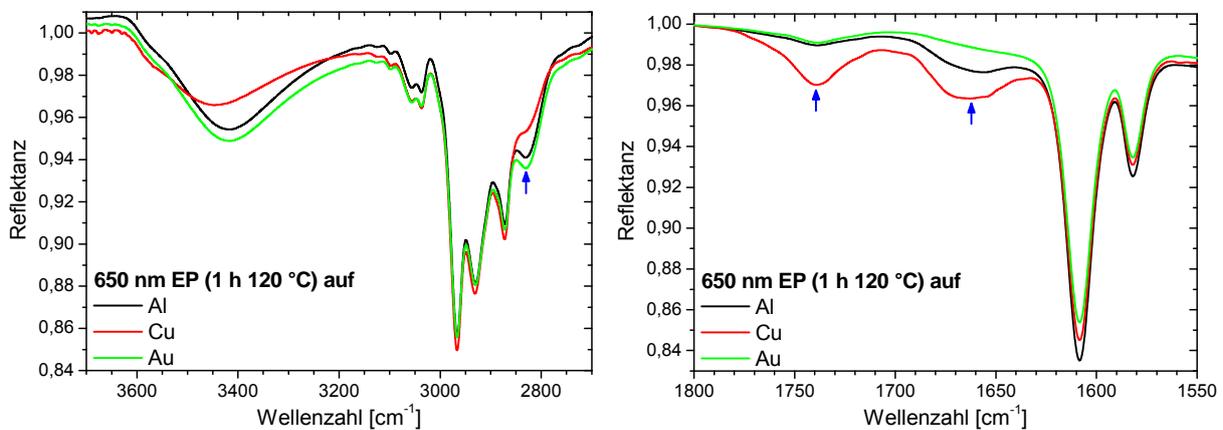
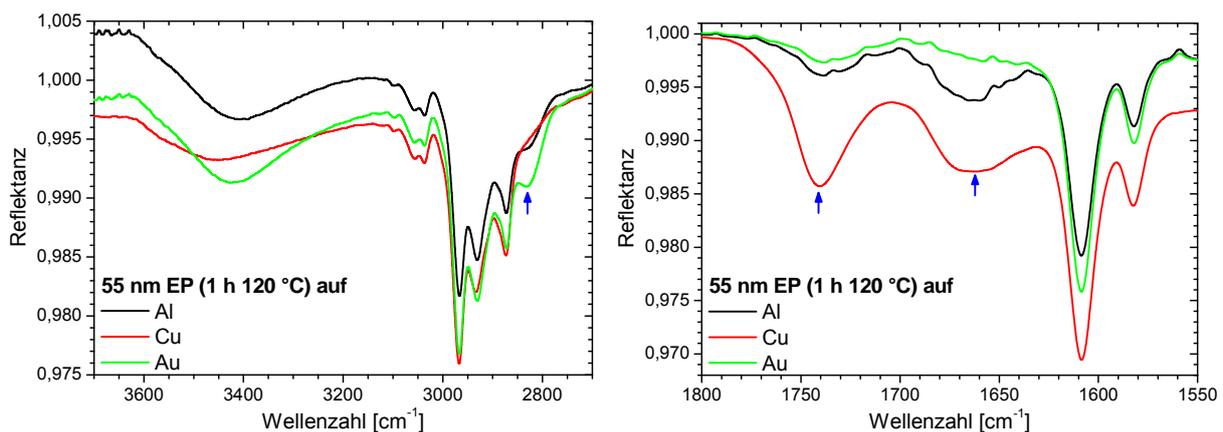


Abb. 5.4-29: Oxiranumsatz nachvernetzter Epoxidfilme auf Gold-, Aluminium- und Kupfersubstraten als Funktion der Filmdicke im Vergleich zum Bulk (72 h bei RT in trockener Luft + 1 h bei 120 °C in Argon).

Die Nachvernetzung führt über die Umsatzbetrachtung hinaus zu weiteren Effekten. So entstehen bzw. wachsen neue, bisher nicht zugeordnete IR-Banden bei ca. 1736 cm^{-1} und bei 1660 cm^{-1} in den Spektren zu allen Substraten (siehe Abb. 5.4-30). Ihre Intensität unterscheidet sich jedoch substratspezifisch. Auf Kupfer werden diese Banden schon im RT-vernetzten Zustand nachgewiesen¹⁰⁹, während der Nachvernetzung wachsen beide weiter. Auf Aluminium ist nur die Bande bei 1660 cm^{-1} im Spektrum des RT-vernetzten Epoxidfilms deutlich genug ausgeprägt. Auf Gold ist selbst diese Bande kaum erkennbar. Während der Nachvernetzung wachsen die Intensitäten beider Banden auch auf Gold und Aluminium. Auf Gold bleibt ihre Entwicklung auch während der Nachvernetzung des Films sehr schwach. Auf Aluminium ist die Veränderung größer, doch weitaus kleiner als auf Kupfer. Die beiden Banden repräsentieren neue Reaktionsprodukte, die nur in den Schichten, nicht jedoch im Bulk entstehen.



a) Epoxidfilme mittlerer Dicke ($d_{EP} = 650\text{ nm}$)



b) Ultradünne Epoxidfilme ($d_{EP} = 55\text{ nm}$)

Abb. 5.4-30: Vergleich nachvernetzter Epoxidschichten verschiedener Dicke auf Gold-, Aluminium- und Kupfersubstraten (72 h bei RT in trockener Luft + 1 h bei 120 °C in Argon; IR-ERAS, Einfallswinkel: 70 ° , p-Polarisation).

¹⁰⁹ Die Banden bei 1736 cm^{-1} und 1660 cm^{-1} werden für den RT-vernetzten Film auf Kupfer nur dann nachgewiesen, wenn die Kupferoberflächen vor der Beschichtung mit dem Epoxid nur kurze Zeit und stets an trockener Luft gelagert wurden (vgl. Abschnitt 5.4.3, Abb. 5.4-25).

Die Banden bei 1736 cm^{-1} und 1660 cm^{-1} sind nicht auf die Wechselwirkung von MEK mit primären oder sekundären Amingruppen zurückzuführen. Die Carbonylbande des MEKs absorbiert bei ca. 1714 cm^{-1} . Reste von MEK werden nur in den dicksten Epoxidschichten im RT-vernetzten Zustand nachgewiesen. Aus 100-nm-Filmen verdampft MEK bereits während 5 min nach dem Spincoating vollständig. Die Nachvernetzung treibt MEK auch aus 2- μm -Schichten aus. Die Intensitäten der Banden bei 1736 cm^{-1} und 1660 cm^{-1} nehmen dagegen erst bei der Nachvernetzung deutlich zu. Sie sind in dünneren Schichten stärker als in dickeren Schichten und darüber hinaus substratabhängig (siehe Abb. 5.4-30, jeweils rechte Seite). Damit ist die Schlussfolgerung gerechtfertigt, dass der Effekt auf die spezifische Wechselwirkung des Substrates mit dem Epoxidfilm zurückzuführen ist.

Der detailliertere Vergleich der IR-Spektren zwischen den verschiedenen Filmdicken auf den verschiedenen Substraten (Abb. 5.4-30, jeweils linke Seite) führt zu dem Ergebnis, dass mit der Entstehung der beiden Banden bei 1736 cm^{-1} und 1660 cm^{-1} stets auch ein Abbau der CH-Bandenintensität bei 2830 cm^{-1} verbunden ist. Dieser ist auf Kupfer besonders deutlich (Abb. 5.4-28), auf Gold und Aluminium ist er nur sehr schwach. Die Intensität bei 2830 cm^{-1} setzt sich im Wesentlichen aus zwei Anteilen zusammen.

Der erste Anteil wird von Streckschwingungen der CH_2 -Gruppen des DETAs getragen (vgl. IR-Spektrum in Abb. 5.2-6). Diese Methylengruppen sind unmittelbar an das Stickstoffatom einer Amingruppe angebunden. In reinem DETA sind dies die Stickstoffatome der primären und sekundären Amingruppen mit zwei bzw. einem freien Aminwasserstoff. Da die Streckschwingungen der CH_2 -Gruppen sehr lokal sind (vgl. Abschnitt 5.2.2), ist nicht davon auszugehen, dass die Reaktionen dieser freien Aminwasserstoffe mit Oxiranringen zu sekundären bzw. tertiären Amingruppen stark auf die Intensität der am Stickstoff bereits angebundenen CH_2 -Gruppen rückwirken. Der Intensitätsanteil der CH_2 -Gruppen, die aus DETA stammen, ist daher als konstant anzusehen. Ihr Beitrag zum Spektrum des Epoxidsystems kann aus dem berechneten Spektrum zur Mischung aus DGEBA und DETA in Abb. 5.2-11 abgeschätzt werden.

Ein zweiter Anteil zur Intensität bei 2830 cm^{-1} entsteht erst während der Vernetzung des Epoxids bei Raumtemperatur (vgl. Abb. 5.3-6). Wenn eine Oxirangruppe mit einer Amingruppe reagiert, wird der Oxiranring geöffnet und sein endständiges Kohlenstoffatom bindet an den Stickstoff der Amingruppe an (vgl. Abschnitt 5.1, Abb. 5.1-1a, b). So entsteht eine neue CH_2 -Gruppe als direkter Nachbar des Aminstickstoffatoms, der eine ähnliche chemische Umgebung wie die CH_2 -Gruppen des DETAs hat. Daher ist in etwa auch die gleiche Bandenlage (2830 cm^{-1}) zu erwarten. Ihre Intensität ist mit dem Oxiransatz korreliert. Daher steigt sie

nicht nur während der RT-Vernetzung, sondern auch bei der Nachvernetzung des Epoxidbulks an (vgl. Abb. 5.3-11).¹¹⁰

Die substratspezifische Abnahme der Bandenintensität bei 2830 cm^{-1} (Abb. 5.4-26 bis Abb. 5.4-28) ist folglich auf eine Reaktion dieser CH_2 -Gruppe oder ihrer Nachbarn (vor allem Amingruppen) zurückzuführen. In der Literatur [288] wird die thermische Stabilität der C-N-Bindung verglichen mit den anderen funktionellen Gruppen in Epoxiden als gering eingeschätzt. Das resultierende Reaktionsprodukt absorbiert ggf. bei 1736 cm^{-1} oder 1660 cm^{-1} bzw. erklärt die entsprechenden Banden dort.

Die XPS-Ergebnisse in Tabelle 5.4-3 dokumentieren eine tendenzielle Zunahme des Sauerstoffgehaltes auf Aluminium und Kupfer während der Nachvernetzung (vgl. Tabelle 5.4-2, Seite 191, für den RT-vernetzten Zustand). Weiterhin ist eine deutliche Abnahme des Stickstoffgehaltes der Filmoberflächen auf allen Substraten festzustellen, vor allem aber auf Aluminium und stärker noch auf Kupfer. Die schon im RT-vernetzten Zustand gemessene Differenz der Stickstoffgehalte zwischen den dünnen Filmen und dem Bulk (bzw. dem Mischungsverhältnis, „Stöchiometrie“) wird durch die Nachvernetzung weiter vergrößert.

Tabelle 5.4-3: Chemische Zusammensetzung der Oberflächen von nachvernetzten Epoxidschichten mit verschiedener Filmdicke auf Gold, Aluminium und Kupfer (XPS: IFAM, Bremen; e^- -Aufnahmewinkel: 0° ; Eindringtiefe: ca. 10 nm).

Probe	Filmdicke	C	O	N	Cl	Si	Cu
	nm	Atom-%	Atom-%	Atom-%	Atom-%	Atom-%	Atom-%
Stöchiometrie	–	80,9	14,2	4,9	–	–	–
Bulk	–	81,7	13,3	4,9	0,1	–	–
Epoxidfilme auf Gold	50	82,9	13,8	3,2	0,1	–	–
	100	82,9	13,7	3,3	0,1	–	–
	200	83,9	13,6	3,4	0,1	–	–
	650	82,8	13,5	3,7	0,1	–	–
Epoxidfilme auf Aluminium	50	82,2	14,1	3,7	–	–	–
	100	82,5	13,7	3,7	0,1	–	–
	200	80,7	14,0	3,8	1,5	–	–
	650	79,8	14,7	3,6	1,9	–	–
Epoxidfilme auf Kupfer	50	80,3	15,7	3,0	–	0,1	0,8
	100	81,4	15,2	2,8	0,1	0,1	0,4
	200	81,8	14,9	2,9	0,1	–	0,3
	650	82,1	14,1	3,5	–	0,1	0,2

¹¹⁰ Man beachte bei der Bewertung der Intensität die Relation zu den benachbarten Banden und Spektrenbereichen bzw. die Basislinie des Peaks.

Somit steigt der Stickstoffverlust auf der Oberfläche der nachvernetzten Filme gegenüber dem RT-vernetzten Zustand (Tabelle 5.4-2) deutlich. Es ist äußerst unwahrscheinlich, dass in diesem Stadium der Vernetzung noch ausreichende Mengen unreaktierter DETA-Monomere existieren, die abdampfen können. Deshalb muss ein weiterer Mechanismus existieren, der Stickstoff aus dem vernetzten Epoxid bzw. aus seiner Oberfläche herauslöst. Dieser Mechanismus ist, wie die Entstehung der Banden bei 1736 cm^{-1} und 1660 cm^{-1} , substratabhängig und tritt auf Kupfer besonders deutlich hervor. Die Resultate der XPS liefern also ein weiteres Indiz für eine chemische Reaktion unter Beteiligung von Stickstoffatomen des Amins.

Die Entstehung von Banden bei ca. 1730 cm^{-1} und 1660 cm^{-1} wird tatsächlich auch in Experimenten zur Alterung an Epoxidklebstoffen im Bulk und in Schichten beobachtet [116, 173, 282]. Sie werden daher auch als „Alterungsbanden“ bezeichnet. Eine vergleichbar große Intensität der Banden setzt jedoch eine Alterungsdauer von bis zu 100 d und die Einwirkung eines Alterungsmediums wie Sauerstoff oder Wasser bei moderaten Temperaturen von 40 °C oder 60 °C voraus. Die Mechanismen sind bisher nicht ausreichend verstanden. Es wird jedoch insbesondere eine Wechselwirkung des Alterungsmediums mit den Amingruppen des Epoxids vermutet.

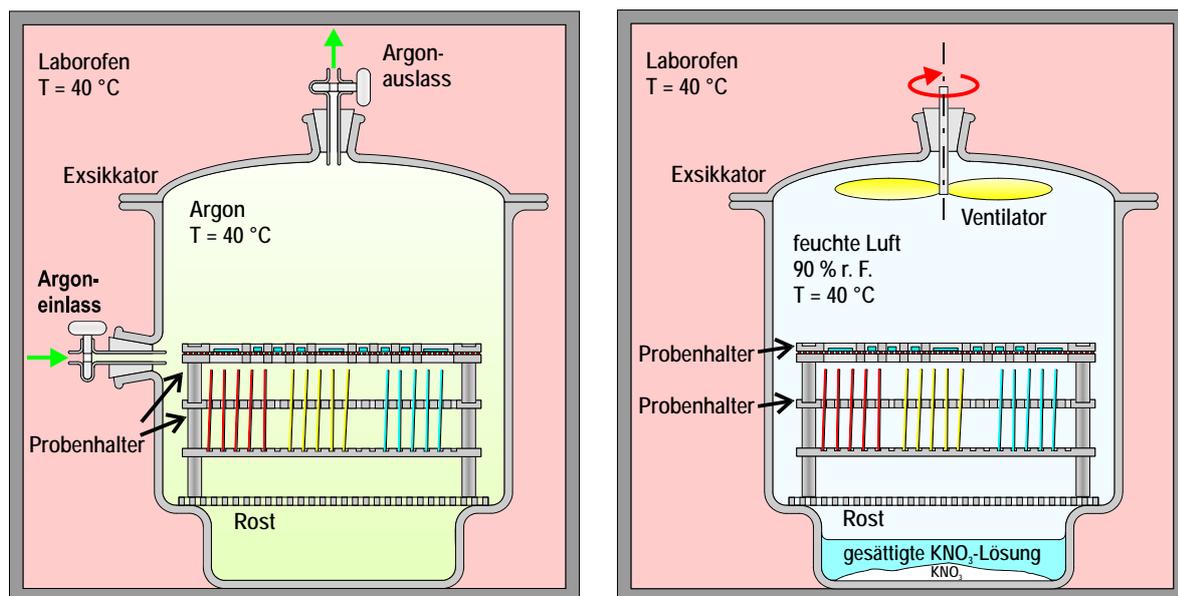
Die Nachvernetzung während 1 h bei 120 °C in Argon setzt in den ultradünnen Epoxidfilmen offensichtlich Alterungseffekte in Gang, die nur durch die Einwirkung der Substrate auf die Polymerstruktur in der Interphase zu verstehen sind, denn im Bulk und in den dicken Schichten werden diese Effekte nicht oder nur schwach nachgewiesen. Die Alterungseffekte sind in diesem Sinne eine Sonde zur Aufklärung der chemischen Struktur der ungealterten Epoxidfilme. Der folgende Abschnitt gibt dazu einen phänomenologischen Ausblick auf die wesentlichen Resultate zur Alterung ultradünner, nachvernetzter Epoxidfilme auf Metallen. Darüber hinaus soll geklärt werden, ob die definierte weitere Lagerung der Dünnschichtproben zu einem zusätzlichen Fortschritt der Vernetzungsreaktion führen kann oder ob die geringen Oxiransätze auf eine irreversible Hemmung der Polyaddition zurückzuführen sind.

5.5 Ausblick: Alterungseffekte in dünnen Epoxidfilmen

Der vorliegende Abschnitt behandelt Alterungseffekte in den dünnen, nachvernetzten Epoxidfilmen aus Abschnitt 5.4.4 im Sinne eines Ausblicks. Er verfolgt nicht das Ziel, die unter Umständen sehr umfangreichen und komplizierten Mechanismen der Alterung im Bulk und in der Interphase vollständig aufzuklären. Die Betrachtung konzentriert sich stattdessen auf ausgewählte Aspekte, die Rückschlüsse auf die chemische Struktur der dünnen Epoxidschichten im „ungealterten“ RT-vernetzten bzw. nachvernetzten Zustand erlauben. Weiterführende Resultate und eine umfassende Diskussion möglicher Alterungsmechanismen sind an anderer Stelle veröffentlicht [289-291].

Dünne, nachvernetzte Epoxidschichten von 60 nm, 125 nm, 250 nm und ca. 650 nm Dicke auf Gold, Aluminium und Kupfer sowie Bulkproben werden während 100 d bei einer Temperatur von 40 °C erstens in einer trockenen, inerten Argonatmosphäre oder zweitens in Luft bei 90 % relativer Feuchte gelagert.

Die Argonatmosphäre repräsentiert den Fall einer inerten Lagerung ohne die Anwesenheit reaktiver Alterungsmedien wie Sauerstoff oder Wasser. Die Proben befinden sich dazu in einem verschlossenen Gefäß bei 40 °C, das zum Aufbau der Atmosphäre nach jedem Öffnen (z. B. zur Probenentnahme) mit reinem Argon ($\geq 99,998\%$) bei einem Durchsatz von 300 l/h während 30 min gespült wird. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 5.5-1a schematisch dargestellt.



a) Trockene Lagerung (Argon)

b) Lagerung in Luftfeuchte (90 % r. F.)

Abb. 5.5-1: Versuchsaufbau zur definierten Lagerung von Proben in einer trockenen, inerten Umgebung (Argon) sowie in Luftfeuchte (90 % r. F.) bei 40 °C.

Die Lagerung von Proben an definierter Luftfeuchte, d. h. in Gegenwart von Sauerstoff und Wasserdampf, wird mit dem Versuchsaufbau gemäß Abb. 5.5-1b realisiert. Über einer gesättigten, wässrigen Lösung von Kaliumnitrat (KNO_3) stellt sich bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ in einem verschlossenen Gefäß eine Luftfeuchte von ca. 90 % ein [292]. Die schnelle Gleichgewichtseinstellung wird mithilfe eines Ventilators unterstützt.

Als Alterungstemperatur werden moderate $40\text{ }^\circ\text{C}$ gewählt, die mit einem Laborofen kontrolliert eingestellt werden können (vgl. Abb. 5.5-1) und gegenüber der variablen Raumtemperatur eine definierte, leicht beschleunigte Alterung ermöglichen. Auch werden so radikale Alterungsprozesse vermieden, die hohe Temperaturen zur Aktivierung benötigen und in der Praxis (z. B. in Strukturklebungen) seltener relevant sind.¹¹¹

Die Dünnschicht- und Bulkproben werden während und nach der Alterung von 100 d zu ausgewählten Zeiten t_A vorübergehend aus den Alterungsgefäßen entnommen und jeweils (zerstörungsfrei) mit der FTIR charakterisiert. Dazu werden sie zunächst 30 min an Raumluft konditioniert, um vergleichbare Probenzustände hinsichtlich aufgenommener Feuchtigkeit zu erreichen. Die Messung der Proben erfolgt in trockener Luft. Als Messgerät dient ein Biorad FTS 3000 Excalibur® FTIR-Spektrometer mit MCT-Detektor.

Die Alterungseffekte werden in den folgenden Ausführungen aus den zeitlichen Veränderungen der IR-Spektren abgeleitet. Aus den IR-Spektren wird dazu stets auch der spektroskopische Oxiransatz berechnet. Die Darstellung der Resultate reduziert sich jedoch im Wesentlichen auf eine Filmdicke von 125 nm und wenige relevante Spektrenausschnitte. Eine vollständige Darstellung aller Ergebnisse kann [293] und [289] entnommen werden.

Die zeitliche Entwicklung des Oxiransatzes während der Alterung in Argon oder Luftfeuchte ist in Abb. 5.5-2 am Beispiel von 125-nm-Filmen auf Gold, Aluminium und Kupfer gezeigt. Auf Gold und Aluminium werden vollständige Oxiransätze nach 49 d in Argon und bereits nach 16 d in Luftfeuchte erzielt. Auch auf Kupfer werden während 100 d beträchtliche Steigerungen von ca. 20 % in Argon und 25 % in Luftfeuchte nachgewiesen; der Endumsatz nach 100 d ist jedoch nur in der feuchten Lagerung mit ca. 97 % nahezu vollständig.¹¹²

¹¹¹ Bei der Auswahl der Alterungstemperatur ist insbesondere die Glasübergangstemperatur T_G des Polymers zu berücksichtigen. Im viskoelastischen Zustand sind grundsätzlich andere Eigenschaften und damit auch verschiedene Alterungsprozesse zu erwarten als im glasartigen Zustand des Polymers. Zu bedenken ist auch die Wirkung des Alterungsmediums auf T_G . So wirkt insbesondere Wasser durch Einlagerung in das polymere Netzwerk als „Weichmacher“. Die resultierende T_G -Absenkung ist bei der Auswahl der Alterungstemperatur zu berücksichtigen. Der Glasübergang des nachvernetzten Epoxidbulks liegt im vorliegenden Fall mit $131\text{ }^\circ\text{C}$ sehr viel höher als die Alterungstemperatur von $40\text{ }^\circ\text{C}$.

¹¹² Die verschiedenen Ausgangsumsätze der nachvernetzten, „ungealterten“ Filme für die trockene Lagerung einerseits und die feuchte Lagerung andererseits (Differenz: ca. 10 %) sind darauf zurückzuführen, dass verschiedene Probenserien vorliegen. Grund für die Unterschiede sind verschiedene Bedingungen bei Präparation und Vernetzung, insbesondere die Raumtemperatur hat einen großen Einfluss und kann jahreszeitlich bzw. wetterbedingt durchaus schwanken.

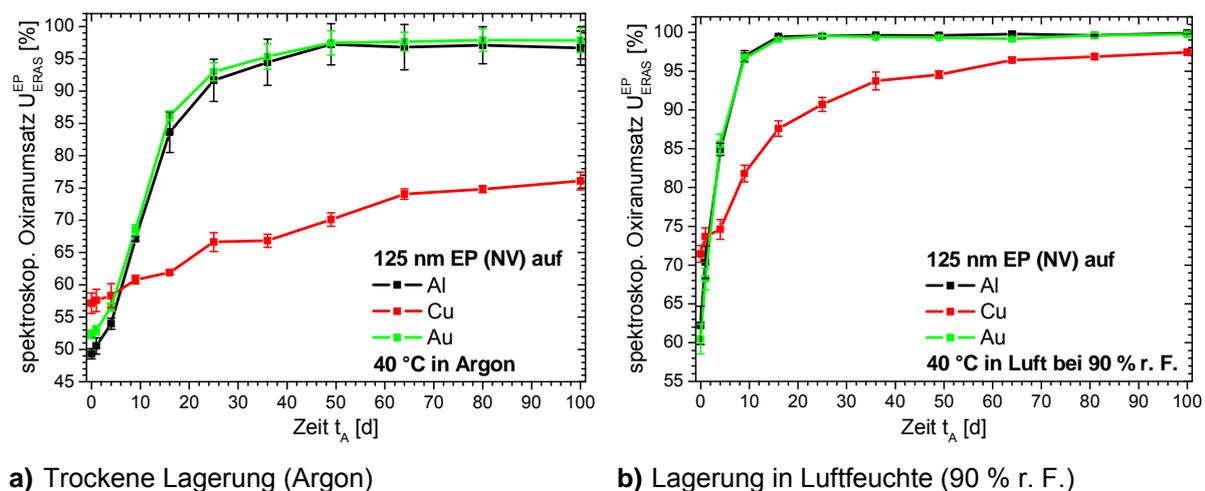


Abb. 5.5-2: Zeitliche Entwicklung des Oxiranumsatzes während trockener (Argon) und feuchter Lagerung (90 % r. F. in Luft) bei 40 °C für nachvernetzte Epoxidfilme von 125 nm Dicke auf Gold, Aluminium und Kupfer (Umsätze bzgl. IR-ERAS, Einfallswinkel: 70°, p-Polarisation).

Die Entwicklung der Hydroxylbande ($3600 - 3100 \text{ cm}^{-1}$) in Abb. 5.5-3 ist entscheidend für die Bewertung dieser Zuwächse im Oxiranumsatz. Die Intensität der Hydroxylbande setzt sich jedoch aus verschiedenen Anteilen zusammen. Neben den Hydroxyl- und Amingruppen des Epoxidnetzwerks (vgl. Abschnitt 5.3.2) tragen auch die Hydroxidbedeckung der Aluminium- und Kupfersubstrate sowie eingelagerte Wassermoleküle zur Absorption bei. Eine sinnvolle Separation der Anteile gestaltet sich nicht zuletzt deshalb äußerst schwierig, weil die verschiedenen Spezies vielfältige Möglichkeiten zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken haben, die ihrerseits unterschiedliche Intensitäten, Breiten und Lagen der Banden bewirken. Da die quantitative Auswertung der OH-/NH-Banden nicht zuverlässig realisierbar ist, beschränkt sich die Diskussion auf die qualitative Bewertung der zeitlichen Entwicklung von IR-Spektrenausschnitten während der Alterung.

Der beschriebene Oxiranumsatz ist in den Experimenten stets auch mit einem entsprechenden Wachstum der Hydroxylbandenintensität verbunden. Diese Aussage gilt sowohl für die Lagerung in Argon als auch für die Alterung in Luftfeuchte. Im Hinblick auf den Fortschritt der Vernetzungsreaktion bedeutet dies, dass die Oxirangruppen im Wesentlichen mit primären oder sekundären Amingruppen reagiert haben müssen. Potenzielle alternative Reaktionsmöglichkeiten zum Verbrauch der Oxirangruppen sind dagegen vernachlässigbar. So würde insbesondere die Reaktion von Oxiranringen mit Hydroxylgruppen zu Etherverbindungen die Intensität der OH-Bande nicht verändern (vgl. Abschnitt 5.1, Abb. 5.1-1c). Die Reaktion von Oxirangruppen mit Wasser ist für den Fall der trockenen Lagerung in Argon ausgeschlossen, doch auch hier werden 100 % Oxiranumsatz erreicht. Nur in der Luftfeuchtelagerung mag der Anstieg der Hydroxylbande partiell der physikalischen Einlagerung von Wassermolekülen in das Polymer zuzuordnen sein. Die weitere Möglichkeit zur Zunahme der OH-Intensität

durch Hydroxidbildung von Aluminium und Kupfer mit diesem eingelagerten Wasser ist ebenfalls nur in der Feuchtelagerung grundsätzlich gegeben.

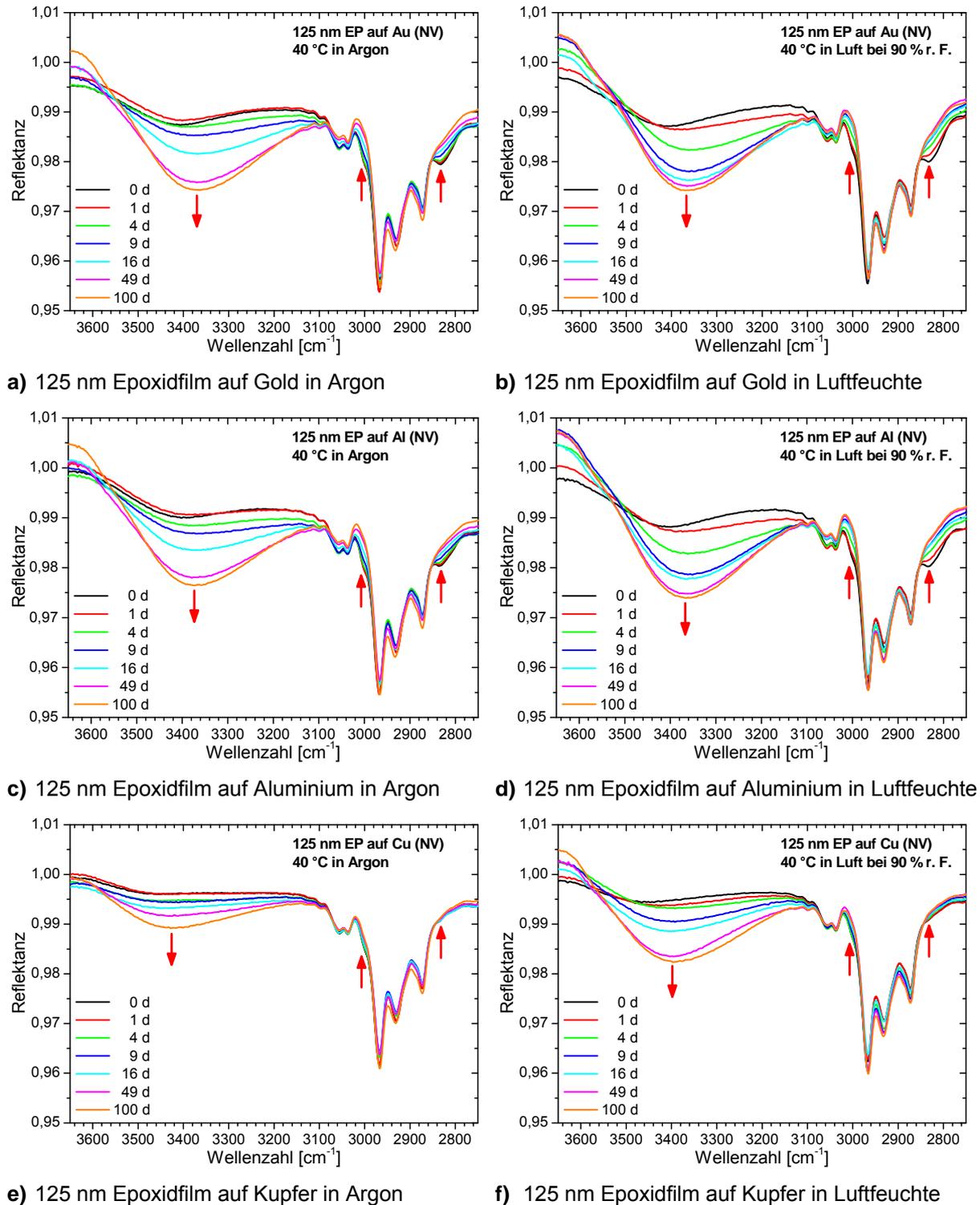


Abb. 5.5-3: Zeitliche Entwicklung der Hydroxyl- und der CH-Banden während trockener (Argon) und feuchter Lagerung (90 % r. F. in Luft) bei 40 °C für ca. 125 nm dicke, nachvernetzte Epoxidfilme auf Gold, Aluminium und Kupfer (IR-ERAS, Einfallswinkel: 70°, p-Polarisation).

Der Vergleich insbesondere des Aluminiums mit dem inerten Gold belegt jedoch stets gleiche Oxiranumsätze (Abb. 5.5-2) und eine gleiche Entwicklung der Hydroxylbandenintensität (Abb. 5.5-3). Vollständige Oxiranumsätze und der entsprechende Intensitätsanstieg der OH-Banden während 100 d werden also auch in Filmen auf Gold in Argon beobachtet. So ist die Schlussfolgerung gerechtfertigt, dass der Reaktionsfortschritt überwiegend von der Umsetzung der Oxiranringe mit primären und sekundären Amingruppen zu Hydroxylgruppen getragen wird.

Wasser hat indes eine beschleunigende Wirkung auf den Verbrauch der Oxirangruppen, d. h., ihr vollständiger Umsatz wird in Luftfeuchte schneller erreicht. Wassermoleküle katalysieren bekanntermaßen [92, 294] die Reaktion der Epoxidgruppen (siehe Abschnitt 5.1.1). Darüber hinaus wirken Wassermoleküle als „Weichmacher“, indem sie in das polymere Netzwerk diffundieren und die Glasübergangstemperatur T_G absenken. So wird zusätzliche makromolekulare Beweglichkeit geschaffen, die chemische Reaktionen zwischen potenziellen Reaktionspartnern erleichtert.

Der letztlich vollständige Oxiranumsatz mit Aminen in Filmen auf Gold und Aluminium ist ein Beleg dafür, dass die in den Abschnitten 5.4.3 und 5.4.4 beschriebene Umsatzhemmung der RT- und nachvernetzten Epoxidschichten überwunden werden kann – ausreichend Zeit, leicht erhöhte Temperatur und ggf. Wasser als Katalysator vorausgesetzt. Damit ist auch nachgewiesen, dass nicht allein das mögliche (aber niemals direkt beobachtete) Abdampfen von DETA-Monomer aus den Schichten des anpolymerisierten Epoxidansatzes für die geringen Umsätze der ultradünnen, RT-vernetzten Filme verantwortlich sein kann: Amingruppen müssen in ausreichender Zahl im gering vernetzten Epoxid verblieben sein. Stattdessen wird die Hypothese unterstützt, dass Oxirangruppen durch die besondere Struktur der Interphase (vorübergehend) räumlich von diesen Amingruppen getrennt vorliegen. Diese räumliche Trennung wird vermutlich durch Diffusion während ≤ 100 d überwunden.

Der Mechanismus, der zu dieser Trennung führt, bleibt jedoch unbekannt. In Abschnitt 5.4.3 wurden dazu zwei Möglichkeiten diskutiert: erstens die Vorzugsadsorption bzw. Anreicherung der Amine an der Metallseite mit Bildung einer entsprechenden Verarmungszone dahinter (Migration) oder zweitens eine laterale Phasenseparation, wie sie die Inhomogenitäten der Filmtopologie vermuten ließen. Die Resultate der Alterungsexperimente lassen zu diesem Stand der Arbeiten noch keine differenzierenden Schlussfolgerungen zu.

Die langsamere Weiterreaktion bzw. die geringeren Endumsätze auf Kupfer sprechen dafür, dass die Wechselwirkung zwischen Amin und Metall hier eine andere Qualität (z. B. stärkere Bindung) als auf Gold und Aluminium hat oder dass ein weiterer Mechanismus existiert, der

Amingruppen blockiert. Diese Beobachtung ist somit ein weiterer Beleg für die Implikationen, die die nachgewiesene Komplexbildung von Kupferionen mit Amingruppen auf die Struktur- bildung des Epoxids in der Interphase haben kann.

Die Resultate der XPS für 100 d Lagerung der Filme bei 40 °C in Argon bzw. in Luftfeuchte sind in Tabelle 5.5-1 bzw. in Tabelle 5.5-2 zusammengefasst.¹¹³

Die Stickstoffkonzentrationen der gealterten Filmoberflächen haben gegenüber dem nach- vernetzten Ausgangszustand (ca. 3,5 % auf Gold und Aluminium, ca. 3 % auf Kupfer, siehe Tabelle 5.4-3) weiter abgenommen und liegen nun z. T. deutlich unter 2 %. Die Sauerstoff- konzentration steigt während der Alterung um ca. zwei bis drei Prozent an. Die Ursachen für die Veränderungen der Oberflächenszusammensetzung sind unbekannt. Insbesondere die geringen Stickstoffgehalte stehen scheinbar im Widerspruch zu den vollständigen Umsätzen der Oxirangruppen mit Amingruppen. Diese sind jedoch Mittelwerte über den gesamten Film, während die XPS nur wenige Nanometer Tiefe der Filmoberfläche erfassen kann. Nicht über- zeugend ist die Vorstellung, dass weiterhin DETA-Monomere vorhanden sind, die aus der Filmoberfläche heraus verdampfen und so den Stickstoffanteil verringern. Stattdessen blei- ben nur zwei sinnvolle Möglichkeiten, die den Effekt erklären. Stickstoffspezies, die wenig an das Netzwerk angebunden und daher noch ausreichend beweglich sind, könnten erstens – zur Minimierung der freien Grenzflächenenergie Epoxid-Luft – tiefer in den Polymerfilm hin- eindiffundieren und sich so der Analyse mit der XPS entziehen. Zweitens könnten (Alte- rungs-) Mechanismen existieren, die niedermolekulare stickstoffhaltige Spezies aus dem Epoxidnetzwerk abspalten. Im UHV der XPS könnten diese dann besonders leicht abdamp- fen und dem Nachweis verlorengelassen.

¹¹³ Die Kontamination der Oberflächen mit Silizium ist vor allem auf das Brechen der Dünnschichtpro- ben vor der Messung zurückzuführen. Bruchstücke der gealterten Proben mussten erzeugt wer- den, da die verschiedenen Messmethoden z. T. zerstörend sind. Beim Brechen der Proben gelan- gen auch Staubpartikel des Siliziumwafers (Trägersubstrat der Metallaufdampfschicht) auf die Oberfläche des Epoxidfilms. Das „Schliff fett“ (Silikon) der Alterungsgefäße kann eine weitere Quel- le für die Siliziumkontamination mit sein.

Tabelle 5.5-1: Chemische Zusammensetzung der Oberflächen von nachvernetzten Epoxidproben nach 100 d Lagerung in Argon bei 40 °C (XPS: IFAM, Bremen; e⁻-Aufnahmewinkel: 0°; Eindringtiefe: ca. 10 nm).

Probe	Filmdicke	C	O	N	Cl	Si	Cu
	nm	Atom-%	Atom-%	Atom-%	Atom-%	Atom-%	Atom-%
Stöchiometrie	–	80,9	14,2	4,9	–	–	–
Bulk	–	81,7	13,3	4,9	0,1	–	–
Epoxidfilme auf Gold	60	77,9	18,4	1,5	0,3	1,9	–
	125	76,8	18,9	1,4	0,2	2,7	–
	250	77,7	18,1	1,8	0,2	2,2	–
	650	78,0	16,9	2,2	0,3	2,6	–
Epoxidfilme auf Aluminium	60	77,0	19,0	1,4	0,1	2,5	–
	125	76,1	19,3	1,6	0,1	2,9	–
	250	77,9	18,2	1,7	0,1	2,1	–
	650	77,4	17,6	2,2	0,1	2,7	–
Epoxidfilme auf Kupfer	60	75,1	19,8	1,8	0,1	2,2	1,0
	125	74,7	19,9	1,5	0,1	3,2	0,6
	250	75,8	18,9	1,9	0,1	3,0	0,3
	650	77,4	17,4	2,4	0,1	2,6	0,1

Tabelle 5.5-2: Chemische Zusammensetzung der Oberflächen von nachvernetzten Epoxidproben nach 100 d Lagerung in Luftfeuchte (90 % r. F.) bei 40 °C (XPS: IFAM, Bremen; e⁻-Aufnahmewinkel: 0°; Eindringtiefe: ca. 10 nm; detektiert = nachgewiesen, aber nicht quantifizierbar).

Probe	Filmdicke	C	O	N	Cl	Si	Cu
	nm	Atom-%	Atom-%	Atom-%	Atom-%	Atom-%	Atom-%
Stöchiometrie	–	80,9	14,2	4,9	–	–	–
Bulk	–	81,7	13,3	4,9	0,1	–	–
Epoxidfilme auf Gold	60	76,7	18,1	2,1	detektiert	3,1	–
	125	77,4	17,7	2,0	detektiert	2,9	–
	250	77,3	17,5	2,0	detektiert	3,2	–
	650	77,9	16,6	2,4	detektiert	3,1	–
Epoxidfilme auf Aluminium	60	77,3	17,3	2,4	0,1	2,9	–
	125	77,3	18,2	2,1	detektiert	2,4	–
	250	77,2	17,8	2,0	detektiert	2,8	–
	650	77,4	17,0	2,5	detektiert	2,9	–
Epoxidfilme auf Kupfer	60	74,0	19,7	1,6	0,1	2,4	2,2
	125	75,5	19,1	1,7	detektiert	3,0	0,7
	250	76,4	18,5	1,9	detektiert	2,8	0,4
	650	76,9	17,5	2,7	detektiert	2,7	0,2

Für Alterungseffekte sprechen der systematische Abbau der CH-Bandenintensität bei ca. 2830 cm^{-1} (Abb. 5.5-3) sowie die substratabhängige Entwicklung mehrerer „Alterungsbanden“ um ca. 1730 cm^{-1} (mindestens zwei Peaks, siehe unten) und einer bei 1660 cm^{-1} (Abb. 5.5-4) während der Lagerung in Argon oder Luftfeuchte. Die relative Intensität dieser Alterungsbanden ist dabei für die dünnsten Filme sehr viel größer als für Filme mittlerer Dicke (vgl. Beispiele in Abb. 5.5-5). Im Bulk wird die Bande bei 1730 cm^{-1} nicht beobachtet. Allein die Bande bei 1660 cm^{-1} wird nach 100 d in Luftfeuchte nachgewiesen (Abb. 5.5-6); verglichen mit den Intensitäten in ultradünnen Filmen erweist sie sich jedoch als schwach.

Die CH-Bande bei 2830 cm^{-1} (siehe Abb. 5.5-3) verschwindet während 100 d auch auf Gold und Aluminium; auf Kupfer wird sie schon für nachvernetzte, „ungealterte“ Epoxidfilme nicht mehr nachgewiesen. Die Abnahme der Intensität ist dabei für Filme auf Gold und Aluminium in Luftfeuchte signifikant schneller als in Argon.

Während der *Alterung in Argon* wächst vor allem die Intensität des Bandenensembles um ca. 1730 cm^{-1} weiter an. Sie setzt sich aus mindestens zwei Beiträgen zusammen. Insbesondere bei 1726 cm^{-1} wächst eine dieser Banden bis zu einem Maximum nach ca. 16 d auf Gold und Aluminium und nimmt dann wieder ab, während auf Kupfer keine vergleichbare Sättigung erreicht wird. Diese Bande überlagert den Peak bei 1736 cm^{-1} aus der Nachvernetzung, der während der trockenen Argonlagerung geringes weiteres Wachstum erfährt (siehe z. B. Abb. 5.5-4a, c, e). Die verschiedenen Bandenlagen und die unterschiedliche zeitliche Entwicklung der Intensitäten um 1730 cm^{-1} stellen klar, dass mindestens zwei verschiedene Reaktionsprodukte bei der Nachvernetzung und im Alterungsexperiment entstehen. Das Wachstum des Peaks bei 1736 cm^{-1} setzt sich bei der Alterung (langsamer) fort. Die substratspezifischen Unterschiede um 1730 cm^{-1} sind nur im Ausgangszustand der Alterung deutlich, der gealterte Endzustand unterscheidet sich dagegen wenig. Die Bande bei 1660 cm^{-1} wächst in Argon auf allen Substraten nur geringfügig; die z. T. deutlichen Substratunterschiede (insbesondere zwischen Gold und den anderen beiden Metallen) bleiben dabei qualitativ erhalten.

Bei der *Alterung in Luftfeuchte* wächst erstens die Bandenintensität bei 1736 cm^{-1} auf allen Substraten. Auf Gold und Aluminium wird nach ca. 9 d ein Maximum erreicht, anschließend nimmt die Bandenintensität wieder ab. Auf Kupfer wird nach ≤ 49 d eine Sättigung erreicht, d. h., die Intensität bleibt in der Folge konstant. Zweitens wächst der Peak bei 1660 cm^{-1} auf allen Substraten, auf Kupfer stärker als auf Aluminium und dort wiederum stärker als auf Gold. Die Unterschiede, die bereits aus der Nachvernetzung resultieren, werden während der Alterung immer deutlicher. Der geringsten Effekte beobachtet man erneut auf Gold, die größten Bandenintensitäten sind den Kupfersubstraten zuzuordnen.

Die Intensität um 1600 cm^{-1} steigt ebenfalls während der Lagerung in Argon und stärker noch in Luftfeuchte tendenziell an. So werden die Phenylenbanden bei 1608 cm^{-1} und 1582 cm^{-1} zunehmend von einem breiten Untergrund überlagert. Die zeitliche Entwicklung seiner Intensität ist jedoch z. T. unsystematisch und entzieht sich daher einer zuverlässigen Bewertung.

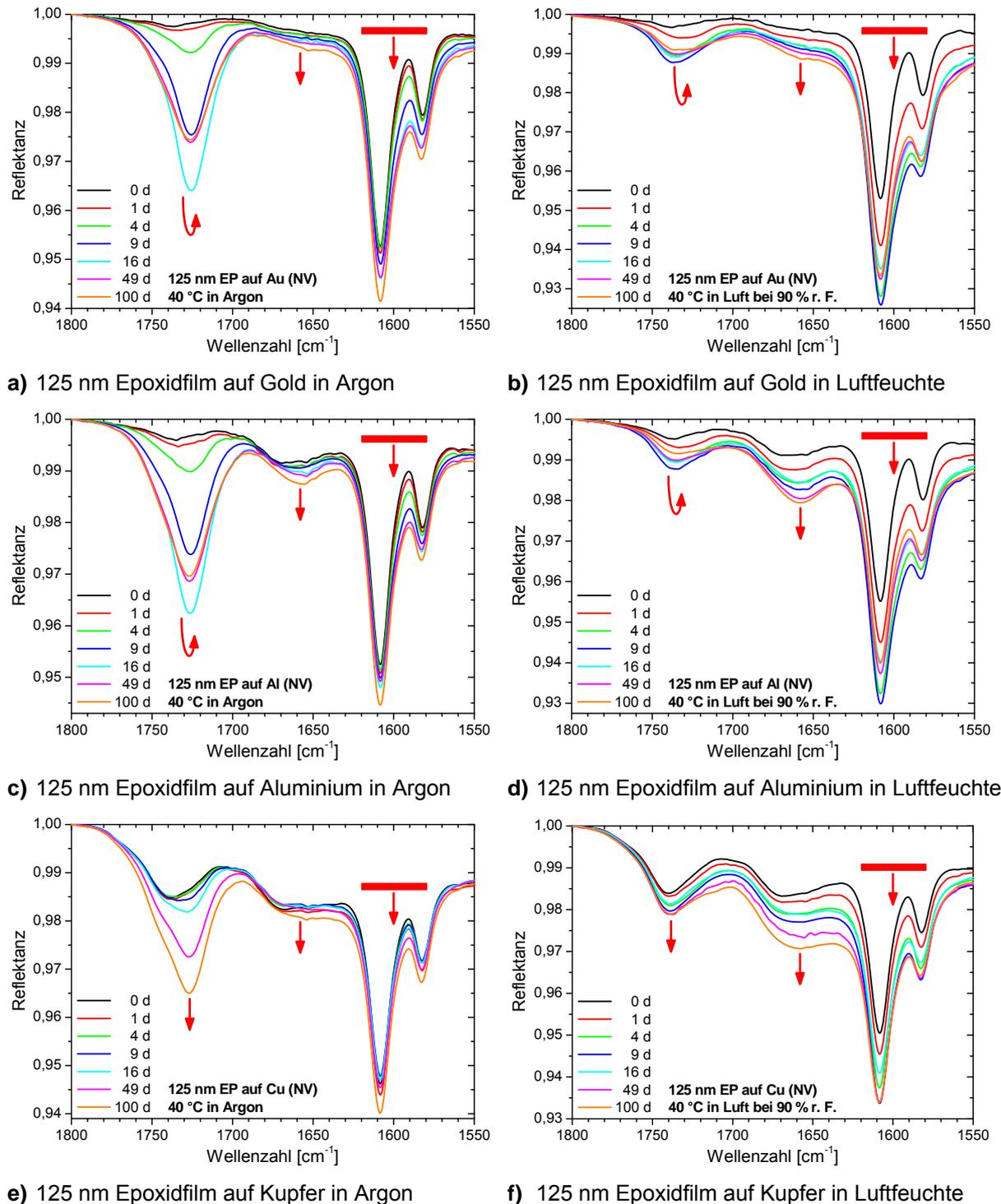
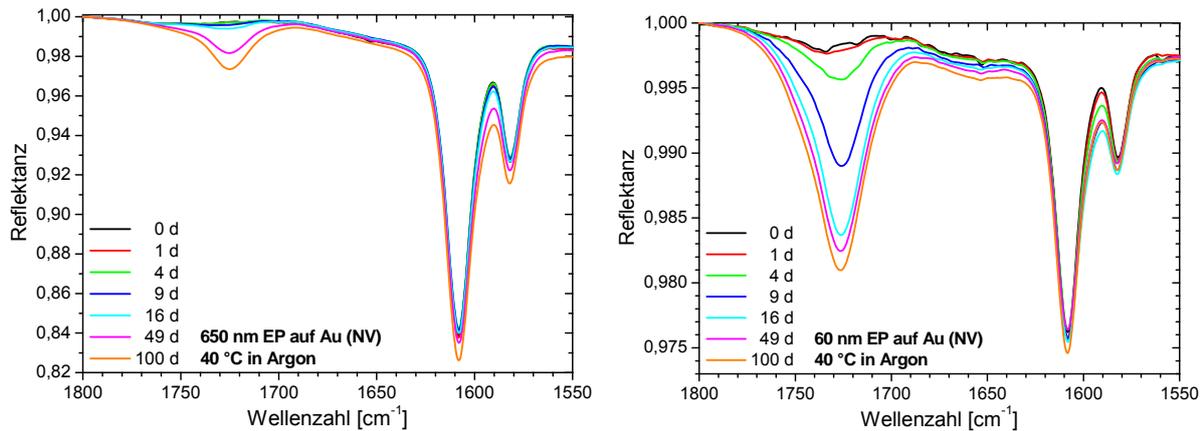


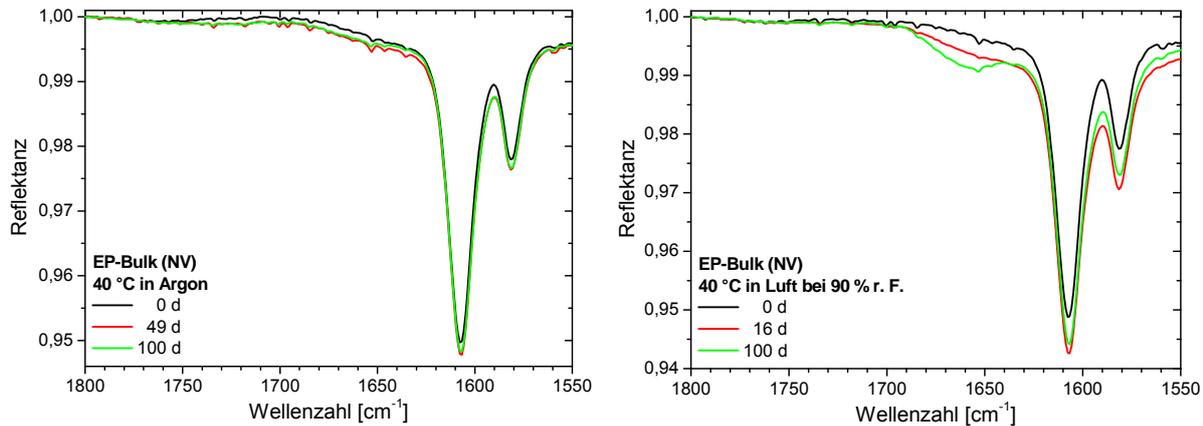
Abb. 5.5-4: Zeitliche Entwicklung der „Alterungsbanden“ während trockener (Argon) und feuchter Lagerung (90 % r. F. in Luft) bei 40 °C für ca. 125 nm dicke, nachvernetzte Epoxidfilme auf Gold, Aluminium und Kupfer (IR-ERAS, Einfallswinkel: 70° , p-Polarisation).



a) Epoxidfilme mittlerer Dicke ($d_{EP} = 650 \text{ nm}$)

b) Ultradünne Epoxidfilme ($d_{EP} = 60 \text{ nm}$)

Abb. 5.5-5: Verschieden starke Ausprägung und zeitliche Entwicklung der „Alterungsbanden“ für nachvernetzte Epoxidfilme verschiedener Dicke auf Gold während trockener Lagerung in Argon bei 40 °C (IR-ERAS, Einfallswinkel: 70°, p-Polarisation).



a) Trockene Lagerung (Argon)

b) Lagerung in Luftfeuchte (90 % r. F.)

Abb. 5.5-6: Zeitliche Entwicklung der „Alterungsbanden“ im nachvernetzten Epoxidbulk ($d_{EP} = 1 \text{ mm}$) während trockener (Argon) und feuchter Lagerung (90 % r. F. in Luft) bei 40 °C (IR-ATR-Spektren, ZnSe-Halbkugel, Einfallswinkel: 60°, s-Polarisation).

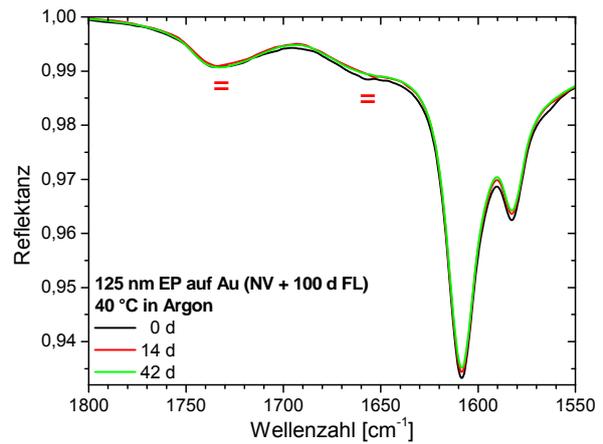
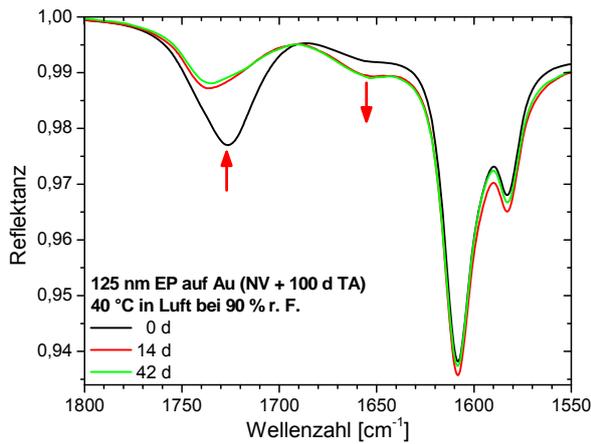
Das Wachstum der Alterungsbande bei 1726 cm^{-1} in Argon bis zu einem Maximum und anschließender Abnahme ihrer Intensität muss auf zwei konkurrierende chemische Reaktionen zurückzuführen sein. Der erste Reaktionsschritt ist für die Entstehung der entsprechenden funktionellen Gruppe verantwortlich, die zweite Reaktion bewirkt ihren Abbau. Die Konzentration der Ausgangssubstanzen ist dabei für die Kinetik der einzelnen Reaktionsschritte entscheidend: Zunehmender Verbrauch des Edukts zu Schritt 1 verlangsamt diese Reaktion immer weiter. Das Produkt dieser Reaktion ist zugleich Edukt des zweiten Schrittes, der irgendwann schneller als Schritt 1 abläuft. So wird schließlich eine Nettoabnahme der Spezies zur Bande bei 1726 cm^{-1} erreicht. Gleichzeitig muss ein weiteres Reaktionsprodukt mit entsprechender IR-Bande entstehen.

Die Zunahme und anschließende Abnahme der Bandenintensität bei 1726 cm^{-1} für die Lagerung in Argon ist so unter Umständen mit dem Anstieg der Intensität bei 1660 cm^{-1} verbunden. Da die Bande bei 1660 cm^{-1} stärker auch während der Luftfeuchtelagerung entsteht, wird der Einfluss von Wasser auf die Bandenintensität bei 1726 cm^{-1} vermutet. Trocken gealterte Proben (100 d) werden daher während 42 h in Luftfeuchte bei RT gelagert, feucht gelagerte Proben (100 d) werden analog in Argon (rück-) getrocknet. Abb. 5.5-7 zeigt eine entsprechende Auswahl an Spektrenausschnitten.

Die Resultate zur Befeuchtung trocken gealterter Epoxidfilme belegen tatsächlich, dass das Alterungsprodukt zur Bande bei 1726 cm^{-1} während 42 d mit Feuchte zum Alterungsprodukt bzgl. 1660 cm^{-1} weiterreagiert (Abb. 5.5-7, linke Seite).¹¹⁴ Das Maximum in der Intensitätsentwicklung bei 1726 cm^{-1} und der geringe Anstieg bei 1660 cm^{-1} während 100 d in Argon sind folglich auf diese Reaktion mit Wasser zurückzuführen, das z. B. im Film gelöst ist, im Alterungsmedium in Spuren vorhanden sein kann oder während der FTIR-Charakterisierung (Probenhandling) Zutritt zum Polymer erlangt. Die IR-Spektren der befeuchteten Proben stimmen schließlich in guter Näherung mit den feucht gealterten Proben überein, insbesondere auch hinsichtlich der substratspezifischen Unterschiede in der Bande bei 1660 cm^{-1} .

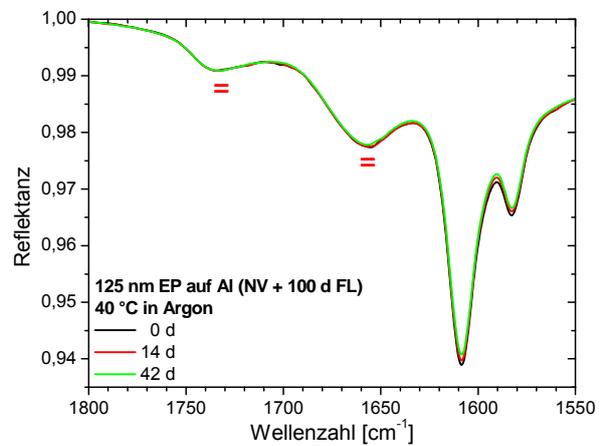
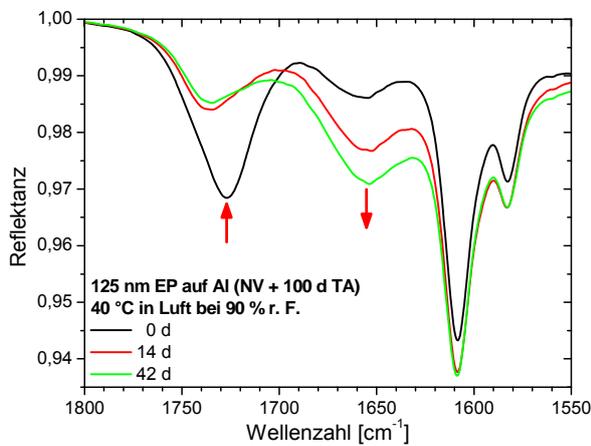
Die Rücktrocknung feucht gealterter Filme in Argon führt nicht zu signifikanten Veränderungen der Proben (Abb. 5.5-7, rechte Seite); die dieser Alterung zugrunde liegenden Prozesse sind offensichtlich irreversibel. Das Alterungsprodukt zu 1726 cm^{-1} wird in Luftfeuchte aus dem Grund nicht nachgewiesen, weil es mit Wasser sofort zum Produkt bzgl. 1660 cm^{-1} weiterreagiert.

¹¹⁴ In Ergänzungsexperimenten wurde die Alterung erstens in trockener Luft und zweitens in Argon bei ca. 90 % relativer Feuchte wiederholt. Die Lagerung in trockener Luft bewirkt in guter Näherung gleiche Ergebnisse wie in (trockenem) Argon. Feuchte in Argon unterscheidet sich hinsichtlich der Effekte nicht nachweisbar von Luftfeuchte. Die Resultate belegen, dass der prinzipiell mögliche Einfluss von Sauerstoff als Alterungsmedium bei 40 °C vernachlässigbar ist bzw. dass die Einwirkung von Wasser dominiert.



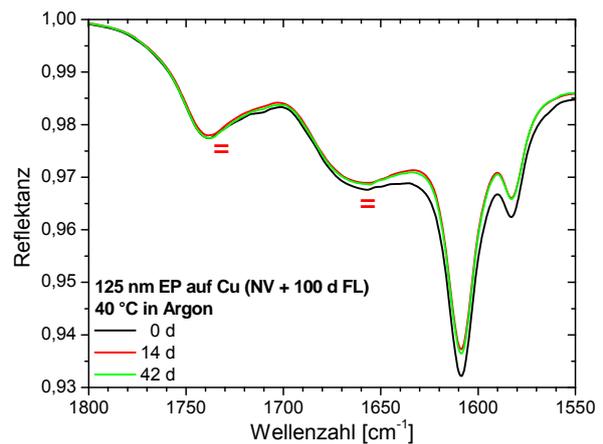
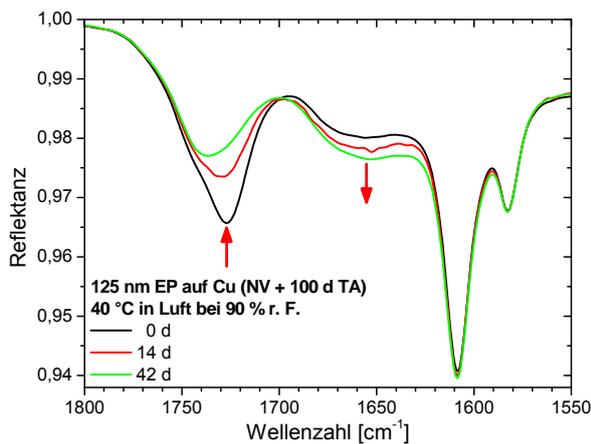
a) 125 nm Epoxidfilm auf Gold: Befeuchtung nach trockener Alterung (Argon)

b) 125 nm Epoxidfilm auf Gold: (Rück-) Trocknung nach Alterung in Luftfeuchte



c) 125 nm Epoxidfilm auf Aluminium: Befeuchtung nach trockener Alterung (Argon)

d) 125 nm Epoxidfilm auf Aluminium: (Rück-) Trocknung nach Alterung in Luftfeuchte



e) 125 nm Epoxidfilm auf Kupfer: Befeuchtung nach trockener Alterung (Argon)

f) 125 nm Epoxidfilm auf Kupfer: (Rück-) Trocknung nach Alterung in Luftfeuchte

Abb. 5.5-7: Zeitliche Entwicklung der „Alterungsbanden“ während Befeuchtung (90 % r. F. in Luft) bzw. Trocknung (Argon) von 125 nm dicken Epoxidfilmen auf Gold, Aluminium und Kupfer nach 100 d trockener Lagerung in Argon (TA) bzw. feuchter Lagerung bei 90 % r. F. in Luft (FL) bei 40 °C (IR-ERAS, Einfallswinkel: 70°, p-Polarisation).

Die deutliche Filmdickenabhängigkeit der überwiegend substratspezifischen Bandenintensitäten (z. B. in Abb. 5.5-5 für Gold) belegt, dass Art und Umfang der Alterungseffekte insbesondere von der Einwirkung der verschiedenen Metalloberflächen auf das Polymer bestimmt werden. Die Alterung des Polymers ist dabei nicht auf die gasphasenseitige Interphase in Kontakt zum Alterungsmedium beschränkt, da die untersuchten Filmdicken stets klein im Vergleich zur Eindringtiefe des Alterungsmediums sind bzw. da die Alterungsdauer von 100 d groß ist, verglichen mit den Diffusionszeiten z. B. von Wasser.¹¹⁵ Konstante Alterungsbedingungen stellen sich deshalb schnell im gesamten Film ein, d. h., Alterungsprozesse sind hier weitgehend unabhängig von der Probengeometrie.

Für die Substrat- und Filmdickenabhängigkeit der Effekte sind im Wesentlichen zwei Aspekte zu berücksichtigen.

Die Wirkung des Alterungsmediums kann erstens in der Interphase Polymer-Metall durch das Substrat spezifisch katalysiert werden. Diese Hypothese setzt voraus, dass die Wirkung des Substrates auf Prozesse des vernetzten, wenig mobilen Polymers über Distanzen von mehreren 100 nm hinausreicht. Für Filme auf Kupfer ist gut vorstellbar, dass die im gesamten Film nachgewiesenen, signifikanten Mengen an gelösten Kupferionen zu den Alterungsprozessen beitragen. In der Literatur sind ausreichend Hinweise zu finden [241-243, 295], die eine Förderung von Alterungsprozessen durch Kupfer bzw. Kupferionen nahelegen. Sie laufen hier jedoch in der Regel bei höheren Temperaturen ab (125 - 180 °C). Ein möglicher Grund für die katalytische Wirkung von Kupferoberflächen auf oxidative Alterungsprozesse kann aus der Struktur ihrer Oxidschicht abgeleitet werden. Die Mischung der Kupfer(I)- und Kupfer(II)-oxide (Cu_2O und CuO) wirkt als effektives Redoxpaar und beschleunigt so die Degradation von Polymeren [296].

Roche et al. [192, 230-240] berichten, dass auch Aluminium und sogar Gold mit DETA lösliche Komplexe bilden, die auf der Metalloberfläche entstehen und tief in das Polymer hineindiffundieren. Weiterhin wird beschrieben, dass sich Amin-Metall-Komplexe als nadelförmige Kristalle ausscheiden, sofern ihre Konzentration die Löslichkeit im Epoxidsystem überschreitet. In der vorliegenden Arbeit ergaben sich für diese Komplexbildung auf Aluminium und Gold allerdings keine Belege.

Eine zweite, wahrscheinlichere Möglichkeit besteht darin, dass die besondere Polymerstruktur in den ungealterten Filmen für die spätere Einwirkung des Alterungsmediums zugänglicher ist als der Bulk. Diese Polymerstruktur entsteht bereits während der Präparation der Fil-

¹¹⁵ Epoxidproben von 1 mm Dicke und 2 mm Durchmesser nehmen während der Luftfeuchtelagerung innerhalb von ca. 16 d etwa 3 Masse-% an Wasser reversibel auf; anschließend bleibt die Masse konstant. Epoxidfilme werden folglich abhängig von der Filmdicke innerhalb einiger Stunden bis maximal weniger Tage einen stationären Zustand der Sättigung mit dem Alterungsmedium erreichen. Diese Zeit ist jedenfalls klein verglichen mit der gesamten Alterungsdauer von 100 d.

me aus den niedermolekularen Komponenten (Monomere und Oligomere) und ebenfalls unter dem Einfluss der Metalle, was die Substratabhängigkeit erklärt. Die größeren Intensitäten der Alterungsbanden in dünneren Filmen nach 100 d könnten so z. B. mit den geringen Oxiranumsätzen im nachvernetzten, ungealterten Zustand korrelieren. Der nachvernetzte Bulk ist dagegen vollständig ausreagiert und deshalb unter den gegebenen Bedingungen nahezu resistent. Geringere Oxiranumsätze bedeuten nicht nur einen leichteren Zutritt des Alterungsmediums in das weniger vernetzte Polymer; darüber hinaus ist auch die Verfügbarkeit reaktiver funktioneller Gruppen für alternative Reaktionen größer.

Die substratspezifischen Unterschiede der Alterungsbanden in Filmen gleicher Dicke belegen im Umkehrschluss also, dass im ungealterten Zustand verschiedene Eigenschaften der Filme vorliegen müssen (z. B. verschiedene Vernetzungsgrade). Die Alterungseffekte dienen so als Sonde für diese Strukturen. Deutlich wird aber auch, dass die Eigenschaften der Filme nicht allein durch die geometrischen Beschränkungen im Film zwischen den beiden Grenzflächen (zur Luft und zur Metalloberfläche) bestimmt sein können. Sie werden nicht zuletzt durch chemische und physikalische Wechselwirkungen mit der nativen Metalloberfläche hervorgerufen. Qualitativ vergleichbare Effekte sind so auch in der Interphase dickerer Filme bzw. in geschlossenen Epoxid-Metall-Verbunden zu erwarten. Dünne, offene Schichten eignen sich deshalb als Modell zum qualitativen Zugang für die Aufklärung von Alterungsprozessen. Die quantitative Übertragbarkeit ist damit aber noch nicht erwiesen.

Erste Ansätze der Alterungseffekte werden bereits in der Nachvernetzung der dünnsten Schichten auf Gold und Aluminium sichtbar. Stärker bzw. schon in dickeren Schichten gegenwärtig sind diese Prozesse auf Kupfer, und das selbst in RT-vernetzten Schichten. Dies ist eine Folge der Kupferionen, die im Epoxidfilm gelöst bzw. gebunden sind. Die Alterungsmechanismen sind deshalb auch für RT- und nachvernetzte Filme relevant; sie setzen sich während der weiteren Lagerung lediglich fort.

Die verfügbaren Resultate erlauben jedoch bislang noch keinen ausreichenden Zugang zur Aufklärung der zugrunde liegenden *Alterungsmechanismen*. Die Veränderungen der CH-Bande bei 2830 cm^{-1} sind ein Indiz dafür, dass Stickstoffspezies der Amingruppen beteiligt sind. Für das Alterungsprodukt bei 1660 cm^{-1} sind weiterhin stickstoffhaltige funktionelle Gruppen wahrscheinlich, wie z. B. Oxime, Amide oder Imine. Die verschiedenen Alterungsbanden um 1730 cm^{-1} sind mit großer Wahrscheinlichkeit Carbonylgruppen ($\nu\text{-C=O}$) zuzuordnen. Ihre genaue chemische Umgebung ist jedoch ebenso unbekannt wie der Mechanismus der nachgewiesenen Reaktion mit Wasser. Die genannten Banden und Reaktionsprodukte werden auch in der Literatur (z. B. [242-246, 297, 298]) mit Alterungseffekten in Verbindung gebracht. Die verschiedenen Möglichkeiten sind in [289-291, 299] ausführlicher diskutiert.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Vernetzungsreaktion von Oxiran- mit Amingruppen zwar gehemmt ist und in RT-vernetzten und nachvernetzten Epoxidfilmen zu geringeren Umsätzen als im Bulk führt; während der weiteren Lagerung und insbesondere in Luftfeuchte können schließlich dennoch vollständige Oxiranumsätze erzielt werden. Damit ist auch nachgewiesen, dass das Abdampfen von DETA-Monomer während der Probenpräparation und aus den offenen Schichten nicht wesentlich für die geringen integralen Oxiranumsätze (IR-ERAS) und die kleineren Stickstoffkonzentrationen an den Filmoberflächen (XPS) verantwortlich sein kann.

In RT-vernetzten Filmen auf Kupfer und in nachvernetzten Filmen auf allen Substraten werden erste Ansätze von Alterungseffekten nachgewiesen, die sich während der weiteren Lagerung fortsetzen. Die Ursache dieser Effekte liegt vermutlich in der besonderen Polymerstruktur der Schichten im Vergleich zum Bulk, die zudem substratspezifisch ist. Insbesondere die geringen Oxiranumsätze korrelieren mit den Alterungseffekten.

Dünne Epoxidschichten eignen sich darüber hinaus als methodischer Zugang zu Alterungseffekten in der Interphase und motivieren so weitere Untersuchungen, um die zugrunde liegenden Mechanismen detaillierter aufzuklären.

5.6 Einfluss der Atmosphäre auf die Strukturbildung in Schichten

Der aliphatische Triaminhärter DETA des ausgewählten Epoxidmodellsystems ist hygroskopisch und hat im reinen Zustand einen relativ hohen Dampfdruck (vgl. Abschnitt 5.2.2). Um den Einfluss der Luftfeuchte auf die Strukturbildung des Epoxids zu vermeiden, wurden alle Proben, gemäß den Vorschriften für den Bulk (siehe Abschnitt 5.3.1) und für dünne Schichten (in Abschnitt 5.4.1), an trockener, CO₂-reduzierter Luft präpariert. So hergestellte Bulkproben sind lichtmikroskopisch homogen. Für die Dünnschichtpräparation wurde darüber hinaus eine Anpolymerisationsdauer von 1 h vor dem Spincoating vorgesehen, um das Abdampfen von DETA aus der reaktiven Mischung der Komponenten zu vermeiden. Derart präparierte dünne Filme auf den Metallen erweisen sich als geeignetes Modell für den Zugang zur Polymer-Metall-Interphase. Der Beitrag der Polymer-Luft-Interphase zu den integralen Filmeigenschaften ist in erster Näherung vernachlässigbar und ein qualitativer Vergleich zur Situation in *geschlossenen* Klebungen ist zulässig.

Für die Prozesse des technischen Klebens und Beschichtens sind trockene oder gar inerte atmosphärische Bedingungen die Ausnahme. Dieser Abschnitt befasst sich daher mit der Strukturbildung des gewählten Epoxidsystems, wenn die Präparation und die Vernetzung an der Umgebungsluft erfolgen. Darüber hinaus wird auf eine Anpolymerisation des Epoxids vor der Dünnschichtpräparation verzichtet, um die maximal mögliche Konzentration von DETA-Monomer für die Wechselwirkung mit Luft vorzuhalten.

Reines DETA, das offen an Laborluft aufbewahrt wird, nimmt bedeutende Mengen an Feuchtigkeit aus der Umgebung auf. In den IR-Spektren (vgl. Abb. 5.6-1) äußert sich diese Hygroskopie insbesondere in den breiten Banden des Wassers zwischen 3700 cm⁻¹ und 3100 cm⁻¹ sowie bei etwa 1640 cm⁻¹, die das Spektrum des reinen DETAs überlagern.

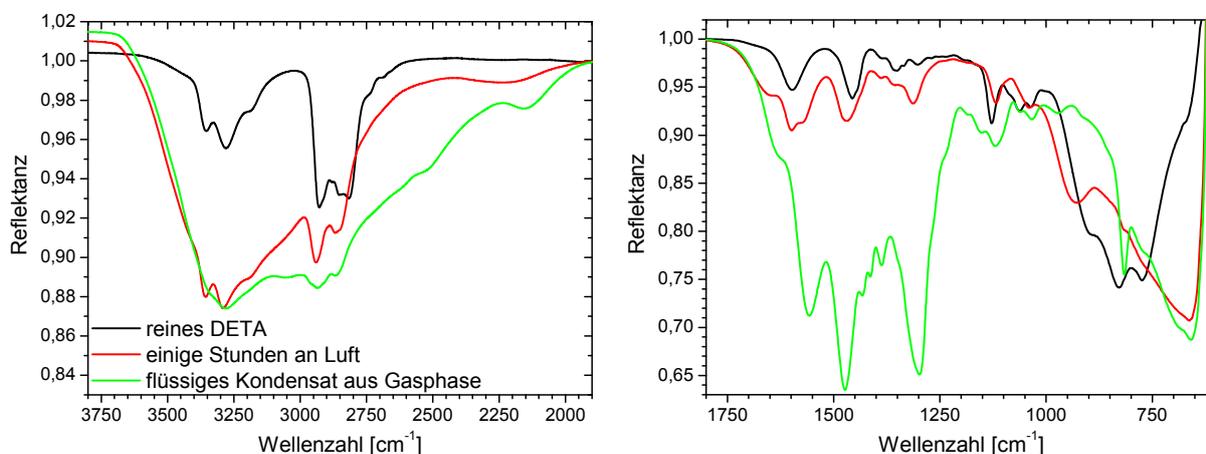


Abb. 5.6-1: Chemische Veränderungen von DETA bzw. seiner Zusammensetzung (Rückstand im Gefäß und Kondensat aus Dampfphase) während der Lagerung an Laborluft im Vergleich zu reinem DETA (IR-ATR-Spektren, Einfallswinkel: 60°, s-Polarisation).

Der DETA-Dampf schlägt sich darüber hinaus als flüssiges Kondensat an Oberflächen in der Umgebung des Vorratsgefäßes nieder. Neben den Banden von DETA und Wasser sind im IR-Spektrum dieses Kondensats weitere Peaks und insbesondere ein diffuser Untergrund zwischen 3000 cm^{-1} und 2300 cm^{-1} sichtbar. Bandenkataloge identifizieren diesen breiten Untergrund als protonierte Amingruppen (NH_2^+ -, NH_3^+ -Gruppen) [88], die im Weiteren als „Ammonium“¹¹⁶ bezeichnet werden. In weniger feuchter, aber CO_2 -haltiger Luft¹¹⁷ schlägt sich in der Umgebung des Vorratsgefäßes statt des flüssigen Kondensats ein weißer, kristalliner Feststoff nieder, der auch in der Literatur [180] erwähnt wird. Bei der Zugabe von verdünnter Salzsäure zu diesem Reaktionsprodukt entsteht CO_2 .¹¹⁸ Bei der Reaktion von DETA mit Wasser und CO_2 in der Gasphase entsteht folglich ein Salz, das aus „Ammonium“ und Carbonat bzw. Hydrogencarbonat besteht. Dieses Salz ist im Gemisch aus DETA und Wasser leicht löslich. Die oben erwähnten zusätzlichen Banden im IR-Spektrum des flüssigen DETA-Kondensats (vgl. Abb. 5.6-1) sind entsprechend auf Carbonat- (z. B. ca. 1470 cm^{-1}) und Hydrogencarbonationen (z. B. 1300 cm^{-1}) zurückzuführen.

Abb. 5.6-2 fasst die Reaktionen von primären bzw. sekundären Amingruppen mit Wasser und CO_2 zu „Ammonium“-Gruppen und Carbonat bzw. Hydrogencarbonat zusammen.

Das salzartige Reaktionsprodukt zerfällt der Literatur [180] zufolge bei Temperaturen größer 80 °C . Vergleichbare Mechanismen zur CO_2 -Absorption, z. B. durch Ethanolamine [184], dienen in der Technik der Reinigung von Gasen. Als Reaktionsprodukte werden neben Carbonat/Hydrogencarbonat auch Carbamatsalze [181, 182] angeführt. Die Amingruppen reagieren prinzipiell auch mit trockenem CO_2 [182]. Unter Mitwirkung von Wasser vervielfacht sich jedoch ihre Reaktionsfähigkeit [185].

Im nächsten Schritt wird nun untersucht, wie sich die beschriebenen Reaktionen auf DETA übertragen lassen, das im vernetzenden Epoxidansatz gelöst ist, und welche Konsequenzen sich daraus für die Strukturbildung des Epoxids ergeben.

Epoxidproben, die an trockener, CO_2 -armer Luft präpariert wurden, sind optisch und lichtmikroskopisch homogen (vgl. Abschnitt 5.3.1, z. B. Abb. 5.3-4). Erfolgt die Präparation dagegen an (feuchter, CO_2 -haltiger) Raumluft, so findet eine Phasenseparation mit weiteren chemischen Wechselwirkungen von DETA mit der Laboratmosphäre statt. Die resultierenden

¹¹⁶ Der Begriff „Ammonium“ wird hier verallgemeinernd für organisch substituierte NH_4^+ -Ionen gebraucht.

¹¹⁷ Beispielsweise bei der Aufbewahrung im Kühlschrank bei ca. 10 °C .

¹¹⁸ Die starke Säure (HCl) verdrängt die schwache Säure (hier: Kohlensäure) aus ihrem Salz, dem Carbonat bzw. Hydrogencarbonat. Kohlensäure ist instabil und zerfällt schnell in Wasser und CO_2 , das als Gas entweicht. Der Nachweis von CO_2 gelingt durch Einleiten des Gases in eine Lösung von Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Dabei entsteht ein weißer Niederschlag von Calciumcarbonat (CaCO_3).

Proben sind insbesondere an der Luftseite sehr heterogen. Abb. 5.6-3a illustriert diese heterogene Struktur am Beispiel einer RT-vernetzten Epoxid-„Bulkprobe“ ($d_{EP} = 1$ mm; Abguss auf Siliziumwafer, vgl. Präparationstechnik in Abschnitt 5.3.1).

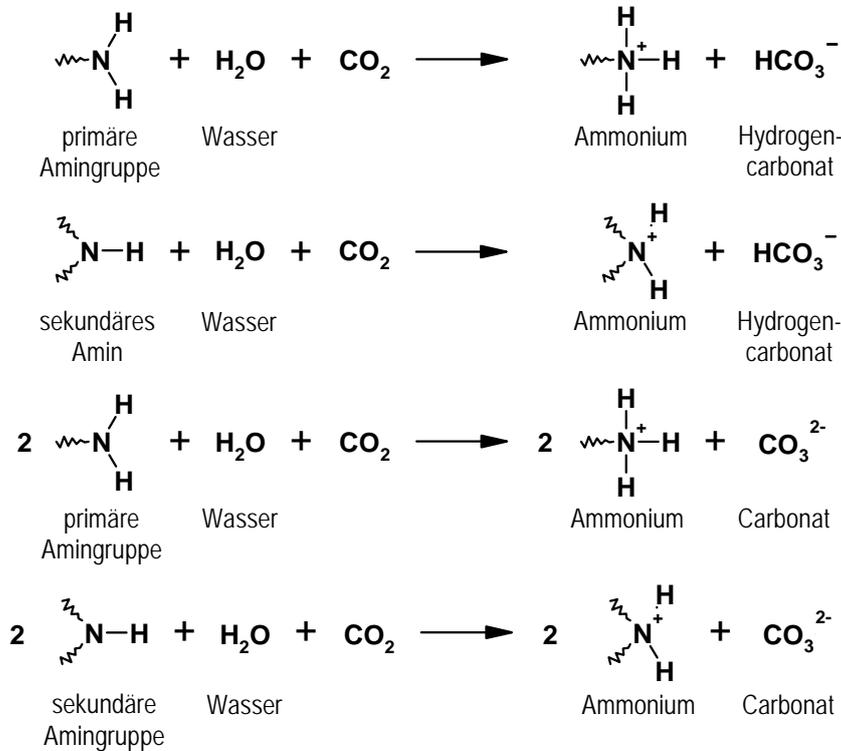
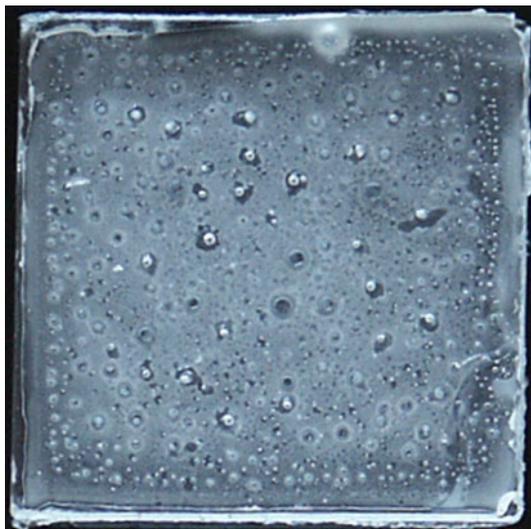
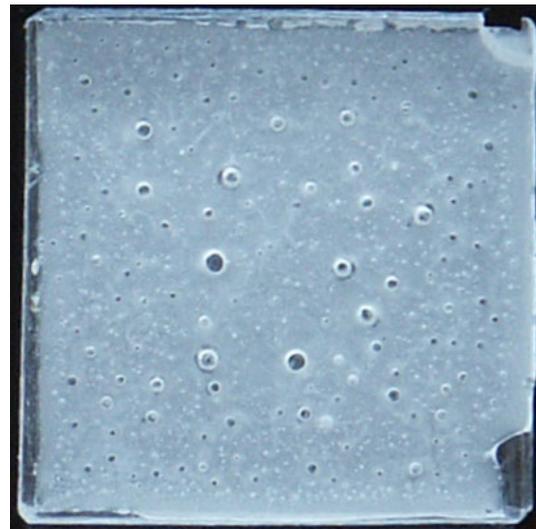


Abb. 5.6-2: Chemische Reaktionsgleichungen zur Wechselwirkung der Härterkomponente DETA mit Luftfeuchte und CO_2 . Ob Hydrogencarbonat oder Carbonat entsteht, hängt von den verfügbaren Konzentrationen an Wasser und CO_2 ab [181].



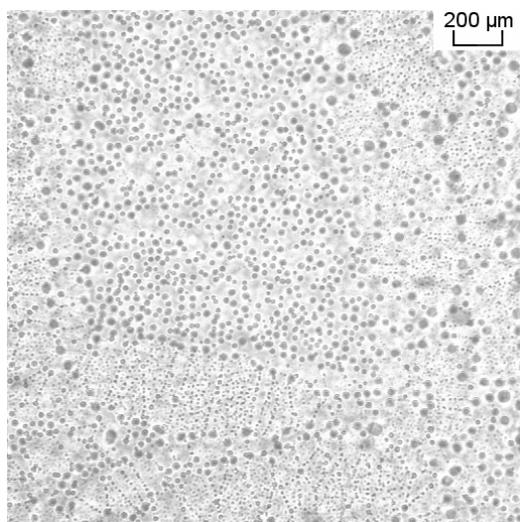
a) RT-vernetzte Probe (72 h RT an Luft)



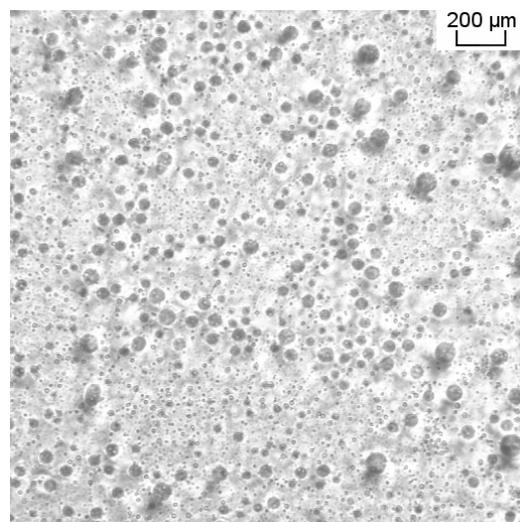
b) Nachvernetzte Probe (1 h 120 °C in Argon)

Abb. 5.6-3: Fotos von RT-vernetzten bzw. zusätzlich nachvernetzten Epoxidbulkproben; Präparation und RT-Vernetzung erfolgten entgegen der Vorschrift aus Abschnitt 5.3.1 an *Laborluft* (Kantenlänge: ca. 9 x 9 mm², Dicke: ca. 1 mm; Aufnahme vor schwarzem Hintergrund zur optischen Hervorhebung der Inhomogenität).

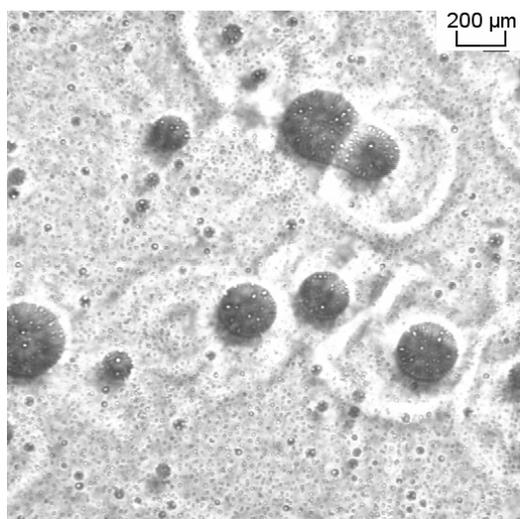
Die Lichtmikroskopie verdeutlicht mit Abb. 5.6-4 die zeitliche Entstehungsgeschichte dieser Phasenseparation am Beispiel eine Probe von ca. 1 mm Dicke auf Aluminium: Aus dem flüssigen, reaktiven Epoxidansatz von DGEBA und DETA scheidet sich im frühen Stadium der Vernetzungsreaktion eine neue fluide Phase aus. Kleine, sehr fein verteilte Ausscheidungen (Abb. 5.6-4a) koagulieren dann überwiegend zu größeren Einschlüssen (Abb. 5.6-4b, c). Tiefer im Epoxid entstandene Inklusionen steigen in der viskosen Epoxidmatrix langsam zur Luftseite hin auf. Dieser Prozess konkurriert jedoch mit der fortschreitenden Vernetzungsreaktion, sodass schließlich – nach ca. zwei bis drei Stunden – eine sehr komplexe Entmischungsstruktur in der verglasten Epoxidmatrix eingefroren wird (Abb. 5.6-4d).



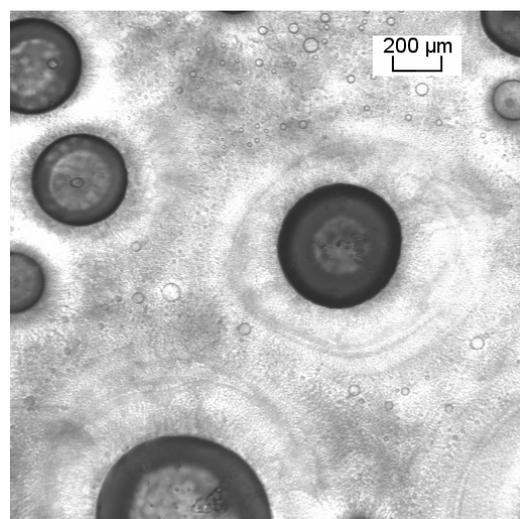
a) Anfangszustand ($t_R \approx 9$ min)



b) Fortschritt der Phasenseparation ($t_R \approx 12$ min)



c) Koaleszenz/Wachstum im fluiden Epoxid

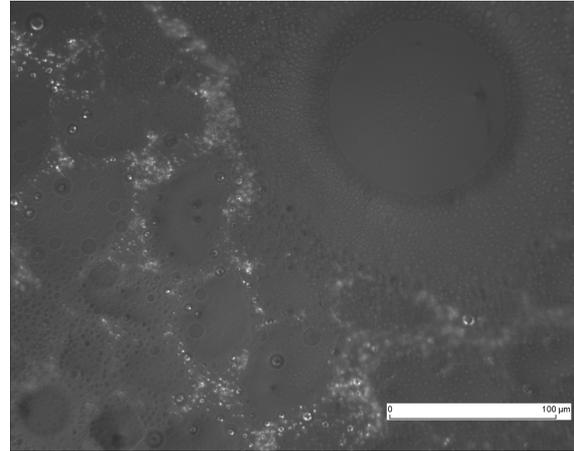
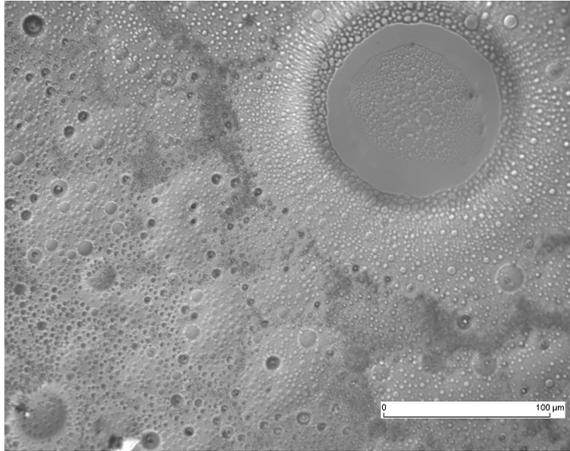


d) „eingefrorener“ Endzustand ($t_R \approx 2$ h)

Abb. 5.6-4: Ausbildung einer komplexen Entmischungsstruktur im Epoxidklebstoff (mehrere mm auf Aluminium) während der Vernetzung an Luftfeuchte bei RT (Auflichtmikroskopie).

Wenige sehr große Einschlüsse mit Durchmessern bis hin zu einigen 100 μm sind von Inklusionen mittlerer Größe umgeben, die wiederum sehr viele weitere, kleinere Heterogenitäten

als Nachbarn haben usw., d. h., die resultierende Struktur weist typische Charakteristika von Selbstähnlichkeit auf (vgl. vergrößerter Lichtmikroskopie-Ausschnitt in Abb. 5.6-5a). Mit dem Polarisationsmikroskop (Abb. 5.6-5b) wird in den Höfen um die Ausscheidungen ein weiterer Kontrast (netzartig angeordnete, helle Bereiche) nachgewiesen, der ein Indiz für kristalline Strukturen auf der Probenoberfläche ist.



a) Hellfeldabbildung (50-fach Objektiv, DIK)

b) Polarisationsmikroskop (50-fach Objektiv)

Abb. 5.6-5: Lichtmikroskopieaufnahmen der Luftseite des an Luftfeuchte vernetzten, phasenseparierten Epoxidbulks nach 72 h bei RT (DIK-Abbildung sowie Polarisationsmikroskopie mit Polarisator \perp Analysator).

Die Wechselwirkung zwischen Epoxidsystem und Luft reicht sehr weit in die Probe hinein: Die der Luft abgewandte Probenseite (d. h. die Siliziumseite; vgl. Abschnitt 5.3.1 für die Probengeometrie) in ca. 1 mm Tiefe zeigt nach dem Ablösen vom Siliziumsubstrat auf ihrer Oberfläche kleinste Tröpfchen einer Flüssigkeit (Abb. 5.6-6), die sich an der Grenzfläche Epoxid-Silizium angereichert hatte.

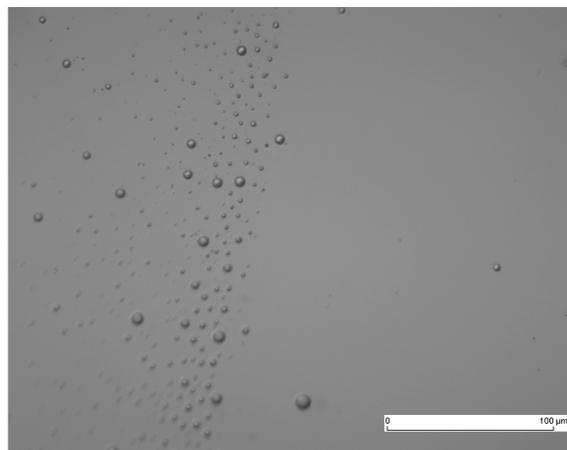


Abb. 5.6-6: Lichtmikroskopieaufnahmen der Siliziumseite von an Luftfeuchte vernetzten, phasenseparierten Epoxidbulkproben ($d_{EP} = 1$ mm; Präparation ex situ durch Abguss auf Siliziumwafer) nach 72 h bei Raumtemperatur (50-fach Objektiv, DIK).

Die Ausscheidungen enthalten eine hohe Konzentration an primären Amingruppen. Dies belegt der sogenannte Ninhydrin-Test.¹¹⁹ An Luft während 72 h bei RT vernetzte Epoxidproben werden dazu in eine wässrige Lösung von 1,2,3-Indantrion-Hydrat („Ninhydrin“) gegeben und darin während 1 h bei RT gelagert. Das farblose bis leicht gelbliche Ninhydrin reagiert nur mit primären, nicht jedoch mit sekundären oder tertiären Amingruppen zu einem intensiv blauviolettten Farbstoff, der im vernetzten Epoxid optisch leicht nachgewiesen wird. Abb. 5.6-7 illustriert so die Verteilung der Ausscheidungen in der luftseitigen Oberflächenschicht der Probe.



Abb. 5.6-7: Nachweis von primären Amingruppen im phasenseparierten Epoxidsystem nach 72 h Vernetzung an Luftfeuchte bei RT mithilfe von Ninhydrin: Die intensive blauviolette Färbung der Inklusionen sowie ihrer luftseitigen Umgebung belegt die Ausscheidung des Epoxidhärterers DETA (Foto; Hintergrund: Siliziumwafer, Probendurchmesser: 10 mm).

Die ausgeschiedene Phase ist eine flüchtige Flüssigkeit, die in die feste, vernetzte Epoxid-Matrix eingebettet ist. Bei der Nachvernetzung von RT-vernetzten Proben während 1 h bei 120 °C in Argon verdampft der überwiegende Teil der Flüssigkeit aus den offenen, luftseitigen Einschlüssen und es bleiben offene Poren zurück (siehe z. B. Abb. 5.6-3b). Mit Ninhydrin werden anschließend keine primären Amingruppen mehr nachgewiesen.

Die Ortsauflösung der IR-Mikroskopie (ca. 50 μm) reicht aus, um einen detaillierteren Vergleich zwischen Matrix und Ausscheidungen im Hinblick auf ihren chemischen Charakter zu ermöglichen (Abb. 5.6-8). Die flüssigen Ausscheidungen bestehen überwiegend aus DETA und Wasser sowie dem Reaktionsprodukt von DETA und Wasser mit CO_2 („Ammonium“ und Carbonat bzw. Hydrogencarbonat), während die geringer beeinflusste, feste Matrix in ihrer Umgebung vom vernetzten Epoxidsystem dominiert wird.

¹¹⁹ Der Ninhydrintest wird vor allem zum Nachweis von α -Aminosäuren gebraucht [264, 300]. Er funktioniert jedoch auch mit Aminen, Ammoniak und Proteinen, sofern sie freie NH_2 -Gruppen enthalten [264]. Der Reaktionsmechanismus ist in Anhang 10.9 angegeben.

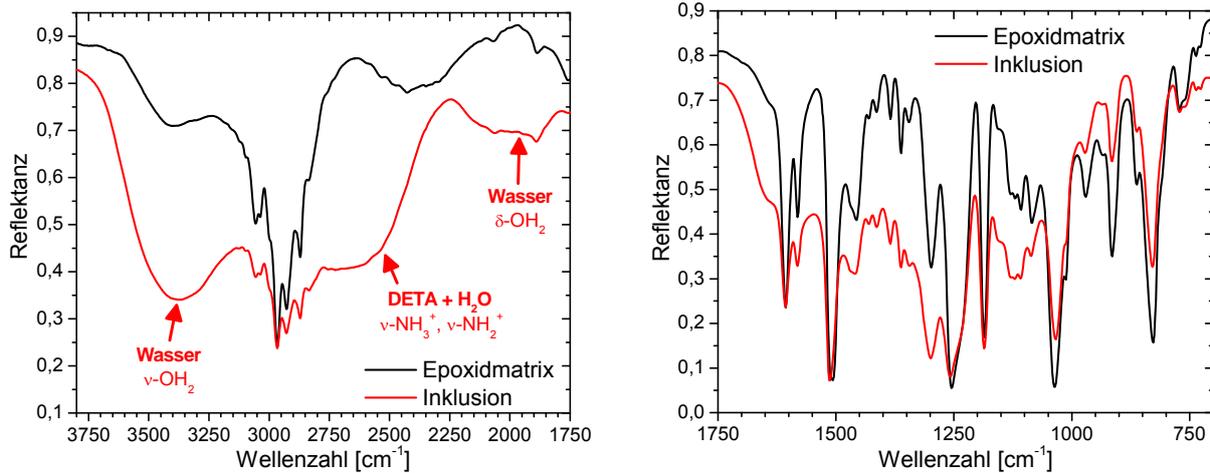


Abb. 5.6-8: IR-Mikroskopie am phasenseparierten Epoxidsystem (Matrix und Inklusion an der Oberfläche¹²⁰) nach 24 h Vernetzung an Luftfeuchte bei Raumtemperatur (ca. 5 μm EP auf Au; IR-Reflexion, senkrechter Einfall).

Die Wechselwirkungen des Epoxidsystems mit Luft lassen sich wie folgt zusammenfassen bzw. interpretieren:

Das im flüssigen, reaktiven Epoxidansatz gelöste DETA ist weiterhin hygroskopisch und nimmt Wasser aus der Umgebungsluft auf. Das Gemisch aus DETA und Wasser ist in DGEBA bzw. im Oligomergemisch des Epoxids kaum löslich und wird deshalb ausgeschieden. Diese Entmischung konkurriert mit der Vernetzung bzw. mit der Verglasung der Epoxidmatrix, die schließlich eine komplexe Entmischungsstruktur auf der luftseitigen Oberfläche der Proben einfriert. Darüber hinaus migriert ein Teil der DETA/Wasser-reichen Phase auch an Grenzflächen, die tiefer im Epoxidsystem liegen (hier: ca. 1 mm, Epoxid-Silizium-Grenzfläche). Der überwiegende Teil reichert sich jedoch an der Luftseite des Epoxids an. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, dass Wasser von der Luftseite ausgehend in die Probe hineindiffundiert und die Phasenseparation auslöst; die Ausscheidungen besitzen darüber hinaus auch eine geringere Dichte als das DGEBA oder das Epoxidgemisch und steigen deshalb nach oben. Die DETA-reiche Phase bleibt flüssig, weil die Menge von möglicherweise darin gelöstem DGEBA zur Vernetzung nicht ausreicht. DETA kann so teilweise verdampfen und reagiert dann in der Gasphase mit Wasser und CO_2 zu einer kristallinen, weißen Substanz aus protoniertem Amin („Ammonium“) und (Hydrogen-) Carbonat. Dieses DETA-Salz schlägt sich wieder auf die Probenoberfläche nieder. In den DETA-reichen Ausscheidungen wird es physikalisch gelöst; auf der festen, inkompatiblen Epoxidmatrix bleibt es dagegen liegen und ist für den Kontrast im Polarisationsmikroskop verantwortlich.

¹²⁰ Die Inklusionen liegen an der Schichtoberfläche auf einem Rest an Epoxidmatrix. Die externe Reflexionsspektroskopie durchstrahlt beide Phasen. Das rote Spektrum der „Inklusion“ enthält daher weiterhin typische Banden des Epoxidsystems.

Die Epoxidmatrix verarmt durch diesen Prozess an DETA.

Abb. 5.6-9 illustriert die Modellvorstellungen für die beschriebenen Effekte noch einmal schematisch.

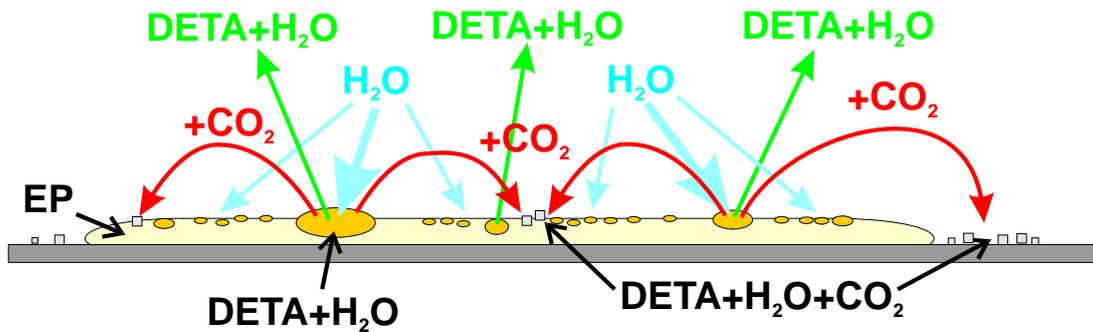


Abb. 5.6-9: Modellvorstellung zur Wechselwirkung des reaktiven Epoxidklebstoffgemisches mit Luftfeuchte und CO_2 .

Die beschriebenen Wechselwirkungen von aminvernetzenden Epoxidsystemen mit Wasser und CO_2 sind in der Beschichtungstechnik bereits als Problem empirisch erkannt worden. Sie sind insbesondere dann von Bedeutung, wenn Beschichtungen bei geringer Umgebungstemperatur und hoher Luftfeuchtigkeit hergestellt werden. Die englischsprachige Literatur bezeichnet die beobachteten Ausscheidungen aus der Epoxidmatrix, die auch zu ölig klebrigen Oberflächen führen, als „blushing“, „bloom“, „scumming“, „sweating“ oder „water spotting“ [151, 165, 183, 185]. Sie werden vor allem unter den Aspekten des optischen Eindrucks [183] und der langsameren Aushärtung einer Beschichtung [181] diskutiert. Änderungen der Epoxidformulierung bzw. der Härterkomponente gelten als die wichtigsten Maßnahmen zur Vermeidung des unerwünschten Effekts [185]. Die geringere Haftung bzw. das Versagen einer Beschichtung ist seltener Gegenstand der Untersuchungen (z. B. in [182]). Die Bedeutung der Reaktionen und vor allem der Phasentrennung für die Klebtechnik scheint dagegen kaum bekannt zu sein, obwohl berichtet wird, dass die Festigkeit (Torsionstest) für ein kalthärtendes Epoxidsystem in einem an Luft erstellten Klebverbund um etwa eine Größenordnung geringer ausfallen kann als bei minimalem Kontakt zur Atmosphäre [180]. Die reversible Blockierung der Amingruppen und der daraus resultierende geringere Oxiranumsatz werden als Gründe angeführt. Eine höhere Temperatur (Nachvernetzung) kann dies korrigieren. Über die Wirkung der Umgebungsluft auf die Struktur und die Eigenschaften der Interphase, über den Mechanismus ihrer Entstehung sowie über die Konsequenzen für das Versagen und die Alterungsbeständigkeit wird nicht berichtet.

Im nächsten Schritt soll daher ergänzend skizziert werden, wie sich die Wechselwirkung des Epoxidsystems bzw. von DETA mit Luft auf die Struktur von ultradünnen Epoxidschichten auf einem Metallsubstrat auswirkt. Dazu werden Filme von 100 nm und 200 nm auf Aluminium ohne Anpolymerisation mittels Spincoating (Lösungsmittel MEK) an Laboratmosphäre präpariert.

Bereits in der Vorbereitung des Spincoatings, wenn erste Tropfen der Epoxid-MEK-Lösung auf die Aluminiumoberfläche pipettiert werden, kann ein Teil des DETAs abdampfen und reagiert in der Gasphase mit Luftfeuchte und CO_2 . Das Reaktionsprodukt schlägt sich sofort auf noch freien Stellen des Metallsubstrates um die Tropfen herum nieder und wird während des Schleuderbeschichtens mit Epoxid bedeckt. In Abb. 5.6-10 ist dieser Niederschlag in Form ringförmiger, weißer Schleier in den RT-vernetzten Epoxidfilmen erkennbar.

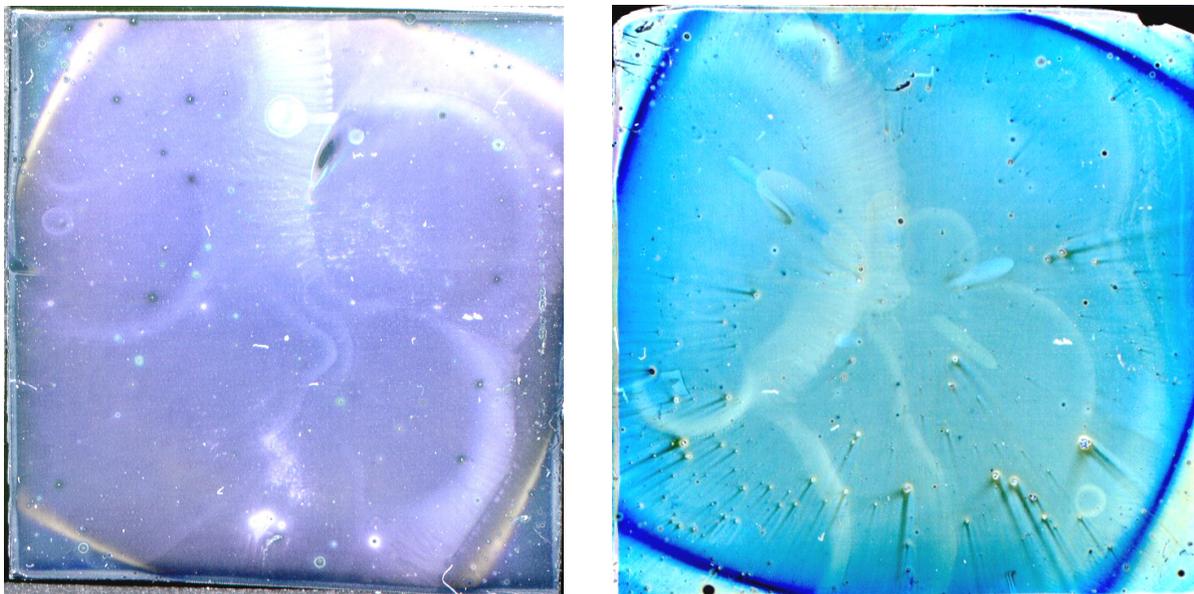


Abb. 5.6-10: Helle, ringförmige Schleier auf den Oberflächen von Aluminiumsubstraten durch Niederschlag des Reaktionsproduktes aus DETA, H_2O und CO_2 während der Präparation eines Epoxidfilmes ($d_{\text{EP}} = 100 \text{ nm}$) an Laboratmosphäre; der rechte Film wurde nach 72 h Vernetzung bei RT mit MEK abgespült und im Spincoater trocken geschleudert (daher radiale Streifen an Störungen im Film; Scannerfoto: die intensive Interferenz wird durch den flachen Einfallswinkel der Lichtquelle bewirkt; Kantenlänge: ca. $25 \times 25 \text{ mm}^2$).

Lichtmikroskopische Untersuchungen (vgl. Abb. 5.6-11) geben klare Hinweise auf das Auftreten weiterer optisch relevanter, morphologischer Heterogenitäten in den dünnen Epoxidfilmen auf Aluminium. Diese Heterogenitäten besitzen eine breite Größenverteilung, die vom Submikrometerbereich bis zu einigen Mikrometern reicht. Die Inhomogenität der Filme aus der Präparation an Luftfeuchte geht bei Weitem über das hinaus, was für Proben vergleichbarer Dicke auf Aluminium nach Präparation an trockener, CO_2 -reduzierter Luft beobachtet wird (vgl. z. B. Abb. 5.4-5d in Abschnitt 5.4.2).

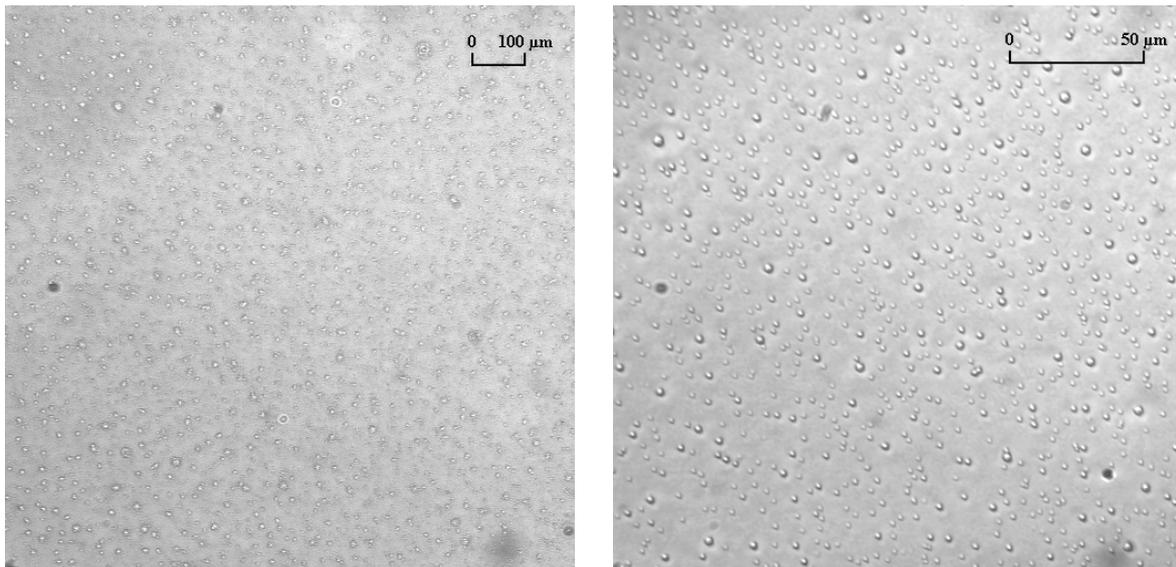


Abb. 5.6-11: Lichtmikroskopische Aufnahmen von mit Epoxid beschichteten Aluminiumsubstraten nach 72 h Vernetzung bei RT in Laboratmosphäre (linke Seite: $d_{EP} \approx 200$ nm, rechte Seite: $d_{EP} \approx 100$ nm).

Systematische SFM-Untersuchungen im Tapping-Mode nach ≥ 72 h Vernetzungszeit an Laboratmosphäre vermitteln eine genauere Vorstellung über die topologischen Strukturen auf der Filmoberfläche (siehe Abb. 5.6-12 bis Abb. 5.6-14).

Mit ihrer höheren lateralen Auflösung und anhand der zusätzlichen z-Information zeigt die SFM-Messung, dass die lichtmikroskopisch auffälligen Heterogenitäten von Kratern in den Epoxidoberflächen stammen. In den 100 nm dicken Filmen (vgl. Abb. 5.6-12) besitzen sie typische Ausdehnungen von ca. 3 μm im Durchmesser und etwa 85 nm Tiefe relativ zum z-Mittelwert der Scanfläche. Auch mit dem an ihren Rändern aufgeworfenen Material (ca. 35 nm von der Oberkante des Kraterandes bis zum mittleren Niveau in z-Richtung) tragen die Krater zur Rauheit der Epoxidfilme bei. Man beachte jedoch, dass das Verhältnis von Durchmesser zu Tiefe stets sehr groß ist, d. h., die Krater haben nur kleine Flankenwinkel. Höher aufgelöste SFM-Messungen zeigen, dass die tiefen Krater am Boden mit Polymer bedeckt sind. Die Tiefe der Krater ist stets kleiner als die Filmdicke. Beim Vergleich verschiedener größerer Scanflächen sind mit steigender Auflösung in kleinerer Dimension immer wieder ähnliche Krater erkennbar. Die Filmoberfläche weist in dieser Beziehung eine gewisse Selbstähnlichkeit auf. Die Krater nehmen einen erheblichen Anteil des Schichtvolumens ein. Es ist deshalb zu vermuten, dass sie nicht allein aus flüssigen DETA-reichen Ausscheidungen hervorgegangen sind, aus denen dann DETA verdunstet ist. Sie entstehen vermutlich auch infolge des Volumenschrumpfes bei der Polyaddition. Eine weitere wahrscheinliche Ursache ist die partielle Entnetzung der Filme vom Substrat in einem frühen Stadium der Reaktion, bei der die Ausscheidung der DETA-reichen Phase als Keimbildner eingewirkt hat.

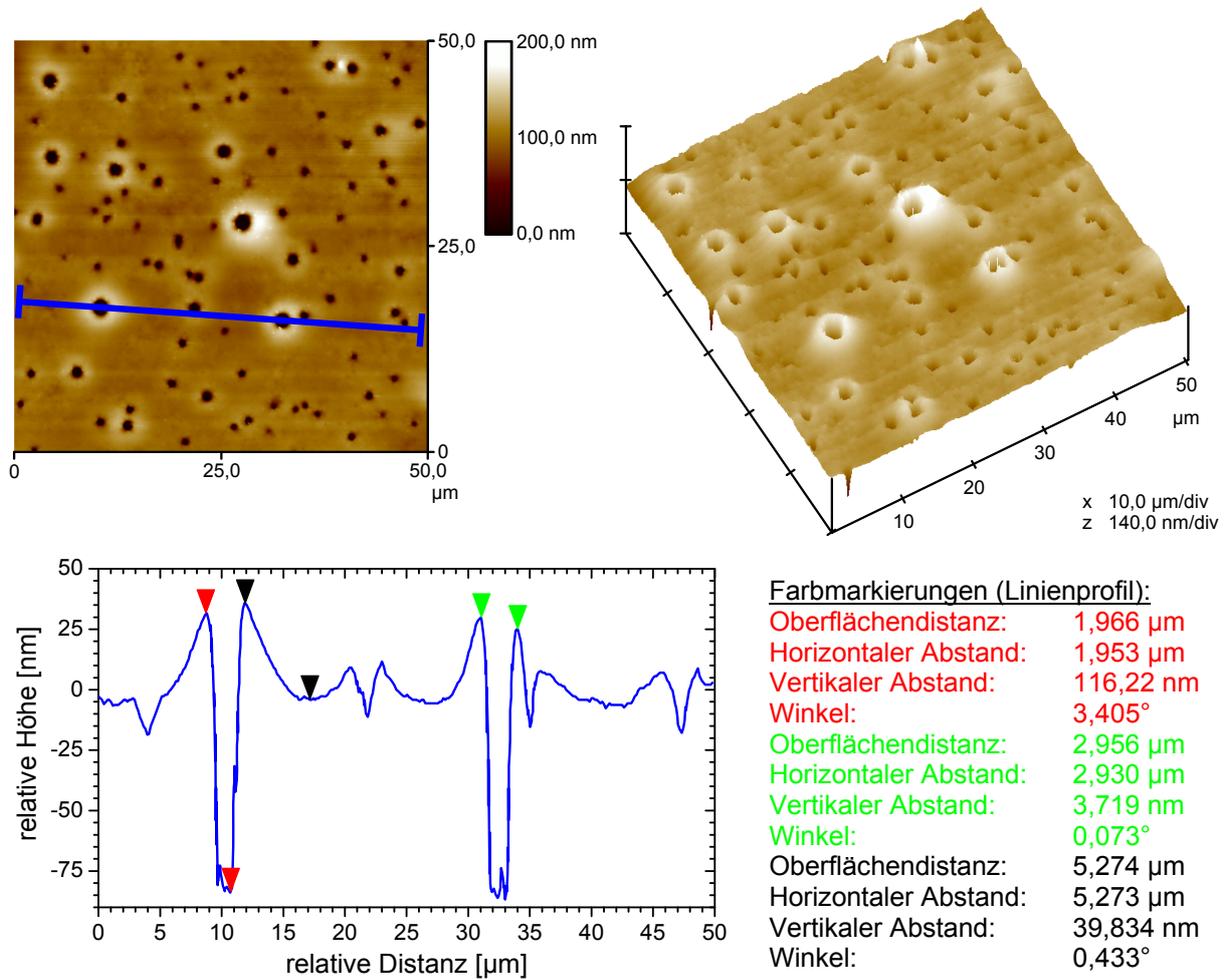


Abb. 5.6-12: Topografie eines ca. 100 nm dünnen Epoxidfilms mit großen Kratern nach 72 h Vernetzung bei Raumtemperatur an Luftfeuchte bzw. Laboratmosphäre (Tapping-Mode-SFM; Scangröße: 50 x 50 μm²; 3D- und 2D-Darstellung sowie Linienprofil mit Farbmarkierungen für charakteristische Distanzen und Winkel).

Zwischen den Kratern gibt es relativ glatte Bereiche. Insbesondere für die 200 nm dicken Filme findet man in diesen Bereichen kleine Erhebungen, die in Abb. 5.6-13 zu erkennen sind. Sie haben die Form von Kalotten mit Durchmessern von 300 - 500 nm an ihrer Basis und Höhen von 10 - 50 nm (die Flankenwinkel¹²¹ betragen $\leq 6^\circ$).

In Abb. 5.6-13 fällt ferner auf, dass die Bereiche zwischen diesen Kalotten verwaschen und sehr kontrastarm wirken (insbesondere gegenüber den erfahrungsgemäß sehr detaillierten SFM-Topografiebildern anderer polymerer Dünnschichtoberflächen). Zudem bereitet die optimale SFM-Messung dieser Proben erhebliche Schwierigkeiten, da ihre Oberflächen ausreichende nanoskopische Steifigkeiten vermissen lassen. Beides deutet auf eine gewisse „Kle-

¹²¹ Dass die Kalotten in der Abbildung des Linienprofils so „steil“ erscheinen, liegt erneut an der z-Achse, die gegenüber x- und y-Achse viel stärker gespreizt ist. Deswegen erscheinen dem ungeübten Betrachter die Höhen in SFM-Bildern überbetont.

brigkeit“ dieser Bereiche der Filmoberflächen hin, die also entweder nicht vollständig vernetzt oder mit fluiden, niedermolekularen Bestandteilen bedeckt sind.

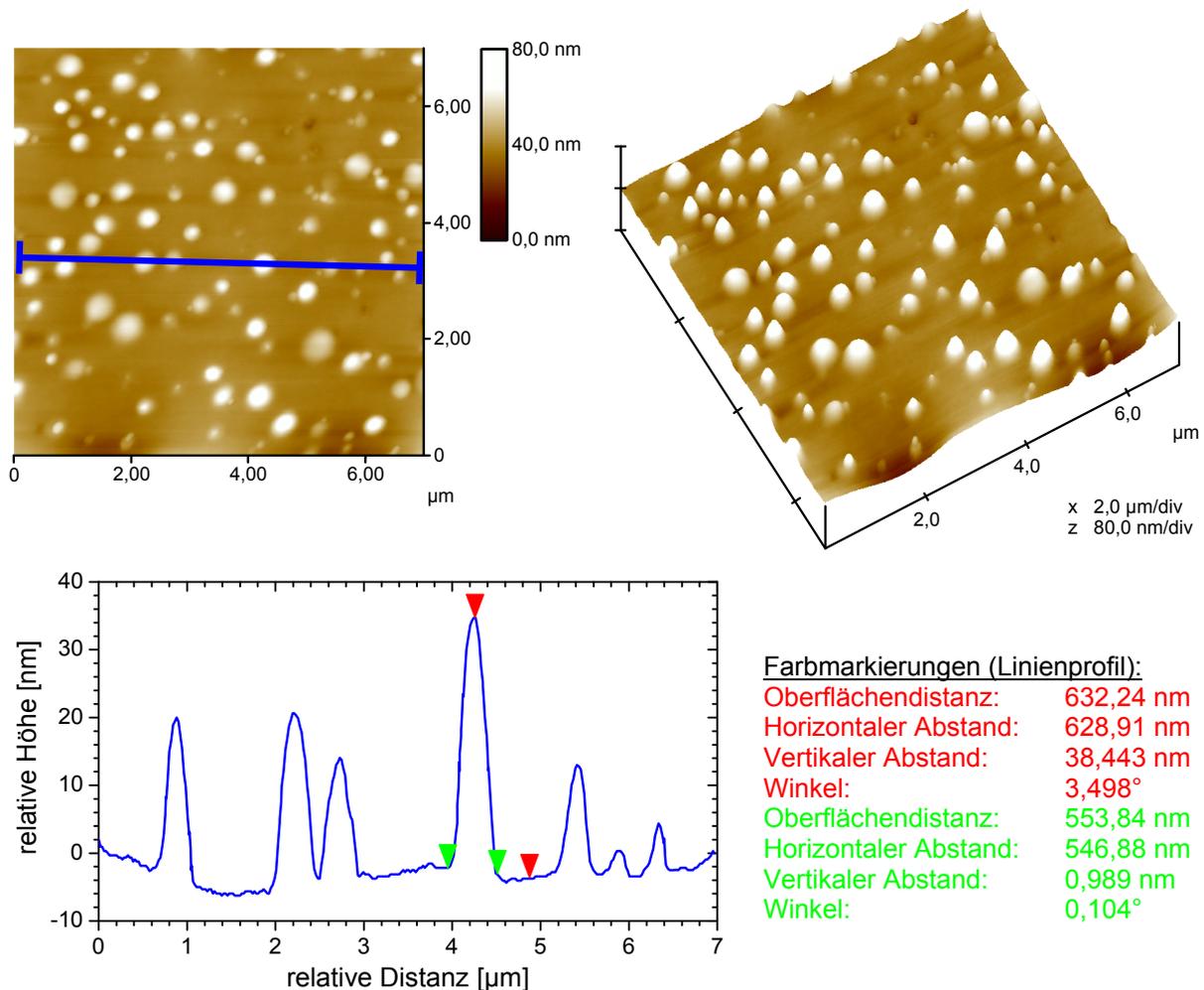


Abb. 5.6-13: „Kalotten“ auf der Oberfläche eines ca. 200 nm dünnen Epoxidfilms nach 72 h Vernetzung bei Raumtemperatur an Luftfeuchte bzw. Laboratmosphäre (Tapping-Mode-SFM; Scangröße: $7 \times 7 \mu\text{m}^2$; 3D- und 2D-Darstellung sowie Linienprofil mit Farbmarkierungen für charakteristische Distanzen und Winkel).

Erste Hinweise auf die Natur der Kalotten und auf die Ursache der Klebrigkeit erhält man mittels einer Reinigungsprozedur¹²² der Filmoberfläche mit MEK, die mögliche niedermolekulare Bestandteile auswaschen soll. Danach stellt sich in der SFM eine qualitativ andere Topografie dar (siehe Abb. 5.6-14). An die Stelle der Kalotten sind entsprechende Poren getreten. Die Kalotten enthalten also ein festes Material, das sich im MEK sehr schnell auflöst. Teilweise sind noch Reste des Materials in nicht komplett ausgewaschenen Poren verblieben. Die Kalotten bestehen also aus einem festen aber gut löslichen Material, das in die

¹²² 2 ml hochreines MEK werden auf den Epoxidfilm pipettiert und nach genau 30 s Verweildauer im Spincoater abgeschleudert (5 s bei 6200 min^{-1}). Diese Reinigungsprozedur wird anschließend einmal wiederholt.

Epoxidmatrix eingebettet ist. Dabei könnte sich erstens um kristallines DGEBA handeln, weil DGEBA als einzige Komponente des Epoxidsystems in fester und zugleich gut löslicher Form bei Raumtemperatur vorliegen kann. Die Kristallisation von DGEBA kann insbesondere durch heterogene Keimbildung an der Metalloberfläche induziert werden. DETA-Monomer kann dagegen nur als flüssige Phase vorliegen, feste oligomere Bestandteile sollten sich nicht so rasch lösen lassen, und das vernetzte Epoxid ist unlöslich. Als zweite, sehr wahrscheinliche Möglichkeit für die Kalotten ist allerdings das feste Reaktionsprodukt aus DETA, Wasser und CO_2 in Betracht zu ziehen. Es ist in MEK sehr gut löslich und kann sich während der Filmpräparation auf das Metallsubstrat (siehe oben) oder während der Vernetzung auf die Filmoberflächen niedergeschlagen haben.

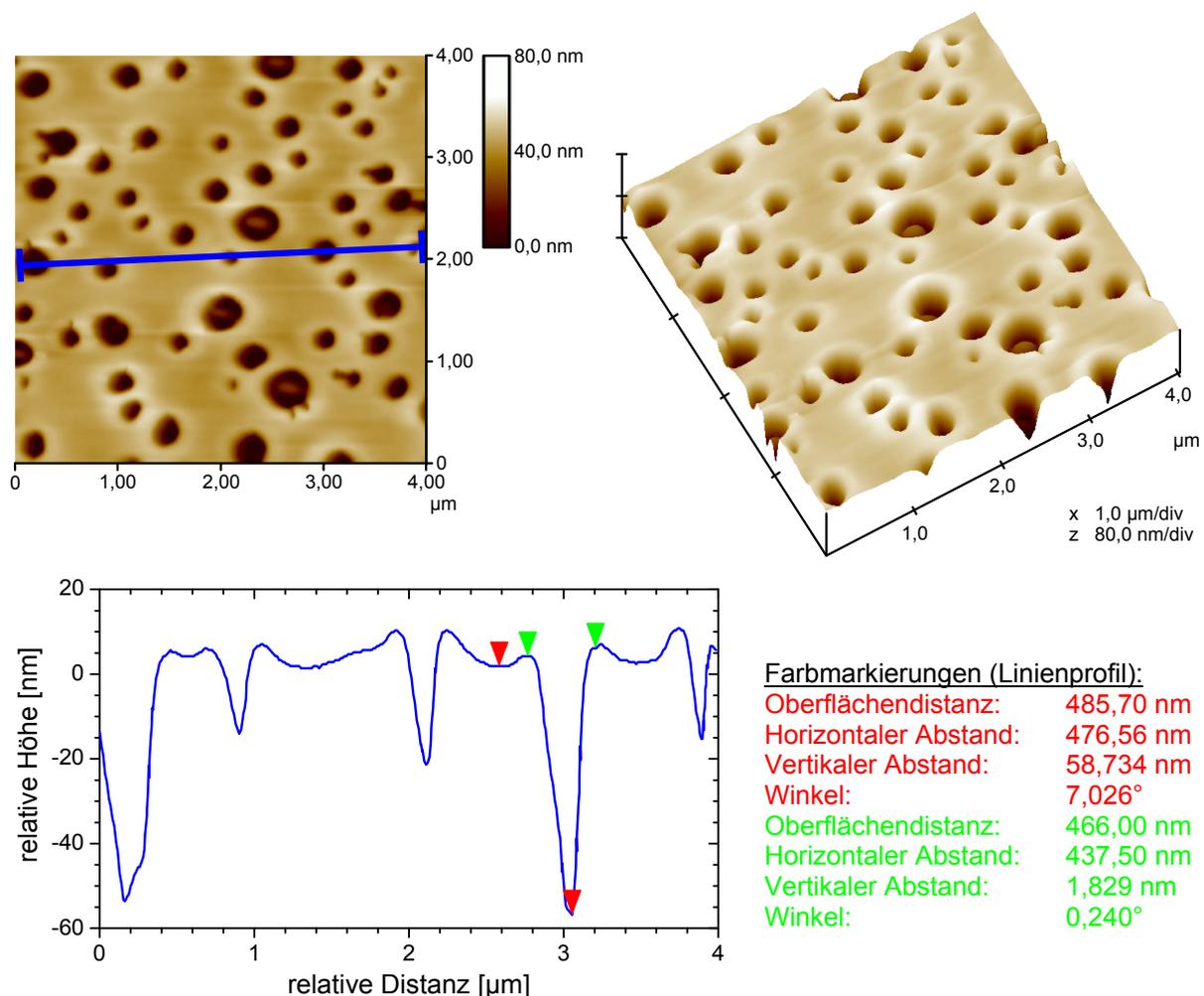


Abb. 5.6-14: „Krater“ auf der Oberfläche eines ca. 200 nm dicken Epoxidfilms nach 72 h Vernetzung bei Raumtemperatur an Luftfeuchte und Abspülen mit MEK (Tapping-Mode-SFM; Scangröße: $7 \times 7 \mu\text{m}^2$; 3D- und 2D-Darstellung sowie Linienprofil mit Farbmarkierungen für charakteristische Distanzen und Winkel).

Die Phasenseparation und die resultierende Trennung von Oxiran- und Amingruppen, die die Epoxidvernetzung blockiert, wird von den Resultaten der FTIR-ERAS (70° , p-Polarisation) in-

direkt bestätigt. Für Filme von 100 nm bzw. 200 nm auf Aluminium werden nach 48 h Vernetzung bei Raumtemperatur an Laborluft nur sehr geringe spektroskopische Oxiransätze von $36,0 \pm 0,2$ % bzw. $38,2 \pm 0,3$ % nachgewiesen [86]. Diese Werte liegen deutlich unter den Umsätzen, die bei Präparation in trockener, CO₂-armer Luft erzielt werden (vergleiche Abb. 5.4-22, Seite 193).

Die Ergebnisse an dünnen Schichten lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die Vernetzung des Epoxidsystems bei Raumtemperatur an Luft konkurriert insbesondere in dünnen Filmen mit verschiedenen Prozessen. Der Einfluss von Luftfeuchte bewirkt oder fördert die Unverträglichkeit von DETA mit DGEBA bzw. mit der Epoxidmatrix. Dies führt zur Ausscheidung von DETA, das teilweise abdampft und in der Gasphase mit Wassermolekülen und CO₂ zu einem festen Reaktionsprodukt reagiert, welches sich auf freien Stellen des Substrats oder auf der Filmoberfläche niederschlagen kann. Wie in Abschnitt 5.4.3 beschrieben, ist zusätzlich mit einer Anreicherung von DETA in der Epoxid-Metall-Interphase zu rechnen. Die Epoxidmatrix verarmt durch diese beiden Effekte an Härter. Damit verbunden könnte es auch zur Übersättigung des DGEBA in der Mischphase kommen, die zu seiner Kristallisation führt. So entsteht eine klebrige, eher fluide Interphase auf der Luftseite der Proben, die gering vernetzt und reich an DGEBA ist. Sie kann mit MEK tatsächlich leicht entfernt werden. Die Topologie der Filme ist durch eine Vielzahl von kalottenförmigen Erhebungen in der Umgebung von wenigen, relativ großen Kratern bestimmt. Mögliche Ursachen für die Krater sind erstens DETA-Ausscheidungen, die nach dem Verdampfen von DETA Poren zurücklassen, zweitens der Volumenschwund des Polymers durch die Polyaddition sowie drittens erste Ansätze von Entnetzungsprozessen. Die Kalotten belegen die Existenz von festen, in MEK löslichen Phasen, die in die gering vernetzte, DGEBA-reiche Epoxidmatrix eingebettet sind. Sie bestehen entweder aus kristallinem DGEBA, das sich aus dem Film – ggf. unterstützt durch heterogene Keimbildung des Metallsubstrates – ausgeschieden hat, oder sie sind der Niederschlag des salzartigen Reaktionsproduktes von DETA mit Bestandteilen der Luft (vgl. die chemischen Reaktionen in Abb. 5.6-2, Seite 223).

Die resultierende Struktur der dünnen Epoxidfilme ist schließlich das Resultat aus der Überlappung der Interphasen Luft-Polymer und Polymer-Metall. Bemerkenswert ist dabei insbesondere die Beobachtung, dass in den dünnen Epoxidfilmen – als Folge der grenzflächeninduzierten Prozesse – eine selbstähnliche laterale Verteilung von Heterogenitäten entsteht.

Erfolgt die Probenpräparation (der Vorschrift entsprechend) in trockener, CO₂-armer Atmosphäre, dann wird weder die hier beschriebene Phasenseparation noch das Verdampfen des DETAs gefunden. In dünnen Schichten stellt sich zu einem gewissen Teil dennoch eine lateral inhomogene Struktur ein (vgl. Abschnitt 5.4.2), die auch für die geringeren Oxiransätze im Vergleich zum Bulk verantwortlich sein sollte. Die oben beschriebenen Wechselwirkungen

der Epoxidfilme mit *Laborluft* und die damit verbundene Struktur der Filme geben Anlass zur Erwartung, dass sich eine Struktur in abgewandelter Form auch an der trockenen Luft aus der Wechselwirkung mit dem *Substrat* entwickelt.

Zukünftige Untersuchungen sollten daher die laterale Ausbildung der Filmstruktur detaillierter berücksichtigen. Ergebnisse der Brillouin-Spektroskopie¹²³ (BS) belegen z. B. eine Ortsabhängigkeit der lokalen elastischen Moduli des Epoxids in 650 nm bis 2 µm dicken Filmen [119]. Auch ein Zugang zur lokalen chemischen Struktur mit ausreichender Ortsauflösung im µm-Bereich wäre in künftigen Arbeiten zu suchen (z. B. mithilfe der Mikro-Ramanspektroskopie).

Die Resultate zur Wechselwirkung des Epoxidsystems sind jedoch nicht zuletzt für die technischen Prozesse des Klebens und Beschichtens mit vergleichbaren Formulierungen relevant und sollten dort in entsprechenden weiteren Untersuchungen Berücksichtigung finden.

¹²³ Die Messungen der Dünnschichtproben erfolgten in der Arbeitsgruppe Festkörperspektroskopie, Fachrichtung Physik, der Universität des Saarlandes (Leitung: Prof. Dr. Dr. h. c. J. K. Krüger).

5.7 Zusammenfassung

Das hier betrachtete, kalthärtende Epoxidsystem setzt sich aus dem Epoxidharz DGEBA und dem aliphatischen Triaminvernetzer DETA zusammen. Sie werden zur Präparation im Masseverhältnis (DGEBA:DETA) von 100:14, d. h. mit einem Aminüberschuss, miteinander vermischt. Die Mischung enthält somit mehr Aminwasserstoffatome als Oxiranringe. Aus der chemischen Reaktion von Oxiran- und Amingruppen während 72 h in trockener, CO₂-reduzierter Luft bei RT entsteht das dreidimensionale Netzwerk eines Duromeren. Die Reaktionsgeschwindigkeit durchläuft dabei ein Maximum bei 135 min bzw. bei 34,4 % Umsatz infolge Autokatalyse. Die anschließend einsetzende chemische Verglasung durch die weitere Polyaddition des Epoxids verlangsamt die Reaktionen um bis zu ca. drei Größenordnungen. Sie ist dafür verantwortlich, dass nur ein unvollständiger Oxiranumsatz von $U_K = 71,5 \pm 0,8 \%$ erreicht wird und dass die Glasübergangstemperatur nur etwa $T_{G,peak} = 55,5 \pm 0,1 \text{ °C}$ beträgt. Die Oxirangruppen setzen sich jedoch während 1 h Nachvernetzung bei 120 °C in Argon vollständig mit primären und sekundären Amingruppen um, die im Überschuss vorliegen. Weder die Reaktion von Oxiran- und Hydroxylgruppen noch die Homopolymerisation werden nachgewiesen. Der so vernetzte Epoxidbulk ($T_{G,\Delta Cp/2} = 130,9 \pm 0,7 \text{ °C}$) ist, in Übereinstimmung mit der Literatur, lichtmikroskopisch homogen.

Wenn das Epoxidsystem während der Vernetzung dagegen der feuchte- und CO₂-haltigen Laborluft ausgesetzt ist, dann bildet sich eine komplexe, optisch gut nachweisbare Entmischungsstruktur aus. Flüssige, tröpfchenförmige Inklusionen entstehen durch Wasseraufnahme des hygroskopischen DETA aus der Atmosphäre. Sie sammeln sich aufgrund ihrer geringeren Dichte bevorzugt an der Oberfläche der Epoxid-/DGEBA-reichen Matrix an, mit der sie unverträglich sind, und koagulieren in Konkurrenz zur Epoxidvernetzung. Die so entstandenen Phasenstrukturen werden schließlich im verglasten Polymer eingefroren. DETA dampft aus den offenen Ausscheidungen auf der Probenoberfläche leicht ab und schlägt sich zu einem großen Teil auf den Oberflächen in seiner Umgebung nieder. Ein weiterer Teil reagiert in der Gasphase mit Wasser und CO₂. Das kristalline Reaktionsprodukt ist ein ammonium- (protonierte Amingruppen) und carbonat- bzw. hydrogencarbonathaltiges Salz, das sich ebenfalls in der Umgebung niederschlägt. Obwohl die hier nachgewiesene Strukturbildung infolge von Phasenseparation und Wechselwirkungen mit der Atmosphäre für die Praxis der Klebstoffapplikation durchaus relevant ist, findet sie in der Literatur bislang keine Beachtung. Da sich DETA-/Wasser-reiche Anteile infolge ihrer Inkompatibilität mit dem Epoxid-Amin-Reaktivsystem auch an der luftfernen Substratseite ausscheiden, verdienen die daraus resultierende, modifizierte Interphase und die Auswirkungen ihrer Struktur auf die integralen Eigenschaften des Klebverbundes bzw. der Beschichtung in zukünftigen Arbeiten eine detaillierte-

re Analyse. Bei der ausschließlichen Vernetzung des Epoxids in trockener, CO₂-reduzierter Luft erweisen sich die beschriebenen Wechselwirkungen mit der Atmosphäre in der vorliegenden Arbeit als vernachlässigbar, insbesondere auch für ultradünne Filme.

Dünne Epoxidfilme ($20 \text{ nm} < d_{\text{EP}} < 2 \text{ }\mu\text{m}$) werden aus dem noch flüssigen Epoxidansatz nach 1 h Anpolymerisation und anschließender Verdünnung mit dem Lösungsmittel MEK mittels Spincoating in trockener Luft hergestellt und vernetzt. Die Anpolymerisation verbessert die Filmbildung auf den Metallen und verhindert das Abdampfen von Härtermonomer im Rahmen der Nachweisgenauigkeit. Für das Lösungsmittel MEK konnte der Mechanismus seiner empirisch bekannten, inhibierenden Wirkung auf die Epoxidvernetzung aufgeklärt werden. Die dem Mechanismus zugrunde liegende Blockierung von primären und sekundären Amingruppen durch Bildung von Imin- und Enamingruppen ist vollständig reversibel und entfällt, sobald das Lösungsmittel verdunstet ist. Nur in den dicksten Filmen $> 1 \text{ }\mu\text{m}$ des RT-vernetzten Epoxids bleiben Spuren von MEK gefangen, die erst während der Nachvernetzung entweichen. Ein wesentlicher Einfluss des Lösungsmittels auf die chemische Strukturbildung wird jedoch bisher nicht nachgewiesen.

Die vernetzten Epoxidfilme sind im Gegensatz zum Bulk nicht vollständig homogen. Ihre Heterogenität äußert sich in Form vereinzelter Störungen, die in flächenanteilmäßig dominierende, strukturarme (d. h. homogene und sehr glatte) Bereiche eingebettet sind. Dicke Schichten im μm -Bereich weisen im Wesentlichen nur eine präparationsbedingte Filmdickenvariation auf. Mit abnehmender Filmdicke nimmt die Flächendichte der Heterogenitäten zu. Sie spiegeln nach erster Einschätzung den Volumenschwund (Krater) und die Entnetzungsneigung des Polymers auf den Substraten (Erhebungen) wider. Darüber hinaus sind Staubpartikel und Siliziumsplitter für Anomalien in der Filmtopologie verantwortlich. Nicht auszuschließen sind weiterhin eine substratinduzierte Phasenseparation – analog zur Wechselwirkung mit der Atmosphäre – oder Spincoatingartefakte. Zu diesen schichtspezifischen, morphologischen Aspekten sind weitere künftige Untersuchungen angebracht.

Die mittlere chemische Struktur der dünnen, RT-vernetzten Schichten unterscheidet sich qualitativ nicht vom Bulk, d. h., es entstehen insbesondere keine neuen Reaktionsprodukte. Quantitative Unterschiede sind jedoch im Oxiransatz auszumachen, der auf den verschiedenen Substraten von der Schichtdicke abhängt. Für dicke Schichten größer $d_{\text{EP}} = 650 \text{ nm}$ nähert sich der spektroskopische Umsatz mit wachsender Filmdicke tendenziell dem Bulkwert von $71,5 \pm 0,8 \%$ an. Für dünnere Filme sinkt der spektroskopische Umsatz auf allen Metallen mit abnehmender Filmdicke zu Werten bis hinab zu 52% . Die Vernetzungsreaktion von Oxiran- und Amingruppen ist in den dünnen Schichten offenbar signifikant gehemmt. Mögliche Gründe für die reduzierten, mittleren Umsätze sind die Vorzugsadsorption und die Anreicherung der Amingruppen an der metallseitigen Grenzfläche und die mögliche Trennung von Harz und Härter infolge substratinduzierter Entmischung, die sich auch in der oben

genannten Heterogenität der Filme manifestiert. Eine zusätzliche, besondere Wechselwirkung zwischen dem Epoxidsystem und Kupfer äußert sich in einem Anstieg des Oxiranumsatzes unterhalb von 50 nm Filmdicke.

Dies erklärt sich durch Cu^{2+} -Ionen, die mit Amingruppen lösliche Komplexe an der Grenzfläche zum Oxid bzw. Hydroxid bilden, welche in den noch flüssigen Epoxidansatz hineindiffundieren. Sie binden einerseits Amingruppen, die der Reaktion mit Oxiran folglich entzogen sind. Andererseits wirkt die Oberfläche des Kupfersubstrates in den dünnsten Filmen katalytisch auf die Vernetzung ein. Diese Wirkung und die Cu^{2+} -Konzentration nehmen mit zunehmender Lagerungsdauer der Kupferoberflächen vor der Beschichtung zu.

Während der Nachvernetzung bei 120 °C wird auf allen Metallen, vor allem aber auf Aluminium und Gold, ein weiterer Reaktionsfortschritt nachgewiesen. Ein vollständiger Oxiranumsatz wird jedoch nicht erreicht, d. h., die Umsatzhemmung in ultradünnen Filmen verschwindet auch bei erhöhter Temperatur nicht gänzlich. Die weitere Lagerung der Proben während 100 d bei 40 °C führt vor allem in 90 % relativer Luftfeuchte schnell, und langsamer auch in trockenem Argon, zu einem vollständigen Verbrauch der Oxirangruppen. Dazu müssen Amingruppen umgesetzt werden, da sich zusätzliche OH-Gruppen bilden und da die alternative Entstehung von Ethergruppen im Rahmen der Messempfindlichkeit nicht beobachtet wird.

Während der Nachvernetzung bei 120 °C und während der Lagerung bei 40 °C entstehen in den dünnen Filmen zudem bisher nicht sicher identifizierte Alterungsprodukte, die in Art, Menge und Kinetik ihrer Entstehung charakteristisch für die verschiedenen Substrate und Umgebungsmedien sind. In Oberflächennähe wird ein Stickstoffverlust detektiert. Diese Alterungseffekte nehmen mit abnehmender Epoxidfilmdicke zu und korrelieren mit den geringeren Oxiranumsätzen bzw. höheren Restamingehalten in diesen Schichten. So ist zu folgern, dass die Alterungseffekte direkt oder indirekt durch die Einwirkung der Metalloberfläche während der Vernetzung oder während der Lagerung hervorgerufen oder gefördert sind. Insbesondere auf Kupfer entstehen die neuen chemischen Spezies recht schnell und in großem Umfang. Unklar bleibt dabei, ob die Kupferoberfläche selbst oder die Cu^{2+} -Ionen (bei den erhöhten Temperaturen von Nachvernetzung bzw. Alterung) die Alterung katalytisch begünstigen.

Die den Alterungseffekten zugrunde liegenden Mechanismen sind bisher nicht verstanden. Ihre Aufklärung wird Gegenstand weiterführender Arbeiten sein.

6 Dünne Polyurethanschichten auf Metallen

Auf Polyurethanen basiert eine zweite Gruppe von technisch besonders relevanten Kleb- und Beschichtungsstoffen.

Die Polyurethane sind eine umfangreiche Klasse von Polymeren, die ganz unterschiedliche Zusammensetzungen und Eigenschaften aufweisen können [301]. Die Vielzahl der verfügbaren Aufbaukomponenten, die Möglichkeiten des gesteuerten Aufbaus über Zwischenstufen (Präpolymere) und die Anpassungsfähigkeit von Herstellung und Zusammensetzung an verschiedenartige Verfahrenstechniken und unterschiedlichste Produkthanforderungen sind für die herausragende technische Bedeutung der Polyurethane verantwortlich [301]. Ihr Verwendungsbereich wird demzufolge in [302] als einzigartig im Vergleich mit dem anderer Werkstoffe bezeichnet.

Unter dem Begriff *Polyurethan* werden in der Praxis häufig etwas unscharf alle Produkte aus der Polyaddition von di- und multifunktionellen Isocyanaten geführt (vgl. Abschnitt 6.1.1). Von Urethangruppen nahezu oder völlig freie Hochpolymere wie die Polyisocyanurate, die Polycarbodiimide, die Polyetherharnstoffe und vor allem die Polyharnstoffe werden auf diese Weise sehr häufig zu den Polyurethanen gezählt, sofern sie aus Di- bzw. Polyisocyanaten hergestellt sind [301]. Sie sollen hier jedoch keine weitere Beachtung finden.

Die gute Haftfestigkeit und die chemische Beständigkeit, die mit Polyurethanen erzielt werden können, machen sie insbesondere auch für Beschichtungen und Klebungen interessant [302, 303]. Da sich ihr Eigenschaftsspektrum noch weitaus breiter als bei den Epoxiden variieren lässt, würden Erkenntnisse über die Adhäsion von Polyurethanen auf Metallen und ihre Beeinflussung durch äußere Medien (Alterung) neue und nicht zuletzt wirtschaftlich interessante Perspektiven eröffnen.

Ihr Einsatz stützt sich jedoch auch heute noch sehr stark auf empirisches Wissen und Parameterstudien. Über den Einfluss der Phasengrenze auf das Verhalten der Beschichtungen und von Klebverbunden gibt es nahezu keine wissenschaftlichen Grundlagenkenntnisse (vgl. Abschnitt 6.1.3).

In Analogie zur Darstellung für das Epoxidsystem (siehe Kapitel 5) gibt Abschnitt 6.1 zunächst einen allgemeinen Überblick zum aktuellen Stand des Wissens hinsichtlich der Vernetzung und der Struktur von Polyurethanen im Bulk und in dünnen Schichten bzw. in der Interphase. Die Resultate für die Komponenten des ausgewählten Polyurethansystems und sein Verhalten im Bulk sowie in dünnen Schichten auf Gold, Aluminium und Kupfer sind in den Abschnitten 6.2 bis 6.4 dargestellt.

6.1 Vernetzung und Struktur von Polyurethanen (Stand der Literatur)

Der nachfolgende Abschnitt 6.1.1 fasst die wichtigsten Reaktionen bzw. Teilreaktionen zur Polyaddition von Polyurethanen zusammen, die ihre Primärstruktur bestimmen. Abschnitt 6.1.2 geht anschließend auf die Sekundär- und Tertiärstruktur sowie auf die Homogenität der Polymere näher ein. Die Aussagen aus den Abschnitten 6.1.1 und 6.1.2 sind nicht zuletzt für die Auswahl eines geeigneten Polyurethansystems von Bedeutung.

Abschnitt 6.1.3 gibt den derzeitigen Stand des Wissens zu den physikalischen und chemischen Wechselwirkungen zwischen reaktiven Polyurethansystemen und Metallen wieder und berücksichtigt vor allem Resultate, die für die Interpretation der Untersuchungen an dünnen Schichten von Bedeutung sind.

Die Grundlagen zur Chemie, zur Struktur und zu den Eigenschaften der Polyurethane (PU) sind in der Literatur in großem Umfang verfügbar (z. B. [301, 304-306]), was ihre große technische Bedeutung unterstreicht. Auch Polyurethanelastomere sind detailliert berücksichtigt (z. B. [305]). Die allgemeine Chemie der Isocyanate kann beispielweise [307] in ausführlicher Form entnommen werden. Eine vollständige Darstellung würde jedoch den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Die Ausführungen im folgenden Abschnitt 6.1.1 und vor allem in Abschnitt 6.1.2 geben daher nur eine Übersicht über die wichtigsten Aussagen aus der Literatur.

6.1.1 Polymerisationsreaktionen im Bulk

Die Urethanchemie beruht in hohem Maße auf der hohen Reaktivität der Isocyanatgruppe gegenüber nukleophilen Reaktionspartnern.¹²⁴ Nukleophile Reaktionspartner sind vor allem Verbindungen mit aciden Wasserstoffatomen, wie z. B. in Hydroxyl- und Amingruppen. Je stärker die Nukleophilie des Reaktionspartners ist, desto leichter und schneller verläuft die Addition bzw. um so niedriger ist die Umsetzungstemperatur [301].

Das charakteristische Strukturelement der Urethane¹²⁵ ist die Urethangruppe, die aus der Additionsreaktion von Isocyanatgruppen ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) und Hydroxylgruppen ($-\text{OH}$) entsteht. Diese Reaktion ist in Abb. 6.1-1 schematisch dargestellt. Urethangruppen werden seltener auch als Carbamatgruppen bezeichnet. *Polyurethane* entstehen aus der *Polyaddition* von

¹²⁴ Die große Reaktivität der Isocyanatgruppe gegenüber nukleophilen Reaktionspartnern erklärt sich aus dem ausgeprägt positiven, d. h. elektrophilen Ladungscharakter, den der Kohlenstoff im kumulierten Doppelbindungssystem zwischen den elektrophilen Sauerstoff- und Stickstoffatomen einnimmt. Dieser kann z. B. durch Substitution des die NCO-Gruppe tragenden Restes beeinflusst werden [301].

¹²⁵ Die Trivialbezeichnung Urethan bezeichnet nach IUPAC die Substanzklasse der Carbamate, d. h. die Ester der Carbaminsäure. Sie gab der Polyurethanchemie ihren Namen.

Polyisocyanaten und *Polyolen*. Die Auswahl verschiedener Isocyanate (z. B. aromatisch oder aliphatisch) und Alkoholkomponenten (z. B. Polyether oder Polyester, unterschiedliche Kettenlänge und Funktionalität) ermöglicht die vielfältigen Variationsmöglichkeiten für die resultierenden Eigenschaften der Polyurethane. Difunktionelle Edukte führen zu linearen Ketten bzw. zu thermoplastischen Polymeren. Vernetzte Polyurethane werden in der Regel mit multifunktionellen Edukten hergestellt.

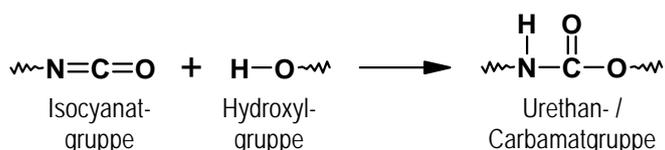


Abb. 6.1-1: Bildung von Urethangruppen aus der Reaktion von Isocyanat- mit Hydroxylgruppen.¹²⁶

Primäre und sekundäre Amingruppen sind stärker nukleophil als die Hydroxylgruppen und besitzen somit auch eine größere Reaktivität für die Additionsreaktion mit Isocyanatgruppen. Als Reaktionsprodukt entstehen Harnstoffgruppen (Abb. 6.1-2), die auch als Carbamidgruppen bezeichnet werden.

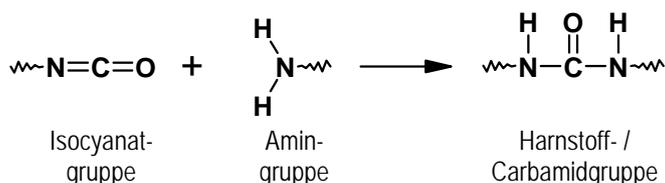


Abb. 6.1-2: Reaktion von Isocyanat- mit Amin- zu Harnstoffgruppen (Carbamidgruppen).

Isocyanatgruppen setzen sich mit Wasser ebenfalls zu Harnstoffgruppen um. Dabei wird jedoch Kohlenstoffdioxid (CO₂) als ein weiteres Reaktionsprodukt abgespalten.¹²⁷ Die zugehörige Reaktionsgleichung ist in Abb. 6.1-3 dargestellt. Die genannte Reaktion hat eine große praktische Bedeutung für die Herstellung geschäumter Polyurethane, da das sich bildende CO₂ hier die Funktion eines Treibgases übernehmen kann.

¹²⁶ In der Literatur [308] werden drei mögliche Mechanismen für die Urethanbildung diskutiert. Die Addition von Isocyanat- und Hydroxylgruppe kann insbesondere über die Bildung eines zyklischen Übergangszustands erfolgen. Möglich ist auch ein ionischer Übergangszustand mit anschließender Urethanbildung. Schließlich kann ein instabiler Alkohol-Isocyanat-Komplex entstehen, der mit einer weiteren Hydroxylgruppe zur Urethangruppe weiterreagiert. Details zu diesen Reaktionsmechanismen sind [308] zu entnehmen.

¹²⁷ Bei der Reaktion von Isocyanatgruppen mit Wassermolekülen entsteht als primäres Reaktionsprodukt zunächst die instabile Carbamidsäure, die unter Abspaltung von CO₂ zu einer Aminogruppe zerfällt. Diese Aminogruppe reagiert mit einer Isocyanatgruppe sofort zu symmetrischem Harnstoff weiter. In [309] ist dieser vereinfachte Mechanismus weiter präzisiert.

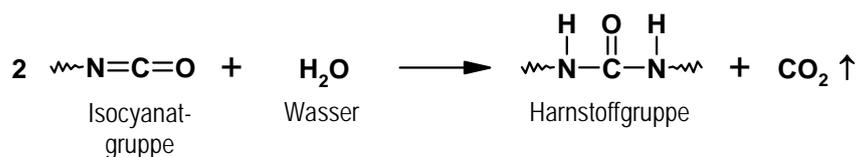


Abb. 6.1-3: Chemische Umsetzung von Isocyanatgruppen mit Wasser zu einer Harnstoffgruppe.

Die Bildung von Polyurethanen und Polyharnstoffen wird von zahlreichen organischen und anorganischen Substanzen katalysiert [301, 310]. Abschnitt 6.1.3 geht auf den katalytischen Wirkmechanismus von Metallen bzw. Metallionen näher ein. Der Literatur [311] zufolge (auto-) katalysieren Harnstoffgruppen die weitere Harnstoffbildung ebenso wie die Urethanbildung aus Isocyanat und Alkohol (ein möglicher Reaktionsmechanismus kann [311] entnommen werden). Auch die Autokatalyse durch Urethangruppen wird erwähnt [306].

Die Urethan- bzw. Harnstoffgruppen besitzen zusätzliche acide Wasserstoffatome, die mit überschüssigen Isocyanatgruppen weiterreagieren können. Bei dieser Folgereaktion entstehen Allophanat- bzw. Biuretgruppen (siehe Abb. 6.1-4), die als Sekundärbindungen zur Vernetzung des Polyurethans (Bildung von Netzwerkknoten) beitragen [312]. Die Reaktivität der Urethan- und Harnstoffgruppen ist jedoch entscheidend geringer als die der Alkohol- oder Amingruppen. Die nicht katalysierte Synthese von Allophanatgruppen gelingt daher erst bei Temperaturen $> 100 \text{ }^\circ\text{C}$ (üblicherweise bei ca. $150 \text{ }^\circ\text{C}$) [306].¹²⁸ Für die Polyaddition bei Raumtemperatur ist sie hingegen vernachlässigbar [301, 306].

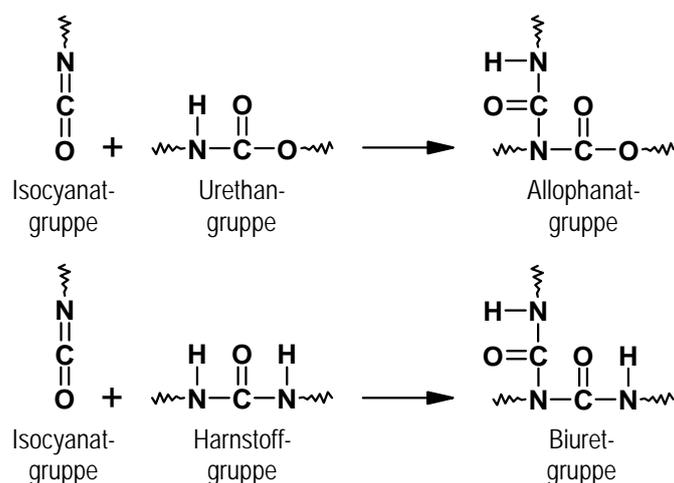


Abb. 6.1-4: Reaktion von Isocyanat- mit Urethan- bzw. Harnstoffgruppen zu Netzwerkknoten aus Allophanat- bzw. Biuretgruppen.

¹²⁸ Tertiäre Amine (z. B. Diazabicyclooktan), Metallcarboxylate (z. B. Dibutylzinn-dilaurate) oder starke Säuren (z. B. Chlorwasserstoff oder Phosphorsäure) werden für die Katalyse der Allophanatsynthese genutzt. Auch Zinn(II)-Derivate (z. B. Zinn(II)-di-2-ethylhexanoat oder Zinn(II)-Dichloride) beschleunigen die Allophanatbildung [306].

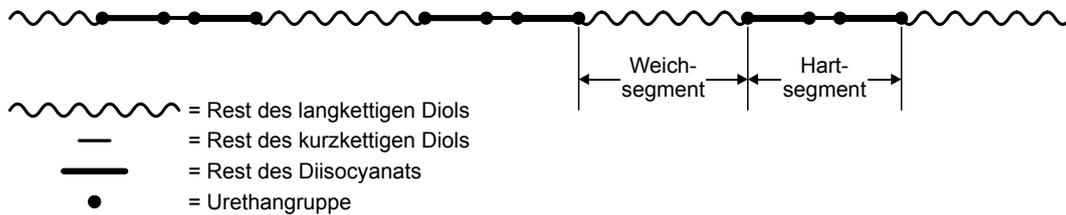
Für die vorliegende Arbeit wird ein Polyurethansystem ausgewählt, das sich lediglich aus einem aromatischen Polyisocyanathärter und aliphatischen Polyetherpolyolen im stöchiometrischen Mischungsverhältnis der reaktiven Gruppen zusammensetzt (siehe Abschnitt 6.2). Die Polymersynthese beruht dann auf der Additionsreaktion von Isocyanat- und Hydroxylgruppen entsprechend Abb. 6.1-1. Die Bildung von Harnstoffgruppen nach Abb. 6.1-3 kann bestenfalls geringfügig als Nebenreaktion relevant werden, wenn Wasser, z. B. aus der feuchten Umgebungsluft, als Verunreinigung aus den Alkoholkomponenten oder als Adsorbat auf den Oberflächen, mit den Isocyanatgruppen reagiert. Auf die Zugabe von Katalysatoren oder anderen Additiven zum Polyurethansystem wird bewusst verzichtet. Die Polyaddition erfolgt zudem bei niedrigen Temperaturen unter 100 °C. So sollten Nebenreaktionen, wie z. B. die Bildung von Allophanat- bzw. Biuretgruppen (und auch Reaktionen von Isocyanatgruppen untereinander, siehe Abschnitt 6.2.2), im Bulk vermieden werden können. Das Ziel der gewählten Klebstoffformulierung ist die Herstellung eines im Bulk homogenen Elastomers. Der folgende Abschnitt geht daher auf die Morphologie und die Homogenität der Polyurethane näher ein.

6.1.2 Struktur und Homogenität des Bulks

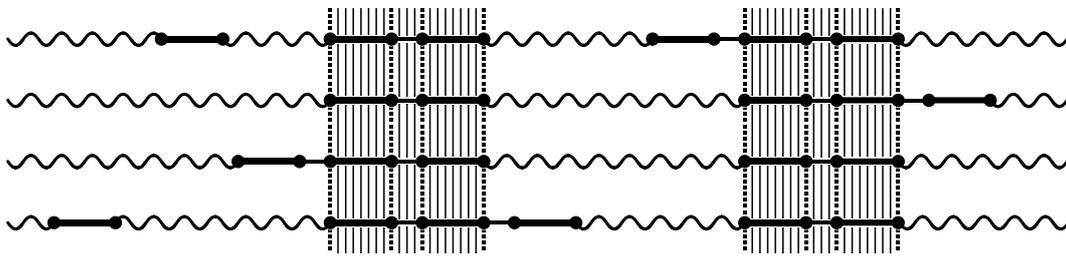
Neben der Primärstruktur (z. B. chemische Zusammensetzung, Kettenlänge und -steifigkeit, Verzweigungs- bzw. Vernetzungsgrad) aus Abschnitt 6.1.1 bestimmen insbesondere auch die inter- und intramolekularen Wechselwirkungen (z. B. Wasserstoffbrücken [313, 314]) der Molekülketten in hohem Maße die übermolekularen Ordnungsstrukturen (d. h. die Sekundär- und die Tertiärstruktur) und damit letztlich die Morphologie der Polyurethane [301].

Viele technisch relevante Polyurethane sind aus mindestens drei Grundkomponenten aufgebaut: einem langkettigen Polyether- oder Polyesterdiol, einem Diisocyanat und einem sogenannten Kettenverlängerer wie z. B. Butandiol, Glykol, Wasser oder Diamin [301, 305]. Derartige Polyurethane sind meist Thermoplaste und weisen eine überwiegend lineare Kettenstruktur mit zwei alternierenden Segmenten (vgl. Abb. 6.1-5a) auf. Das erste Segment besteht dabei aus der flexiblen Polyether- bzw. Polyesterkette (sogenanntes *Weichsegment*), das zweite Segment besteht aus dem steiferen Additionsprodukt der Reaktion des Diisocyanats mit dem Kettenverlängerer (sogenanntes *Hartsegment*) [301]. Diese thermoplastischen Polyurethane können aufgrund der beschriebenen segmentierten Struktur als Blockcopolymerie aufgefasst werden. Die thermodynamische Unverträglichkeit der beiden Segmente des Polyurethans, die vor allem auf die oben genannte Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrücken (Abb. 6.1-5b) zurückzuführen ist, kann je nach Länge und Abfolge der Segmente zu einer Phasentrennung in *Weichdomänen* und *Hartdomänen* (Abb. 6.1-5c) führen [315-319]. Dabei können sowohl eine Nanophasentrennung des Polyurethans in der

Größenordnung der Kettensegmente [316] als auch eine Mikrophasentrennung [320] auftreten.



a) Primärstruktur eines segmentierten Polyurethans (idealisiert); die Urethangruppen und die Diisocyanatreste (ggf. einschließlich Kettenverlängerer) bilden das Hartsegment, die (langkettigen) Polyolreste bilden das Weichsegment



b) Nahordnungswechselwirkungen zwischen den Hartsegmentketten (Sekundärstruktur), z. B. aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen



c) Phasenseparation (schematisch) in Form zylinderförmiger Domänen der Hartsegmente in einem thermoplastischen Polyurethan (Tertiärstruktur)

Abb. 6.1-5: Primär-, Sekundär- und Tertiärstruktur (schematisch) von segmentierten, thermoplastischen Polyurethanen (in Anlehnung an [302]).

Für die Herstellung von Polyurethanen ohne Segmentstruktur wird hingegen auf einen Kettenverlängerer verzichtet. Die Phasentrennung kann darüber hinaus durch eine chemische Vernetzung verhindert werden [321].

Die vorliegende Arbeit stützt sich dementsprechend auf die Auswahl und Untersuchung eines schwach vernetzten, elastomeren Polyurethans ohne Kettenverlängerer. Im Bulk sind folglich homogene Eigenschaften zu erwarten.

6.1.3 Wechselwirkungen und Interphasen mit Metallen

In Abschnitt 6.1.1 konnte bereits festgestellt werden, dass die Reaktion von Isocyanat- und Hydroxylgruppen sowie weitere Reaktionen der Polyurethanchemie von zahlreichen Verbindungen katalysiert werden. Viele dieser Verbindungen sind Metallionen bzw. Komplexe, die Metallionen enthalten. Sowohl die verschiedenen Metalloberflächen als auch ggf. von ihnen freigesetzte Ionen (vgl. Resultate zum Epoxidsystem in Kapitel 5) können auf diesem Wege Einfluss auf die Entstehung der Polymerstruktur in der Interphase nehmen. Die zugrunde liegenden Mechanismen verdienen daher eine detaillierte Betrachtung.

Metallverbindungen, -ionen und metallhaltige Komplexe können [306] zufolge auf zwei verschiedene Arten katalytisch auf die Polyaddition von Isocyanat- und Hydroxylgruppen einwirken.

Im ersten vorgeschlagenen Mechanismus (siehe Abb. 6.1-6) lagert sich die Metallverbindung an den Kohlenstoff der Isocyanatgruppe an, der Elektronen bereitstellt (Lewis-Wechselwirkung). Diese Anlagerung führt zu einer besseren Reaktivität der Isocyanatgruppe mit dem Polyol, da sie den elektrophilen Charakter ihres Kohlenstoffatoms erhöht.

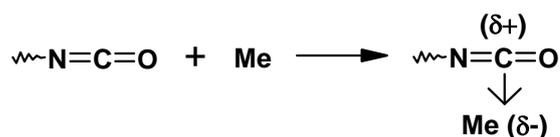


Abb. 6.1-6: Wirkung von Metallverbindungen als Lewis-Katalysator auf die Reaktivität von Isocyanatgruppen [306] (Me = Metallverbindung).

Im zweiten Prozess (siehe Abb. 6.1-7) reagiert der Katalysator mit der Hydroxylgruppe des Polyols zu einem Metallalkoholat, das reaktiver als die ursprüngliche Hydroxylgruppe ist. Das Metallalkoholat verbindet sich dann mit der Isocyanatgruppe zu einem Metall-Urethan-Komplex, der sich schließlich zu einer Urethangruppe unter Rückbildung des Alkoholats aufspaltet.

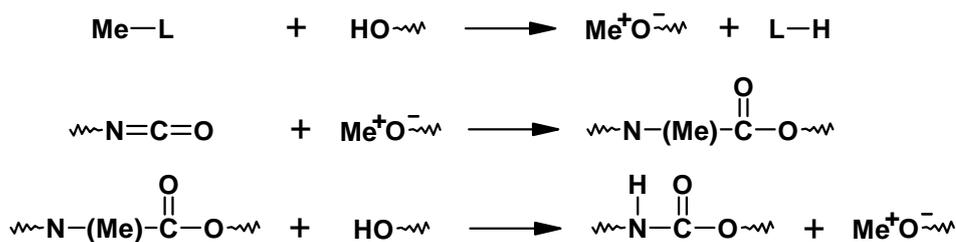


Abb. 6.1-7: Wirkung von Metallverbindungen als Katalysator auf die Urethansynthese [306]
(Me = Metall, L = Ligand).

Zu den effektivsten Katalysatoren für die Synthese von Polyurethanen zählen neben tertiären Aminen insbesondere die Sn^{4+} -Verbindungen [322-325]. Als Reaktionsmechanismus für ihre Katalyse wird die Bildung von Alkoxiden (Metallalkoholate) als Übergangszustände in monomerer [326] oder dimerer Form [324, 325, 327] vorgeschlagen. In zahlreichen Fällen wird auch eine Katalyse durch Cu^{2+} -Ionen beobachtet (z. B. in [328-332]). Der Mechanismus verläuft [327] zufolge ebenso über die über Bildung von Alkoxiden. Gleiches gilt für Fe^{3+} -Ionen und weitere Metallverbindungen [333]. Andere Autoren [328, 332] bevorzugen dagegen die Aktivierung der Isocyanatgruppe durch Koordination ihres Sauerstoff- und Stickstoffatoms mit dem Cu^{2+} -Ion als Erklärung für die Katalyse. Von einer Katalyse der Polyaddition durch Aluminium- oder Goldverbindungen wird nicht berichtet.

Die zur Polyurethanalalyse zitierten Untersuchungen haben gemeinsam, dass die ausgewählten Metallionen und -komplexe gezielt dem flüssigen, reaktiven Gemisch von Isocyanat- und Hydroxylverbindungen beigelegt wurden. Meist reagieren monofunktionelle Edukte unter Einwirkung des gelösten Katalysators in der flüssigen Phase zu Urethanverbindungen. Dem Autor sind keine Veröffentlichungen bekannt, die über die Polyadditionsreaktion und ihre Kinetik auf einer ggf. katalytisch wirkenden, metallischen Oberfläche berichten. Für die Aufklärung der chemischen Struktur der Interphase und ihrer Entstehung sollen diese Aspekte daher eine ausführliche Beachtung finden.

Die Adhäsion der Polyurethane als Klebstoffe und Beschichtungen auf metallischen Oberflächen ist noch weitaus weniger verstanden als die der Epoxidsysteme. In der Literatur sind nur wenige Informationen zu finden.

Für reine, elastomere Polyester- und Polyetherurethane werden allgemein eine geringe Haftung und vor allem eine schlechte Beständigkeit auf technischen Stahl-, Kupfer- und Aluminiumoberflächen festgestellt [334]. Die Gründe dafür sind jedoch nicht bekannt. In der Praxis werden daher spezielle Vorbehandlungen der genannten Metalloberflächen durchgeführt bzw. oligomere und polymere Haftvermittler (z. B. auf Phenol- bzw. Epoxidharzbasis oder Polyvinylformal) eingesetzt [334], die die Verbundfestigkeit (z. B. im Zugschertest) wesentlich verbessern.

Für die Polyurethanbildung an Metalloxid-/hydroxid-Oberflächen werden Reaktionen der Isocyanatgruppen zum Amin, zu einem substituierten Harnstoff oder zum Metallsalz der Phenylcarbaminsäure angenommen [334]. Bisher ist jedoch keiner dieser Mechanismen sicher identifiziert worden. Als mögliche weitere Varianten für die Adhäsion werden in [335] Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen der Isocyanatkomponente (MDI) und dem Metalloxid sowie die Degradation des MDIs und anschließende Chemi- oder Physisorption der Degradationsprodukte genannt, aber nicht belegt [335, 336]. Wie bei den Epoxiden deuten die wenigen Arbeiten, die sich mit den Adhäsionsmechanismen der Polyurethane befassen, auf selektive Wechselwirkungen der Moleküle mit den verschiedenartigen Substratoberflächen hin. In der Literatur [337-339] wird ohne direkten oder eindeutigen Nachweis vorgeschlagen, dass die Adhäsion der Urethane auf Metallen zumindest teilweise auf die naheliegende Reaktion von Isocyanatgruppen mit den Hydroxylgruppen der Metalloberfläche zu Metalloxidcarbamateestern zurückzuführen ist (vgl. chemische Gleichung in Abb. 6.1-8).

Dillingham et al. [335, 336] bestätigen dieses Reaktionsprodukt auf Stahl mithilfe der FTIR (GIR-Technik), stellen aber fest, dass vor der Esterbildung zunächst Carbamatsalze aus Isocyanatgruppen und dem hydratisierten Metalloxid entstehen. Eine Isocyanatgruppe reagiert dazu zunächst mit auf der Oberfläche adsorbiertem Wasser zur Carbaminsäure, die mit einer Hydroxylgruppe der Metalloberfläche ein Carboxylatsalz bildet (vgl. Abb. 6.1-9). Die Entstehung von Harnstoff aus der Carbaminsäure mit einer weiteren Isocyanatgruppe wird in Oberflächennähe ohne Nachweis als wenig wahrscheinlich eingestuft. Dies wird damit begründet, dass die Harnstoffbildung aus der Reaktion der Carbaminsäure mit einer weiteren Isocyanatgruppe einen komplizierteren Prozess darstellt, d. h. mehr Reaktionsschritte erfordert, als die Reaktion zum Carboxylatsalz mit einer Hydroxylgruppe der Oberfläche. Außerdem werden die sterisch ungünstigen Verhältnisse an der Metalloberfläche für die Reaktion mit dieser zusätzlich nötigen Isocyanatgruppe angeführt. Das Carboxylatsalz besteht aus einem Carboxylatanion und einer protonierten Metallhydroxidgruppe (Kation). Erst durch Erhöhung der Temperatur (auf einen nicht angegebenen Wert) soll sich aus der Ionenbindung des Salzes die kovalente Bindung des Metalloxidcarbamatesters entwickeln. Die sehr weitreichenden Interpretationen der Autoren erschließen sich aus den angegebenen IR-Spektren nicht. Die Aussagen stützen sich fast ausschließlich auf die Identifikation zweier verrauschter Banden als Metallcarboxylatschwingungen. Sie ist angesichts der Qualität der Spektren zumindest fragwürdig und bedarf weiterer Experimente. Der angegebene Reaktionsmechanismus ist als Möglichkeit dennoch sinnvoll. Insbesondere die postulierte Beteiligung von adsorbierten Wassermolekülen ist interessant, da physisorbiertes Wasser stets auf den Substratoberflächen anzutreffen ist [340] und einen wichtigen Einflussfaktor für die Klebfestigkeit darstellt.



Abb. 6.1-8: Adhäsionsmodell für die Haftung von Polyurethanen auf Metallen durch Reaktion von Isocyanatgruppen mit Hydroxylgruppen der Oberfläche zu Metalloxidcarbamateestern (nach [335, 336]).

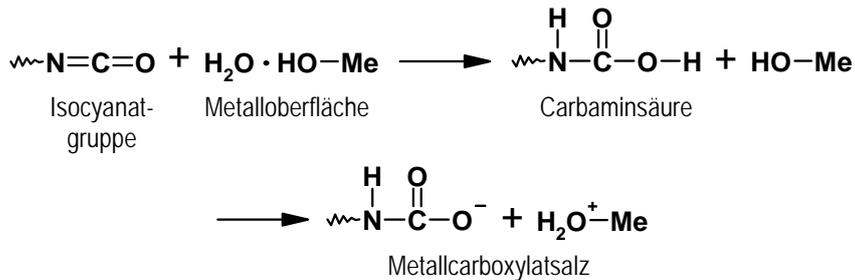


Abb. 6.1-9: Bildung eines Carboxylatsalzes aus Isocyanatgruppen und den Hydroxylgruppen einer Metalloberfläche unter Beteiligung von adsorbiertem Wasser (nach [335, 336]).

Kircher et al. [341] berichten entgegen der Darstellung in [335, 336] von der Harnstoffbildung (IR-Bande bei 1645 cm^{-1}) in dünnen Isocyanatschichten (4,4'-MDI) auf verschiedenen nativen Metalloberflächen (Silber, Kupfer, Aluminium, Titan, Chrom, Messing und Stahl St50), nachgewiesen mit einer IR-Reflexionstechnik. Sie wird vor allem auf die Reaktion der Isocyanatgruppen mit adsorptiv gebundenem Wasser der Oberflächen zurückgeführt, die von den verschiedenen Metallen unterschiedlich stark katalysiert wird. Der Zutritt von Wasser aus der Atmosphäre in die Schichten wird von den Autoren jedoch nicht experimentell ausgeschlossen, sondern nur aufgrund der substratspezifisch unterschiedlichen Resultate als weniger bedeutend eingestuft. Die Harnstoffbildung erfolgt bei Raumtemperatur vor allem auf Kupfer und Messing relativ schnell und deutlicher langsamer auch auf Aluminium und den anderen Metallen. Die Resultate zeigen weiterhin, dass die Vorbehandlung der Oberflächen eine große Rolle für die Harnstoffbildung spielt. Mit Natronlauge geätzte Aluminiumoberflächen weisen eine sehr viel stärkere Harnstoffbildung auf als der unbehandelte Zustand. Die Autoren vermuten, dass die Harnstoffbildung in Reaktivsystemen aus Polyisocyanaten und Polyolen mit der Urethanbildung konkurriert. Da der Zutritt von Wasser aus der Atmosphäre nicht ausgeschlossen wurde, bleibt die Quelle des für die Harnstoffbildung nötigen Wassers unbestimmt. Unter den untersuchten Metallen ist jedenfalls vor allem Kupfer ein effektiver Katalysator für die Reaktion. Offen bleibt weiterhin, ob und wie die Harnstoffbildung in einem Reaktivsystem abläuft und welchen Einfluss sie auf die Wechselwirkungen des Polyurethans mit den Substratoberflächen hat.

Die Bedeutsamkeit des Oberflächenzustandes der Metalle unterstützen weitere Resultate [338], die stark verrostetem Stahl, wie auch kontrolliert oxidierten Oberflächen von Eisen, Nickel und ihren Legierungen, eine bessere Adhäsion bzw. mechanische Festigkeit ihrer Verbunde zuschreiben. Der Rückschluss von der Verbundfestigkeit aus mechanischen Tests in Parameterstudien auf die Adhäsion ist allerdings nicht zuverlässig. Sie helfen jedoch indirekt, bei der Diskussion der verschiedenen möglichen Einflussfaktoren (z. B. in [342]).

Dass die Wechselwirkung zwischen Polyurethansystemen und metallischen Oberflächen über die Harnstoffbildung und die Entstehung von Metalloxidcarbamatestern an der Grenzfläche hinausgeht, zeigen Eisenionen, die auf Bruchflächen und in dünnen Schichten eines feuchtevernetzenden Polyurethans auf Stahl nachgewiesen werden [339]. Es wird vermutet, dass Eisenatome durch Reaktionen an der Oberfläche oxidiert und als Ionen in die Interphase eingebaut werden.

Metallionen (z. B. des Mangans und des Kupfers) im Polymer können schließlich auch einen Einfluss auf das Degradationsverhalten (TGA) von Polyesterurethanen haben [343]. Für die Eigenschaften der Interphase und ihr Alterungsverhalten sind auch diese Resultate von Bedeutung. In den Untersuchungen werden die Ionen jedoch gezielt beigefügt und stammen nicht aus der Wechselwirkung mit einer Metalloberfläche.

Der Stand des Wissens kann zusammenfassend so beschrieben werden, dass die Adhäsion von Polyurethanen auf Metallen noch nicht verstanden ist. Dies gilt noch mehr für die chemische Struktur der Interphase, die sich als Folge der adhäsiven Wechselwirkungen entwickelt. Die Struktur der Interphase vernetzter Reaktivsysteme und vor allem die Reaktionen bzw. ihre Kinetik, die zu ihrer Entstehung führen und letztlich ihre Eigenschaften bestimmen, sind weitgehend unbekannt. Es stellt sich jedoch heraus, dass bestimmte Aspekte von besonderem Interesse sind und in den nachfolgenden Betrachtungen besondere Aufmerksamkeit verdienen. Dies gilt für die Reaktionskinetik in dünnen Schichten bzw. die Katalyse der Vernetzung und von Nebenreaktionen (z. B. Harnstoffbildung). Der Oberflächenzustand der Substrate ist stets zu beachten. Weiterhin kann die Entstehung und die Diffusion von Metallionen die Strukturbildung in der Interphase beeinflussen. Dies kann insbesondere die Reichweite der Effekte bestimmen, d. h., es sind unterschiedliche Eigenschaften in Abhängigkeit von der Filmdicke zu erwarten.

Der nachfolgende Abschnitt stellt die Komponenten des ausgewählten Polyurethansystems und ihre Eigenschaften vor. Die Abschnitte 6.3 und 6.4 behandeln den Polyurethanbulk und die dünnen Schichten, die schließlich Rückschlüsse auf das Interphasenverhalten erlauben sollen.

6.2 Die Komponenten des gewählten Polyurethansystems

Die Auswahl der Polyurethankomponenten zielt auf ein homogenes, nicht phasensepariertes System mit Elastomereigenschaften und technischer Relevanz ab. Die Eigenschaften der Komponenten werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

Das Polyurethansystem setzt sich aus technischen Produkten der Bayer AG zusammen. Die Harzkomponente (Abschnitt 6.2.1) ist ein Gemisch aus einem langkettigen, linearen Polypropylenetherdiol („Diol“; Desmophen[®] 2060 BD) und einem kompakteren, trifunktionellen Polypropylenetherpolyol („Triol“; Desmophen[®] 1380 BT). Als Härterkomponente (Abschnitt 6.2.2) ist ein modifiziertes Diphenylmethan-4,4'-Diisocyanat (Desmodur[®] CD) vorgesehen. Auf Additive oder Füllstoffe wird, wie im Falle des Epoxidsystems (Kapitel 5), verzichtet.

Die Isocyanat- und Hydroxylgruppen des Systems werden im stöchiometrischen Mischungsverhältnis (NCO:OH = 1:1) angesetzt, um einen vollständigen Umsatz der funktionellen Gruppen im ausreagierten Polymer zu ermöglichen. Das quervernetzende Triol und das langkettige Diol werden miteinander vermischt, sodass ein weitmaschiges Netzwerk entsteht, welches dem vernetzten Polyurethansystem seine elastomeren Eigenschaften verleiht. Darüber hinaus wird so die Separation in Hart- und Weichdomänen vermieden, die von inhomogenen, segmentierten Polyurethanen bekannt ist.

Das IR-Spektrum der unreaktierten Mischung der Edukte kann aus den Eigenschaften der reinen Komponenten berechnet werden (Abschnitt 6.2.4), sodass eine wichtige Grundlage für die spätere quantitative Auswertung von Polyurethanspektren gegeben ist.

Abschnitt 6.2.3 fasst die wesentlichen Eigenschaften des Lösungsmittels Tetrahydrofuran (THF) zusammen, das für die Dünnschichtpräparation in Abschnitt 6.4.1 verwendet wird.

6.2.1 Das Polyolharzgemisch aus Desmophen[®] 2060 BD und 1380 BT

Polyetherpolyole liefern das am meisten gebrauchte „Rückgrat“ für Polyurethane [344]. Durch die technisch einfache Synthese aus zwei- und mehrwertigen Alkoholen und Epoxiden (Propylen- und/oder Ethylenoxid) ist für die Technik eine breite Auswahl lang- und kurzkettiger Polyetherpolyole mit verschiedener Funktionalität verfügbar. Damit wird bei Polyurethanen ein Eigenschaftsspektrum von wenig vernetzt / linear-weich bis hochvernetzt-hart abgedeckt. Die Polyetherpolyole sind – verglichen mit den Polyesterpolyolen – in der Herstellung billiger, bei vergleichbarer Kettenlänge weniger viskos, besser hydrolysestabil, jedoch empfindlicher gegen Fotooxidation [344].

Die Polyetherpolyole Bayer Desmophen[®] 2060 BD und Desmophen[®] 1380 BT eignen sich in Verbindung mit zahlreichen Desmodur[®]-Typen zur Herstellung von elastischen Beschichtungen und von Reaktionsklebstoffen [345, 346]. Ihr Gemisch dient in dieser Arbeit als Harzkomponente für das Polyurethansystem.

Desmophen[®] 2060 BD ist ein lineares Polypropylenetherdiol, das mit einer mittleren molaren Masse von ca. 2000 g/mol bei Raumtemperatur als niedrigviskose, farblose Flüssigkeit vorliegt. Die chemische Strukturformel ist Abb. 6.2-1 zu entnehmen. Mit durchschnittlich 34,2 Polyethereinheiten ist das Diol recht langkettig. Die Reaktion seiner Hydroxylgruppen mit den Isocyanatgruppen des 4,4'-MDI-Härters führt zum Aufbau linearer Polymerketten.

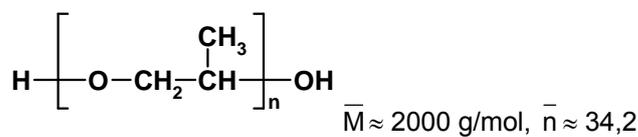


Abb. 6.2-1: Chemische Strukturformel zu Desmophen[®] 2060 BD (Polypropylenetherdiol).

Desmophen[®] 1380 BT ist ein trifunktionelles Polypropylenetherpolyol¹²⁹ (Triol, vgl. Strukturformel in Abb. 6.2-2), das mit einer mittleren molaren Masse von ca. 444 g/mol eher kurzketzig ist. Es liegt bei Raumtemperatur wie das Diol als farblose, niedrigviskose Flüssigkeit vor. Im Polyurethan sorgt es für die Entstehung von Verzweigungspunkten, was schließlich in einem dreidimensionalen Polymernetzwerk resultiert.

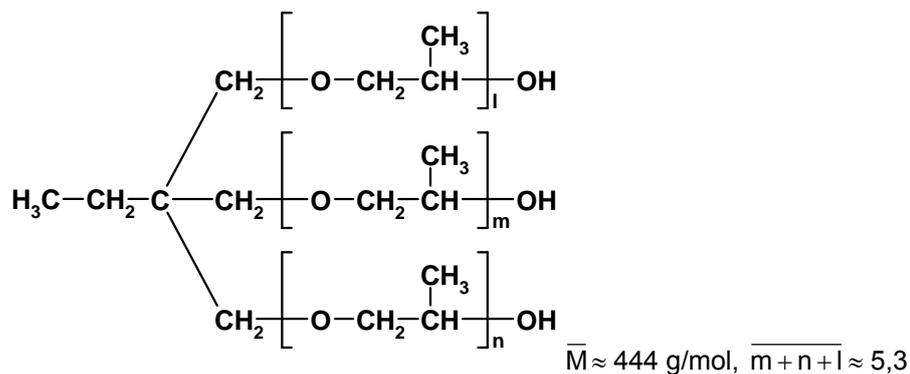


Abb. 6.2-2: Chemische Strukturformel zu Desmophen[®] 1380 BT (Polypropylenethertriol).

In ausführlichen Voruntersuchungen zur Auswahl des Polyurethansystems [119, 347] wurde das Mischungsverhältnis aus dem kettenverlängernden Diol und dem quervernetzenden Triol variiert, um im vollständig ausreagierten Zustand ein elastomeres Polymersystem (Glasübergangstemperatur deutlich unterhalb RT) mit ausreichenden Zugscherfestigkeiten von Ver-

¹²⁹ Bei der Herstellung von Desmophen[®] 1380 BT wird 1,1,1-Trimethylolpropan als Starter für die Polyaddition mit Propylenoxid eingesetzt.

bunden mit Aluminium zu erhalten. Für ein stöchiometrisches Verhältnis von Hydroxyl- und Isocyanatgruppen wird ein Optimum dann erzielt, wenn 80 Mol-% der OH-Gruppen aus Triol und 20 Mol-% aus Diol stammen ($\text{NCO:OH} = 1:1$, $\text{OH}_{\text{Triol}}:\text{OH}_{\text{Diol}} = 80:20$).

Zur Präparation des Polyurethans und für alle nachfolgenden Experimente wird schließlich eine Polyolmischung aus Desmophen[®] 1380 BT und Desmophen[®] 2060 BD in ausreichender Menge als Vorrat erstellt, die dem gewünschten Mischungsverhältnis entspricht.¹³⁰ Diese Maßnahme vermeidet Mischungsfehler bei der Einwaage von Kleinstmengen und verbessert die Reproduzierbarkeit.

Polyetherpolyole nehmen aus der Umgebungsluft leicht Feuchtigkeit auf [345, 346] und sollen daher unter trockenen Bedingungen gelagert werden. Die Komponenten des gewählten Polyurethansystems werden stets im Handschuhkasten unter Argon bei Raumtemperatur aufbewahrt und dort auch verarbeitet. Triol und Diol enthalten jedoch bereits im Anlieferungszustand eine sehr geringe Menge ($\leq 0,05\%$) an Wasser [345, 346], die für technische Produkte unvermeidlich ist. Die Bedeutung des Wassergehalts liegt darin, dass Wassermoleküle mit Isocyanatgruppen zu Harnstoff reagieren können. Bei dieser Reaktion entsteht CO_2 -Gas, welches für Polyurethanklebstoffe und -beschichtungen unerwünscht ist (Blasen- bzw. Schaumbildung). Der erwähnte „natürliche“ Wassergehalt der Polyolkomponenten hat sich im Rahmen dieser Arbeit jedoch als unkritisch bzw. vernachlässigbar herausgestellt, wenngleich eine geringe CO_2 -Bildung tatsächlich experimentell nachgewiesen werden konnte (vgl. Abschnitt 6.3.2). Auf eine Trocknung der Polyole darf daher im Rahmen dieser Arbeit verzichtet werden. Triol und Diol werden für alle Untersuchungen und für die Präparation der Proben im Anlieferungszustand belassen.

Die technischen Daten zu Triol, Diol und der Polyolmischung sind in Anhang 10.2.1.5 zusammengefasst.

Diol und Triol unterscheiden sich hinsichtlich ihrer charakteristischen IR-Banden nicht wesentlich (siehe die Spektren der Einzelkomponenten in Abb. 10.5-9a und in Abb. 10.5-10a, Anhang 10.5). Abb. 6.2-3 fasst daher die Bandenzuordnung im IR-Spektrum des Polyolgemisches zusammen. Neben den gängigen Bandenkatalogen [87-91] sind dazu erneut die Resultate der Normalkoordinatenanalyse bzw. des QM-Modellings¹³¹ berücksichtigt. Aufgrund der Größe der Triol- und Diolmoleküle werden allerdings ausschließlich Modells-substanzen berechnet, die die Hydroxylgruppe und wenige Propylenethereinheiten enthalten.

¹³⁰ Das molare Mischungsverhältnis bzgl. Hydroxylgruppen $\text{OH}_{\text{Triol}}:\text{OH}_{\text{Diol}} = 80:20$ entspricht einem Molverhältnis Triol:Diol von 1:0,375. Zur Herstellung des Vorrats an Polyolmischung werden Desmophen[®] 1380 BT (Triol) und Desmophen[®] 2060 BD (Diol) im Masseverhältnis von 100:169 ange-setzt. Ihr Volumenverhältnis beträgt ca. 100:174.

¹³¹ Die Berechnungen mit dem quantenmechanischen Molecular-Modelling und die folgende Normalkoordinatenanalyse wurden am Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM, Bremen) durchgeführt. An dieser Stelle sei noch einmal den Herren Dr. Bernhard Schneider und Dr. Matthias Ott gedankt.

Die ausgewählten Normalschwingungsmoden in Anhang 10.4.4 spiegeln nur einen relevanten Ausschnitt des umfangreichen Datenmaterials wider und dienen vor allem der Veranschaulichung. Die Diskussion beschränkt sich im Folgenden auf die wesentlichen Banden der Hydroxyl-, Methyl-/Methylen- und Etherbanden mit Bezug auf ihre quantitative Auswertbarkeit (insbesondere für die Verfolgung der OH-Reaktionskinetik und die Spektrennormierung).

Die OH-Streckschwingungen der Hydroxylgruppen sind im Molekül sehr lokal und spezifisch (z. B. Nr. 69 in Anhang 10.4.4). Trotzdem ist die Bande um ca. 3400 cm^{-1} sehr breit und asymmetrisch, da OH-Gruppen in großem Umfang verschiedenartige Wasserstoffbrücken mit unterschiedlichen Partnern ausbilden können. Sie sind für Verschiebungen der Bandenlagen und Intensitätsänderungen der Hydroxylbanden verantwortlich und erklären die große Diskrepanz zwischen berechneter und gemessener Absorptionsfrequenz.¹³² Innerhalb des Polyolgemischs sind Wechselwirkungen mit weiteren Hydroxyl- und mit Ethergruppen möglich. Im vernetzenden Polyurethansystem entstehen darüber hinaus Urethangruppen, die zusätzliche, wasserstoffbrückenbildende NH- und C=O-Spezies enthalten. Eine quantitative Auswertung der Hydroxylbande, z. B. zur Verfolgung der Polyaddition, wird sich daher voraussichtlich sehr schwierig gestalten.

Auch die symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen der Methyl- (CH_3) und Methylengruppen (CH_2) sind recht lokal (z. B. Nr. 64 bis 58). Sie überlappen jedoch intensiv zwischen 3000 cm^{-1} und 2800 cm^{-1} und sind schwer zu trennen. Die „Scissoring“-Schwingung ($\delta\text{-CH}_2$; 1483 cm^{-1}) der Methylengruppe (Nr. 54) überlagert die asymmetrische Deformationsschwingung der Methylgruppe (Nr. 53) bei 1458 cm^{-1} als Schulter. Für eine Peakauswertung ist die gut separierte symmetrische Deformationsschwingung der Methylgruppe (Nr. 47, sog. „umbrella mode“) bei 1374 cm^{-1} besser geeignet. Sie wird darum als innerer Standard zur Normierung von IR-Spektren im Hinblick auf die quantitative Auswertung gewählt.¹³³

Die verschiedenen Schwingungen der Ethergruppen sind dagegen stark delokalisiert und ähneln damit Gerüstschwingungen (Nr. 34, 31 und 30). Beiträge der Hydroxylgruppen zu diesem intensiven, aber breiten und komplexen Peakensemble bei $1200 - 1000\text{ cm}^{-1}$ sind nicht ausgeschlossen. Es ist für eine zuverlässige Auswertung nicht empfehlenswert.

¹³² Die Schulter bei 3583 cm^{-1} wird z. B. den Streckschwingungen von freien, nicht durch Wasserstoffbrücken gebundenen Hydroxylgruppen zugeordnet. Für den breiten Absorptionsbereich zwischen 3550 cm^{-1} und 3200 cm^{-1} werden dagegen verschieden starke inter- und intramolekulare Wasserstoffbrücken verantwortlich gemacht [91]. Das QM-Molecular-Modelling berücksichtigt intermolekulare Wechselwirkungen bislang nicht (vgl. Abschnitt 3.2.1.5).

¹³³ Damit übernimmt sie die Rolle der Phenylgruppen des Epoxidsystems (vgl. z. B. Abschnitt 5.3.2) bei der Auswertung der Polyurethanspektren.

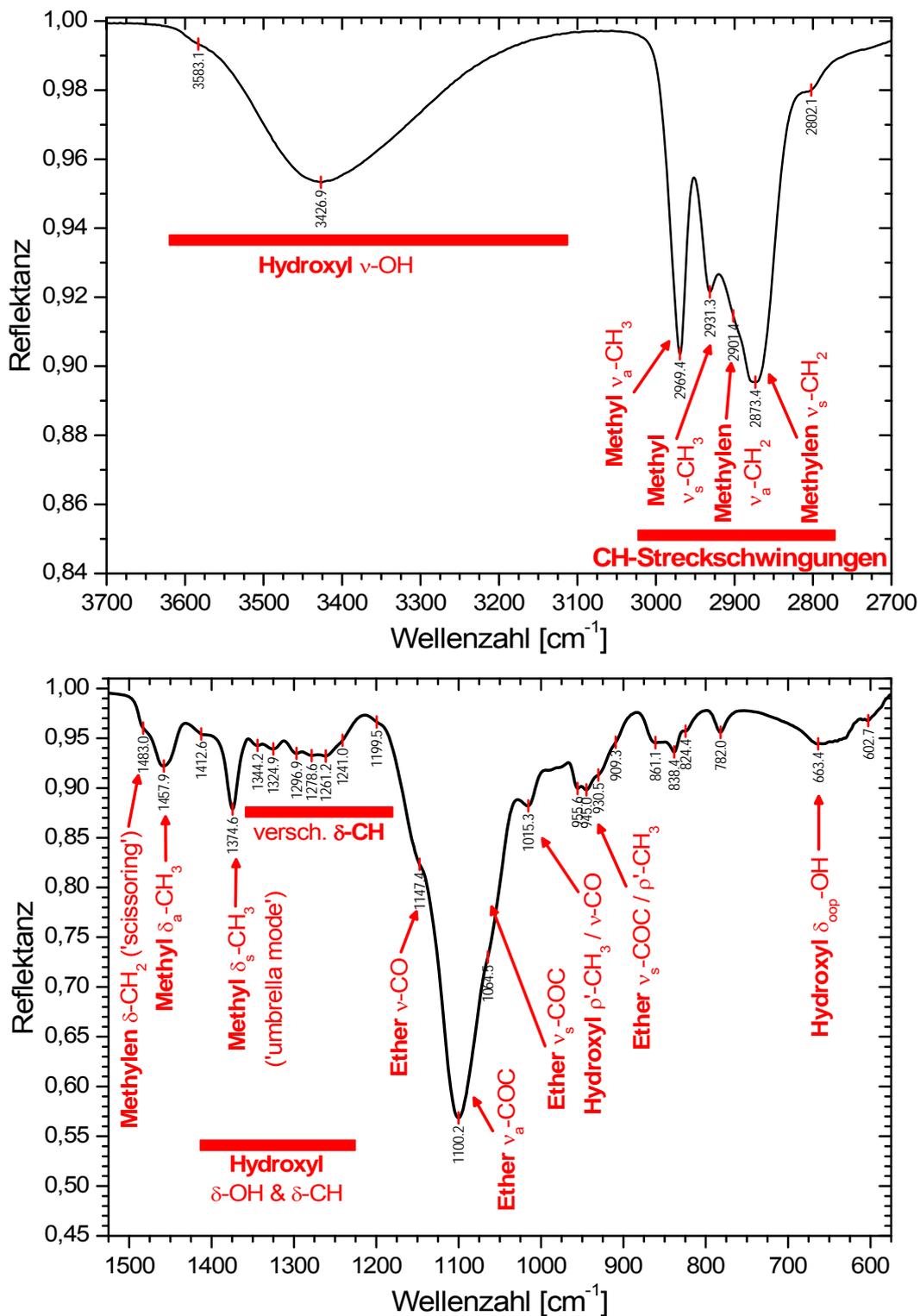


Abb. 6.2-3: IR-ATR-Spektrum (ZnSe-Hemisphäre, Einfallswinkel: 65°, p-Polarisation) der Mischung aus den Polyolkomponenten (jeweils Anlieferungszustand) Desmophen[®] 1380 BT (Triol) und Desmophen[®] 2060 BD (Diol) im Mischungsverhältnis $\text{OH}_{\text{Triol}}:\text{OH}_{\text{Diol}} = 80:20$; Bandenzuordnung unterstützt durch Normalkoordinatenanalyse.

Aus dem IR-ATR-Spektrum der Polyolmischung wird die methodenunabhängige optische Materialfunktion berechnet, die für die weitere Auswertung benötigt wird (Abschnitt 6.2.4). Sie kann Anhang 10.5.11 entnommen werden. Um die Anteile der Triol- und der Diolkomponente am Spektrum ihrer Mischung zu ermitteln, werden auch deren optische Funktionen bestimmt (Anhänge 10.5.9 bzw. 10.5.10) und anschließend der Mischungsregel gemäß Abschnitt 3.2.1.4 (Gleichung (3.62)) unterworfen.¹³⁴ Abb. 6.2-4 vergleicht das aus den Einzelkomponenten berechnete und das gemessene Spektrum des Polyols.

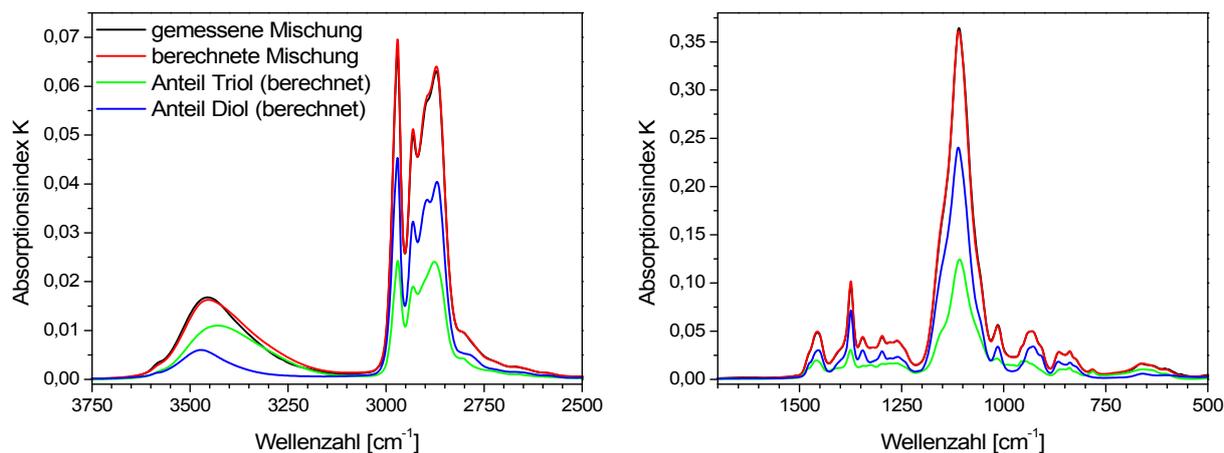


Abb. 6.2-4: Anteile der Komponenten Desmophen[®] 1380 BT (Triol) und Desmophen[®] 2060 BD (Diol) am berechneten Absorptionsindexspektrum ihrer Mischung ($\text{OH}_{\text{Triol}}:\text{OH}_{\text{Diol}} = 80:20$; Berechnung nach Mischungsregel) und Vergleich dieses berechneten Polyolspektrums mit dem entsprechenden Spektrum zum Experiment am tatsächlichen Gemisch.

Das berechnete Spektrum ist mit dem Resultat der Messung im Wesentlichen identisch. Dieses Resultat belegt die ausgezeichnete Gültigkeit der Mischungsregel ebenso wie das annähernd ideale Verhalten der Polyolmischung. Geringfügige Unterschiede sind allein im Bereich der Hydroxylbanden bei ca. 3300 cm^{-1} zu verzeichnen. In Triol, Diol und in ihrer Mischung liegen offensichtlich etwas verschiedene Ausprägungen von Wasserstoffbrücken vor, die durch die unterschiedlichen Konzentrationen der Hydroxylgruppen bewirkt sein können. Die Berechnung berücksichtigt diese Unterschiede nicht.

Triol und Diol tragen zu etwa gleichen Teilen zu den Bandenintensitäten ihrer Mischung bei (Abb. 6.2-4). Eine Differenzierungsmöglichkeit zwischen den beiden Komponenten erschließt sich anhand der IR-Spektren nicht.

¹³⁴ Zur Berechnung der Anteile über die Mischungsregel wird der Absorptionsindex jeweils einer Komponente gleich null gesetzt, sodass allein die Absorption der anderen Komponente zum Tragen kommt.

6.2.2 Der Isocyanathärter Desmodur[®] CD

Desmodur[®] CD der Bayer AG ist ein modifiziertes 4,4'-MDI (Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat) [348]. MDI-Isomere sind neben Toluylendiisocyanat (TDI) die häufigsten Isocyanate zur technischen Herstellung von Polyurethanen [301, 304-306].¹³⁵ Die große Reaktionsfähigkeit ihrer Isocyanatgruppen (NCO) ist der Schlüssel zur Polyurethanchemie [301].

Das reine 4,4'-MDI-Isomer (NCO-Funktionalität = 2, siehe Strukturformel in Abb. 6.2-5) ist bei Raumtemperatur kristallin und muss zur Applikation aufbereitet werden. Der Schmelzpunkt von 4,4'-MDI liegt bei ca. 42 °C.

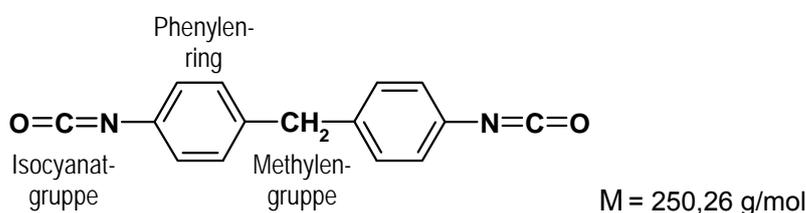


Abb. 6.2-5: Chemische Strukturformel von Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (4,4'-MDI).

Die Substanz sollte jedoch nicht im kristallinen Zustand bei Raumtemperatur gelagert werden, da es im Kristall, durch eine besonders günstige Anordnung der Isocyanatgruppen zueinander, leichter zu einer Festkörperreaktion kommt [302, 349]. Zwei Isocyanatgruppen reagieren dabei dimerisierend zu einer Uretidiongruppe (siehe Abb. 6.2-6). Das Reaktionsprodukt ist im flüssigen Isocyanat (d. h. in der Schmelze oder im nicht kristallisierenden Gemisch mit Isomeren bzw. Additiven, siehe dazu unten) unlöslich und scheidet sich z. B. im Vorratsgefäß sedimentbildend aus [301]. Die beschriebene Reaktion läuft auch in diesem flüssigen Zustand sehr langsam aber mit messbarer Geschwindigkeit ab. Aufgrund der geringen thermischen Stabilität des Uretidionringes ist die Dimerisierung jedoch reversibel [301]. Der Ring zerfällt im Allgemeinen beim Erhitzen auf Temperaturen > 160 °C [306]. Dabei sind jedoch weitere Reaktionen der Isocyanatgruppen wahrscheinlich, wie z. B. die Trimerisierung unter Bildung der stabilen Isocyanuratgruppe (vgl. Abb. 6.2-7).

¹³⁵ TDI und MDI machen derzeit zusammen mehr als 95 % der gesamten Isocyanatproduktion aus.

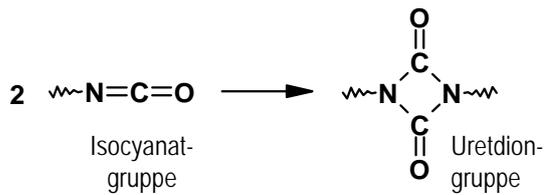


Abb. 6.2-6: Dimerisierung von Isocyanatgruppen zu einer Uretidiongruppe (für Reaktionsmechanismus, siehe [350]).

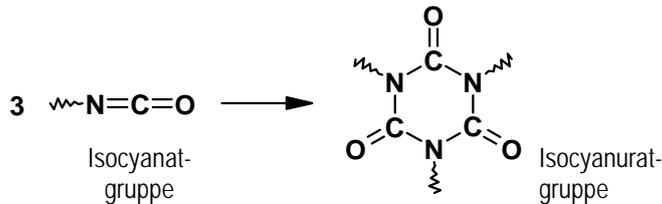


Abb. 6.2-7: Trimerisierung von Isocyanatgruppen zu einer Isocyanuratgruppe.

Um den technisch aufwendigen Prozess des Aufschmelzens und die hinderlichen Folgen der Dimerisierung oder Trimerisierung zu vermeiden, werden auf 4,4'-MDI basierende Isocyanate häufig chemisch modifiziert.¹³⁶ Ein Ansatz der Firma Bayer besteht darin, einen Teil des 4,4'-MDIs in Uretonimin umzuwandeln. Dazu wird 4,4'-MDI zunächst katalytisch¹³⁷ unter Abspaltung von CO_2 zum dimeren Carbodiimid¹³⁸ umgesetzt (Abb. 6.2-8). Carbodiimidzusätze werden in der Literatur [351] unter anderem als günstig für die Verbesserung der Hydrolysebeständigkeit (insbesondere von Polyesterpolyurethanen) beschrieben.¹³⁹ Carbodiimid reagiert jedoch mit einem Überschuss von Isocyanatgruppen nahezu vollständig zum trifunktionellen Uretonimin weiter (Abb. 6.2-9). Die Literatur beschreibt diese Cycloaddition als temperaturabhängiges chemisches Gleichgewicht zwischen Carbodiimid-, Isocyanat- und Uretonimingruppen [352].

¹³⁶ Eine weitere Möglichkeit, die technisch zur Vermeidung der Kristallisation führt, ist der Einsatz von Gemischen der 2,2'-, 2,4'- und 4,4'-Isomeren des MDIs, die auch höherkernige Homologe („MDI-Polymer“) enthalten können [301]. Diese Variante wird in der vorliegenden Arbeit nicht gewählt, da die entsprechenden Produkte in ihrer Zusammensetzung wenig definiert bzw. rein sind und weil die Isomeren mit unterschiedlicher Konfiguration ggf. auch verschiedene sterische Eigenschaften hinsichtlich möglicher Wechselwirkungen an der Substratoberfläche implizieren können.

¹³⁷ Typische Katalysatoren sind z. B. die Phosphine. Sie werden zum Abbruch der Synthese zerstört.

¹³⁸ Das Produktkürzel „CD“ in Desmodur[®] CD ist von der Modifizierung des 4,4'-MDIs über die Carbodiimidverbindung abgeleitet.

¹³⁹ Bei der Hydrolyse von Estergruppen in Polyesterurethanen entstehen neben Hydroxylgruppen auch Carboxylgruppen, die mit Carbodiimid zu Acylharnstoffgruppen reagieren [351]. Ob damit das Netzwerk vollständig repariert werden kann, wird in [351] nicht weiter erörtert. Carbodiimid wirkt außerdem als Wasserfänger, indem es mit Wassermolekülen zu symmetrischem Harnstoff reagiert [301].

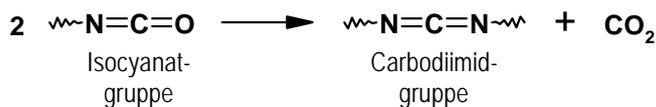


Abb. 6.2-8: Dimerisierung von Isocyanatgruppen zu Carbodiimid unter Abspaltung von CO₂.

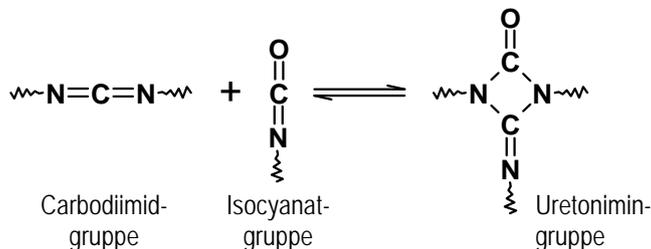


Abb. 6.2-9: Chemische Umsetzung von Carbodiimid- mit Isocyanatgruppen zu Uretonimin (temperaturabhängiges chemisches Gleichgewicht).

Die Carbodiimidsynthese wird also zur „Verflüssigung“ [352, 353] des schließlich Uretonimin-modifizierten 4,4'-MDIs genutzt.

Desmodur[®] CD wird stets lichtgeschützt im Handschuhkasten unter Argon bei einer Temperatur zwischen 20 °C und 25 °C aufbewahrt.¹⁴⁰ Unter diesen Bedingungen bleibt es über einen Zeitraum von mehreren Monaten hinweg als niedrigviskose, leicht gelbliche Flüssigkeit stabil, und die Kristallisation wird vermieden [353]. Die Lagerung unter Schutzgas verhindert außerdem die Reaktion von Isocyanatgruppen mit Wassermolekülen aus der Luft.

4,4'-MDI-Uretonimin muss neben dem Hauptbestandteil 4,4'-MDI als eine weitere Komponente des Isocyanathärter betrachtet werden. Bayer gibt in seiner Produktspezifikation zu Desmodur[®] CD [348] eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,11 an. Aus dieser Größe abgeleitet¹⁴¹, ergibt sich die Zusammensetzung der Substanz zu 88,9 Mol-% 4,4'-MDI (Diisocyanat, siehe Abb. 6.2-5) und 11,1 Mol-% 4,4'-MDI-Uretonimin (Triisocyanat, vgl. Abb. 6.2-10). Die mittlere molare Masse des Gemischs beträgt 300,52 g/mol. Weitere technische Daten gibt Anhang 10.2.1.4.

Die spektralen Anteile von 4,4'-MDI und Uretonimin an den integralen optischen Eigenschaften ihrer Mischung in Desmodur[®] CD sind in Abb. 6.2-11 zur Veranschaulichung dargestellt. Zu ihrer Berechnung werden die optischen Funktionen des Desmodur[®] CD (siehe An-

¹⁴⁰ Bayer gibt für Desmodur[®] CD eine Erstarrungstemperatur von < 15 °C an [348].

¹⁴¹ Die Modifizierung des difunktionellen 4,4'-MDIs durch das trifunktionelle Uretonimin erhöht die mittlere Funktionalität des Härter [353]. Die resultierende Funktionalität kann gemessen und als Grundlage für die Berechnung des Mischungsverhältnisses von Di- und Triisocyanat herangezogen werden.

hang 10.5.7) und der Schmelze¹⁴² des reinen 4,4'-MDIs (Anhang 10.5.8) berechnet. Mit Gleichung (3.68) aus Abschnitt 3.2.1.4 wird anschließend die optische Funktion von Uretonimin (Komponente 1) als die „Differenz“ aus Desmodur[®] CD (Mischung) minus 4,4'-MDI (Komponente 2) berechnet. Aufgrund seiner größeren Konzentration wird das Spektrum der Mischung erwartungsgemäß von 4,4'-MDI dominiert (z. B. um 2270 cm⁻¹). Deutlicher treten in Abb. 6.2-11 jedoch auch die uretoniminspezifischen Banden hervor, die noch einer detaillierten Zuordnung zu funktionellen Gruppen bedürfen (siehe unten).

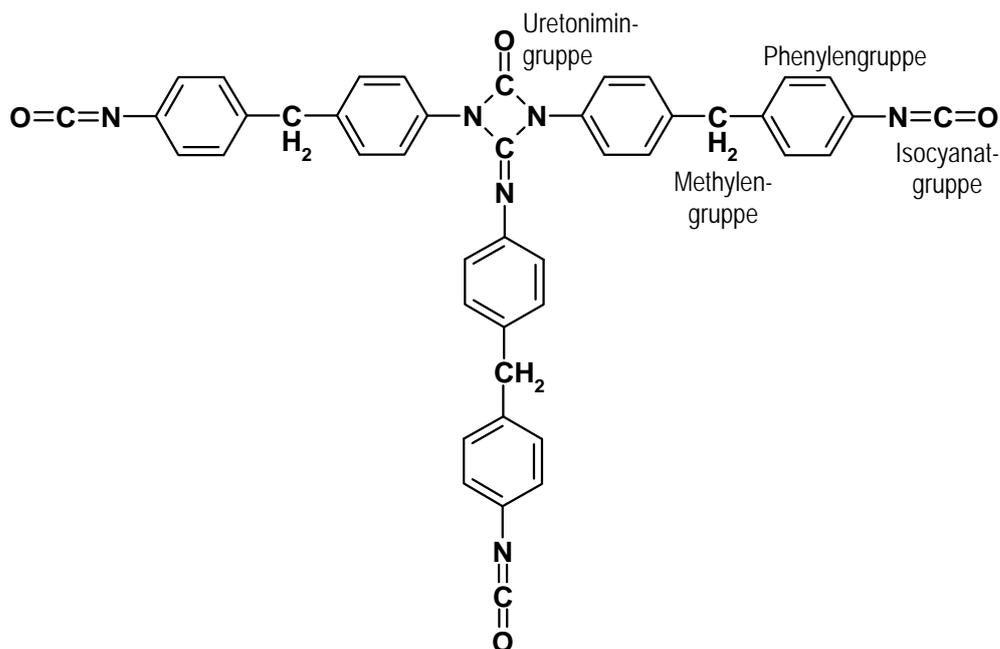


Abb. 6.2-10: Chemische Strukturformel von 4,4'-MDI-Uretonimin ($M = 706,77$ g/mol).

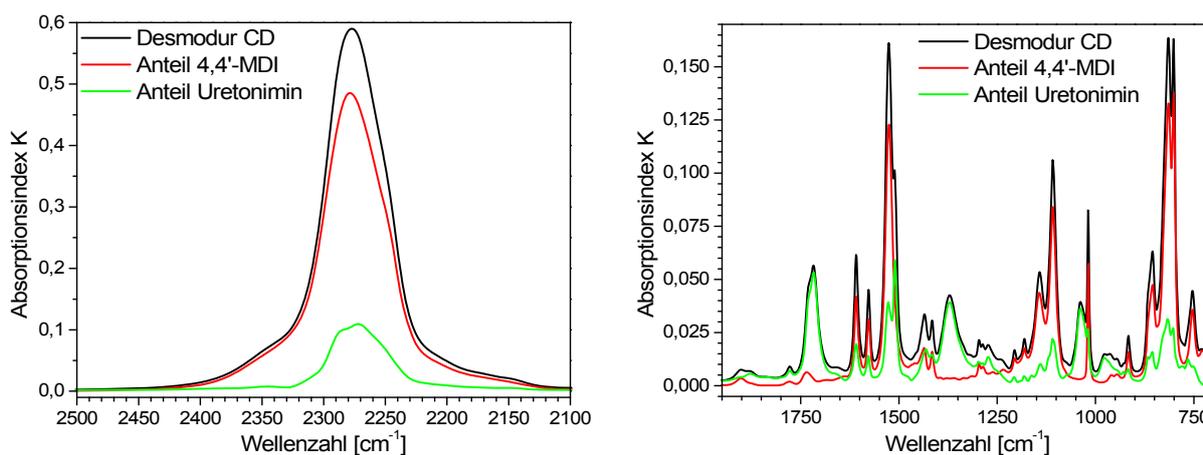


Abb. 6.2-11: Anteile der Komponenten 4,4'-MDI und 4,4'-MDI-Uretonimin am Absorptionsindexspektrum von Desmodur[®] CD.

¹⁴² 4,4'-MDI wird im flüssigen Zustand bei einer Temperatur von ca. 50 °C gemessen. Es ist dieser moderaten Temperatur jedoch nur wenige Minuten lang ausgesetzt. Chemische Reaktionen der Isocyanatgruppen (z. B. Dimerisierung, Trimerisierung) werden daher vernachlässigt.

Abb. 6.2-12a zeigt die Vorzugskonformation des monomeren 4,4'-MDIs, die sich aus dem quantenmechanischen Molecular-Modelling ergibt (zur Methode, vgl. Abschnitt 3.2.1.5). Die Konformationsberechnung zum 4,4'-MDI-Uretonimin (Abb. 6.2-12b) beschränkt sich aufgrund der beträchtlichen Größe des Moleküls¹⁴³ auf die abgebildete Modells substanz, die vor allem auf den lokalen Zustand der zentralen, charakteristischen Uretonimingruppe abzielt, wie er in der Umgebung innerhalb des 4,4'-MDI-Uretoniminmoleküls erwartet werden darf. Ausgewählte Normalschwingungen des 4,4'-MDIs und dieser Modells substanz leiten sich aus diesen Konformationen ab und sind in Anhang 10.4.5 und 10.4.6 zusammengefasst.

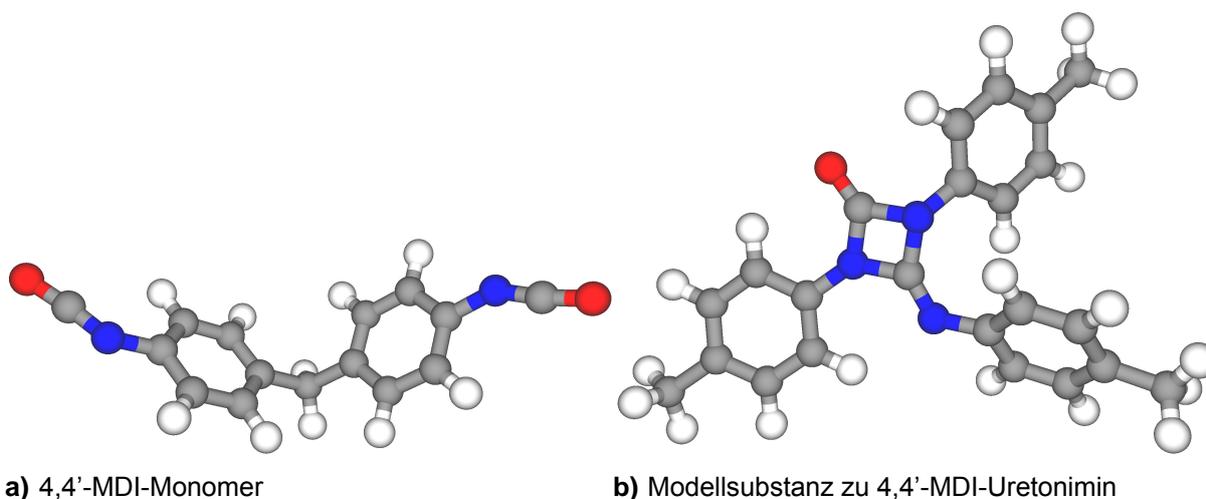
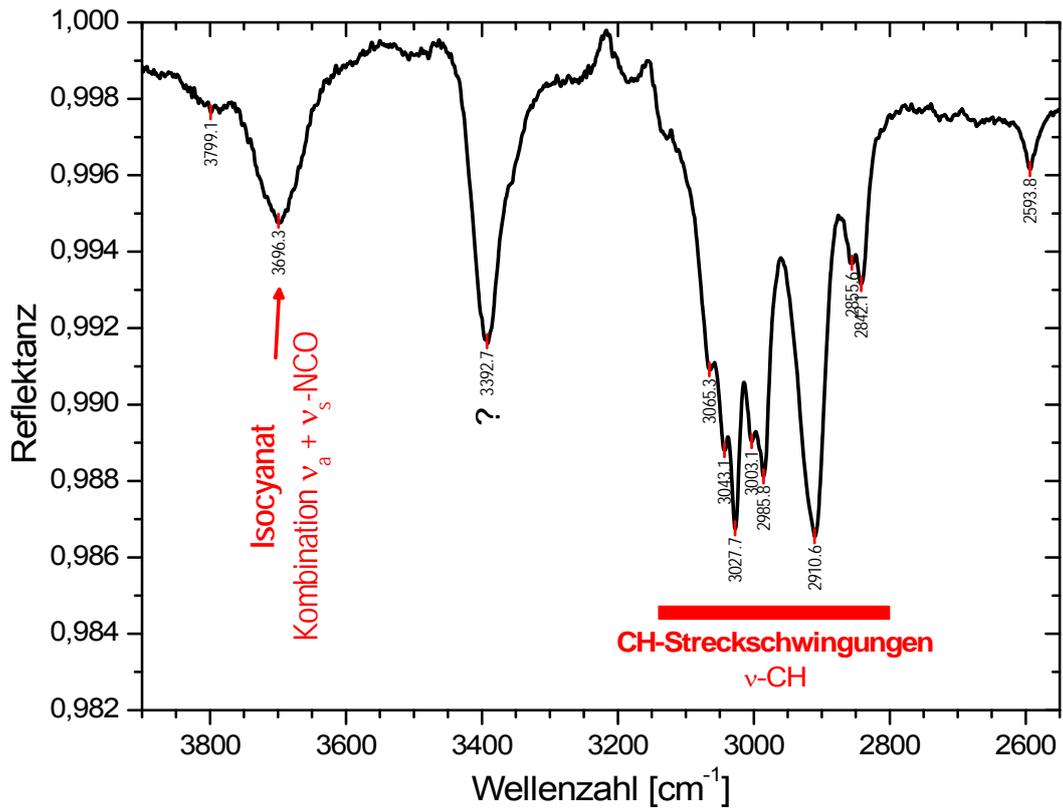


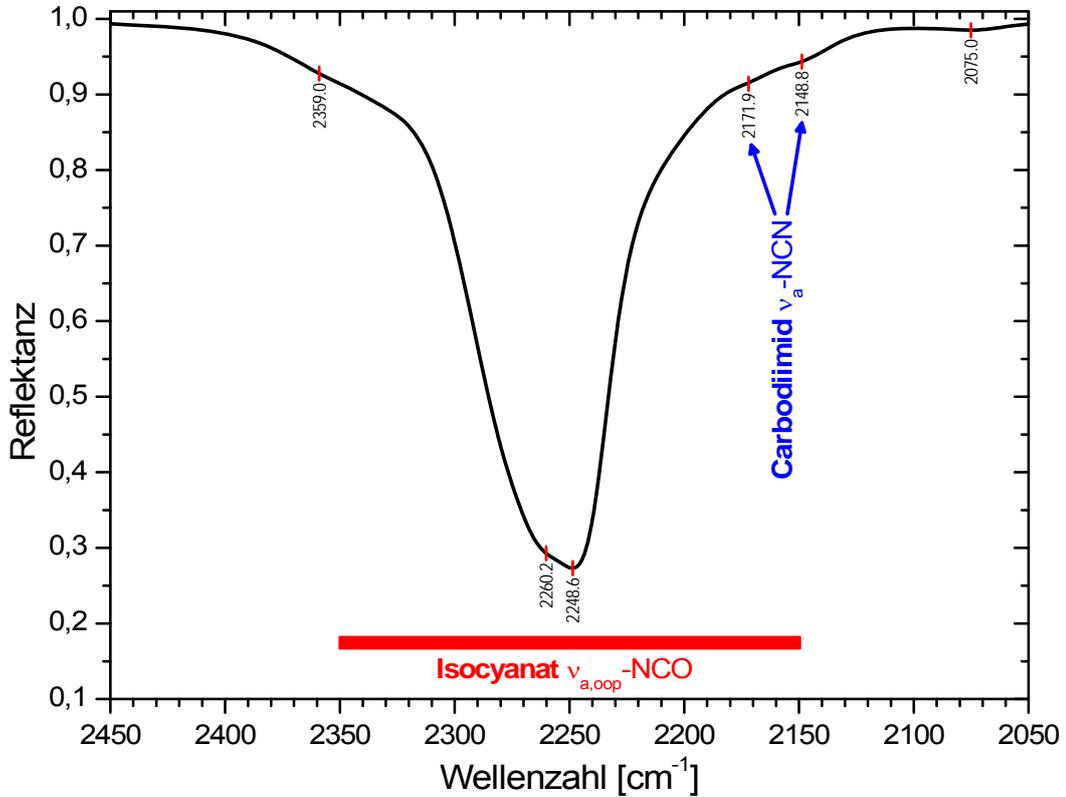
Abb. 6.2-12: Quantenmechanisch berechnete Molekülkonformationen (Energienminimum) des Monomeren 4,4'-MDI und der Modells substanz zum 4,4'-MDI-Uretonimin bei $T = 0$ K (**grau:** Kohlenstoff, **weiß:** Wasserstoff, **blau:** Stickstoff, **rot:** Sauerstoff).

Die vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten der Isocyanatgruppen verlangen nach einer detaillierten Zuordnung der Schwingungsbanden des 4,4'-MDIs, des Uretonimins und relevanter Verunreinigungen im IR-Spektrum von Desmodur[®] CD (Abb. 6.2-13; IR-ATR: ZnSe-Hemisphäre, Einfallswinkel: 65°, p-Polarisation). Zur Zuordnung bzw. Separation der Banden des Uretonimins ist in Abb. 6.2-14 das IR-Spektrum (Ausschnitt) des reinen 4,4'-MDIs ergänzt und Desmodur[®] CD vergleichend gegenübergestellt. Weitere mögliche Reaktionsprodukte der Isocyanatgruppen sind in Abb. 6.2-15 (Uretidion) und in Abb. 6.2-16 (Harnstoff bzw. Carbamid) berücksichtigt.

¹⁴³ Der Rechenaufwand für die QM-Konformationsoptimierung und für die Normalkoordinatenanalyse steigt überproportional mit der Anzahl der Atome im Molekül an.

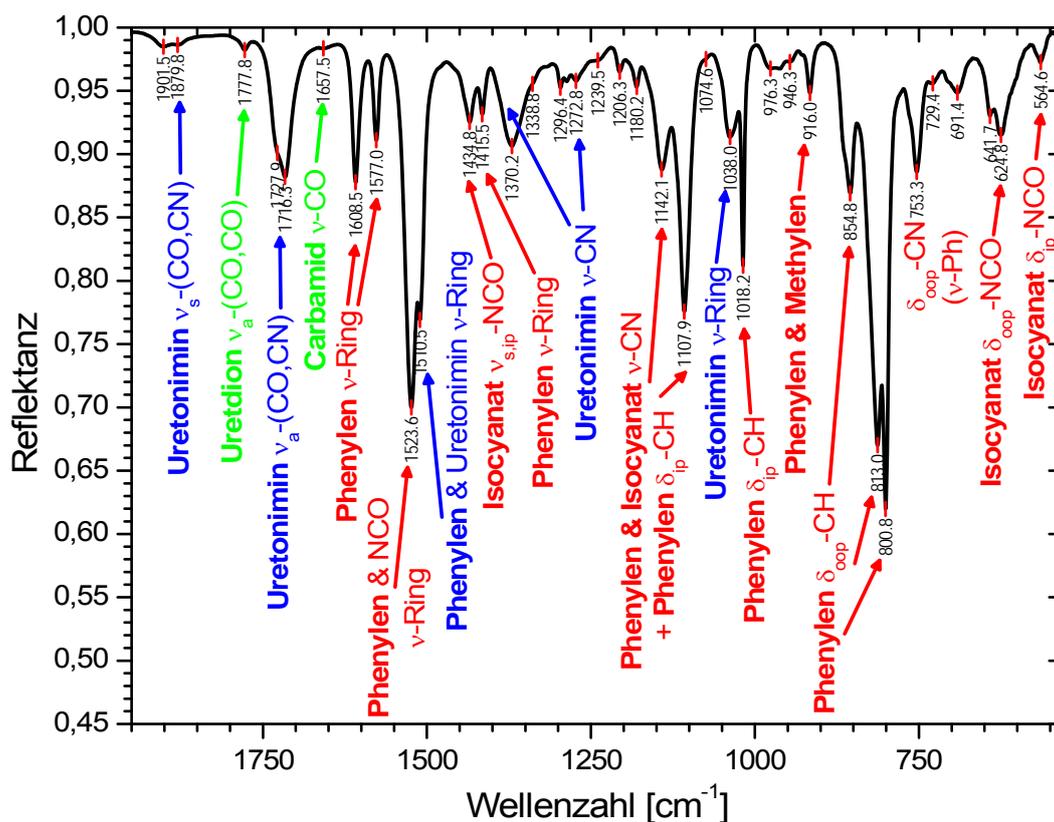


a) Ausschnitt 1



b) Ausschnitt 2

Abb. 6.2-13: IR-ATR-Spektrum von Desmodur[®] CD; Bandenzuordnung unterstützt durch Normalkoordinatenanalyse (ZnSe-Hemisphäre, Einfallswinkel: 65°, p-Polarisation).



c) Ausschnitt 3

Abb. 6.2-13: IR-ATR-Spektrum von Desmodur[®] CD; Bandenzuordnung unterstützt durch Normalkoordinatenanalyse (ZnSe-Hemisphäre, Einfallswinkel: 65°, p-Polarisation).

Die verfügbaren Bandenkataloge [55, 87-91] reichen für die genaue Zuordnung der charakteristischen Banden zu den funktionellen Gruppen der Substanzen nicht aus. Seltene Spezies der Isocyanatchemie, wie z. B. die Uretonimin-, Carbodiimid-, Uretidion- und Isocyanuratverbindungen, sind entweder nicht oder nicht detailliert genug berücksichtigt. Aus den publizierten Quellen geht weiterhin nicht hervor, inwiefern die zugrunde liegenden Normalschwingungen lokal sind bzw. ob sie spezifisch einer funktionellen Gruppe zugeordnet werden dürfen. Das vorliegende Bandenassignment stützt sich daher überwiegend auf die Resultate des QM-Modellings und die angeschlossene Berechnung von Normalschwingungsmoden (siehe die Anhänge 10.4.5 bis 10.4.10).

Die Absorption von Desmodur[®] CD im spektralen Bereich größer 2500 cm^{-1} (Abb. 6.2-13a) ist aufgrund der äußerst geringen Bandenintensitäten von $\leq 1,5\%$ nahezu vernachlässigbar. Hier sind lediglich CH-Streckschwingungen der Phenylenringe und der Methylengruppen (3150 - 2800 cm^{-1}) sowie erste Ober- und Kombinationsschwingungen (z. B. 3700 cm^{-1}) zu erwarten. Eine zuverlässige Separation und Zuordnung dieser Banden gelingt nicht; eine quantitative Auswertung ist nicht sinnvoll.

Die Isocyanatbande zwischen 2300 cm^{-1} und 2200 cm^{-1} (Abb. 6.2-13b; Schwingung Nr. 76 in Anhang 10.4.5) ist dagegen für die spätere Auswertung von IR-Spektren des Polyurethans von besonderer Bedeutung. Ihre isolierte Stellung ohne überlappende Nachbarpeaks sowie ihre ausgeprägte Intensität sind Gründe dafür, dass sie in Publikationen über die Vernetzung von Polyurethanen (z. B. in [354, 355]) bevorzugt zur quantitativen Auswertung des Reaktionsfortschritts herangezogen wird [301].

Carbodiimidgruppen aus dem Herstellungsprozess von Desmodur® CD werden nur in Spuren nachgewiesen. Ihre charakteristische Doppelbande¹⁴⁴ ist bei ca. $2150 - 2200\text{ cm}^{-1}$ nur angedeutet und entspricht der asymmetrischen (*out-of-phase*) Streckschwingung der N=C=N-Gruppe (Nr. 79 in Anhang 10.4.10). Die Umwandlung von Carbodiimid- zu Uretonimin- mit Isocyanatgruppen im Überschuss ist bei der Synthese offensichtlich quantitativ abgeschlossen worden, d. h., das chemische Gleichgewicht liegt auf der Seite der Produkte dieser Reaktion.

Das QM-Molecular-Modelling identifiziert die Banden der Uretonimingruppen sehr zuverlässig (Abb. 6.2-13c und Abb. 6.2-14) und beschreibt darüber hinaus auch die Art der zugrunde liegenden, z. T. recht komplizierten Molekülschwingungen (vgl. Anhang 10.4.6) sehr anschaulich. Sehr spezifisch und intensitätsstark ausgeprägt ist die Bande bei ca. 1720 cm^{-1} (Nr. 122 in Anhang 10.4.6), die der asymmetrisch kombinierten (*out-of-phase*) Streckschwingung der C=O- und C=N-Gruppen des Uretonimins entspricht. Weniger intensiv, aber nicht weniger spezifisch, ist die symmetrische (*in-phase*) Variante dieser Schwingung (Nr. 123), die bei ca. 1880 cm^{-1} absorbiert. Sie ist nicht so anfällig für eine Überlappung mit Schwingungen von anderen Carbonylgruppen (z. B. in Urethan- oder Harnstoffgruppen) und ist daher ein zuverlässigerer Zugang zu chemischen Reaktionen bzw. Veränderungen der Uretoniminkonzentration. Weitere Banden sind vor allem bei 1370 cm^{-1} (ν -CN und Phenylen; Nr. 98 bis 96), 1038 cm^{-1} (ν -Ring; Nr. 81, 80 und 78) und 970 cm^{-1} (Nr. 64) anzutreffen.

¹⁴⁴ Die Aufspaltung der Carbodiimidintensität ist der Literatur [88] zufolge auf eine Fermi-Resonanz zurückzuführen.

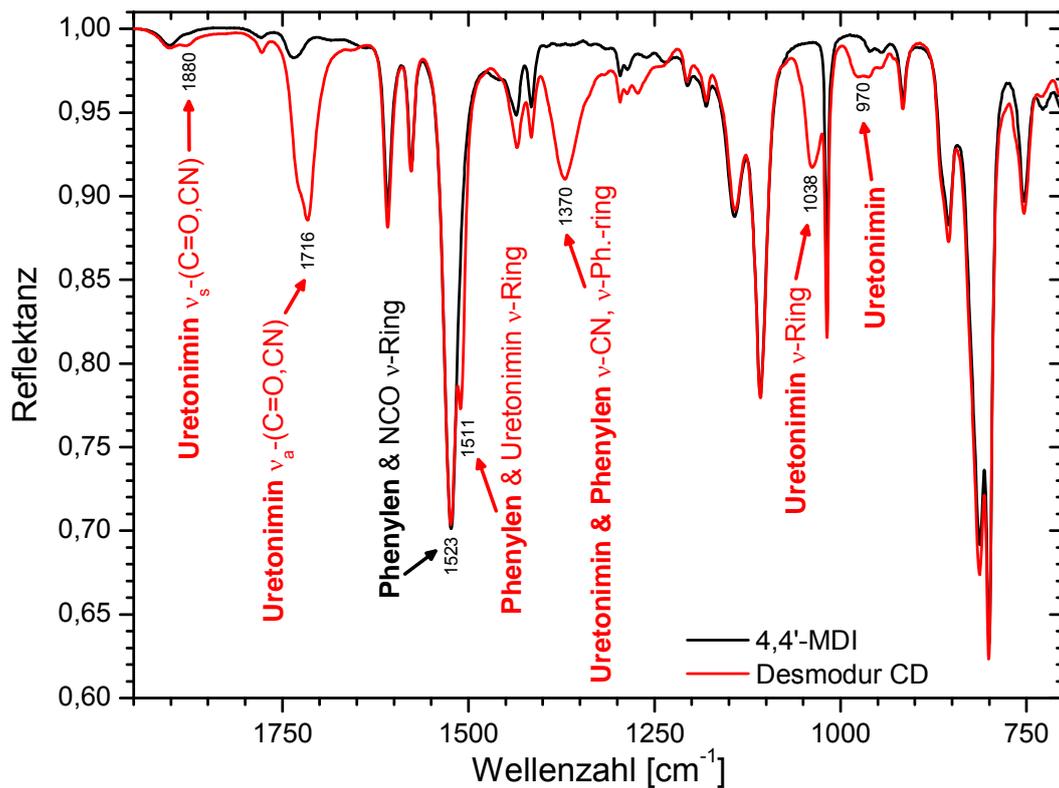


Abb. 6.2-14: Identifikation von IR-Banden des Uretonimins durch Vergleich der Spektren von 4,4'-MDI (Schmelze bei 50 °C) und Desmodur[®] CD (flüssig bei RT); Bandenzuordnung unterstützt durch Normalkoordinatenanalyse (IR-ATR-Spektren, Einfallswinkel: 65°, p-Polarisation).

Desmodur[®] CD enthält darüber hinaus Spuren von Uretdiongruppen, die aus der Dimerisierung von Isocyanatgruppen (vgl. Reaktion in Abb. 6.2-6) während der Lagerung entstanden sind.¹⁴⁵ Dies ist an der charakteristischen Bande bei 1778 cm⁻¹ (Abb. 6.2-13c und Spektrum des Bodensatzes in Abb. 6.2-15) zu erkennen, die auf asymmetrische (*out-of-phase*) Streck-schwingungen der beiden C=O-Gruppen (Nr. 87 in Anhang 10.4.7) zurückzuführen ist. Das Übergangsdipolmoment der entsprechenden *in-phase*-Schwingung (Nr. 88) ist nahezu gleich null; die Bande bei 1922 cm⁻¹ kann für Desmodur[®] CD entsprechend nicht nachgewiesen werden. Andere Uretdionpeaks sind bei ca. 1400 cm⁻¹ (Nr. 73) und bei 759 cm⁻¹ (Nr. 40) zu finden.

¹⁴⁵ Die Intensität der Uretdionbande im IR-Spektrum von flüssigem Desmodur[®] CD bei ca. 1780 cm⁻¹ bleibt während drei Jahren Lagerung stets konstant, während die Menge des Bodensatzes geringfügig wächst. Daraus ist zu schließen, dass die Löslichkeit des Uretdions bereits im Anlieferungszustand die Sättigung erreicht hat. Zusätzliches Dimerisat fällt aus und verändert die Zusammensetzung des Härterers nicht nachweisbar.

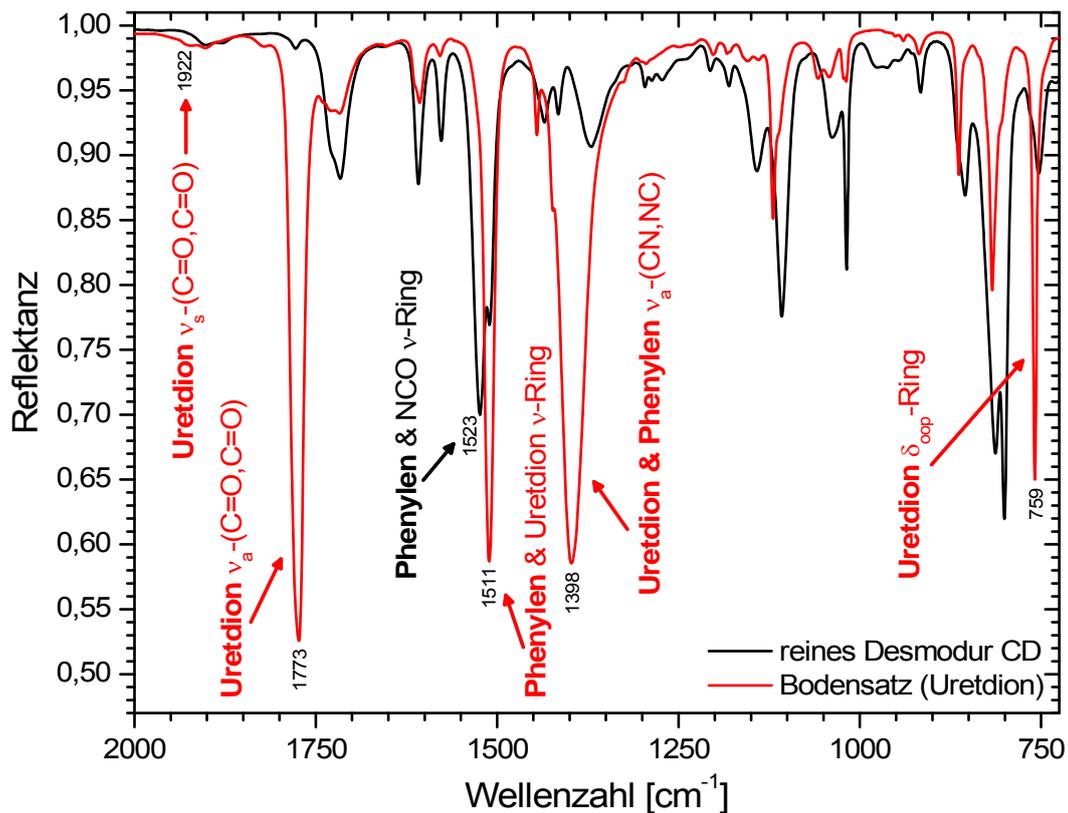


Abb. 6.2-15: Identifikation von IR-Banden des Uretdions durch Vergleich der Spektren von Desmodur[®] CD und seinem Bodensatz; Bandenzuordnung unterstützt durch Normalkoordinatenanalyse (IR-ATR-Spektren, Einfallswinkel: 65°, p-Polarisation).

Als weitere geringfügige Verunreinigung wird Harnstoff (Carbamidgruppen) nachgewiesen, der aus der Kontamination mit Wasser (z. B. aus der Atmosphäre) entstehen kann (vgl. Bande bei ca. 1640 cm^{-1} in Abb. 6.2-16). Harnstoffgruppen können in verschiedenen stark gebundenen Zuständen vorliegen. Die Frequenzlage und die Intensität der Harnstoffbande hängen sehr stark von Art und Umfang der intermolekularen Wechselwirkungen (Wasserstoffbrücken) ab [356]. Freie Harnstoffgruppen absorbieren der Literatur [313] zufolge zwischen 1700 cm^{-1} und 1690 cm^{-1} . QM-Modelling und Normalkoordinatenanalyse der Modellsubstanz für den Harnstoff, die keine Wasserstoffbrücken berücksichtigt, berechnen die Bandenlage der $\nu\text{-C=O}$ -Streckschwingung entsprechend (mit geringer Abweichung) zu 1723 cm^{-1} (Normalschwingung Nr. 86 in Anhang 10.4.9). Im reinen Desmodur[®] CD liegt die vernachlässigbar kleine Bande dagegen bei 1658 cm^{-1} . Dieser Peak entspricht dem schwach wasserstoffbrückengebundenen Zustand des Harnstoffs (*disordered urea*; 1670 - 1660 cm^{-1} , z. B. in [313, 355-358]), bei dem die C=O-Gruppe mit nur einer NH-Spezies von benachbarten Harnstoff- oder Urethangruppen wechselwirkt. Bei stark gebundenen Harnstoffgruppen (*ordered urea*; 1645 - 1630 cm^{-1} in [313, 355-358]) wie in Abb. 6.2-16 bestehen die Wasserstoffbrücken zwischen je einer Carbonylgruppe und jeweils zwei NH-Spezies. Die sichere Identifikation dieser verschiedenen Harnstoffpeaks kann für die spätere Charakterisierung ultradünner

Filme (Abschnitt 6.4) von großer Bedeutung sein, da Wasser aus verschiedenen Quellen (z. B. adsorbiert auf den Oberflächen, als Verunreinigung in den Polyolkomponenten oder aus der Luft) zur Reaktion mit Isocyanatgruppen kommen kann.

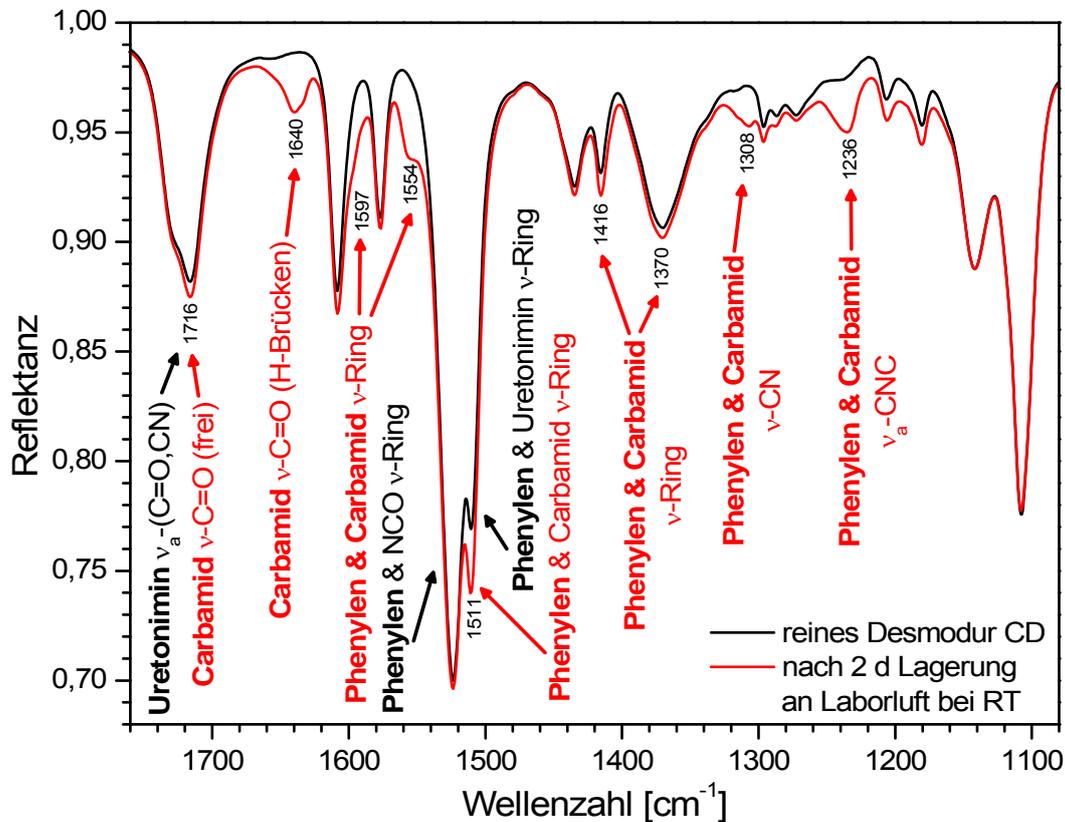


Abb. 6.2-16: Identifikation von IR-Banden des Harnstoffs (Carbamidgruppen) durch Vergleich der Spektren von reinem Desmodur[®] CD und seinem Reaktionsprodukt mit Luftfeuchte nach 2 d Lagerung an der Laboratmosphäre bei RT; Bandenzuordnung unterstützt durch Normalkoordinatenanalyse (IR-ATR-Spektren, Einfallswinkel: 65°, p-Polarisation).

Isocyanatgruppen, d. h. das Produkt der Trimerisierung von Isocyanatgruppen (vgl. Reaktion in Abb. 6.2-7), werden im Rahmen der Messgenauigkeit nicht nachgewiesen. Charakteristische Banden sind z. B. die C=O-Streckschwingung zwischen 1715 cm^{-1} und 1680 cm^{-1} (Nr. 132 bis 130 in Anhang 10.4.8), die Streckschwingung des Isocyanaturings (Nr. 102) bei ca. 1300 cm^{-1} , die CN-Streckung am Phenylenring (Nr. 90) bei ca. 1145 cm^{-1} sowie die out-of-plane Deformation¹⁴⁶ des Isocyanaturings (Nr. 59) bei 766 cm^{-1} (vgl. auch die Angaben in [349] und [359]).

¹⁴⁶ Die in-plane Deformationsschwingung des Isocyanaturings (Nr. 83) und die Deformationen der Carbonylgruppen (Nr. 60) sind IR-inaktiv bzw. das Übergangsdipolmoment ist gleich null.

Das IR-Spektrum von Desmodur[®] CD wird unterhalb von 1650 cm^{-1} von zahlreichen Streck- und Deformationsschwingungen dominiert, die den Phenylenschwingungen zugeordnet sind. Da die Phenylengruppen an den erwarteten chemischen Reaktionen des Polyurethansystems nicht direkt teilnehmen, liegt die Annahme nahe, dass ihre Peakintensitäten konstant sind. Erst die detaillierte Auswertung der QM-Modelling-Resultate macht die Konsequenzen der in der Literatur [360] erwähnten Konjugation des Phenylenrings und der Isocyanatgruppe für die FTIR deutlich. Die Phenylenschwingungen dürfen nicht mehr unabhängig von ihrer chemischen Umgebung, d. h. vom Bindungszustand ihrer Substituenten, betrachtet werden. Eine chemische Reaktion der Isocyanatgruppe wird sich daher auch auf die Intensität dieser Phenylenbanden auswirken. Die relativen Verhältnisse der Peakhöhen verschiedener Derivate des 4,4'-MDIs unterscheiden sich oft sehr deutlich, z. T. ist auch die Bandenlage verändert.

Diese Aussage trifft besonders deutlich für die Phenylenbanden bei 1523 cm^{-1} und 1511 cm^{-1} zu. Die Isocyanatgruppen sind an der Phenylenschwingung zu 1523 cm^{-1} des 4,4'-MDIs (Nr. 71 und Nr. 70 in Anhang 10.4.5) beteiligt, eine Bande bei 1511 cm^{-1} wird nicht beobachtet (z. B. Abb. 6.2-14). Reagiert die Isocyanatgruppe jedoch zu Uretonimin (Nr. 114 in Anhang 10.4.6), Uretidion (Nr. 81 in Anhang 10.4.7) oder Harnstoff (Nr. 80 und 79 in Anhang 10.4.9), dann nimmt die relative Intensität bei 1511 cm^{-1} zu. Im reinen Uretidion (Bodensatz, siehe Abb. 6.2-15) ist die Bande bei 1523 cm^{-1} sogar vernachlässigbar. Geringe Reaktionsumsätze reichen dabei für eine deutlich sichtbare Veränderung im Spektrum aus. Anders als im Fall des Epoxidsystems¹⁴⁷ eignen sich diese Phenylenbanden daher keineswegs als innere Standards. Sie sind stattdessen empfindliche Indikatoren für bestimmte Reaktionen der Isocyanatgruppen. Weniger stark betroffen sind die Phenylenbanden bei 1609 cm^{-1} und 1577 cm^{-1} . Neben den Intensitäten können jedoch, wie im Fall des Harnstoffs (Abb. 6.2-16), auch die Bandenlagen variieren.

Im Hinblick auf die Reaktion mit polyfunktionellen Alkoholen wirkt das difunktionelle 4,4'-MDI kettenverlängernd. 84,2 % der Isocyanatgruppen in Desmodur[®] CD sind ihm zuzuordnen. Das trifunktionelle 4,4'-MDI-Uretonimin trägt dagegen mit 15,8 % der NCO-Gruppen zur Vernetzung des Polyurethans bei. Bezogen auf die Konzentration des ebenfalls quervernetzenden Triols Desmophen[®] 1380 BT (Abschnitt 6.2.1) ist sein Anteil jedoch gering.

¹⁴⁷ In DGEBA sind die Phenylengruppen mit dem Kohlenstoff von Isopropylen und dem Ethersauerstoff substituiert. Eine Beteiligung dieser beiden Gruppen an chemischen Reaktionen wird nicht nachgewiesen. Somit ist die Eignung der Phenylenbanden als Referenz zur Normierung (innerer Standard) weiterhin gut begründet.

6.2.3 Das Lösungsmittel THF

Tetrahydrofuran gilt als sehr gutes Lösungsmittel für organische Hochpolymere und wird auch für Polyurethane eingesetzt [264]. Als Lösungsmittel zur Verdünnung und zur Dünnschichtpräparation des ausgewählten Polyurethansystems hat es sich in Voruntersuchungen [361] bewährt: Die Komponenten bzw. Oligomergemische werden sehr schnell aufgenommen und die Filmbildung mittels Spincoating gelingt mit guter Qualität. Sein Dampfdruck ist mit 200 mbar bei 20 °C [265, 266] ausreichend hoch, sodass es in einer lösungsmittelfreien Atmosphäre leicht und vollständig aus den dünnen Polyurethanfilmen entweichen kann.

Für die Polyurethanpräparation ist ein besonders geringer Wassergehalt des Lösungsmittels gefordert. Auch auf eine trockene Lagerung ist zu achten, da THF aus der Atmosphäre leicht Feuchtigkeit aufnehmen kann [264].¹⁴⁸

Für die Präparation dünner Polyurethanfilme wird hochreines, getrocknetes Tetrahydrofuran (Qualität: zur Analyse, Reinheit $\geq 99,7\%$, Wassergehalt $\leq 0,01\%$, nichtflüchtige Bestandteile $\leq 0,001\%$) der Firma SDS (Peypin, Frankreich) bezogen. Zur einfacheren Verarbeitung wird es in kleinen Gebinden verschlossen und stets trocken und lichtgeschützt¹⁴⁹ über Molekularsieb der Größe 3 Å („Wasserfänger“) gelagert.

THF ist chemisch betrachtet ein zyklischer Ether. Seine Strukturformel ist in Abb. 6.2-17 dargestellt. Im IR-Spektrum (Abb. 6.2-18) lässt sich THF besonders zuverlässig anhand der asymmetrischen (ν_a -COC) und symmetrischen (ν_s -COC) Streckschwingungen der Ethergruppe bei 1067 cm^{-1} und 909 cm^{-1} nachweisen.¹⁵⁰ Sie sind daher auch geeignete Indikatoren für das Vorhandensein von Lösungsmittelresten in Polyurethanschichten nach dem Spincoating.

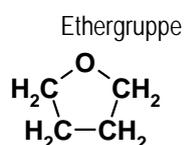


Abb. 6.2-17: Chemische Strukturformel des Lösungsmittels Tetrahydrofuran (THF).

¹⁴⁸ THF ist mit Wasser in jedem beliebigen Verhältnis mischbar. Es bildet jedoch bei einer Zusammensetzung von 94,6 % THF ein azeotropes Gemisch, das bei 63,2 °C siedet [264].

¹⁴⁹ Tetrahydrofuran neigt bei der Lagerung an Luft unter Einwirkung von Licht zur Bildung von explosiven Peroxiden.

¹⁵⁰ Die IR-Bandenlagen des zyklischen Ethers in THF (vor allem 909 cm^{-1}) unterscheiden sich offensichtlich von nichtzyklischen aliphatischen Ethern ohne Ringspannung, wie sie z. B. in den verwendeten Desmophen[®]-Produkten der Bayer AG enthalten sind. Dieser Unterschied erleichtert die Identifikation von Restlösungsmittel in Polyurethanschichten nach der Präparation.

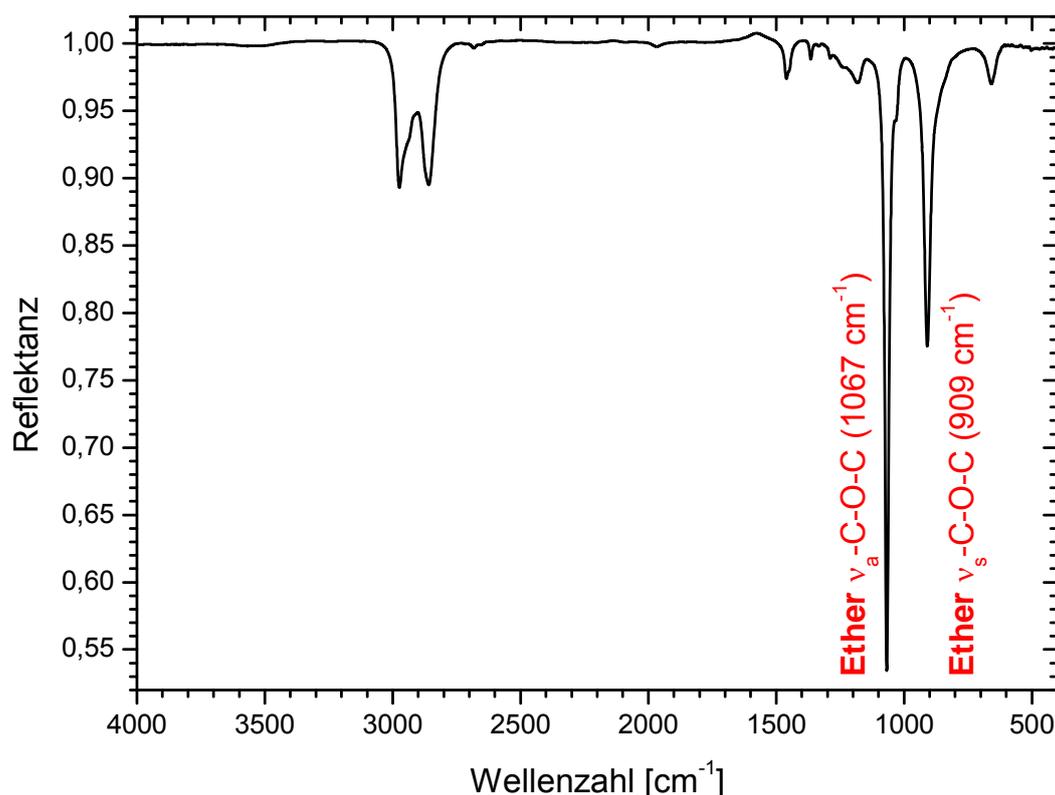


Abb. 6.2-18: IR-ATR-Spektrum von THF (ZnSe-Hemisphäre, Einfallswinkel: 65°, p-Polarisation).

Chemische Reaktionen oder andere irreversible Wechselwirkungen von THF mit den Komponenten des Polyurethansystems sind nicht festzustellen. Die Ethergruppen des THFs können jedoch Wasserstoffbrücken mit den Hydroxylgruppen des Polyolharzes ausbilden, sobald der Polyurethanansatz zur Dünnschichtpräparation verdünnt wird (vgl. Abschnitt 6.4.1). Durch diese Bildung von Wasserstoffbrücken nimmt die Konzentration derjenigen Hydroxylgruppen, die mit Isocyanatgruppen reagieren können, ab. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass die Urethanbildung in der Lösung verlangsamt abläuft oder bei deutlichem Überschuss von THF fast ganz zum Erliegen kommt (vgl. Abschnitt 3.1.2).¹⁵¹ Die beschriebene inhibierende Wirkung geht also über die Reaktionshemmung durch Solvatation und den Verdünnungseffekt hinaus. Sie ist auch für die Technik bedeutend, um die Topfzeit von Klebstoffsystemen zu verbessern [306]. Nach dem Spincoating und dem vollständigen Abdampfen des THFs kann sich die Polyaddition wieder ungestört fortsetzen, da der Effekt vollständig reversibel ist.

¹⁵¹ Als Maß für die Fähigkeit eines Lösungsmittels, Wasserstoffbrückenbindungen mit den Klebstoffkomponenten einzugehen, kann der HBI-Wert (Hydrogen Bonding Index) herangezogen werden. Er beschreibt das Verhältnis von durch Wasserstoffbrücken gebundenen funktionellen Gruppen zu ungebundenen Gruppen. Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Hydroxyl- und Isocyanatgruppen ist bei gleichen Konzentrationsverhältnissen umso geringer, je größer der HBI des gewählten Lösungsmittels ist [306]. Er ist für jedes Klebstoffsystem verschieden. Für THF als Lösungsmittel im gewählten Polyurethansystem liegen keine Daten vor.

6.2.4 Die Mischung aus Polyol und Polyisocyanat

Die quantitative Auswertung der IR-Spektren von Polyurethan verlangt die genaue Kenntnis des Ausgangszustandes der Polyaddition, d. h. der unreaktierten Mischung aus den Komponenten Polyol und Polyisocyanat, die dem Reaktionszeitpunkt $t_R = 0$ entspricht. In diesem hypothetischen Zustand sind noch alle funktionellen Gruppen der Edukte enthalten, Produkte sind noch nicht entstanden (Umsatz $U = 0\%$). Nur aus dieser Mischung kann die Ausgangsintensität der reaktiven Eduktspezies (z. B. Isocyanatgruppen) genau ermittelt werden. Sie ist für die Berechnung von Reaktionsumsätzen aus IR-Spektren erforderlich.

Die Vernetzungsreaktion des Polyurethanansatzes beginnt jedoch, wie die des Epoxidsystems (vgl. Abschnitt 5.2.4), sofort mit der Vermischung der Komponenten bei RT. Experimentell kann daher stets nur ein Gemenge der z. T. verbrauchten Monomere mit einem gewissen Anteil an neu entstandenen Di-, Tri- und Oligomeren gemessen werden.

Die Ausgangsmischung wird deshalb aus den optischen Funktionen der reinen Bestandteile Polyol (Anhang 10.5.11) und Desmodur[®] CD (Anhang 10.5.7) mithilfe der Mischungsregel aus Abschnitt 3.2.1.4 (Gleichung (3.62)) berechnet.¹⁵² Abb. 6.2-19 vergleicht das Resultat mit dem frühestmöglich experimentell zugänglichen IR-Spektrum (Reaktionszeit $t_R = 20$ min) im Hinblick auf die Isocyanatbande. Die Isocyanatbande ist im berechneten Spektrum (rot) gegenüber dem anreagierten Polyurethan (schwarz) um ca. 10 cm^{-1} verschoben, besitzt bei größerer Halbwertsbreite eine geringere Peakhöhe und ist darüber hinaus asymmetrisch. Insbesondere die geringe Intensität der berechneten Bande ist unverständlich, da die Isocyanatkonzentration im Ausgangszustand größer sein muss als nach 20 min der Reaktion mit dem Alkohol. Die Anwendung der Mischungsregel führt offensichtlich zu einem fehlerhaften Ergebnis. Die Gründe für die Diskrepanz sind in den zugrunde liegenden Vereinfachungen zu finden. Die Berechnung der Mischung aus den reinen Komponenten berücksichtigt insbesondere nicht, dass Art und Ausmaß von intermolekularen Wechselwirkungen (z. B. Wasserstoffbrücken) in den Reinsubstanzen und in der Mischung bzw. in einer verdünnten Lösung verschieden sein können.

¹⁵² Das Mischungsverhältnis zum Polyurethansystem ergibt sich aus den technischen Daten (NCO-Funktionalität, Hydroxylzahl und Dichten) der Komponenten. Für einen stöchiometrischen Ansatz werden Polyolmischung und Desmodur[®] CD im Masseverhältnis 100:44,75 bzw. im Volumenverhältnis 100:37,52 vermengt. Der für die Mischungsregel benötigte Volumenbruch bzw. der Gewichtungsfaktor p von Desmodur[®] CD in Polyol beträgt 0,273.

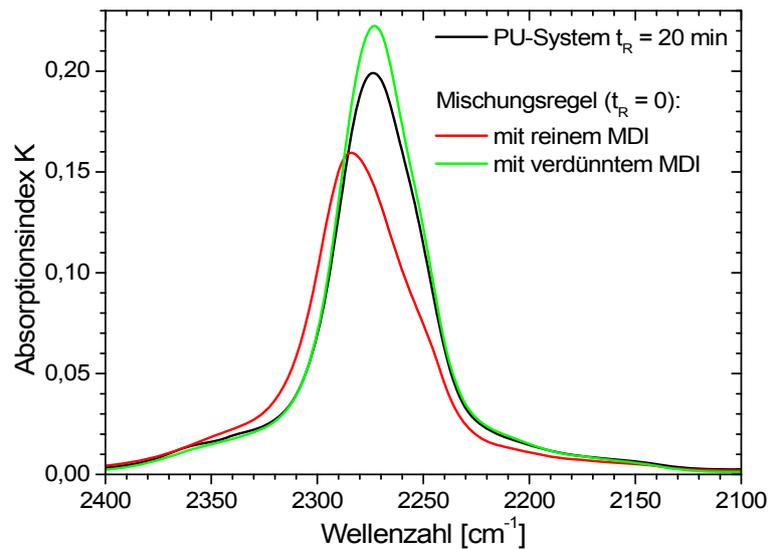


Abb. 6.2-19: Überprüfung der Mischungsregel für Desmodur[®] CD und Polyol (Reaktionszeit „ $t_R = 0$ “) im Hinblick auf Intensität und Bandenlage der Isocyanatgruppe durch Vergleich mit dem reaktiven Polyurethanansatz nach $t_R = 20$ min: Zur Berechnung eingesetzt werden IR-Spektren von Desmodur[®] CD (1) in Reinform und (2) extrahiert aus der Verdünnung mit dem Lösungsmittel Diethylenglykoldimethylether.

Daher wird die optische Funktion von Desmodur[®] CD in einem weiteren Versuch aus seinen Eigenschaften in einer verdünnten Lösung bestimmt. Als Lösungsmittel wird Diethylenglykoldimethylether ausgewählt, damit die Isocyanatmoleküle möglichst die gleiche chemische Umgebung wie im polyetherreichen Polyurethanansatz vorfinden und gleiche intermolekulare Wechselwirkungen ausbilden. Der Volumenbruch p für Desmodur[®] CD im Lösungsmittel ist dabei gleich dem Volumenbruch im Polyurethanansatz. Chemische Reaktionen sind hier jedoch ausgeschlossen. In einem ersten Schritt werden die optischen Funktionen der Desmodur[®] CD-Lösung und des reinen Diethylenglykoldimethylethers bestimmt. Die optische Funktion von Desmodur[®] CD im gelösten Zustand kann anschließend mit Gleichung (3.68) berechnet, d. h., aus den Eigenschaften der Lösung separiert werden („Spektrensubtraktion“, vgl. Abschnitt 3.2.1.4). Das Resultat wird schließlich zusammen mit der optischen Funktion der Polyolkomponente erneut in die Mischungsregel nach Gleichung (3.62) eingesetzt („Spektrenaddition“).

Mit diesem verbesserten Verfahren gelingt es, Bandenlage, -breite und -form der Isocyanatbande mit dem tatsächlichen Polyurethanansatz sehr gut in Übereinstimmung zu bringen (grüne Kurve in Abb. 6.2-19). Die NCO-Intensität wird nun der Erwartung gerecht, für die berechnete Mischung etwas höher als im geringfügig anpolymerisierten Polyurethanansatz zu sein, da dort bereits einige Isocyanatgruppen verbraucht sein müssen.

Ausgewählte Ausschnitte des Absorptionsindexspektrums der so berechneten Mischung sind in Abb. 6.2-20 wiedergegeben. Eine vollständige Darstellung der optischen Funktion kann

Anhang 10.5.12 entnommen werden. Abb. 6.2-20 verdeutlicht darüber hinaus, wie groß die Anteile von Desmodur® CD und der Polyolkomponente am Spektrum ihrer Mischung sind (zur Berechnung vgl. Abschnitt 3.2.1.4 oder die analoge Vorgehensweise in Abschnitt 5.2.4).

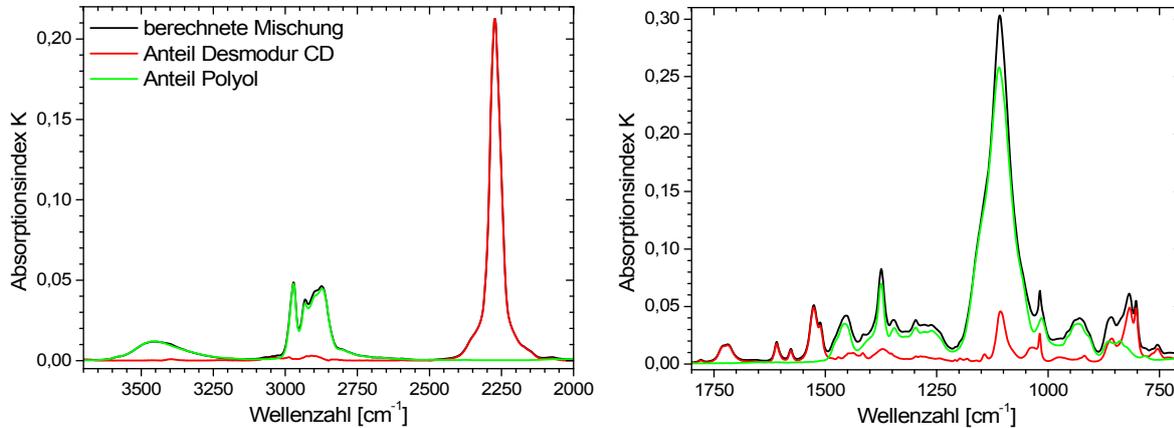


Abb. 6.2-20: Anteile der Komponenten Desmodur® CD und Polyol am berechneten Absorptionsindexspektrum ihrer Mischung im stöchiometrischen Verhältnis (NCO:OH = 1:1).

Die Beiträge von Desmodur® CD zur absorbierten Intensität oberhalb von 2500 cm^{-1} sind vernachlässigbar, d. h., die Intensitäten von CH-Streckschwingungen des Polyols (Bereich von $3000 - 2800\text{ cm}^{-1}$) und der Hydroxylbande (um 3450 cm^{-1}) können unabhängig von den Veränderungen des Härters diskutiert und ausgewertet werden. Die Umgebung der Isocyanatbande bei 2273 cm^{-1} und die Region zwischen 1800 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} bleiben umgekehrt frei von signifikanter Absorption der Polyolkomponente. Auch die Uretonimin- (ca. 1720 cm^{-1}) und die Phenylenbanden (1609 cm^{-1} , 1577 cm^{-1} und 1524 cm^{-1}) von Desmodur® CD sind folglich ausreichend separiert. Gleiches gilt für die CH_3 -Deformation der Polyolkomponente bei 1458 cm^{-1} ; ihre $\delta\text{-CH}_3$ -Bande bei 1375 cm^{-1} wird nur geringfügig von einem breiten Untergrund der Uretoniminbande bei 1370 cm^{-1} überlagert. Alle genannten CH-Banden eignen sich daher grundsätzlich als Referenzbanden („innere Standards“) zur quantitativen Auswertung, nicht jedoch die Etherbande, die mit kombinierten Schwingungen der Phenylen- und Isocyanatgruppen des Härters bei 1142 cm^{-1} und 1108 cm^{-1} überlappt.

Aus der optischen Funktion der Polyurethanmischung können nun IR-Spektren mit den Verfahren der spektralen Vorwärtsrechnung aus Abschnitt 3.2.1 für beliebige Mess- und Probengeometrien berechnet und im folgenden Abschnitt für die quantitative Auswertung herangezogen werden.

6.3 Das Polyurethansystem im Bulk

Aus dem reaktiven Gemisch der Komponenten, deren Eigenschaften im vorangegangenen Abschnitt ausführlich beschrieben sind, werden Bulkproben des Polyurethansystems präpariert (Abschnitt 6.3.1) und hinsichtlich ihrer Vernetzung und dem resultierenden Netzwerk im RT-vernetzten (Abschnitt 6.3.2) und im nachvernetzten Zustand (Abschnitt 6.3.3) charakterisiert. Die Resultate dienen vor allem dem Vergleich mit dem Verhalten in dünnen Schichten bzw. in der Interphase auf Metallen, das in Abschnitt 6.4 zu behandeln sein wird.

6.3.1 Präparation und Probengüte

Zur Präparation des Polyurethansystems werden das Polyolharz (bestehend aus dem Triol Desmophen[®] 1380 BT und dem Diol Desmophen[®] 2060 BD) und der Isocyanathärter Desmodur[®] CD im Masseverhältnis 100:44,75 bzw. im Volumenverhältnis 100:37,52 miteinander vermischt. Das Stoffmengenverhältnis der reaktiven NCO- und Hydroxylgruppen ist dabei stöchiometrisch ($\text{NCO:OH} = 1:1$), die Hydroxylgruppen von Triol und Diol stehen im Verhältnis $\text{OH}_{\text{Triol}}:\text{OH}_{\text{Diol}} = 80:20$ zueinander.¹⁵³ Die Mischungsrelation ist dahingehend optimiert, dass im vollständig ausreagierten Zustand ein elastomeres Polymersystem (Glasübergangstemperatur deutlich unterhalb RT) mit ausreichender Zugscherfestigkeit von Al/PU/Al-Verbunden erhalten wird [119, 347].

Um die Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit der Resultate sicherzustellen, folgt auch die Präparation des Polyurethanansatzes einem detailliert festgelegten und dokumentierten Verfahren [362]. Die wesentlichen Arbeitsschritte sind in den folgenden Ausführungen zusammengefasst; die Apparatur zur Präparation stellt Abb. 6.3-1 dar.

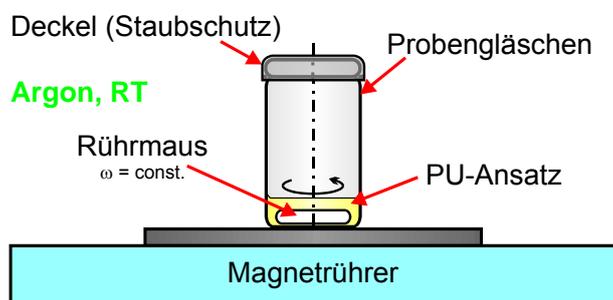
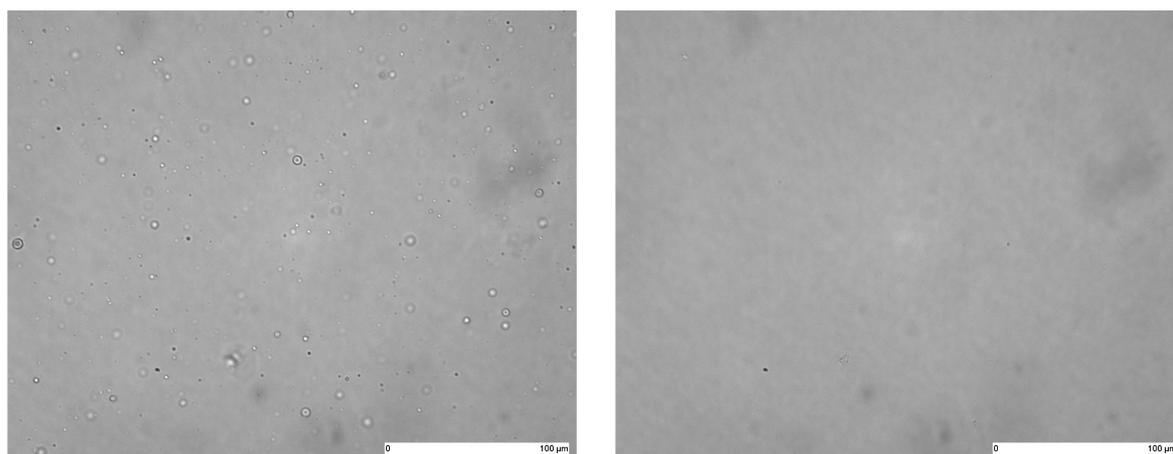


Abb. 6.3-1: Schematischer Versuchsaufbau zur Präparation des Polyurethans aus den Komponenten Desmodur[®] CD, Desmophen[®] 1380 BT und Desmophen[®] 2060 BD.

¹⁵³ Die zur Einwaage der Komponenten erforderlichen Massen von Harz und Härter wurden auf der Grundlage der technischen Daten des Herstellers Bayer AG (vgl. Anhang 10.2.1.4 und 10.2.1.5) berechnet. Die gegebenen Größen (z. B. NCO-Funktionalität, Hydroxylzahl) sind jedoch nur als Mittelwerte über verschiedene Produktionschargen zu verstehen. Daher sind geringe Abweichungen von der gewünschten Stöchiometrie nicht ausgeschlossen.

Die Präparation eines Polyurethanansatzes erfolgt stets in Argonatmosphäre bei Raumtemperatur. 2 g der vorbereiteten Polyolabmischung werden in ein sauberes Laborgläschen eingewogen und mit einer PTFE-beschichteten Rührmaus versehen. Anschließend werden 895 mg des Härter Desmodur[®] CD hinzupipettiert. Das Gefäß wird verschlossen (Staubschutz) und muss unverzüglich auf einem Magnetrührer platziert werden. Dieser vermischt die Komponenten während 15 min unter gleichmäßigem, mechanischem Rühren bei einer Frequenz von 2 Hz.

Das Gemenge von Polyolgemisch und Desmodur[®] CD ist anfänglich milchig trüb und klart erst nach ausreichendem Rühren und mit fortschreitender Reaktion vollständig auf. Zunächst liegt offenbar keine sehr gute Verträglichkeit der Isocyanat- und Polyolkomponenten vor. Das Rühren erzeugt anfangs eine Emulsion (kleine Isocyanattröpfchen in der Polyolmatrix, vgl. Abb. 6.3-2a), die das Licht streut. Mit der Polyaddition, bei der zunehmend amphiphile Oligomere entstehen, und mit zunehmendem Rühren verbessert sich die Mischbarkeit, sodass schließlich nach 15 min Rühren eine optisch homogene Flüssigkeit vorliegt (Abb. 6.3-2b).



a) nach 5 min Mischen

b) nach 15 min Mischen

Abb. 6.3-2: Auflösung der Heterogenität im Polyurethan während der Präparation und in der frühen Phase der Vernetzung bei Raumtemperatur (Durchlichtmikroskopie, 250 μm flüssiger Polyurethanansatz zwischen Objektträgern aus Glas; Maßstabsbalken: 100 μm).

Mit der Vermischung der Komponenten setzt sofort auch die Polymerisation des Ansatzes ein. Die weitere Verarbeitung ist trotzdem während mindestens 6 h problemlos durchführbar, da die Vernetzung offensichtlich nur sehr langsam abläuft. Um in den Proben eine stets vergleichbare Zusammensetzung hinsichtlich funktioneller Gruppen der Edukte und Produkte sicherzustellen, sollte der Ansatz dennoch innerhalb weniger Minuten nach dem Rührprozess verarbeitet werden.

Der offene Kontakt des reaktiven Gemischs mit der Luft bzw. mit Luftfeuchte ist unbedingt zu vermeiden, da sonst Isocyanatgruppen mit den Wassermolekülen der Atmosphäre zu Harnstoffgruppen und CO_2 (Blasenbildung) reagieren. Präparation, Verarbeitung und Vernetzung der Proben finden daher bevorzugt in Argon oder auch in trockener Luft (Taupunkt: $-70\text{ }^\circ\text{C}$) statt.¹⁵⁴

Die Vernetzung erfolgt zunächst während 72 h bei Raumtemperatur (RT-Vernetzung) und wird anschließend – bei Bedarf – um eine zusätzliche Nachvernetzung von 4 h bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ ergänzt.

Zur Verfolgung der Reaktionskinetik (in situ) mit der FTIR (Abschnitt 6.3.2) wird der Ansatz nach dem Mischen unverzüglich auf eine Glasspritze gezogen, zum Messgerät transportiert und über einen Silikonschlauch luftblasenfrei in eine PTFE-Messküvette unter der ATR-Messapparatur gefüllt (siehe schematischer Versuchsaufbau in Abb. 6.3-3). Der zeitliche Aufwand zur Befüllung beschränkt sich dabei auf ca. 5 min, sodass der Reaktionsverlauf bei Raumtemperatur nahezu vollständig erfasst werden kann. Die Befüllung der Messküvette und die dabei stattfindende Benetzung des ATR-Kristalls durch den flüssigen Polyurethanansatz gewährleisten einen idealen optischen Kontakt für die Messung. Die Probenkammer ist bei einer Temperatur von $25\text{ }^\circ\text{C}$ thermostatisiert, und wird kontinuierlich mit trockener Luft gespült. Für die FTIR-Charakterisierung und Spektrenauswertung zum Polyurethanbulk bei RT sind somit alle Bedingungen erfüllt.

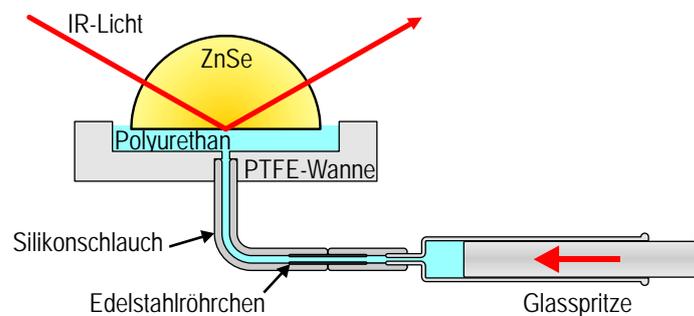


Abb. 6.3-3: Versuchsaufbau und Strahlengang zur Verfolgung der Polyurethanreaktionskinetik in situ mit FTIR-ATR (ZnSe-Halbkugel, Einfallswinkel: 65° , p-Polarisation).

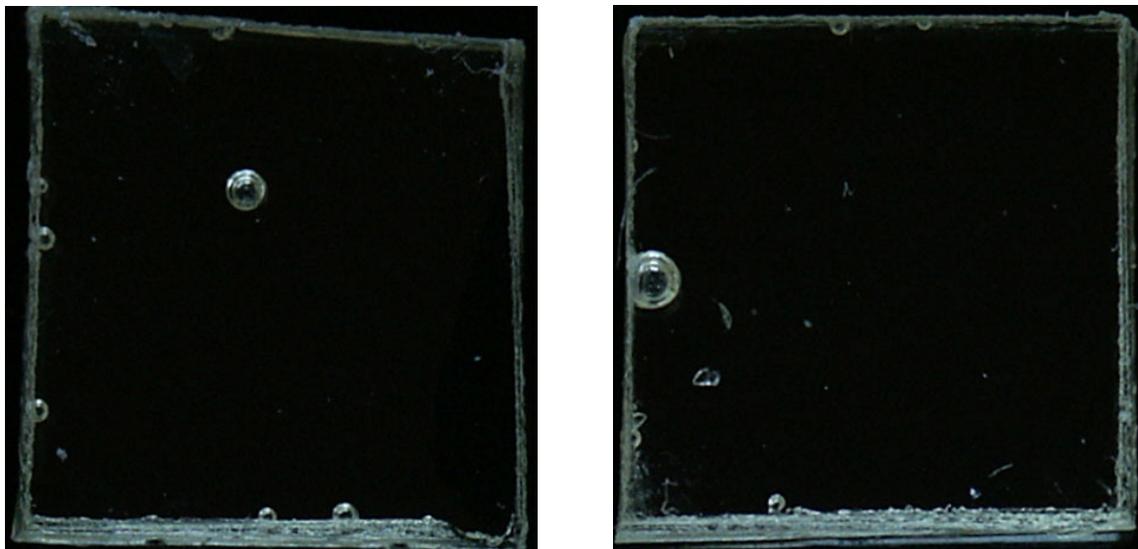
¹⁵⁴ Während der RT-Vernetzung wird gelegentlich auch in Argon eine Gasblasenbildung im schon festen PU beobachtet, wenn das System gasdicht ohne eine freie Oberfläche eingeschlossen ist. Der Effekt ist z. T. erst nach mehr als 20 h sichtbar. Wenn eine ausreichend große Grenzfläche zu einer Atmosphäre vorhanden ist, werden dagegen keine Gasblasen beobachtet. Ursache für die Gasblasenbildung ist vermutlich die geringe Wasserkontamination der Polyolkomponente, die als Mischung technischer Produkte nicht beliebig rein sein kann. Wenn die CO_2 -Moleküle nicht über eine Grenzfläche zur Atmosphäre herausdiffundieren können, sammeln sie sich zu Gasbläschen, die sich bei ausreichendem innerem Druck selbst dann noch ausdehnen, wenn das Polyurethan bereits zum Elastomer vernetzt ist.

Zur Präparation vernetzter Polyurethanbulkproben (ex situ) wird der Ansatz in Silikonmatrizen (Kantenlänge: ca. $9 \times 9 \text{ mm}^2$) mit einer Dicke von ca. 1 mm auf polierte Siliziumwafer abgegossen (siehe Abb. 6.3-4) und bei RT während 72 h in Argon vernetzt. Optional erfolgt anschließend die Nachvernetzung bei 90 °C in Argon. Das vernetzte Polymer kann vorsichtig vom Siliziumsubstrat abgeschält werden.¹⁵⁵ Die äußerst ebene und sehr glatte Oberfläche des Wafers bildet sich mit dieser Abgusstechnik wie gewünscht auf die Polyurethanoberfläche ab.



Abb. 6.3-4: Versuchsaufbau (schematisch) zum Abguss von Polyurethanbulkproben für die ex situ Charakterisierung mit verschiedenen Messmethoden (z. B. FTIR-ATR).

Die resultierenden Polymerplättchen sind augenscheinlich homogen (Abb. 6.3-5) und ihre Oberflächen sind sehr eben und glatt (Rauheiten im Nanometerbereich, siehe Abb. 6.3-6). Bei der Charakterisierung mit der FTIR-ATR wird somit auch mit diesen vernetzten Proben stets ein sehr guter optischer Kontakt zum ATR-Kristall erreicht.



a) RT-vernetzte Probe (72 h in trockener Luft)

b) Nachvernetzte Probe (4 h bei 90 °C in Argon)

Abb. 6.3-5: Fotos von RT-vernetzten und zusätzlich nachvernetzten Polyurethanbulkproben (Kantenlänge: ca. $9 \times 9 \text{ mm}^2$, Dicke: ca. 1 mm; Aufnahme vor schwarzem Hintergrund zur Hervorhebung der Homogenität; helle Stellen: Luftbläschen aus Abguss und kleine Staubpartikel auf der Oberfläche).

¹⁵⁵ Durch rückseitige Kühlung der Siliziumwafer kann das Ablösen der Proben von ihrem Träger nötigenfalls erleichtert werden (vgl. Epoxidpräparation in Abschnitt 5.3.1).

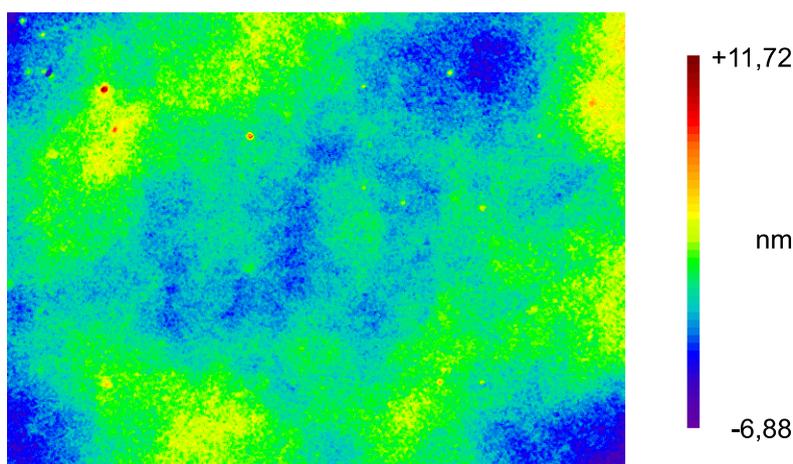


Abb. 6.3-6: Topografie einer nachvernetzten Polyurethanbulkprobe (Siliziumseite) nach Abguss auf einer Siliziumwaferoberfläche und anschließendem Lösen vom Wafer durch Absprennen mittels thermisch induzierter Spannungen aus einseitigem Kühlen mit flüssigem Stickstoff (WLI, Scangröße: $623 \times 467 \mu\text{m}^2$, z-Bereich $\approx 24,3 \text{ nm}$, $R_{\text{RMS}} \approx 1,5 \text{ nm}$, $R_a \approx 1,2 \text{ nm}$).

Die Resultate der XPS zur chemischen Zusammensetzung der Polyurethanoberfläche (siehe Tabelle 6.3-1; Eindringtiefe: ca. 10 nm) stimmen sehr gut mit den Erwartungen aus der angesetzten Stöchiometrie überein.¹⁵⁶ Daher ist die Annahme gerechtfertigt, dass die FTIR-ATR mit ihrer Eindringtiefe von einigen Mikrometern tatsächlich Bulkeigenschaften des Polymers erfasst.

Tabelle 6.3-1: Chemische Zusammensetzung des nachvernetzten Polyurethanbulks (Siliziumseite) im Vergleich zu den theoretischen, d. h. aus der Stöchiometrie (Mischungsverhältnis) folgenden Werten (XPS: IFAM, Bremen; e^- -Aufnahmewinkel: 0°).

Probe	C	O	N	Si
	Atom-%	Atom-%	Atom-%	Atom-%
Stöchiometrie	75,4	21,5	3,1	–
Bulk	75,7	21,3	2,9	0,1

Probengüte und Messmethodik erweisen sich folglich als geeignet in Hinblick auf die Verfolgung der Vernetzungskinetik bei Raumtemperatur (in situ) und die Charakterisierung von RT-vernetztem bzw. nachvernetztem Polyurethan (ex situ). Die Resultate sind in den folgenden Abschnitten zusammengefasst.

¹⁵⁶ Der Abguss der Proben auf Siliziumwafer ist vermutlich für die minimale Oberflächenkontamination der Proben mit Silizium verantwortlich.

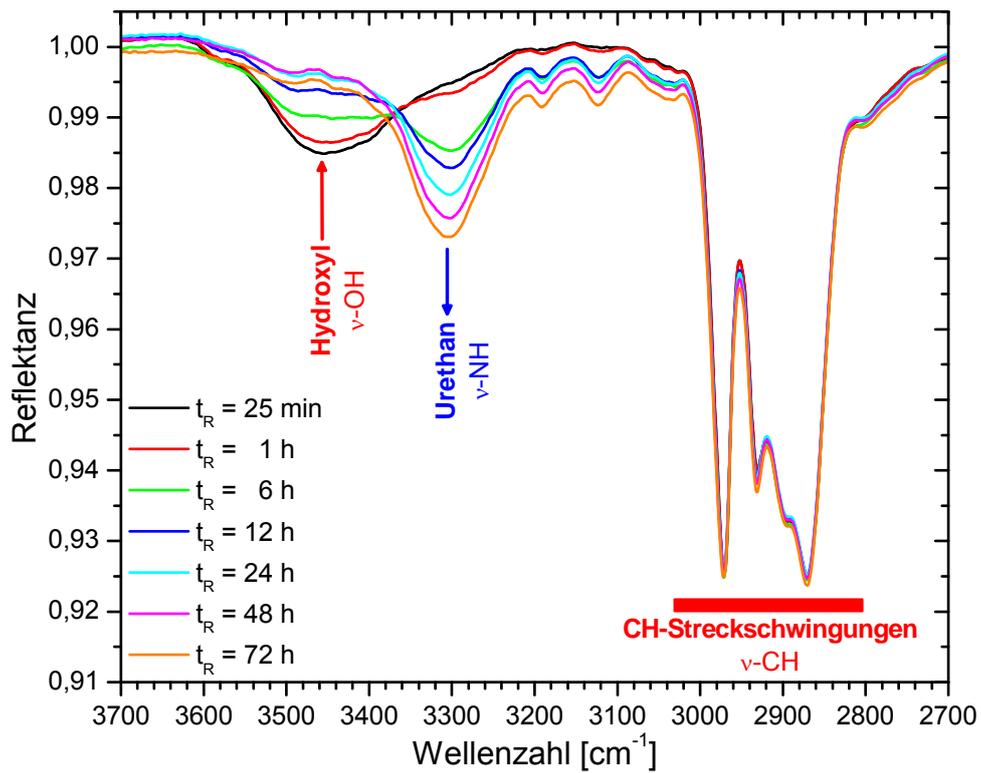
6.3.2 Vernetzung bei Raumtemperatur

Die Vernetzungsreaktionen des Polyurethans bei Raumtemperatur werden mithilfe der IR-ATR-Spektroskopie (ZnSe-Halbkugel, Einfallswinkel: 65° , p-Polarisation) in Messungen zu definierten Zeiten während 72 h erfasst. Die zeitliche Entwicklung der Peaks ist in Abb. 6.3-7 anhand ausgewählter Spektren dargestellt. Die Resultate aus den Abschnitten 6.2.1 und 6.2.2 dienen der Bandenzuordnung zu den funktionellen Gruppen der Edukte. Darüber hinaus werden die Normalschwingungen von QM-optimierten Modellmolekülkonformationen des Urethans berechnet, das als Reaktionsprodukt aus den gewählten Isocyanat- und Polyolkomponenten entsteht. Ausgewählte Schwingungsmoden gibt Anhang 10.4.11.

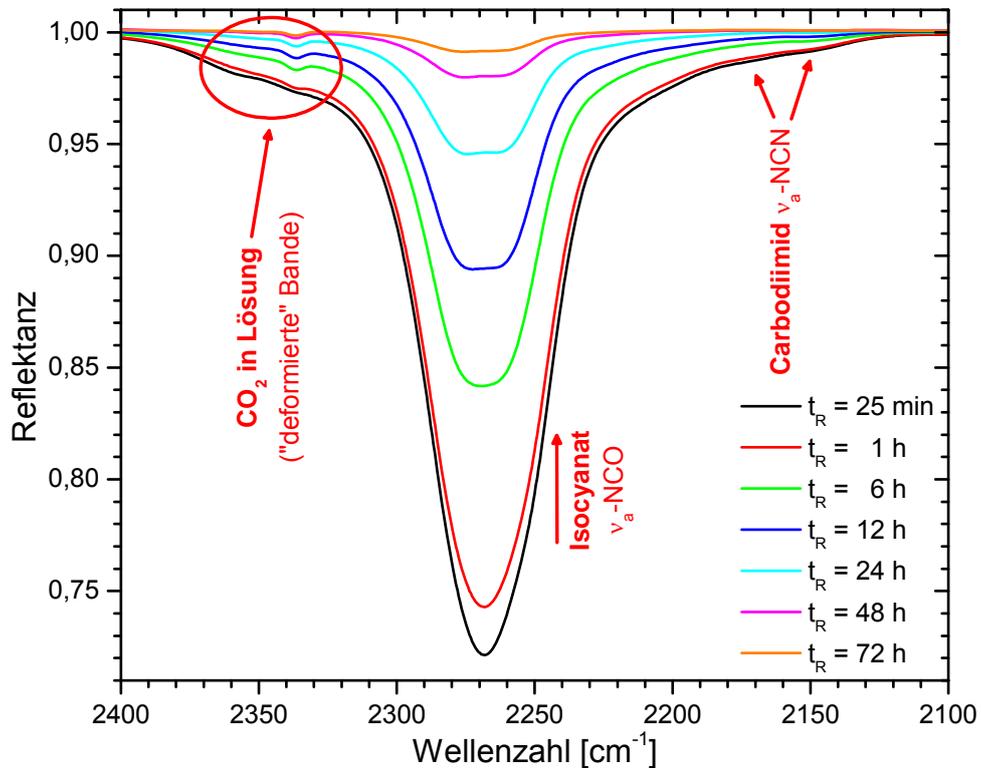
Bei der Vernetzung des Ansatzes im Bulk werden Isocyanat- (ca. 2270 cm^{-1}) und Hydroxylgruppen (ca. 3450 cm^{-1}) verbraucht. Als Reaktionsprodukt entstehen erwartungsgemäß Urethangruppen, die anhand der ansteigenden Intensitäten zahlreicher Banden (ca. 3300 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1534 cm^{-1} , 1414 cm^{-1} , 1312 cm^{-1} , 1223 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} und 770 cm^{-1}) nachgewiesen werden können. Mit der IR-Spektroskopie wird also lediglich die erwartete Polyadditionsreaktion aus Abb. 6.1-1 beobachtet. Unerwünschte Nebenreaktionen, wie z. B. die Polyharnstoffbildung aus Abb. 6.1-3 (1640 cm^{-1}), erschließen sich aus den IR-Spektren nicht. Die Konzentrationen der Uretonimin- und Uretidiongruppen aus Desmodur[®] CD bleiben ebenso unverändert (Abb. 6.3-7c) wie die Methyl- und Methylenbandenintensitäten (vor allem $3000 - 2800\text{ cm}^{-1}$, ca. 1460 cm^{-1} und 1374 cm^{-1}) aus den beiden Desmophen[®]-Komponenten des Polyols (Abb. 6.3-7a, d).

Die äußerst schwache, „deformierte“ Bande des CO_2 in Abb. 6.3-7b (um 2340 cm^{-1}) deutet dennoch den geringfügigen Umsatz von Isocyanatgruppen mit Wasser an. Die CO_2 -Produktion ist aber so gering, dass die als Folgeprodukt entstehenden Harnstoffgruppen IR-spektroskopisch nicht nachweisbar sind (Konzentration $c < 1\%$). Gasblasen entstehen nicht. Spuren von CO_2 müssen stattdessen im vernetzenden Polyurethan gelöst sein und können aus der geschlossenen ATR-Messzelle nicht durch Diffusion entweichen. Die übliche, für gasförmiges CO_2 charakteristische Doppelbande ist jedoch nicht vorhanden. Wegen der Wechselwirkung von CO_2 mit dem Polymer liegt stattdessen eine veränderte Bandenform vor. Die Polyolkomponente ist die wahrscheinlichste Quelle für das Wasser, das als geringe Verunreinigung in den technischen Produkten enthalten sein kann [353]. Aus dem offenen Ansatz oder aus dünnen Polyurethanschichten wird das CO_2 voraussichtlich sehr leicht herausdiffundieren können und nicht mehr nachweisbar sein.¹⁵⁷

¹⁵⁷ Für geschlossene Gefäße empfiehlt sich die sorgfältige Trocknung der Polyole vor der Synthese. Alternativ kann man das CO_2 im offenen Ansatz zunächst während der ersten 2 - 6 h entweichen lassen, ggf. unterstützt durch Vakuum.

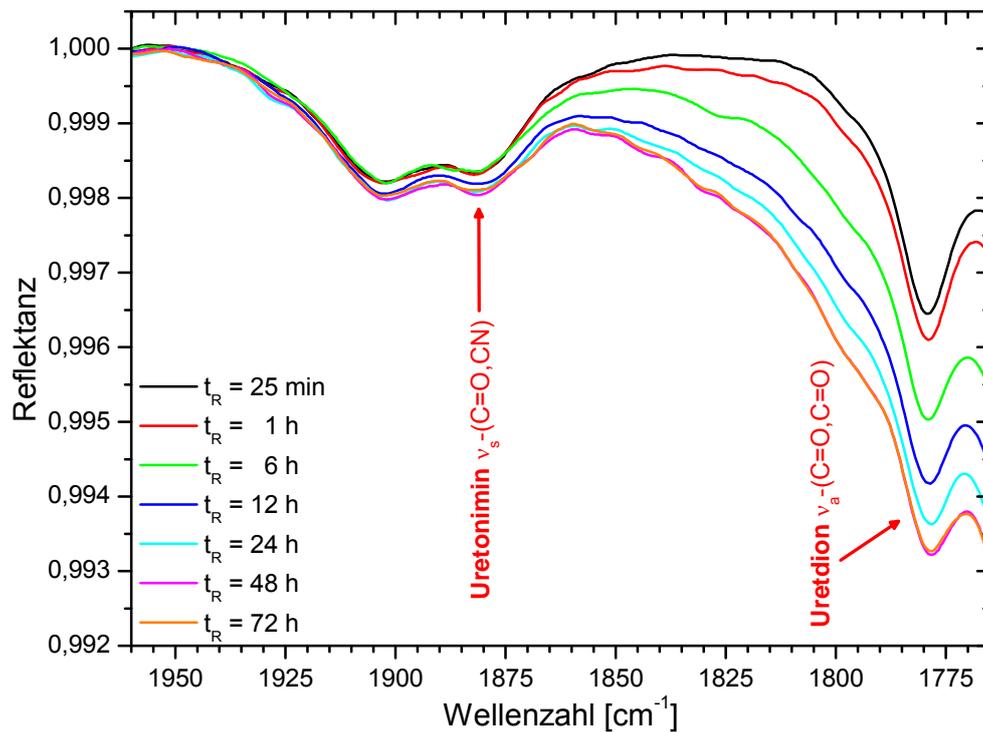


a) Ausschnitt 1

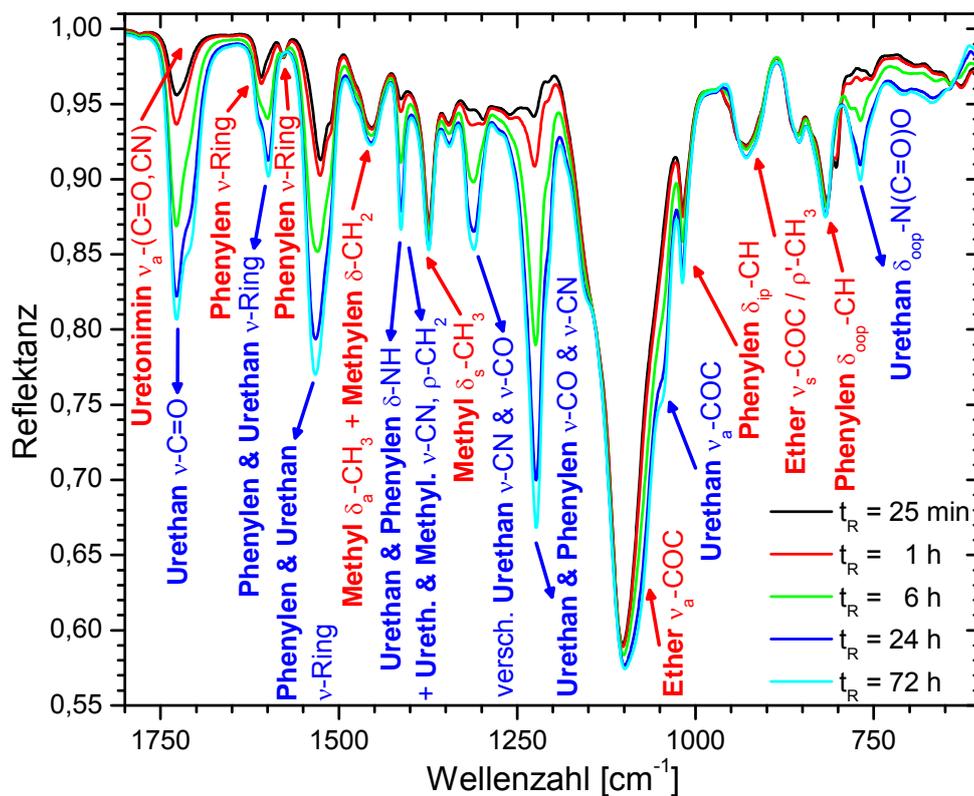


b) Ausschnitt 2

Abb. 6.3-7: IR-ATR-Spektren für die RT-Vernetzung des Polyurethansystems im Bulk zu ausgewählten Zeiten der Reaktion während 72 h in trockener Luft (FTIR-Messkammer); Bandenzuordnung unterstützt durch Normalkoordinatenanalyse (ZnSe-Hemisphäre, Einfallswinkel: 65° , p-Polarisation; Messung in situ; **rot:** Banden aus den Eduktkomponenten, **blau:** Banden der Reaktionsprodukte).



c) Ausschnitt 3



d) Ausschnitt 4

Abb. 6.3-7: IR-ATR-Spektren für die RT-Vernetzung des Polyurethansystems im Bulk zu ausgewählten Zeiten der Reaktion während 72 h in trockener Luft (FTIR-Messkammer); Bandenzuordnung unterstützt durch Normalkoordinatenanalyse (ZnSe-Hemisphäre, Einfallswinkel: 65°, p-Polarisation; Messung in situ; **rot:** Banden aus den Eduktkomponenten, **blau:** Banden der Reaktionsprodukte).

Die verschiedenen Urethanbanden haben hinsichtlich ihrer Eignung zur Spektreninterpretation unterschiedliche Qualitäten und erfordern eine detailliertere Betrachtung auf der Grundlage der QM-Modelling-Ergebnisse aus Anhang 10.4.11.

Die NH-Streckschwingung der Urethangruppe (Schwingung Nr. 99), deren recht breite Bande ihr Absorptionsmaximum im IR-Spektrum bei ca. 3300 cm^{-1} hat, ist sehr lokal und spezifisch. Die große Diskrepanz von fast 250 cm^{-1} zwischen berechneter und gemessener Absorptionsfrequenz ist eine Folge der Wasserstoffbrückenbindungen, die im Polyurethan auftreten¹⁵⁸, aber im QM-Molecular-Modelling nicht berücksichtigt sind. Die Intensität der NH-Schwingung setzt sich tatsächlich aus vielen verschiedenen Beiträgen zusammen: Neben den ungebundenen NH-Gruppen existieren weitere Spezies, die über Wasserstoffbrücken an die verschiedenen möglichen Reaktionspartner (z. B. Hydroxyl- und Ethergruppen des Harzes sowie NH-, C=O- und COC-Teile weiterer Urethangruppen) gebunden sind. Art und Konzentration der Wasserstoffbrücken wirken sich auf Lage und Intensität der einzelnen Beiträge aus und sind für die breite, asymmetrische Form des Gesamtpeaks verantwortlich. Für die Hydroxybande (ν -OH) bei ca. 3450 cm^{-1} gilt das Gleiche. Da die ν -NH-Bande mit ihr überlappt, wird sich eine fundierte quantitative Auswertung kaum zuverlässig bzw. mit vertretbarem Aufwand gestalten lassen.

Auch die Streckschwingung des Carbonylteils der Urethangruppe (ν -C=O, Nr. 82) ist sehr lokal und ebenfalls an den Wasserstoffbrücken beteiligt [359]. Die Schwingungen des freien und der gebundenen Zustände liegen der Literatur zufolge mit ca. 1725 cm^{-1} und 1710 cm^{-1} jedoch recht dicht beieinander und bilden einen gemeinsamen Peak mit Schulter (vgl. auch [353, 359]). Die Interpretation der Bandenintensitäten wird allerdings für das ausgewählte Polyurethansystem erheblich durch ihre Überlappung mit der C=O-Bande des Uretonimins bei 1720 cm^{-1} (vgl. Abschnitt 6.2.2) erschwert.

Die Banden bei ca. 1600 cm^{-1} (Nr. 80), 1534 cm^{-1} (Nr. 79) und 1414 cm^{-1} (Nr. 69) sind vor allem Schwingungen der Phenylengruppen, an denen die benachbarten Urethangruppen wesentlich beteiligt sind. Zu 1414 cm^{-1} tragen außerdem Methylengruppen bei (Nr. 68). Viele Bandenkataloge berücksichtigen dies nicht und sprechen allein von Urethanpeaks (z. B. $1550 - 1500\text{ cm}^{-1}$: „in-plane NH bending“ [91, 359]). Mit der Entstehung von Urethan- aus Iso-cyanatgruppen verändert sich der chemische Charakter des Stickstoffsubstituenten am Phenylring, sodass sich insbesondere die Intensität (Übergangsdipolmoment) und auch die Lage der verschiedenen Phenylbanden verändern. Bei der Urethanbildung wächst daher der Peak bei 1534 cm^{-1} , während z. B. die Phenylbande des 4,4'-MDIs bei 1579 cm^{-1} verschwindet. Andere Substituenten am Phenylring werden daher eigene charakteristische

¹⁵⁸ In segmentierten Polyurethanen sind die Wasserstoffbrückenbindungen noch weitaus bestimmender für die Entstehung von (Über-) Strukturen und die Eigenschaften des Polymers verantwortlich (siehe Abschnitt 6.1.2).

Veränderungen an den diskutierten Banden verursachen (z. B. Harnstoffgruppe: 1511 cm^{-1} , siehe Abschnitt 6.2.2), die ggf. nutzbringend qualitativ ausgewertet werden können. Eine quantitative Auswertung der Peakhöhe oder -fläche ist jedoch wegen der komplexen Überlappung der verschiedenen Zustände fehleranfällig.

Die Urethanbanden bei 1312 cm^{-1} (Nr. 61, 63 und 64) und 1223 cm^{-1} (z. B. Nr. 59) setzen sich aus verschiedenen Beiträgen von $\nu\text{-CN-}$ und $\nu\text{-CO-}$ Schwingungen zusammen und sind nicht sehr lokal, d. h., Methyl-, Methylen- oder Phenylgruppen sind ebenfalls involviert. Sie sind jedoch wie die Bande bei 1414 cm^{-1} im IR-Spektrum gut separiert und daher leicht auswertbar.

Die asymmetrische Streckschwingung des COC-Teils der Urethangruppe (Nr. 49) ist sehr lokal und intensiv. Mit ihrer Absorption bei ca. 1050 cm^{-1} wird sie jedoch von den Etherbanden der Desmophen[®]-Komponenten ($1100 \pm 100\text{ cm}^{-1}$) überdeckt. Die out-of-plane Deformation der gesamten Urethangruppe (Nr. 35) absorbiert bei ca. 770 cm^{-1} und ist durch ihre lokale Eingrenzung im Molekül und ihre separierte Stellung im Spektrum grundsätzlich sehr gut auswertbar. Die komplexe Bandenform lässt jedoch vermuten, dass sich hier erneut verschieden wasserstoffbrückengebundene Zustände zu einem Peakensemble überlagern.

Der Charakter der verschiedenen Urethanbanden ist bei der qualitativen Interpretation der Dünnschichtspektren stets zu berücksichtigen. Auf eine quantitative Auswertung wird in dieser Arbeit aus den genannten Gründen verzichtet.

Als zuverlässiges quantitatives Maß für den Reaktionsfortschritt wird stattdessen die Intensität (Peakhöhe¹⁵⁹) der Isocyanatbande bei ca. 2270 cm^{-1} bevorzugt, die sehr intensiv ist und nicht von anderen Peaks überlagert wird. Mit der Methylbande bei 1374 cm^{-1} steht darüber hinaus eine geeignete Referenzbande zur Normierung der IR-Spektren bereit. Die Basisliniendefinitionen für die quantitative Bestimmung der Bandenintensitäten sind in Anhang 10.6.2 (Abb. 10.6-6a, b) dargestellt.

Die Auswertung erfolgt zunächst an allen gemessenen IR-ATR-Spektren. Der spektroskopische Umsatz $U_{\text{ATR}}(t_{\text{R}})$ hängt jedoch vom Messverfahren ab und ist für einen methodenunabhängigen Vergleich nicht geeignet. Für verschiedene Reaktionszeiten t_{R} werden daher IR-ATR-Spektren ausgewählt, um die Masterkurve $U_{\text{K}}(U_{\text{ATR}})$ entsprechend der Vorgehensweise in Abschnitt 3.2.1.6 zu erstellen. Aus diesen ATR-Spektren und mit dem Brechungsindex n_{D} im sichtbaren Licht (Abb. 6.3-8) werden dazu die optischen Funktionen für den zeitlichen Verlauf der RT-Vernetzung bestimmt (Beispiele in Anhang 10.5.13). Die nachfolgende Um-

¹⁵⁹ Die Auswertung der Peakhöhe vermindert die mögliche Verfälschung der Resultate durch die CO_2 -Bande (ca. 2340 cm^{-1}) an der Flanke des Isocyanatpeaks um 2270 cm^{-1} . Im Gegensatz zur Peakfläche ist der Einfluss der CO_2 -Intensität auf die Peakhöhe in der Regel vernachlässigbar. CO_2 ist in geringer Konzentration Bestandteil des Spülgases im IR-Spektrometer. Seine Absorption kann aus ERA-Spektren ultradünner Filme (durch Referenzmessung der unbeschichteten Substrate) nicht immer vollständig eliminiert werden.

satzauswertung an den Absorptionsindexspektren $K(\tilde{\nu})$ für die verschiedenen Reaktionszeiten (bzw. Umsätze) liefert schließlich die Masterkurve (siehe Abb. 10.6-6f, Anhang 10.6.2), die für die Korrektur aller gemessenen Umsätze $U_{\text{ATR}}(t_{\text{R}})$ (ggf. mittels Interpolation) auf den spektroskopischen Referenzumsatz $U_{\text{K}}(t_{\text{R}})$ benutzt wird.

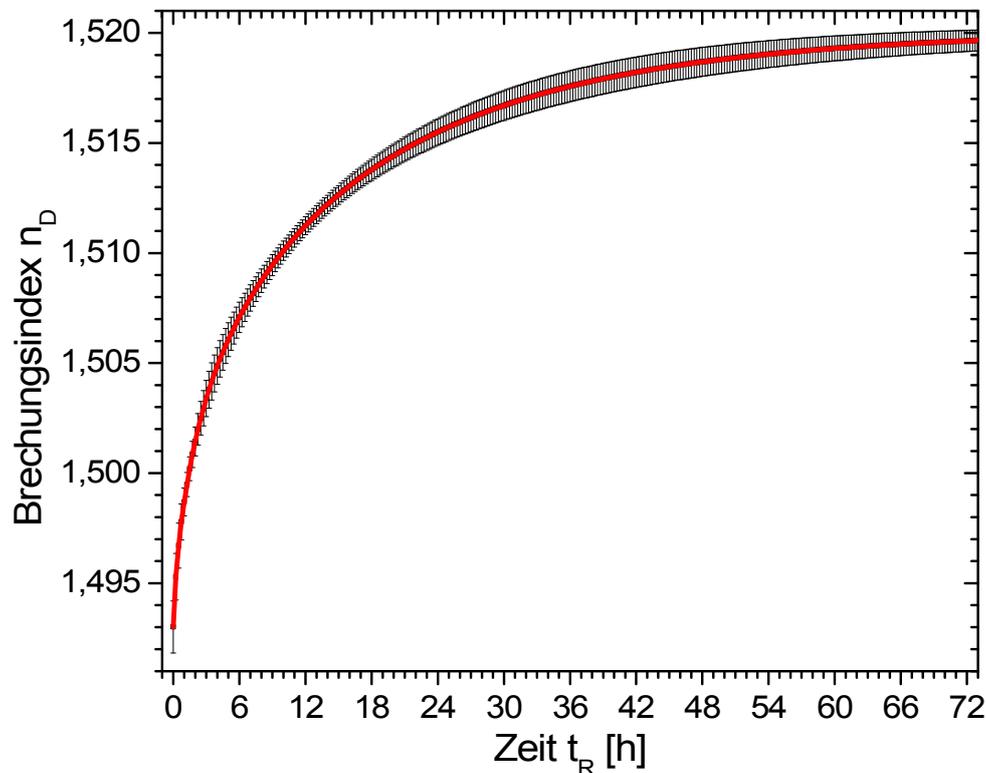


Abb. 6.3-8: Zeitliche Entwicklung des Brechungsindex n_{D} ($\lambda_{\text{D}} = 589,3 \text{ nm}$) im vernetzenden Polyurethan bei Raumtemperatur (Abbe-Refraktometer; Mittelwert aus vier Messungen).

Der Bruttoreaktionsumsatz U_{K} der Isocyanatgruppen steigt während 72 h Vernetzung des Polyurethanbulks bei Raumtemperatur kontinuierlich und monoton auf einen Wert von $98,0 \pm 0,2 \%$ an (Abb. 6.3-9). Die Reaktionsgeschwindigkeit (erste Ableitung des Umsatzes nach der Zeit t_{R} ; in Abb. 6.3-10 als Funktion der Zeit, in Abb. 6.3-11 in Abhängigkeit vom spektroskopischen Isocyanatumsatz aufgetragen) läuft dabei mit zunehmendem Umsatz immer langsamer ab. Nach 72 h kommt die Polyaddition mit $0,07 \%$ pro Stunde nahezu zum Erliegen.

Die Polyaddition der Polyol- und Isocyanatkomponenten zum vernetzten Polyurethanelastomer ist wie beim Epoxidsystem mit einem Volumenschumpf verbunden. Aus der theoretisch berechneten Dichte der Mischung aus den reinen Komponenten ($\rho = 1,061 \pm 0,001 \text{ g/cm}^3$) und der pyknometrisch gemessenen Dichte für das 72 h bei RT vernetzte Polyurethansystem ($\rho = 1,117 \pm 0,005 \text{ g/cm}^3$ bei $T = 24,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$) errechnet sich ein Wert von ca. $5,0 \%$.

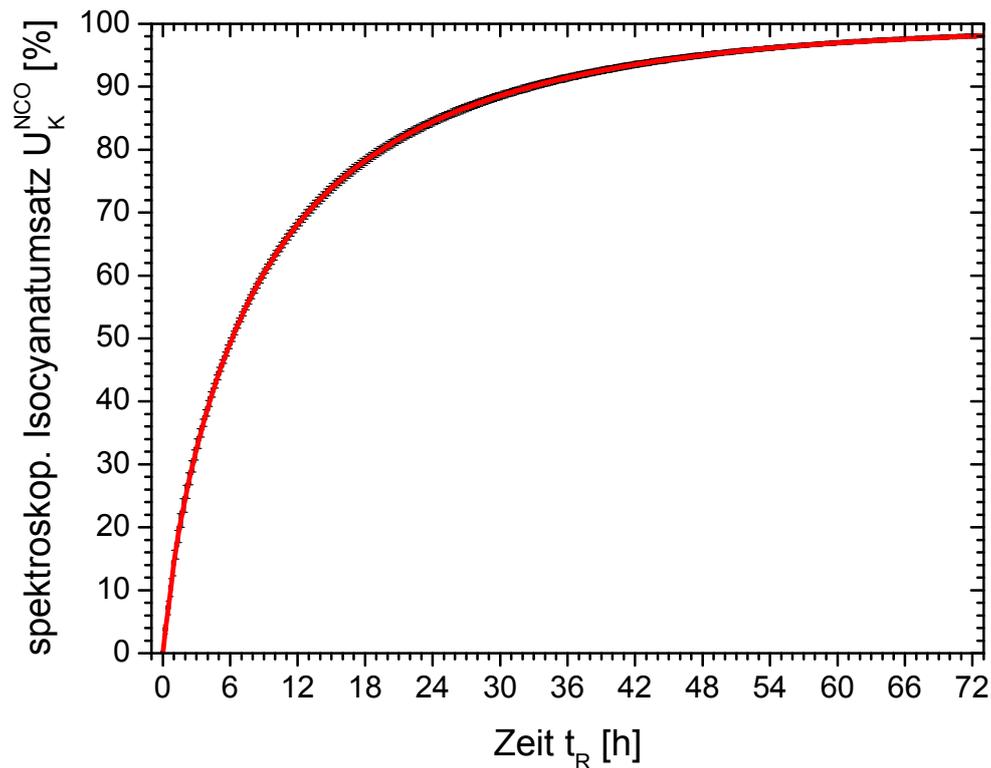


Abb. 6.3-9: Zeitliche Entwicklung des spektroskopischen Isocyanatumsatzes für die Polyurethanvernetzung im Bulk (NCO:OH = 1:1, OH_{Triol}:OH_{Diol} = 80:20) bei Raumtemperatur (Mittelwert aus vier IR-ATR-Messungen, optisch korrigiert durch Berechnung aus den Absorptionsindexspektren K).

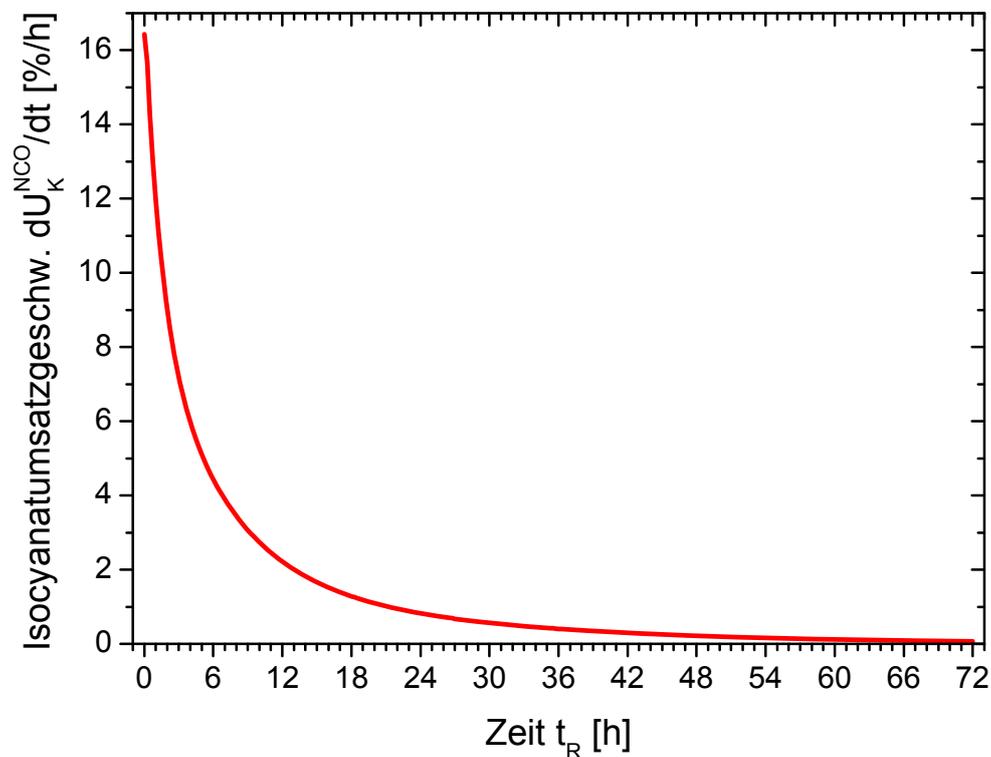


Abb. 6.3-10: Zeitliche Entwicklung der Reaktionsgeschwindigkeit (1. Ableitung des Isocyanatumsatzes in Abb. 6.3-9) für die Polyurethanvernetzung (NCO:OH = 1:1, OH_{Triol}:OH_{Diol} = 80:20) im Bulk bei Raumtemperatur.

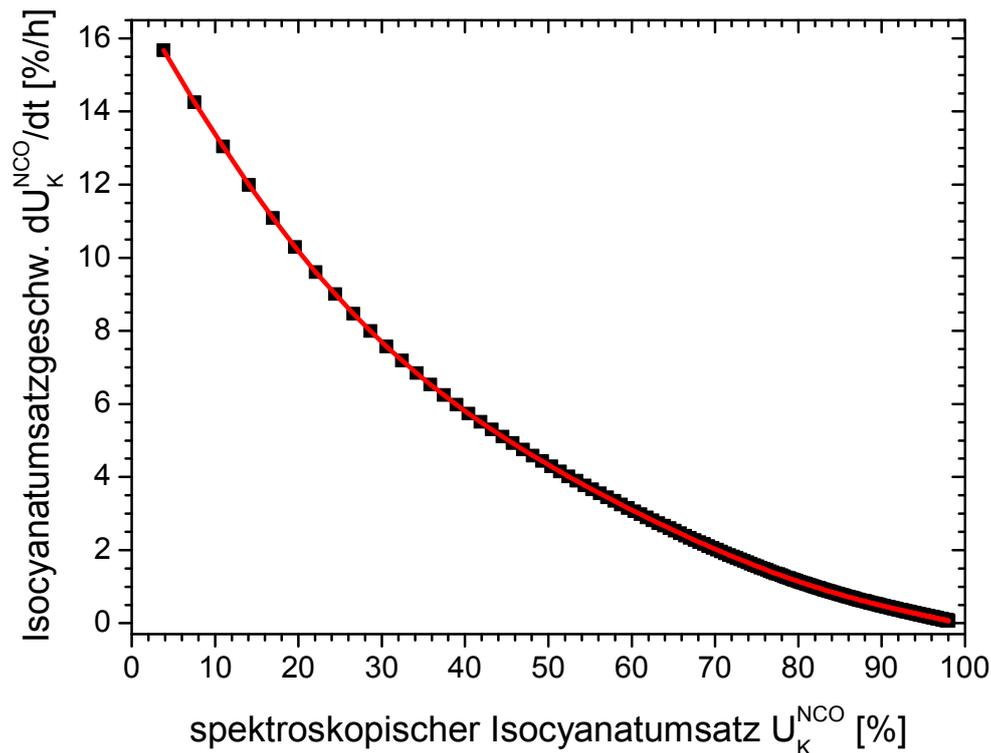


Abb. 6.3-11: Entwicklung der Reaktionsgeschwindigkeit von Isocyanatgruppen (1. Ableitung des Umsatzes in Abb. 6.3-9) als Funktion des spektroskop. Isocyanatumsatzes für die Polyurethanvernetzung im Bulk (NCO:OH = 1:1, OH_{Triol}:OH_{Diol} = 80:20) bei Raumtemperatur.

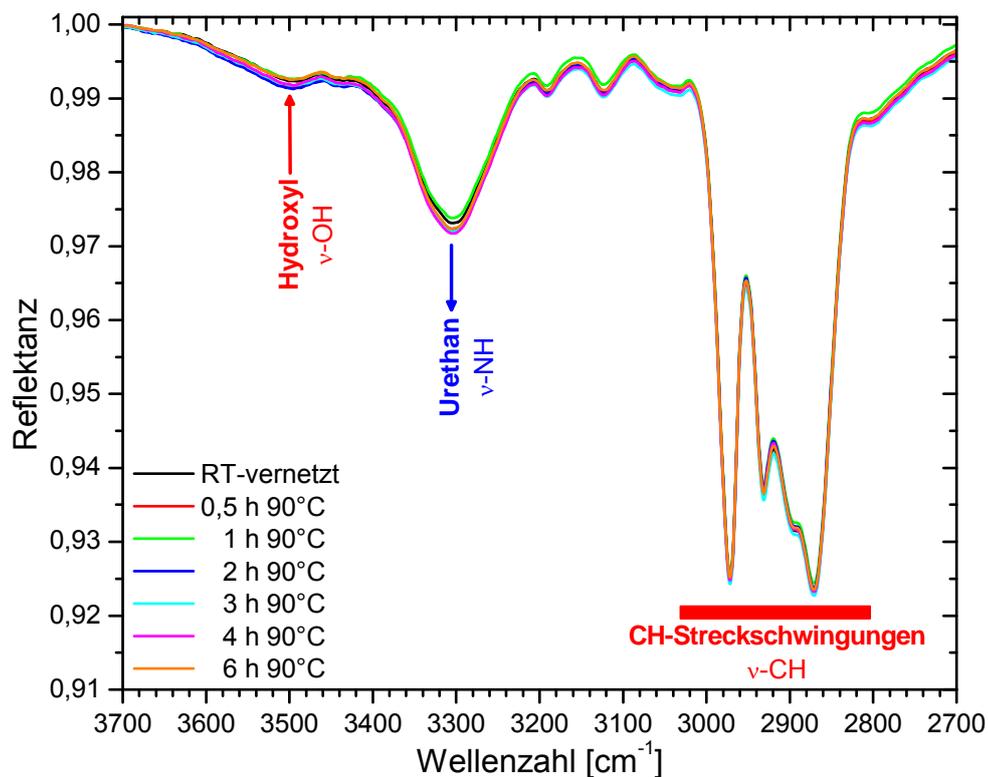
Bei der Vernetzung von dünnen Schichten des Polymers auf den erheblich steiferen Metallsubstraten kann es daher grundsätzlich zur Entstehung von Eigenspannungen kommen. Der größte Teil der Schrumpfung findet jedoch im flüssig-viskosen Zustand statt. Da das Polyurethansystem während der Vernetzung nicht (wie das Epoxidsystem) verglast, verliert es darüber hinaus niemals die Fähigkeit zur Relaxation. Für die Ausbildung innerer Spannungen ist deshalb nur ein nicht genau abschätzbarer Anteil der Schrumpfung im viskoelastischen Zustand relevant, der aufgrund der Quervernetzung im Elastomer nicht vollständig relaxieren kann.

Die kontinuierliche Dichtezunahme ist indirekt auch aus dem Anstieg des refraktometrisch gemessenen Brechungsindex von ca. 1,8 % auf einen Wert von $n_D = 1,5196 \pm 0,0005$ ($\lambda = 598,3 \text{ nm}$, $T = 24,0 \pm 0,5 \text{ °C}$) in Abb. 6.3-8 ersichtlich.

Das aus der RT-Vernetzung resultierende Polyurethanelastomer hat eine Glasübergangstemperatur $T_{G,\Delta C_p/2} = -2,4 \pm 1,2 \text{ °C}$ (DSC, Heizrate $\beta = 10 \text{ K/min}$). Um den vollständigen Verbrauch der restlichen reaktiven Isocyanatgruppen sicherzustellen, werden die RT-vernetzten Proben im folgenden Abschnitt (in Anlehnung an die Technik) einer Nachvernetzung bei erhöhter Temperatur unterzogen.

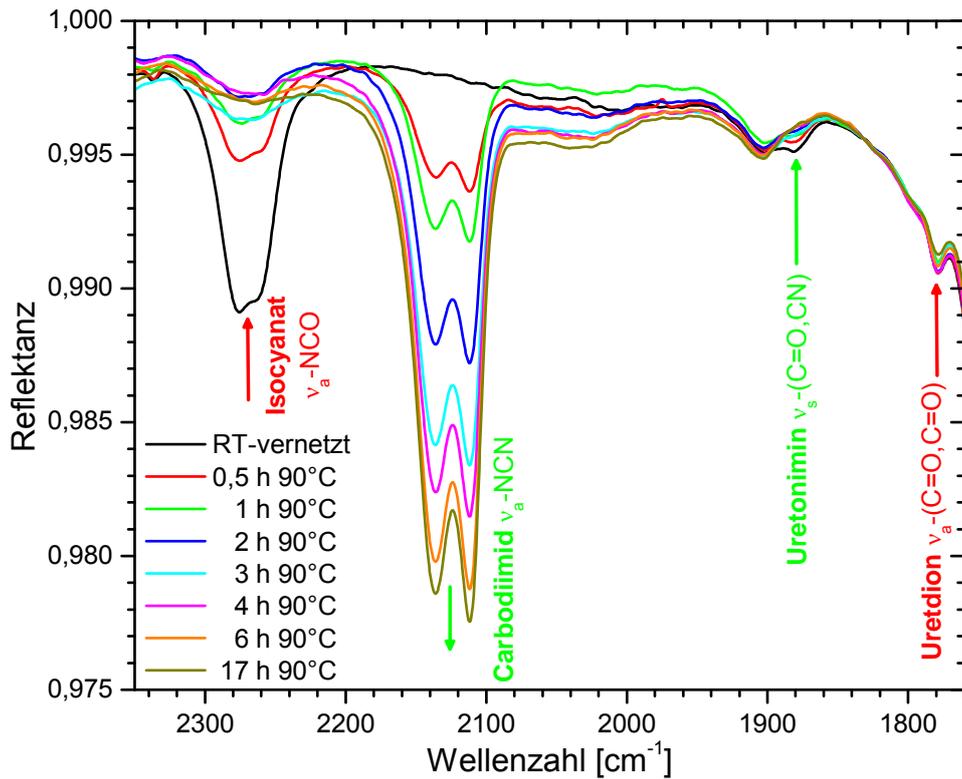
6.3.3 Nachvernetzung bei erhöhter Temperatur

Ex situ präparierte Polyurethanproben auf Siliziumwafern (vgl. Abschnitt 6.3.1) werden bei 90 °C in Argon nachvernetzt (Heizrate: $\beta = 10$ K/min, ausgehend von RT; anschließend freie Abkühlung an Argonatmosphäre). Diese moderate Temperatur führt zu einem vollständigen Umsatz der Isocyanatgruppen, ohne dass Nebenreaktionen wie die Bildung von Allophanatgruppen (Abb. 6.1-4) oder Effekte der thermischen Degradation zu befürchten sind. Zu ausgewählten Zeiten werden Proben entnommen und mit der FTIR charakterisiert, um die Kinetik der Reaktionen zu erfassen. Die Polyurethanplättchen werden dazu erst kurz vor der FTIR-Messung von ihrem Siliziumträger abgelöst und anschließend zum Schutz vor Feuchtigkeit in trockener Luft aufbewahrt (zu den Effekten der Luftfeuchte, siehe Abschnitt 6.5). Relevante Ausschnitte der IR-ATR-Spektren (ZnSe-Halbkugel, Einfallswinkel: 65°, p-Polarisation) von nachvernetzten Proben und des RT-vernetzten Ausgangszustandes sind in Abb. 6.3-12 dargestellt. Die Zeitangaben beziehen sich auf den Moment nach dem Aufheizen (10 K/min), ab dem die Nachvernetzungstemperatur von 90 °C erstmals erreicht wird.

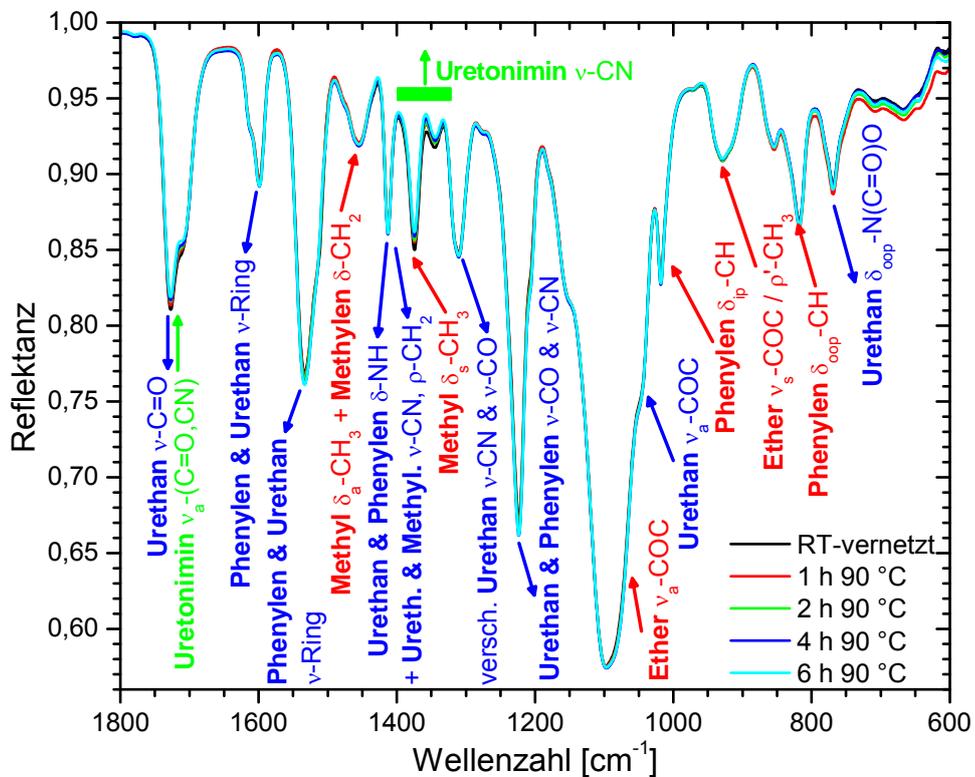


a) Ausschnitt 1

Abb. 6.3-12: IR-ATR-Spektren für die Nachvernetzung des Polyurethanbuls zu ausgewählten Zeiten der Reaktion während 17 h bei 90 °C in Argon; Bandenzuordnung unterstützt durch Normalkoordinatenanalyse (ZnSe-Hemisphäre, Einfallswinkel: 65°, p-Polarisation; ex situ präparierte Proben; **rot:** Banden der Edukte, **blau:** Banden des Urethans, **grün:** Nebenreaktion).



b) Ausschnitt 2



c) Ausschnitt 3

Abb. 6.3-12: IR-ATR-Spektren für die Nachvernetzung des Polyurethanbulks zu ausgewählten Zeiten der Reaktion während 17 h bei 90 °C in Argon; Bandenzuordnung unterstützt durch Normalkoordinatenanalyse (ZnSe-Hemisphäre, Einfallswinkel: 65°, p-Polarisation; ex situ präparierte Proben; **rot:** Banden der Edukte, **blau:** Banden des Urethans, **grün:** Nebenreaktion).

Bei der Nachvernetzung des Polyurethans werden Uretonimingruppen aus Desmodur® CD verbraucht (1880 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} : überlagert von Urethanbande; außerdem: Untergrund bei $1400 - 1330\text{ cm}^{-1}$) und es entstehen Carbodiimidgruppen (Doppelbande zwischen 2100 cm^{-1} und 2150 cm^{-1}). Für die Umkehrung der Uretoniminbildungsreaktion (Abb. 6.3-13) sind erstens eine erhöhte Temperatur und zweitens Hydroxylgruppen im Überschuss erforderlich. Diese reagieren mit den freigesetzten Isocyanatgruppen sofort zu weiteren Urethangruppen (Abb. 6.3-14). Eine Rekombination von Isocyanat- und Carbodiimid- zu Uretonimingruppen wird so ausgeschlossen. Die beschriebene Reaktion führt zu einem gewissen Umbau des Polyurethannetzwerkes. Die Netzwerkknoten des Uretonimins entfallen. Im Gegenzug entstehen jedoch zwei lineare Verknüpfungen über Carbodiimid- und Urethangruppen, wobei ein loses Hydroxylende des Polyols zusätzlich in das Netzwerk integriert wird. Die Konsequenzen für die mechanischen und weitere Eigenschaften des Polymers erschließen sich aus den verfügbaren Resultaten nicht, sondern erfordern weiterführende Untersuchungen mit komplementären Messmethoden.

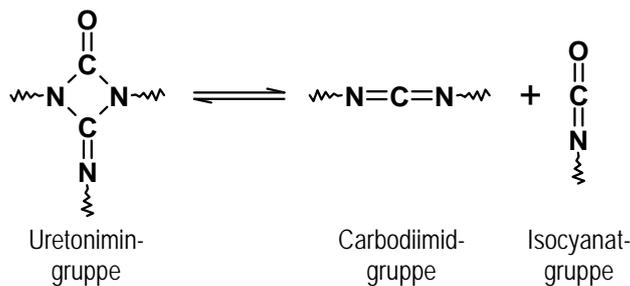


Abb. 6.3-13: Rückspaltung von Uretonimin- zu Carbodiimid- und Isocyanatgruppen bei 90 °C (die Rekombination wird durch unverzüglichem Verbrauch der NCO-Gruppen vermieden).

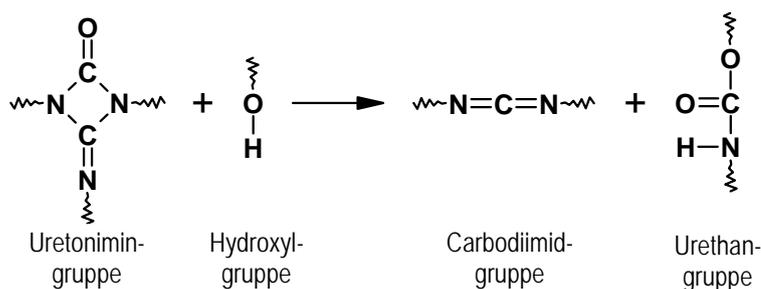


Abb. 6.3-14: Chemische Summengleichung zur Umsetzung von Uretonimin- mit Hydroxylgruppen zu Carbodiimid- und Urethanspezies.

Während der Nachvernetzung wird die Konzentration der Uretidionkontamination (Bande bei ca. 1780 cm^{-1}) in Desmodur® CD kaum messbar reduziert. Uretidiongruppen sind (wie das Uretonimin) verkappte Quellen für Isocyanatgruppen [301].

Die Umsetzung des Restgehalts an Isocyanatgruppen (ca. 2270 cm^{-1}) zu Urethangruppen ist nach etwa 4 h bei $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgeschlossen, d. h., der Isocyanatumsatz beträgt im Rahmen der Messempefindlichkeit der FTIR 100 % (Abb. 6.3-15). Als bevorzugte Dauer für die Nachvernetzung der dünnen Polyurethanschichten auf den Metallen werden daher 4 h festgelegt. Die Carbodiimidbildung ist jedoch auch nach 17 h noch nicht beendet.

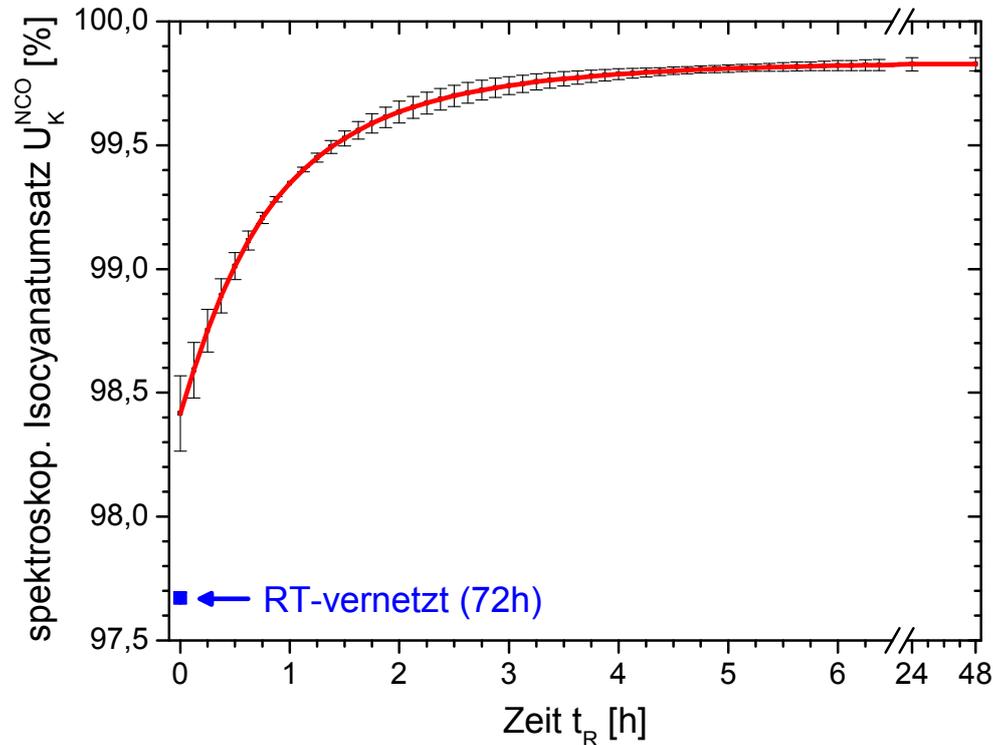


Abb. 6.3-15: Zeitliche Entwicklung des spektroskopischen Isocyanatumsatzes während der Nachvernetzung des Polyurethanbulks ($\text{NCO}:\text{OH} = 1:1$, $\text{OH}_{\text{Triol}}:\text{OH}_{\text{Diol}} = 80:20$) bei $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Argon (Mittelwert aus drei IR-ATR-Messungen, optisch korrigiert durch Berechnung aus den Absorptionsspektren K).

Der Brechungsindex (Refraktometrie) und die Dichte (Pyknometrie) des Polyurethanbulks ändern sich während der Nachvernetzung gegenüber dem RT-vernetzten Ausgangszustand nicht. Auch die Glasübergangstemperatur bleibt unverändert bei $T_{G,\Delta C_p/2} = -2,4 \pm 1,2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Die optische Funktion des 4 h nachvernetzten Polyurethansystems kann Anhang 10.5.15 entnommen werden. Sie dient der Simulation von Dünnschichtspektren in Abschnitt 6.4.5.

Die hier vorgestellten Eigenschaften des Polyurethanbulks hinsichtlich Vernetzungsverhalten und resultierender Struktur dienen im folgenden Abschnitt dem Vergleich mit den Resultaten dünner Schichten. Die methodenunabhängigen optischen Materialfunktionen des Polyurethanbulks für verschiedene Isocyanatumsätze werden wie im Falle des Epoxidsystems zur Berechnung von ERA-Spektren herangezogen. Aus dem Vergleich mit tatsächlich gemessene-

nen Dünnschichtspektren (entsprechende Filmdicke, Schichtaufbau und Messparameter) sind anschließend Rückschlüsse auf das Interphasenverhalten zu ziehen.

Die *quantitative* Berechnung der Isocyanatumsätze erfordert auch im Falle des Polyurethansystems eine Umsatzkorrektur mit Bezug auf die Absorptionsindizes, die die Filmdickenabhängigkeit der spektroskopischen (ERAS-) Umsätze eliminiert. Vor allem die Intensität der Isocyanatbande variiert sehr stark und charakteristisch als Funktion der Polyurethanschichtdicke (Abb. 10.6-6c in Anhang 10.6.2).¹⁶⁰ Ihre Normierung auf die Methylbande als innerer Standard (Abb. 10.6-6d) bewirkt kaum eine Verbesserung, sodass sich direkt aus den ERA-Spektren lediglich stark filmdickenabhängige spektroskopische Umsätze (Abb. 10.6-6e) berechnen lassen. Als Folge der optischen Einflüsse nimmt der NCO-Umsatz bis zu einer Dicke von ca. 1,9 μm monoton um bis 42 % ab; anschließend nimmt er systematisch wiederholt zu, um dann wiederum abzufallen. Zur Korrektur dieser Fehler werden daher erneut Masterkurven erstellt. Für dünne Polyurethanschichten von wenigen 100 nm gelingt eine Korrelation der verschiedenen Umsätze problemlos. Bei einer Filmdicke von 2 μm sind dagegen sehr große Korrekturen von bis zu +46,7 % bei 65 % Umsatz im Absorptionsindexspektrum erforderlich. Eine Auswertung ist nur dann sinnvoll, wenn die Abbildung $U_K \leftrightarrow U_{\text{ERAS}}$ eineindeutig ist. Für Schichten ab 2 μm können daher nur Umsätze > 30 % berechnet werden.

Die Feldintensitätsverteilungen zu ausgewählten Schichtdicken für die Methyl- (Abb. 10.6-4) und für die Isocyanatbande (ausgewählte Umsätze; siehe Abb. 10.6-5) sind in Anhang 10.6.2 bereitgestellt. Sie dienen der verbesserten Interpretation der IR-Dünnschichtspektren, indem sie das relevante Informationsvolumen qualitativ sichtbar machen.

¹⁶⁰ Für die größere Empfindlichkeit der Isocyanatbande gegenüber Filmdickenvariationen sind – verglichen mit der Methylbande oder den Phenyl- und Oxiranbanden des Epoxidsystems – insbesondere zwei Faktoren verantwortlich: 1. Durch ihre große Intensität wird eine Sättigung in der Absorption bereits in dünneren Filmen erreicht. 2. Ihre Bandenlage bei 2273 cm^{-1} entspricht einer Wellenlänge (Vakuum) von 4,4 μm und liegt somit näher an der Größenordnung der relevanten Schichtdicken. Interferenzeffekte kommen deshalb früher zur Geltung als für die Methylbande bei 7,2 μm .

6.4 Dünne Polyurethanfilme auf Metallsubstraten

Der vorliegende Abschnitt behandelt dünne Polyurethanschichten auf Metallen in Analogie zur Vorgehensweise bei den dünnen Epoxidschichten in Abschnitt 5.4. Experimentelle Voraussetzung ist dabei erneut die Entwicklung einer geeigneten Präparationsvorschrift zur Erzielung einer zufriedenstellenden Filmgüte (Abschnitt 6.4.1), die im Hinblick auf Topologie und Homogenität der Dünnschichtproben in Abschnitt 6.4.2 zu bewerten ist. Der Schwerpunkt der Betrachtungen liegt jedoch auf der Charakterisierung ihrer chemischen Struktur im RT- und im nachvernetzten Zustand (Abschnitte 6.4.4 und 6.4.5) sowie hier insbesondere auch auf der Kinetik ihrer Entstehung (Abschnitt 6.4.3). Die Ergebnisse zum Polyurethanbulk (Abschnitt 6.3) werden dabei unter Anwendung der notwendigen Methodik aus Abschnitt 3.2.1 stets als Vergleichsmaßstab herangezogen, um Interphasen- bzw. Dünnschichtverhalten zuverlässig herauszustellen.

6.4.1 Präparation und Filmbildung

Dünne Polyurethanschichten zwischen ca. 15 nm und etwa 2 μm Dicke werden mittels Spincoating auf Gold, Aluminium und Kupfer präpariert. Als Lösungsmittel dient Tetrahydrofuran (THF, siehe Abschnitt 6.2.3). Ausgangspunkt der Präparation ist die definierte Vermischung der Einzelkomponenten zum Polyurethanansatz in Argonatmosphäre, die in Abschnitt 6.3.1 ausführlich beschrieben ist. Alle weiteren Arbeitsschritte zur Präparation der Filme sowie deren Vernetzung erfolgen in der Glovebox an einer kontrollierten Atmosphäre von trockener Luft (Taupunkt: $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$) bei Raumtemperatur.

Um reproduzierbare Resultate zu gewährleisten, ist die Vorgehensweise in einer detaillierten Vorschrift festgelegt, die in [362] entwickelt wurde und hier in ihren wesentlichen Elementen wiedergegeben wird. Der Polyurethanansatz von 2,895 g wird unmittelbar nach Abschluss des 15 min andauernden Rührprozesses (vgl. Abschnitt 6.3.1) mit 4 ml THF intensiv vermischt, bis keine Schlieren durch Konzentrationsvariationen mehr sichtbar sind. Diese Mischung dient als Stammlösung für weitere Verdünnungen des Polyurethanansatzes. Bei konstanten Spincoatingparametern (Endgeschwindigkeit der Probentellerrotation: 6200 min^{-1} , Anlaufzeit: ca. 1 s, Rotationsdauer: 10 s, Raumtemperatur) entscheidet allein die Konzentration der Lösung über die resultierende Filmdicke.

Die Metallsubstrate werden mittels Vakuum zentrisch auf dem Spincoatingteller fixiert. Zu ihrer Beschichtung wird die gewählte PU-THF-Lösung mit einem einzigen Strahl von 300 μl Volumen auf die ruhende Oberfläche pipettiert, bis diese vollflächig bedeckt ist. Nach einer Wartezeit von 10 s, die der Beruhigung von Bewegungen der Lösung dient, startet die Rota-

tion und die überschüssige Flüssigkeit wird abgeschleudert. Für reproduzierbare Filmdicken und zufriedenstellende Filmgüten ist es erforderlich, dass die die Probe umgebende trockene Luft während des Spincoatings nahezu an THF-Dampf gesättigt ist, damit das Lösungsmittel nicht frühzeitig, sondern überwiegend erst nach der Rotation verdampft.

Ergänzend zur Präparation von Polyurethanschichten mit THF werden einzelne Proben ohne Lösungsmittel hergestellt. Durch weitere Optimierung der Spincoatingparameter gelingt es, Filme von etwa gleicher Dicke sowohl aus der Stammlösung (bei Standardparametern) als auch direkt aus dem etwas höherviskosen, unverdünnten Polyurethanansatz (Rotationsgeschwindigkeit: 10000 min^{-1} , Anlaufzeit: 10 s, Rotationsdauer: 30 s, lösungsmittelfreie Atmosphäre) zu erhalten. Der Vergleich dieser verschieden präparierten Proben eröffnet einen (auf Dickschichten begrenzten) Zugang zur Bewertung des Lösungsmiteleinflusses auf die Film- und Strukturbildung.

Tabelle 6.4-1 fasst die Auswahl an Polyurethan-THF-Konzentrationen, Spincoatingparametern und resultierenden Schichtdickenbereichen zusammen.

Tabelle 6.4-1: Auswahl von Lösungen zur Präparation von dünnen Polyurethanschichten auf Metallen mittels Spincoating und resultierende Filmdickenbereiche¹⁶¹.

Lösung	Polyurethan	THF	Konzentration der Lösung	Rotationsgeschwindigkeit	Rotationsdauer	Schichtdickenbereich ¹⁶¹
Nr.	siehe Angabe	ml	g PU / ml Lösung	1/min	s	nm
1	2,895 g	–	–	10000	30	1900 - 2600
2	2,895 g	4,0	0,431	6200	10	1800 - 2300
3	1,5 ml von Lösung 2	1,5	0,215	6200	10	1000 - 1100
4	1,0 ml von Lösung 2	4,0	0,0861	6200	10	ca. 360
5	0,5 ml von Lösung 2	4,5	0,0431	6200	10	ca. 170
6	0,3 ml von Lösung 2	5,7	0,0215	6200	10	ca. 80
7	0,2 ml von Lösung 2	9,8	0,00861	6200	10	ca. 40
8	0,1 ml von Lösung 2	9,9	0,00431	6200	10	ca. 15

¹⁶¹ Die angegebenen Schichtdickenbereiche weisen auf die systematischen Unterschiede hin, die für die (über die Fläche gemittelten) Filmdicken aus verschiedenen Spincoatingpräparationen (z. B. durch Schwankungen in der Raumtemperatur an verschiedenen Tagen) erhalten werden. Die Fehler innerhalb einer einzelnen Spincoatingserie sind sehr gering. In der nachfolgenden Darstellung der Ergebnisse wird jeweils die individuelle Dicke des betreffenden Films angegeben.

Die chemische Weiterreaktion von Isocyanat- und Hydroxylgruppen in der THF-Lösung ist vernachlässigbar. Dies zeigen Spincoatingfilme auf Gold, die aus der gleichen Stammlösung in Abständen von je 1 h während 6 h präpariert wurden und nahezu gleiche Ausgangsintensitäten der Isocyanatbande (2273 cm^{-1}) im IR-ERA-Spektrum aufweisen. Auch nach 24 h sind nahezu alle NCO-Gruppen noch verfügbar. Die Ursache für diese Hemmung der Weiterreaktion ist erstens der Verdünnungseffekt, der die Wahrscheinlichkeit von Stößen zwischen potenziellen Reaktionspartnern reduziert [265, 266]. Zweitens können polare Lösungsmittel wie das THF Alkoholgruppen durch Wasserstoffbrückenbildung blockieren [306] (vgl. Abschnitt 6.2.3). Das Polyurethan reagiert deshalb in Lösung nur äußerst langsam weiter. Die Hemmung ist reversibel und verschwindet, sobald das THF aus dem Film heraus verdampft ist.

Alle Proben vernetzen nach dem Spincoating bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 72 h in einer Kammer, die von einem kontinuierlichen Strom trockener, lösungsmittelfreier Luft gespült wird, sodass restliches Lösungsmittel möglichst rasch aus dem Film entweichen kann. An diese RT-Vernetzung schließt sich die Nachvernetzung bei $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer Dauer von 4 h in Argon an. Die ausreagierten Proben werden zur Beurteilung der Filmbildung zunächst einer visuellen Inspektion unterzogen.

Die Ausbildung von geschlossenen Polyurethanfilmen gelingt vor allem auf Aluminium, z. T. aber auch auf Kupfer, nur dann, wenn die Substrate innerhalb weniger Tage nach der Metallisierung und anschließender Lagerung in trockener Luft beschichtet werden. Lagern diese Metalle vor dem Spincoating zu lange an (feuchter) Laborluft, so wird bei Unterschreitung einer gewissen Filmdicke von einigen 100 nm bis wenigen μm die partielle bis vollständige Entnetzung beobachtet. Diese Entnetzung, die auch für Epoxidschichten auf Aluminium auftritt (Abschnitt 5.4.1), ist auf die Veränderung der Oberflächenchemie der Metalle in Gegenwart von Luftfeuchte zurückzuführen (siehe die Abschnitte 4.2 und 4.3). Der widerstandsbeheizten PVD-Metallisierung in unserem Labor zur Herstellung von Aluminium- und Kupfer-substraten wird daher der Vorzug gegenüber den zwar glatteren aber weniger definiert gelagerten Oberflächen aus der Elektronenstrahlverdampfung des IFAM gegeben. Durch die ortsnahe Bedampfung entfallen insbesondere Transporte (z. B. per Post). Aluminium wird nach einem Tag, Kupfer nach vier Tagen Lagerung in trockener Luftspülung beschichtet. Die Filmbildung auf Gold hängt nicht von den Umgebungsbedingungen während seiner Lagerung ab.

Unmittelbar nach dem Spincoating sind alle Polyurethanfilme auf den Gold-, Aluminium- und Kupfersubstraten makroskopisch geschlossen und homogen. Die Fotos in Abb. 6.4-1 illustrieren diese Beobachtung für das Beispiel vernetzter Polyurethanschichten von ca. 80 nm Dicke.



a) Film auf Goldsubstrat
(Bedampfung IFAM)

b) Film auf Aluminiumsubstrat
(Bedampfung ASPG)

c) Film auf Kupfersubstrat
(Bedampfung ASPG)

Abb. 6.4-1: Visuelle Inspektion (Foto) von 80 nm dicken, nachvernetzten Polyurethanschichten auf Gold, Aluminium und Kupfer (Probengröße: ca. 20 x 25 mm²);

Bemerkung:

Die Störungen der Filmqualität in den Randbereichen und insbesondere in den Ecken der Proben sind auf das Spincoating sowie auf das Handling mit Pinzetten zurückzuführen und daher unvermeidlich. Sie stören die Charakterisierung jedoch nicht, da stets der qualitativ sehr gute mittlere Bereich der Schichten untersucht wird.

Polyurethanschichten von ca. 800 nm bis hin zu einigen Mikrometern Dicke entwickeln während der RT-Vernetzung eine Schichtdickenvariation („Welligkeit“), deren Art und Ausprägung unabhängig vom Substrat und der Präparationstechnik sind (siehe Abb. 6.4-2 am Beispiel von ca. 3 µm Polyurethan auf Gold). Der Mechanismus zur Entstehung dieser Welligkeit ist bisher nicht sicher verstanden. Der Ansatz einer Entnetzung des Polymers ist wenig wahrscheinlich, da sich diese Entnetzungstendenz in dünneren Schichten stärker auswirken sollte, was nicht für alle Substrate (z. B. Gold) der Fall ist. Es ist vielmehr zu vermuten, dass der deutliche Volumenschwund des Polymers von ca. 5,36 % während der RT-Vernetzung (vgl. Abschnitt 6.3.2) im Zusammenhang mit dem beträchtlichen Sprung der lokalen Steifigkeiten an der Grenzfläche Polymer-Metall/Si einen Einfluss hat. Die Schichtgeometrie führt zu einer dimensional Beschränkung der Möglichkeiten des Polymers zur Schrumpfung. Die große Steifigkeit der Substrate und die Haftung des Polyurethans auf seiner Oberfläche haben zur Folge, dass sich Spannungen in der Grenzschicht des schrumpfenden Polymers zum Metall hin aufbauen. Da das Polymer zunächst niedrigviskos flüssig, dann hoch viskos und schließlich viskoelastisch ist ($T_G \ll RT$), sollten diese Spannungen relaxieren können, d. h., nur ein Teil der oben genannten Schrumpfung kommt tatsächlich zum Tragen. Die Relaxation kann in der Grenzschicht jedoch nicht sehr gut lateral erfolgen, wenn das hoch viskose bis viskoelastische Polyurethansystem auf der steifen Metalloberfläche fixiert ist. Stattdessen ist zu möglich, dass grenzschichtfernere Bereiche des Films den lateralen Anteil des Volumenschwunds in Grenzschichtnähe auszugleichen versuchen, indem sie (senk-

recht) zur Metallseite hin relaxieren bzw. indem sich entsprechende Eigenspannungen aufbauen. Für diesen Effekt wird sich eine günstige laterale Verteilung der Relaxationen bzw. elastischen Deformationen einstellen, die schließlich als lokale Variation der Filmtopografie sichtbar wird. Die Vernetzung des Polymers konkurriert stets mit der Relaxation und verhindert, dass die Filme ihre Oberflächen durch viskoses Fließen wieder vollständig minimieren können. Ein besseres Verständnis der Mechanismen zur Entstehung der Welligkeit könnte in zukünftigen Arbeiten mit geeigneten Messmethoden (z. B. Brillouin-Mikroskopie) entwickelt werden.

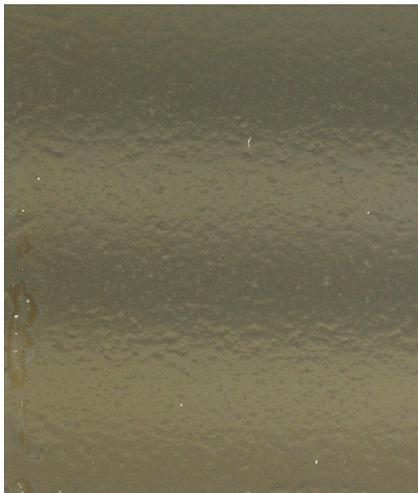


Abb. 6.4-2: Ausbildung der Filmdickenvariation in dicken Polyurethanschichten (3 μm RT-vernetzt auf Gold, präpariert ohne Lösungsmittel; Foto, Ausschnitt: ca. 20 x 25 mm²).

Ultradünne Filme ($d_{\text{PU}} < 80 \text{ nm}$) auf den nach Vorschrift gelagerten Aluminiumsubstraten (1 d an trockener Luft) trüben sich innerhalb der ersten zwei bis vier Stunden nach dem Spincoating ein und erscheinen nicht mehr homogen, während sich dickere Filme auf Aluminium und die Schichten auf Kupfer und Gold nicht verändern.¹⁶² Abb. 6.4-3 zeigt diese Trübung am Beispiel eines Filmes mit einer nominellen¹⁶³ Schichtdicke von ca. 40 nm (Lösung 7; Referenz für die Dicke: vergleichbarer Film auf Gold). Eine derartige Trübung entsteht insbesondere durch Streuung¹⁶⁴ von Licht und setzt Strukturen im (heterogenen) Film oder auf dessen Oberfläche voraus, die in der Größenordnung der Lichtwellenlänge oder größer sind. Mit Hinblick auf die Schwierigkeiten bei der Filmbildung auf Aluminium nach Lagerung an Labor-

¹⁶² Nur in Einzelfällen sind auch die dünnsten Schichten ($d_{\text{PU}} < 40 \text{ nm}$) auf Kupfer betroffen. Diese Beobachtung ist nicht immer reproduzierbar und wird daher an dieser Stelle nicht weiter beachtet. Die Ursache liegt vermutlich in der lösungsmittelhaltigen Atmosphäre während und kurze Zeit nach dem Spincoating. Abschnitt 6.6 geht auf diesen Aspekt weiter ein.

¹⁶³ Die nominelle Schichtdicke ist hier gleich der Dicke, die der Film bei gegebener Konzentration der Ausgangslösung und für die gewählten Spincoatingparameter auf einem Goldsubstrat erreicht hätte. Sie ist immer dann heranzuziehen, wenn die Struktur eines Films, z. B. durch Entnetzung, keine Angabe bzw. Bestimmung einer einheitlichen Filmdicke zulässt.

¹⁶⁴ Im gezeigten Foto wird die Lichtstreuung durch die Auswahl eines schwarzen Hintergrundes im Spiegelbild des weiterhin reflektierenden Aluminiumsubstrates besonders hervorgehoben.

Luft ist eine mikroskopische Entnetzung des Polyurethans wahrscheinlich. Denkbar sind auch eine Phasentrennung im Polyurethanfilm und die Entstehung einer Reaktionsschicht an der Aluminiumoberfläche. Dies ist in Abschnitt 6.4.2 anhand der abbildenden Methoden zur Topografie und Homogenität der Filme genauer zu überprüfen.

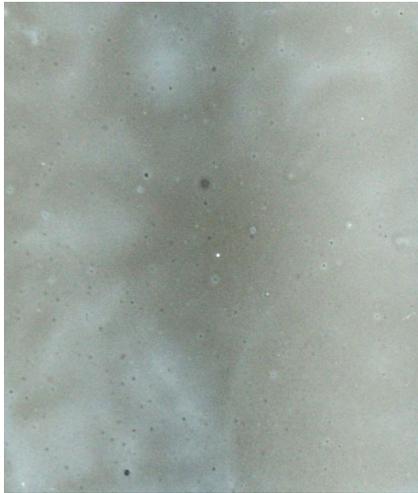


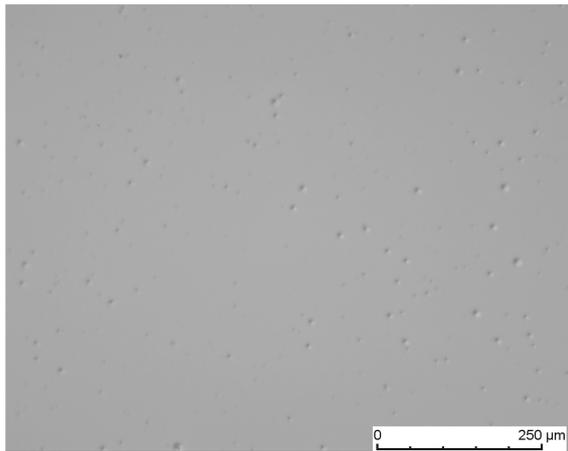
Abb. 6.4-3: Trübung¹⁶⁴ bzw. Lichtstreuung an Inhomogenitäten in ultradünnen Polyurethanschichten auf Aluminium (nominelle Schichtdicke: ca. 40 nm; Foto, Ausschnitt: ca. 20 x 25 mm²).

Die hier beschriebene Präparationsvorschrift erweist sich im Rahmen dieser Arbeit als geeignet hinsichtlich Reproduzierbarkeit und Filmgüte der resultierenden Proben.

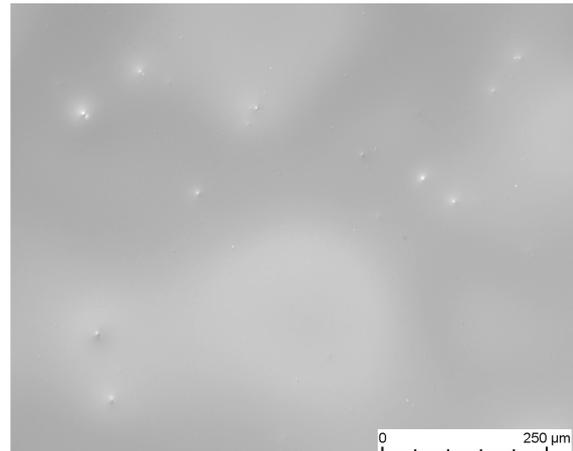
Ortsauflösende und mikroskopische Methoden wie die Lichtmikroskopie, die Weißlichtinterferometrie und die Rasterkraftmikroskopie erlauben einen vertiefenden Einblick in Topografie und Homogenität der Filme (Abschnitt 6.4.2), der in erster Linie als Bewertungsgrundlage für die Charakterisierung der chemischen Struktur dient (siehe die Abschnitte 6.4.3 bis 6.4.5). Abschnitt 6.5 diskutiert erste Resultate zur „Alterung“ der Polyurethanproben an Luft. Der besondere Einfluss der Substratlagerung auf die Strukturbildung in ultradünnen Filmen auf Aluminium und Kupfer wird in Abschnitt 6.6 betrachtet.

6.4.2 Filmgüte, Topografie und Homogenität (LM, WLI, SFM)

Abb. 6.4-4 bis Abb. 6.4-6 zeigen lichtmikroskopische Aufnahmen repräsentativer Proben in einer Auswahl verschiedener PU-Filmdicken auf Gold, Aluminium und Kupfer. Alle Bilder sind mit dem differentiellen Interferenzkontrast (DIK) aufgenommen, der Variationen in der Filmtopografie – zusätzlich zum üblichen optischen Kontrast in der Lichtmikroskopie – in Kontrastunterschiede wandelt (vgl. Abschnitt 3.3.1). Bei der Beurteilung ist zu beachten, dass es entgegen dem subjektiven Eindruck nicht möglich ist, zwischen Erhebungen und Vertiefungen zu unterscheiden.



a) ca. 40 nm Polyurethanfilm auf Gold



b) ca. 400 nm Polyurethanfilm auf Gold



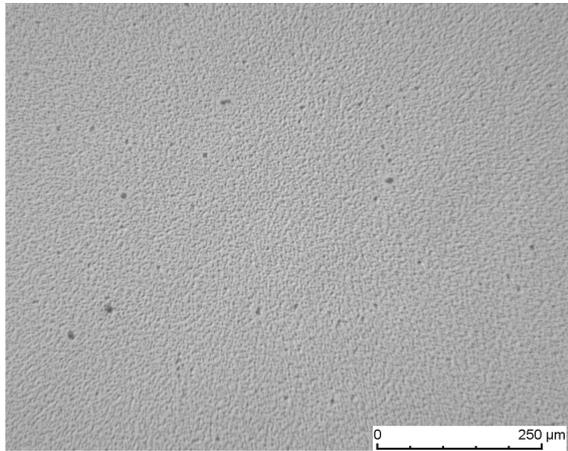
c) ca. 2 μm Polyurethanfilm auf Gold

Abb. 6.4-4: Lichtmikroskopische Aufnahmen von nachvernetzten Polyurethanschichten verschiedener Filmdicke auf Goldsubstraten (10-fach Objektiv, DIK).

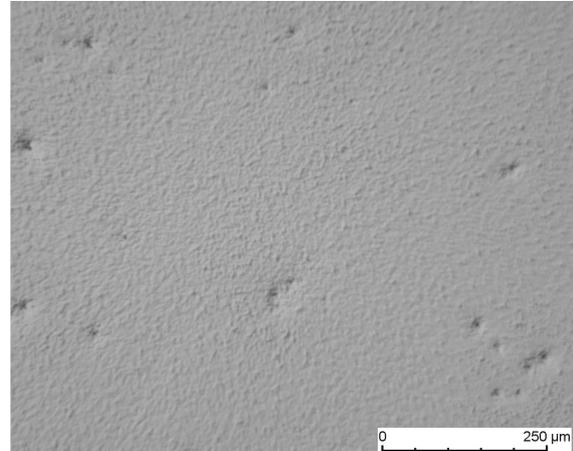
PU-Dickschichten (Abb. 6.4-4c bis Abb. 6.4-6c, $d_{\text{PU}} \approx 2 \mu\text{m}$) sind lichtmikroskopisch sehr homogen. Nur sehr wenige, vereinzelte Störungen des Filmes mit Durchmessern von einigen Mikrometern werden beobachtet und können auf die Schrumpfung der Filme während der RT-Vernetzung (Krater) und auf Staubpartikel unter der Filmoberfläche (Erhebungen) zurückgeführt werden. Diese Störungen haben eine Wirkung auf die lokale Topografie in ihrer Umgebung.

Auch dünnere Filme auf Gold und Kupfer (Abb. 6.4-4a, b und Abb. 6.4-6b) weisen diese vereinzelten Heterogenitäten auf. Ihre Anzahl pro Fläche wächst mit abnehmender Filmdicke, während ihre jeweilige Größe geringfügig abnimmt. Diese Beobachtung stützt die Hypothese des Volumenschrumpfs als wahrscheinlichste Ursache des Effekts. Mit abnehmender Filmdicke schwindet die Dimension senkrecht zur Substratoberfläche. Die natürliche Schrumpfung muss sich daher auf die beiden lateralen Dimensionen des Films stärker auswirken. Die Bereiche des Films zwischen den Störungen sind weiterhin sehr homogen. Im mittleren Filmdicke

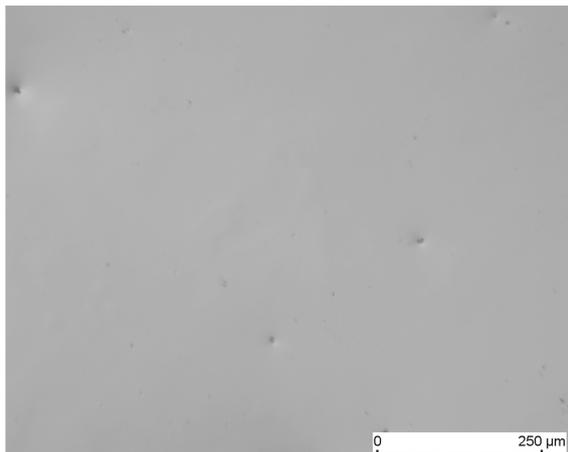
ckenbereich von etwa 400 nm tritt darüber hinaus (durch den DIK) auch die in Abschnitt 6.4.1 bemerkte Filmdickenvariation in Form von langreichweitigen Helligkeitsschwankungen deutlich hervor (Abb. 6.4-4b, Abb. 6.4-6b).



a) ca. 40 nm Polyurethanfilm auf Aluminium



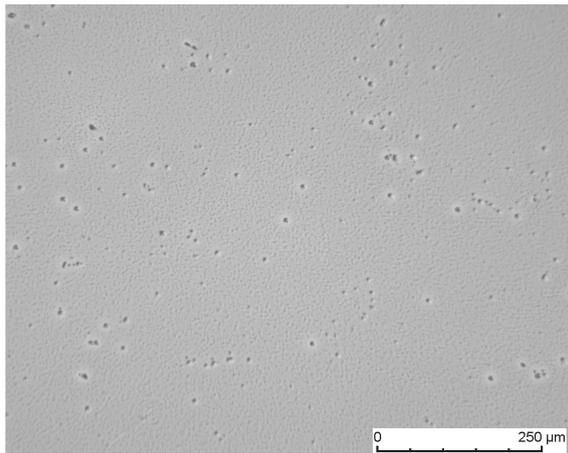
b) ca. 400 nm Polyurethanfilm auf Aluminium



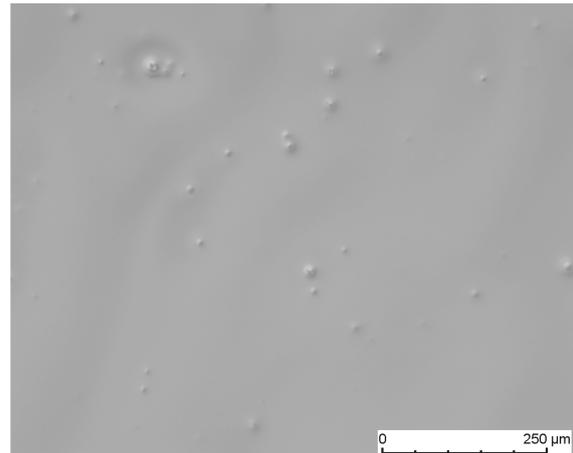
c) ca. 2 μm Polyurethanfilm auf Aluminium

Abb. 6.4-5: Lichtmikroskopische Aufnahmen von nachvernetzten Polyurethanschichten verschiedener Filmdicke auf Aluminiumsubstraten (10-fach Objektiv, DIK).

Filme von 400 nm Dicke auf Aluminium (Abb. 6.4-5b) weisen ebenfalls die oben genannten vereinzelt Störungen auf. Die Bereiche dazwischen sind jedoch nicht mehr homogen, sondern besitzen noch eine feinere Strukturierung. Die Dichte und Intensität dieser Strukturen steigert sich hinab zu 40 nm dicken Schichten auf Aluminium (Abb. 6.4-5a) und deutet sich weniger stark auch in den ultradünnen Filmen auf Kupfer an (Abb. 6.4-6a). Sie ist die Ursache für die Lichtstreuung, die in Abschnitt 6.4.1 als Trübung der Dünnschicht auf Aluminium wahrgenommen wurde. Die Ursachen für die Entstehung der Struktur erschließen sich aus der Lichtmikroskopie jedoch nicht.



a) ca. 40 nm Polyurethanfilm auf Kupfer



b) ca. 400 nm Polyurethanfilm auf Kupfer



c) ca. 2 μm Polyurethanfilm auf Kupfer

Abb. 6.4-6: Lichtmikroskopische Aufnahmen von nachvernetzten Polyurethanschichten verschiedener Filmdicke auf Kupfersubstraten (10-fach Objektiv, DIK).

Die Weißlichtinterferometrie (WLI) und die Rasterkraftmikroskopie (SFM) versprechen einen direkteren Zugang zur Polymerschichttopologie und damit weiterführende Aussagen.

Die Ergebnisse der WLI beschränken sich dabei auf die Abbildung der Topografie der Filme von einigen 100 nm Dicke: Da die Reflektivität des Polymerfilms stets klein ist, verglichen mit dem Reflexionsvermögen des Metallsubstrates, muss er gleichmäßig mit einer ca. 40 nm dünnen Aluminiumschicht bedeckt werden (vgl. Abschnitt 3.3.2). In der Umgebung von starken Störungen der Topografie ist eine quantitative Bewertung von Höhenprofilen nicht möglich, denn Abschattungseffekte, die während dieser Metallisierung nicht auszuschließen sind, führen zu lokaler Transparenz der Metallbedeckung. Dies kann Artefakte in der Abbildung bewirken.

Vor diesem Hintergrund sind die weißlichtinterferometrischen Aufnahmen (in Abb. 6.4-7 am Beispiel 1 μm dicker Schichten) zu bewerten. Eine deutliche Welligkeit der Oberflächen über-

lagert vereinzelte spitzenförmige Erhebungen¹⁶⁵. Die genaue Messung der Höhe dieser Spitzen ist nicht möglich oder sinnvoll, da Artefakte aus Präparation und Messmethode sehr wahrscheinlich sind. Der umfangreiche Bildausschnitt erlaubt jedoch einen Zugang zur Ausprägung der Oberflächenwelligkeit. Diese Filmdickenvariation kann in den dicksten Schichten auf Gold und Aluminium bis zu $\pm 10\%$ betragen. Für Schichten auf Kupfer ist sie mit bis zu $\pm 20\%$ systematisch höher. Die Gründe für diesen deutlichen Unterschied zwischen Kupfer und den übrigen Metallen sind möglicherweise in einer verschiedenen Entwicklung der chemischen Strukturbildung zu suchen. Dies wird an entsprechender Stelle (siehe Abschnitt 6.4.3) wieder aufgegriffen.

Im Hinblick auf die weitere Charakterisierung dicker Polyurethanschichten mit der integrierenden Messmethode FTIR ist zu vermerken, dass dort in der Regel Mittelwerte der Eigenschaften über eine Fläche von einigen mm^2 gemessen werden. Damit werden nicht nur Mittelwerte über Dünnschichteigenschaften verschiedener Filmdicken (z. B. bei einer Schichtdickenvariation oder Welligkeit) einer mittleren (effektiven) Filmdicke zugeordnet; auch die optische Situation weicht von der idealen Vorstellung eines homogenen Films konstanter Dicke ab, sodass die verschiedene Ausbildung der Filmtopologie – unabhängig von der chemischen Struktur – auch einen Einfluss auf die IR-Spektren hat.

Die Rasterkraftmikroskopie (SFM) ermöglicht die direktere Abbildung der Topografie gegenüber der WLI, da auf eine Metallisierung der Oberfläche verzichtet werden kann. Darüber hinaus verfügt sie über eine bessere Ortsauflösung; die laterale Ausdehnung des Bildausschnittes ist jedoch um bis zu zwei Größenordnungen kleiner (vgl. Abschnitt 3.3.3). Die weit ausgedehnte Filmdickenvariation dicker Polyurethanschichten im μm -Bereich kann mit der Rasterkraftmikroskopie daher schwerlich abgebildet werden.

¹⁶⁵ Bei der Beurteilung der Abbildung ist zu beachten, dass der Bildausschnitt lateral (x-y-Ebene) in Millimetern bemessen ist, während die Höhenskala (z-Richtung) Mikrometer ausweist. Strukturen in z-Richtung werden mit dieser Darstellung überbetont. Bei gleicher Skalierung erschiene die Topografie tatsächlich eher glatt.

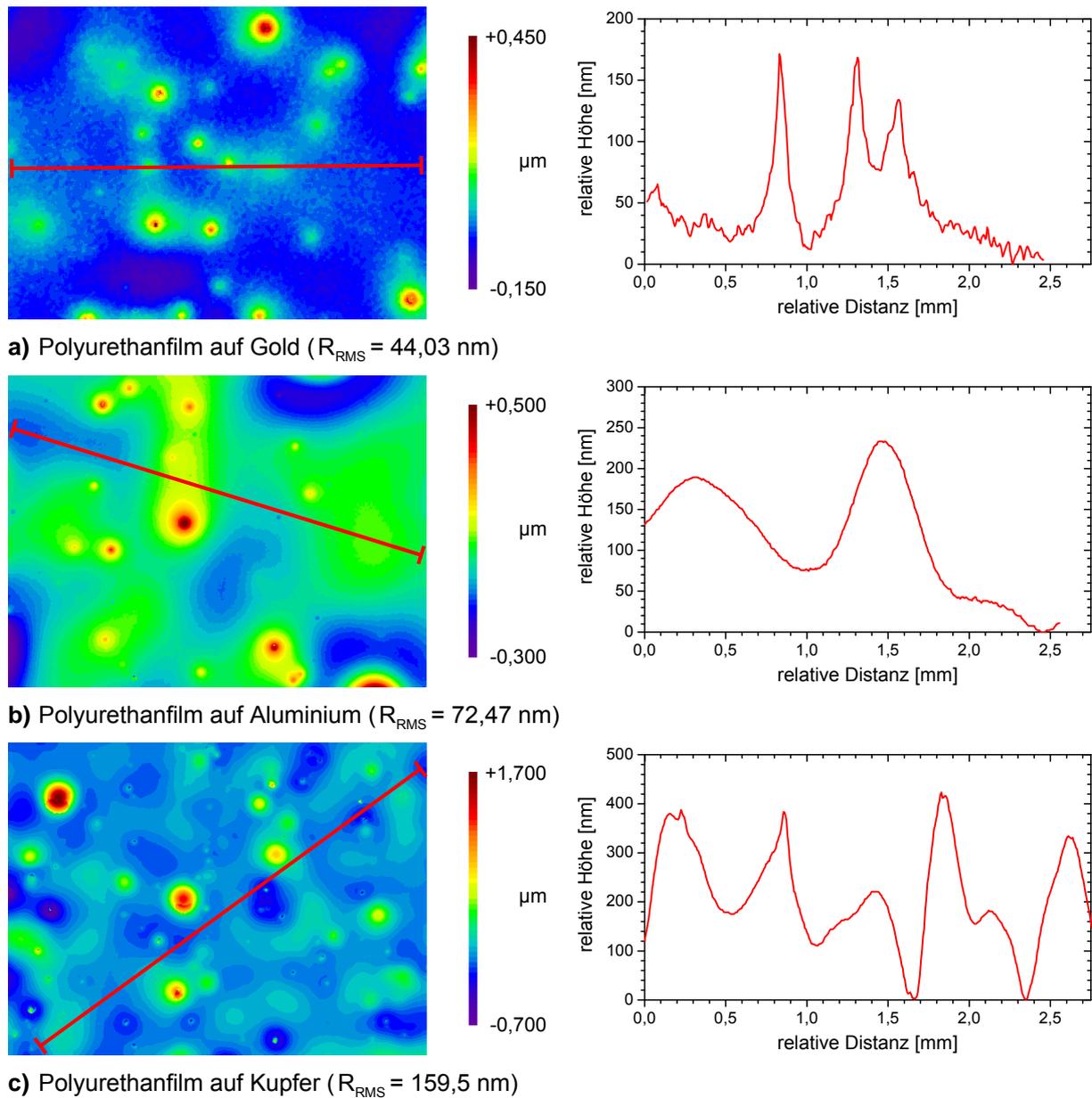
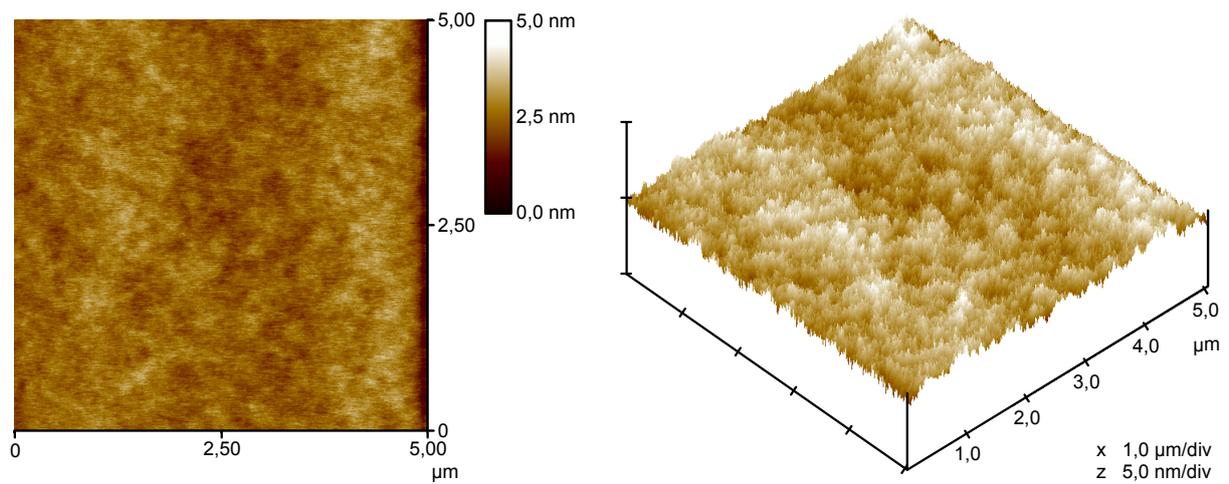
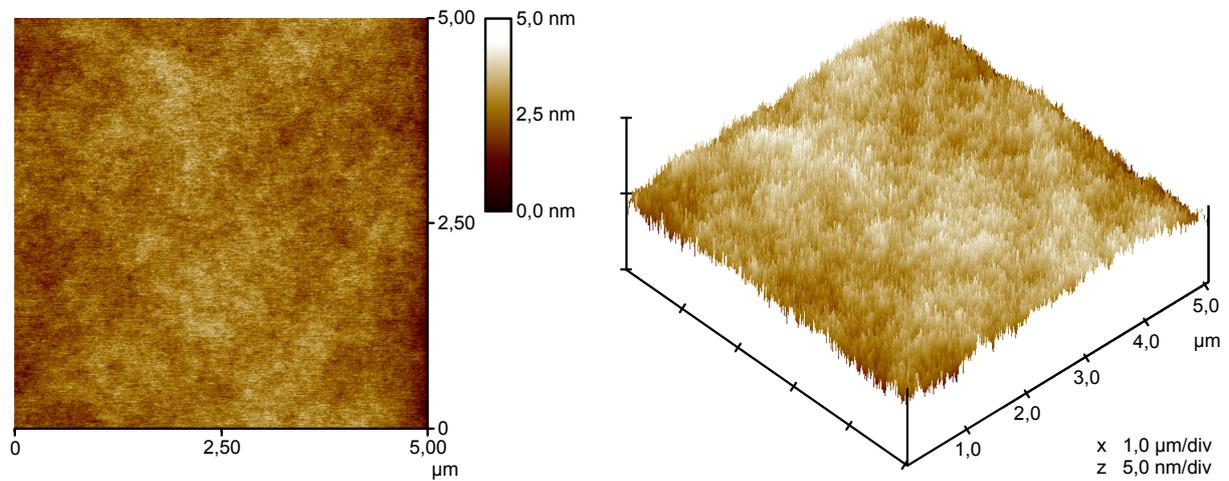


Abb. 6.4-7: Weißlichtinterferometrische Aufnahmen der Topografie ca. 1 μm dicker, nachvernetzter Polyurethanschichten auf Gold-, Aluminium- und Kupfersubstraten (Bedeckung mit ca. 40 nm Aluminium für ausreichende Reflektivität; Michelson-Objektiv mit 5-facher Vergrößerung; Ausschnitt: 2,45 x 1,84 mm^2 inklusive repräsentativem Höhenprofil entlang der roten Markierung).

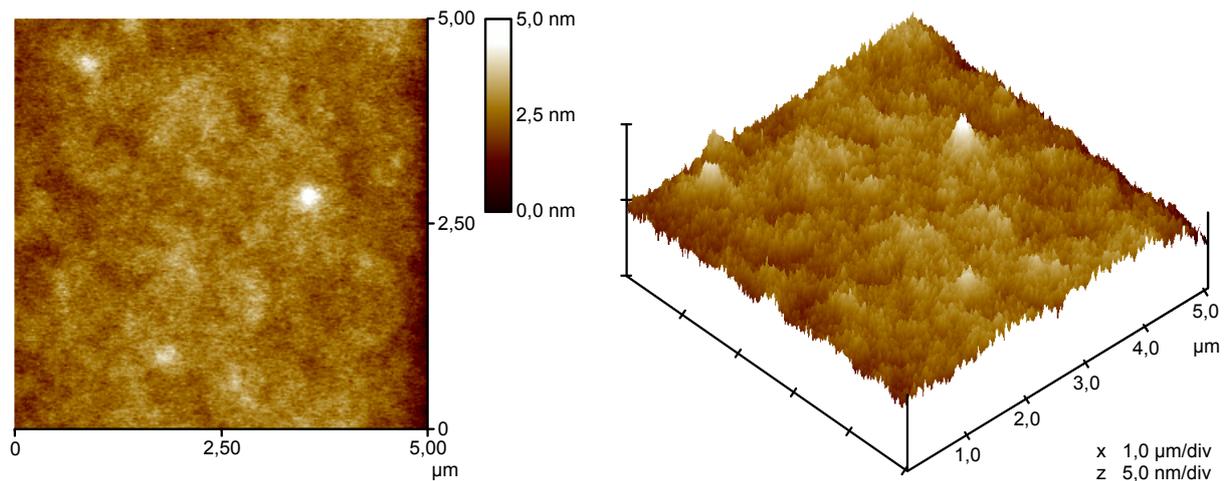
Die Ergebnisse der SFM dokumentieren lokale mittlere Rauheiten im Nanometer-, überwiegend sogar im Subnanometerbereich. Insbesondere ultradünne Polyurethanfilme von ca. 80 nm Dicke (siehe Abb. 6.4-8) haben – unabhängig vom Substratmetall – eine sehr glatte Topografie. Für die IR-spektroskopische Charakterisierung dieser Probenform sind folglich sehr gute Voraussetzungen gegeben.



a) Polyurethanfilm auf Gold (z-Bereich: 3,353 nm, $R_{\text{RMS}} = 0,345$ nm)



b) Polyurethanfilm Aluminium (z-Bereich: 4,197 nm, $R_{\text{RMS}} = 0,425$ nm)



c) Polyurethanfilm auf Kupfer (z-Bereich: 5,351 nm, $R_{\text{RMS}} = 0,450$ nm)

Abb. 6.4-8: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Topografie ca. 80 nm dünner, nachvernetzter Polyurethanschichten auf Gold-, Aluminium- und Kupfersubstraten (Tapping-Mode-SFM; Topografiekontrast, jeweils in 2D- und 3D-Darstellung).

Die lichtmikroskopisch beobachteten Strukturen in der Filmmorphologie bzw. die vermutete Inhomogenität dünner Filme < 80 nm Dicke auf Aluminium werden von der SFM ausreichend aufgelöst und erscheinen im Wesentlichen als das Ergebnis einer mikroskopischen Entnetzung (siehe Abb. 6.4-9). Auf der Oberfläche ist eine Vielzahl tröpfchenförmiger Erhebungen auf einem recht glatten Untergrund erkennbar. Die festen „Tröpfchen“ bestehen offenbar aus vernetztem Polyurethan und haben Durchmesser von zwei bis fünf Mikrometern bei einer Höhe in der Größenordnung von 100 nm. Nicht zuverlässig feststellbar ist jedoch, ob es sich bei den Zwischenbereichen noch um die Oberfläche eines Polyurethanfilmes handelt oder ob bereits die unbedeckte Aluminiumtopografie abgebildet wird.

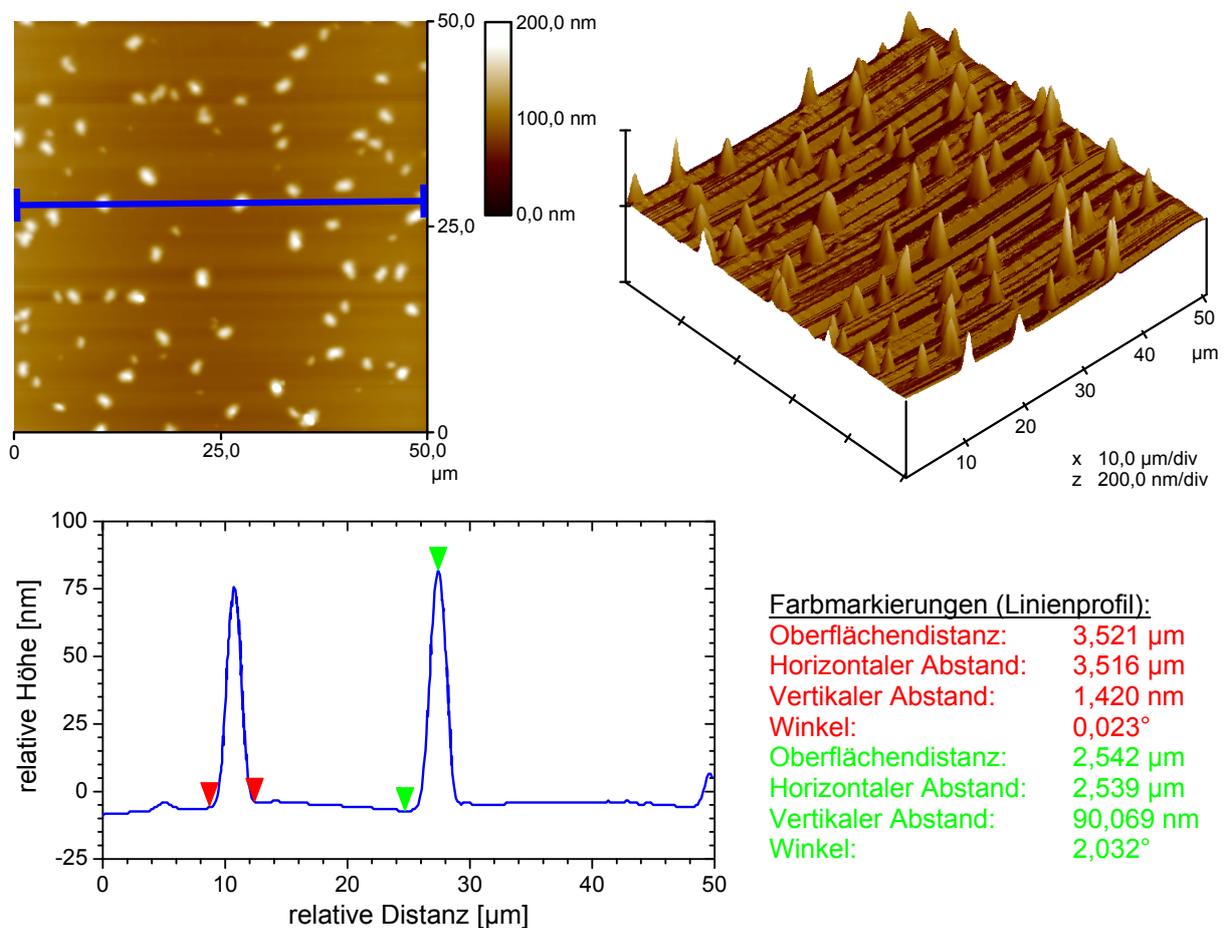


Abb. 6.4-9: Mikroskopische Entnetzung von Polyurethan auf Aluminium in ultradünnen Schichten; Entstehung ausgehend von einem nominell 40 nm dünnen Film (Lösung 7) (Tapping-Mode-SFM, Topografiekontrast jeweils in 2D- und 3D-Darstellung¹⁶⁶ sowie ausgewähltes Höhenprofil über zwei repräsentative Erhebungen).

Die Strukturbildung in Filmen zwischen 80 nm und 400 nm auf Aluminium aus der Lichtmikroskopie (Abb. 6.4-5b) kann dagegen nicht mit einer (vollständigen) Entnetzung und entsprechender Topografie erklärt werden, da Filme ≥ 80 nm (vgl. Abb. 6.4-8) geschlossen und

¹⁶⁶ Die in der 3D-Darstellung sichtbaren „Riefen“ in x-Richtung sind Artefakte der SFM-Messung und kein Bestandteil der Proben topografie.

lokal sehr glatt sind. Hierzu muss eine weitere Ursache für den Kontrast in der Lichtmikroskopie bzw. für die beobachtete Lichtstreuung gefunden werden. In den folgenden Abschnitten sind das von der Polyaddition eingefrorene Anfangsstadium einer Entnetzung und die Entstehung einer heterogenen Filmstruktur als Möglichkeiten in Betracht zu ziehen.

Polyurethanschichten entnetzen auf Aluminiumsubstraten offensichtlich dann, wenn eine kritische Filmdicke unterschritten wird. Für Aluminiumsubstrate, die vor ihrer Beschichtung (während ihrer Lagerung an Raumluft) der Luftfeuchte ausgesetzt waren, reicht diese Grenze in den Bereich von mehreren 100 nm bis in den μm -Bereich hinein (siehe Abschnitt 6.4.1) und eine makroskopische Entnetzung mit deutlich sichtbaren Tröpfchen ist die Folge. Werden die Substrate dagegen – wie vorgeschrieben – nur für die kurze Zeit von 1 d an trockener Luft gelagert, erfolgt die Entnetzung mikroskopisch, d. h., sie wird erst mit ausreichend ortsauflösenden Messmethoden identifiziert. Die kritische Filmdicke liegt in diesem Fall deutlich unter 80 nm.

Da die Entnetzung schwächer auch in sehr dünnen Schichten auf Kupfer, aber niemals auf Gold beobachtet wird, weist sie eine substratspezifische Ausprägung auf. Gleiches gilt für die möglicherweise heterogene Struktur der 80 - 400 nm dicken Filme auf trocken gelagerten Aluminiumsubstraten.

Die beschriebene Substratabhängigkeit der Filmbildung und vor allem die Abhängigkeit der Filmtopologie von der Lagerung der Aluminium- und Kupfersubstrate deuten auf den Einfluss von Wasser bzw. Hydroxid an den Metalloberflächen als Ursache hin. So können z. B. die Isocyanatgruppen des Polyurethansystems mit diesen Gruppen reagieren (z. B. mit Wasser zu Polyharnstoff). Die Abschnitte 6.4.4 und 6.4.5 zur chemischen Struktur der Polyurethanfilme greifen diesen Aspekt deshalb erneut auf. Abschnitt 6.6 ergänzt die Diskussion um die Resultate für verschieden gelagerte Metallsubstrate.

Es ist zu beachten, dass die Entnetzung und die mögliche Entstehung von Inhomogenitäten an Transportprozesse geknüpft sind und folglich mit der Vernetzungsreaktion konkurrieren. Die zunehmende Viskosität behindert diese Transportprozesse immer weiter, und das aktuelle Stadium der Prozesse wird schließlich eingefroren. Dass die Kinetik der Vernetzungsreaktion gegebenenfalls auch vom Substrat abhängt, wird in Abschnitt 6.4.3 diskutiert.

Die Entnetzung und die Inhomogenität der Filme können die Streuung von Licht verursachen.¹⁶⁷ Sie haben daher gegebenenfalls auch Auswirkungen auf die Resultate optischer Messmethoden wie der FTIR (Abschnitte 6.4.3 bis 6.4.5) und sind bei der Interpretation der

¹⁶⁷ Die Höhe der Tröpfchen aus der Entnetzung ist mit ca. 100 - 200 nm deutlich kleiner als die relevanten Lichtwellenlängen der FTIR zwischen 2,5 μm und 25 μm und damit nicht für die Streuung von IR-Licht wirksam. Die lateralen Abstände der Tröpfchen liegen jedoch in diesem Bereich, wie die Lichtmikroskopie und die SFM (z. B. Abb. 6.4-9) zeigen. Die resultierende Streuung kann sich im IR-Spektrum in der Krümmung der Basislinie oder in einer Deformation der Peaks (vergleichbar mit dem Christiansen-Effekt [55, 56]) niederschlagen.

Spektren zu berücksichtigen. Wie für die Variation der Filmdicke in Dickschichten gilt ebenso für die Entnetzung und mögliche Inhomogenität von Dünnschichten auf Aluminium, dass die FTIR Probeneigenschaften über den gesamten Messfleck integriert und nicht lokal, z. B. zwischen Tröpfchen und Zwischenbereichen, differenzieren kann. Für die Interpretation der IR-Spektren sind die Resultate zur Morphologie der Filme daher stets zu beachten.

6.4.3 Vernetzungskinetik bei Raumtemperatur (FTIR)

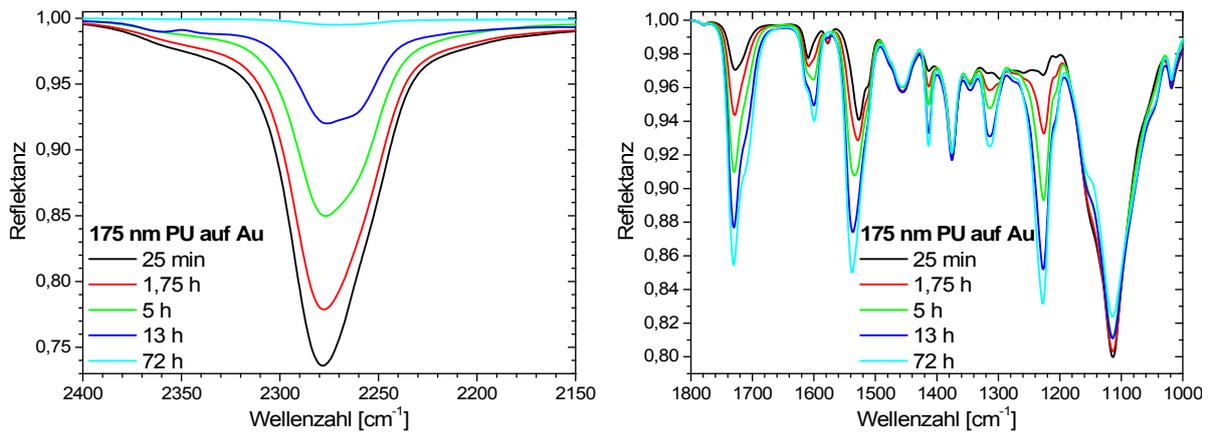
Die Reaktionskinetik dünner Polyurethanschichten wird mit FTIR-ERAS in situ bei einem Einfallswinkel von 70° und p-Polarisation verfolgt. Sie schließt sich unmittelbar an die Filmbildung mittels Spincoating an, damit die Vernetzungsreaktion möglichst früh erfasst wird. Die Proben werden dazu schon innerhalb der Glovebox, die den Spincoater enthält, in einen modifizierten IR-ERAS-Probenhalter eingeschlossen, der erst in der Messkammer des IR-Spektrometers wieder geöffnet wird, um den Strahlengang freizugeben. Der Aufbau und die Funktionsweise des verschließbaren IR-ERAS-Probenhalters sind in Anhang 10.10 (Abb. 10.10-3) dargestellt. Die IR-Messkammer wird, ebenso wie die Glovebox, kontinuierlich mit trockener Luft gespült. So ist gewährleistet, dass sich die Proben stets in einer trockenen Umgebung befinden. Nebenreaktionen in der Interphase Polymer-Luft, wie die Reaktion der Isocyanatgruppen mit Luftfeuchte, werden somit vermieden.

Weiterhin kann der Einfluss des Lösungsmittels THF vernachlässigt werden, denn bereits zu Beginn der Messung, d. h. 5 min nach dem Spincoating, wird selbst in den dicksten Schichten von $d_{\text{PU}} = 1 - 2 \mu\text{m}$ keine THF-Bande¹⁶⁸ mehr nachgewiesen. Die ERAS-Referenzmessungen werden vor dem Spincoating am unbeschichteten Substrat vorgenommen.

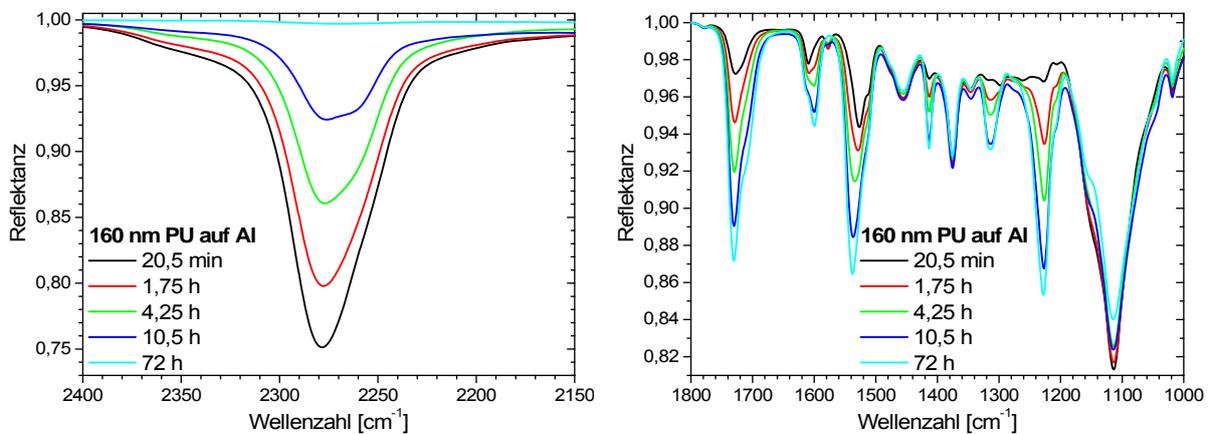
Abb. 6.4-10 zeigt ausgewählte Ausschnitte zur zeitlichen Entwicklung der IR-Spektren dünner Schichten (Beispiel: $d_{\text{PU}} = 160 - 175 \text{ nm}$ auf Gold, Aluminium und Kupfer) während der Vernetzung bei RT. Besondere Aufmerksamkeit verdienen dabei die Intensitäten der Isocyanatbande (2275 cm^{-1}) sowie der Urethanbanden (z. B. 1730 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1540 cm^{-1} , 1414 cm^{-1} , 1315 cm^{-1} und 1229 cm^{-1}).

Wie im Bulk (vgl. Abschnitt 6.3.2) werden auch in den Schichten auf Gold, Aluminium und Kupfer Isocyanatgruppen kontinuierlich bis zu einem vollständigen Umsatz nach 72 h verbraucht, während Urethangruppen entsprechend entstehen, d. h., eine weitere Abnahme der Intensität der Isocyanatbande ist stets mit einer weiteren Zunahme aller Urethanbanden verbunden.

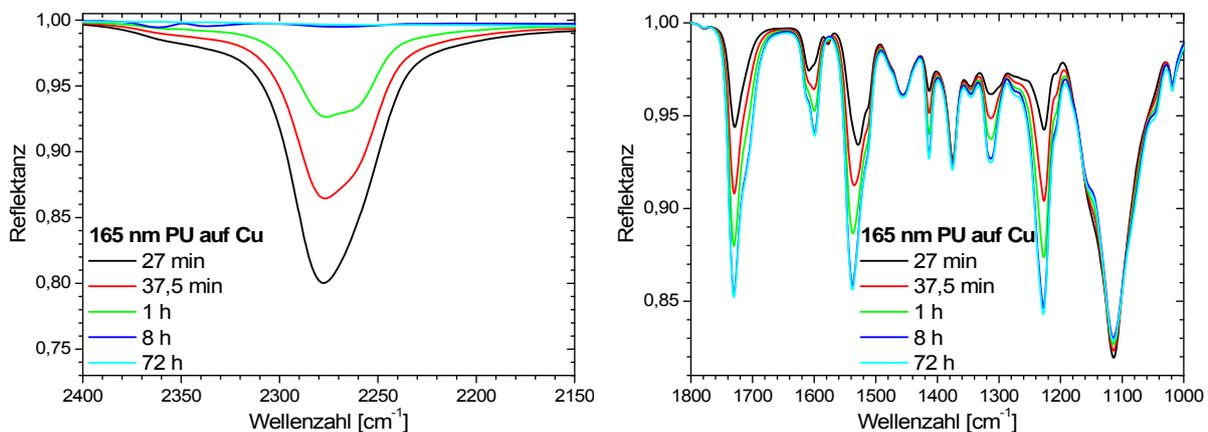
¹⁶⁸ Zum Nachweis eignet sich die THF-Bande bei 909 cm^{-1} (ν_{s} -COC des Ethers) besonders gut. Der Peak bei 1067 cm^{-1} (ν_{a} -COC des Ethers) überlappt mit den Banden des Polypropylenetherpolyols bzw. der Urethangruppen (jeweils ebenfalls ν_{a} -COC). Für das IR-Spektrum von THF, siehe Abschnitt 6.2.3, Abb. 6.2-18.



a) 175 nm Polyurethanfilm auf Gold



b) 160 nm Polyurethanfilm auf Aluminium



c) 165 nm Polyurethanfilm auf Kupfer

Abb. 6.4-10: Zeitliche Entwicklung der IR-Banden (IR-ERAS, Einfallswinkel: 70° , p-Polarisation) während der RT-Vernetzung dünner Polyurethanschichten auf Gold, Aluminium und Kupfer (Isocyanatbande: 2275 cm^{-1} , Urethanbanden: z. B. bei 1730 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1540 cm^{-1} , 1414 cm^{-1} , 1315 cm^{-1} und 1229 cm^{-1}).

Bei nahezu gleicher Filmdicke ist in Abb. 6.4-10 ein Vergleich der Bandenintensitäten (Peakhöhen) für die verschiedenen Substratmetalle in erster Näherung gerechtfertigt. Dabei fällt sehr deutlich auf, dass die Vernetzungsreaktion auf Kupfersubstraten merklich schneller abläuft als auf Gold oder Aluminium. Die Umsetzung von Isocyanatgruppen ist auf Kupfer be-

reits nach 8 h vollständig abgeschlossen; der Umsatz nach 1 h auf diesem Metall entspricht einem Verbrauch nach ca. 13 h bzw. 10 h auf Gold bzw. Aluminium. Sehr wichtig ist hierbei die Feststellung, dass sich diese Entwicklung auch in der Entstehung von Urethangruppen widerspiegelt. Das Kupfersubstrat hat folglich vor allem eine katalytische Wirkung auf die reguläre Additionsreaktion von Isocyanat- mit Hydroxyl- zu Urethangruppen. Parasitäre Reaktionen, die weitere Isocyanatgruppen unter Bildung verschiedener Produkte verbrauchen könnten, sind aus den IR-Spektren nicht ersichtlich.

Der beschriebenen Vorgehensweise in den Abschnitten 3.2.1.6 und 6.3.2 folgend, wird nun – auf Grundlage der IR-Spektren – die zeitliche Entwicklung des Isocyanatumsatzes berechnet (normiert auf den Absorptionsindex K ; für Basisliniendefinitionen und Filmdickenabhängigkeit, siehe Anhang 10.6.2). In einem ersten Schritt werden die Umsatzkurven für gleiche Schichtdicken auf Gold, Aluminium und Kupfer untereinander und mit dem Bulk verglichen (Abb. 6.4-11). Abb. 6.4-12 vergleicht im nächsten Schritt verschiedene Filmdicken auf jeweils einem Substratmetall.

Die Umsatzauswertung weist quantitativ nach, dass der Isocyanatumsatz zu Urethangruppen durch die Einwirkung der Kupfersubstrate, verglichen mit dem Bulk und mit Filmen auf Gold oder Aluminium, beträchtlich beschleunigt wird. Diese Katalyse wird selbst in Filmen von 3 μm Dicke beobachtet, in Filmen von 50 nm Dicke auf Kupfer sind die Isocyanatgruppen schon nach ca. 4 h fast vollständig verbraucht (Abb. 6.4-12c). Filme auf Gold unterscheiden sich dagegen bis hinab zu $d_{\text{PU}} = 175$ nm, Filme auf Aluminium bis hinab zu $d_{\text{PU}} = 260$ nm nur wenig von der Reaktionskinetik im Bulk (Abb. 6.4-11). Eine weitere Verringerung der Filmdicke führt jedoch sowohl auf Aluminium als auch auf Gold zu einem schnelleren Isocyanatverbrauch als im Bulk. Mit abnehmender Schichtdicke werden die Unterschiede immer deutlicher. Bei gleicher Filmdicke ist die Wirkung von Aluminium stets stärker als die von Gold.

Die sehr gute Übereinstimmung aller Umsatzkurven für Schichten mit $d_{\text{PU}} \geq 260$ nm auf Aluminium und Gold mit dem Bulk ist ein Beleg für die Eignung der entwickelten Mess- und Auswertemethodik aus Abschnitt 3.2.1.6. Der Isocyanatumsatz hängt insbesondere stark von der Polymerfilmdicke ab (vgl. Abschnitte 6.3.2 und Anhang 10.6.2). Erst durch die Korrektur der spektroskopischen Isocyanatumsätze auf die gemeinsame Basis des Absorptionsindex K gelingt es, die Resultate aus verschiedenen Messmethoden (ATR und ERAS) bzw. für verschiedene Probengeometrien (Filmdicken im Bereich von wenigen 10 nm bis hin einigen Mikrometern) miteinander zu vergleichen. Somit ist sichergestellt, dass die diskutierten Unterschiede nicht die verschiedene optische Situation der Messung, sondern verschiedenes Materialverhalten im Bulk und in den Interphasen auf den unterschiedlichen Metallen beschreiben.

Da der Endumsatz nach 72 h für alle Proben nahezu 100 % beträgt, fasst Abb. 6.4-13 die Resultate für die Reaktionszeit von 12 h bei RT als Funktion der Filmdicke im Vergleich der verschiedenen Substrate mit dem Bulk noch einmal zusammen.

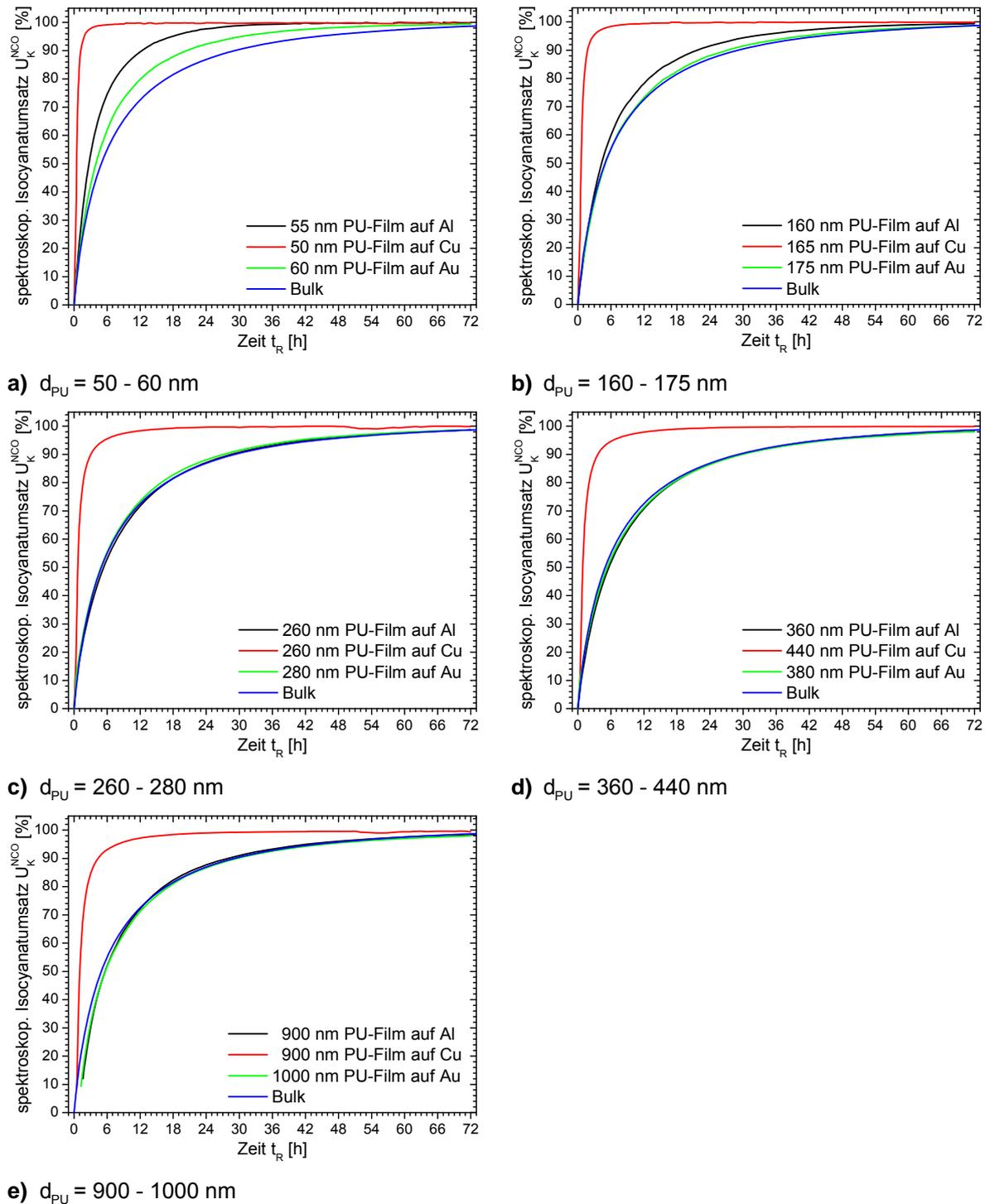
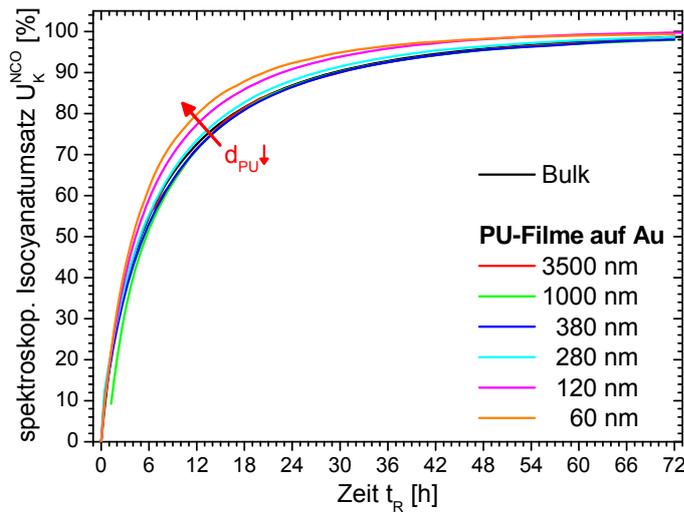
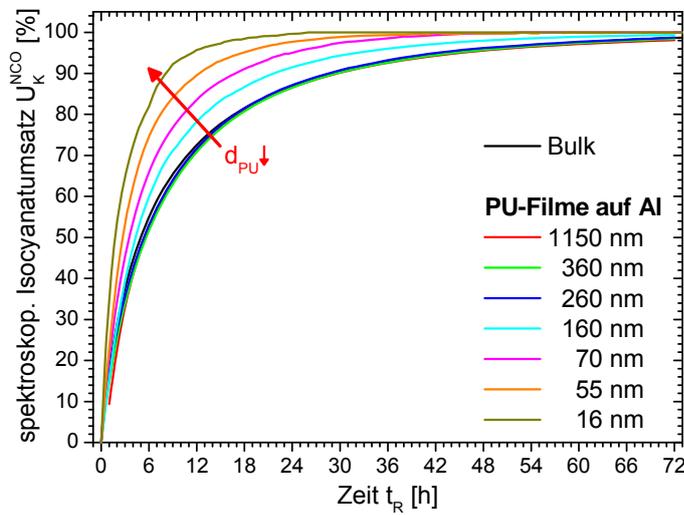


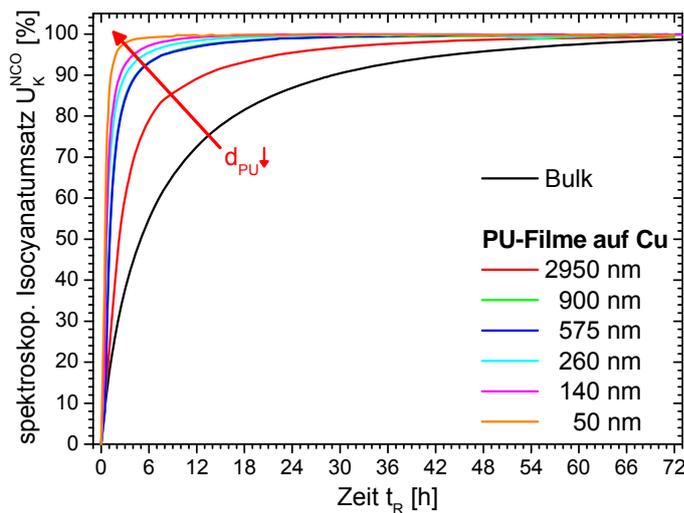
Abb. 6.4-11: Substratabhängigkeit der zeitlichen Entwicklung des Isocyanatumsatzes während der Polyurethanvernetzung bei RT für jeweils vergleichbare Filmdicken und Vergleich zum Bulk.



a) Polyurethanfilme auf Gold



b) Polyurethanfilme auf Aluminium



c) Polyurethanfilme auf Kupfer

Abb. 6.4-12: Filmdickenabhängigkeit der zeitlichen Entwicklung des Isocyanatumsatzes während der Polyurethanvernetzung auf Gold-, Aluminium- und Kupfersubstraten bei Raumtemperatur und Vergleich der Kurven mit dem Bulk.

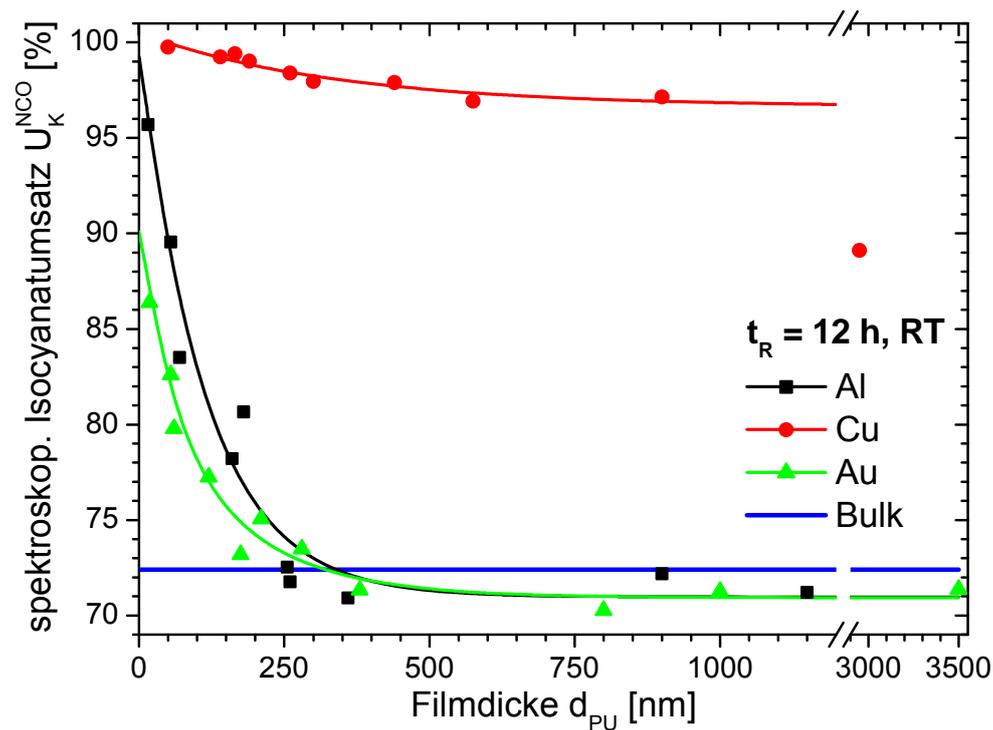


Abb. 6.4-13: Isocyanatumsatz nach 12 h Vernetzung bei Raumtemperatur auf Gold-, Aluminium- und Kupfersubstraten als Funktion der Filmdicke im Vergleich zum Bulk (Fit der Messpunkte mit Exponentialfunktionen).

Zusammenfassend ist zweifelsfrei festzustellen, dass vom Kupfersubstrat eine bedeutende katalytische Wirkung auf die Polyurethanvernetzung ausgeht. In der Literatur [301, 306, 310] (siehe auch Abschnitt 6.1) werden sehr viele Katalysatoren für die Vernetzung von Polyurethanen benannt, darunter insbesondere auch Metallkomplexe und metallorganische Verbindungen (vor allem Zinn- [322-325], aber auch Cu(II)-Verbindungen [327-332]). Bei diesen Katalysatoren handelt es sich jedoch stets um Additive, die der Polyurethanformulierung gezielt zugesetzt werden, um die Verarbeitungseigenschaften den Bedürfnissen anzupassen. Von einer Katalyse der nativen Oberfläche des Füge- bzw. Substratwerkstoffs Kupfer wird nicht berichtet. Die vorgestellten Resultate zeigen jedoch, dass sie für den Prozess des Klebens und Beschichtens auf kupferhaltigen Werkstoffen relevant ist.

Die beschleunigte Vernetzung steht auch in Wechselwirkung mit konkurrierenden Transport- bzw. Fließprozessen bei der Entnetzung. Die Unterschiede in der Polymerisationsgeschwindigkeit erklären nun, warum sich die in Abschnitt 6.4.2 beschriebene Tendenz zur Entnetzung in ultradünnen Polyurethanfilmen auf Kupfer nur andeutet und auf Aluminium deutlicher ausprägt. Der schnelle Reaktionsfortschritt unterdrückt die Entnetzung auf Kupferoberflächen oder friert sie in einem frühen Stadium ein. Selbst die intensivere Filmdickenvariation (Abschnitt 6.4.2) von μm -Schichten auf Kupfer gegenüber Filmen auf Gold- und Aluminiumoberflächen ist wahrscheinlich auf diese Katalyse zurückzuführen, wenn ihre mutmaßliche Ursa-

che, d. h. die Entstehung und Relaxation von inneren Spannungen an der Grenzfläche Polymer-Metall, von der lokalen Geschwindigkeit der Netzwerkbildung beeinflusst wird.

Die heterogene Katalyse der nativen Kupferoberfläche allein erklärt jedoch schwerlich die Tiefe der Einwirkung auf den Vernetzungsprozess, die bis zu einigen Mikrometern in die Schichten reicht. Wie im Fall der Epoxidschichten auf Kupfer wird daher die Auflösung und Diffusion von Kupferionen in den Polyurethanfilm vermutet. Dieser Aspekt findet in den folgenden Abschnitten 6.4.4 und 6.4.5 zur chemischen Struktur vernetzter Polyurethanfilme weitergehende Berücksichtigung.

Weiterhin ist in den folgenden Abschnitten detailliert zu klären, ob in ultradünnen Schichten auf Aluminium und Gold nur die Urethanbildung katalysiert wird oder ob die beschleunigte Umsetzung von Isocyanatgruppen auf weitere (ggf. substratspezifische) chemische Reaktionen zurückzuführen ist. Vergleichbare Reaktionen können selbstverständlich auch in den dünnsten Schichten auf Kupfer mit der Vernetzung konkurrieren bzw. ebenfalls vom Substrat katalysiert werden.

6.4.4 Chemische Struktur RT-vernetzter Filme (FTIR)

Die vernetzten Polyurethanfilme werden im Anschluss an ihre 72 h dauernde Reaktion bei Raumtemperatur in trockener Luft mit der FTIR-ERAS im Hinblick auf ihre chemische Struktur bei einem Einfallswinkel von 70° in p-Polarisation charakterisiert. Aus den Ergebnissen zum Polyurethanbulk (Abschnitt 6.3.2) sowie zur Reaktionskinetik in Schichten (Abschnitt 6.4.3) ist bekannt, dass der Isocyanatumsatz in diesem Stadium sehr weit fortgeschritten ist, aber noch nicht vollständig sein muss. Deshalb wird darauf geachtet, dass die Proben nur minimal der Luftfeuchte ausgesetzt werden, um die Reaktion der restlichen Isocyanatgruppen mit Wasser aus der Atmosphäre zu Harnstoff (Reaktionsgleichung in Abb. 6.1-3) zu vermeiden. Die Filmdicke wird mit den Methoden aus Abschnitt 3.4 bestimmt. Die IR-Spektrenrechnung aus Abschnitt 3.2.1 wird dazu genutzt, IR-ERA-Spektren auf der Grundlage der optischen Funktion des RT-vernetzten Polyurethanbulks (siehe Anhang 10.5.14) zu berechnen. Diese IR-Spektren berücksichtigen die optische Situation des ERAS-Experiments bei gegebener Filmdicke, um die Materialeigenschaften des Bulks abzubilden. Diese berechneten ERA-Spektren für den Bulk werden anschließend mit den tatsächlich gemessenen ERA-Spektren dünner Filme verglichen. So ist es möglich, das Dünnschicht- bzw. Interphasenverhalten des Polyurethans auf den Metallen als Abweichung vom Bulkverhalten zu identifizieren.

In einem ersten Schritt werden dazu exemplarisch dicke Polyurethanschichten auf Gold, Aluminium und Kupfer mit dem Bulk verglichen (Abb. 6.4-14). Im zweiten Schritt konzentriert sich die Betrachtung auf eine Auswahl ultradünner Filme (Abb. 6.4-15, Abb. 6.4-16 und

Abb. 6.4-17). Da eine perfekte Übereinstimmung der Basislinien in den IR-Spektren dünner Schichten praktisch nicht zu erreichen ist, wurden alle Polyurethanspektren für einen besseren Vergleich bei 1953 cm^{-1} (diese Wellenzahl ist frei von Banden) durch Addition oder Subtraktion einer konstanten Zahl auf den Wert 1 geschoben („Shifting“). Die Abweichungen der Basislinien sind unsystematisch, sofern im Text nicht anders angegeben, und daher nicht weiter zu beachten.

Die Auswahl der gezeigten repräsentativen Spektren bezweckt vor allem den besseren Vergleich zwischen bulk- und interphasedominiertem Verhalten in dünnen Schichten verschiedener Dicke. Der Übergang zwischen diesen beiden Grenzfällen ist kontinuierlich und wird an gegebener Stelle diskutiert.

Das berechnete IR-Spektrum für den Bulk und die Spektren für dicke Polyurethanschichten von ca. $2\text{ }\mu\text{m}$ in Abb. 6.4-14 sind nahezu identisch, d. h., ihre chemische Struktur ist nach der RT-Vernetzung unabhängig vom Substrat und entspricht überwiegend den Bulkeigenschaften. Nur kleinste Unterschiede sind in den absoluten Bandenintensitäten festzustellen, die auf geringe Differenzen in der Schichtdicke zurückzuführen sind und aus der Filmpräparation herrühren. Darüber hinaus sind die Intensitäten der Isocyanatbande (2273 cm^{-1}) und der Hydroxylbande (ca. 3500 cm^{-1}) im Bulk geringfügig größer als in den Schichten. Die Ursache dafür sind kleine Unterschiede ($3 - 5\text{ }^\circ\text{C}$) in der Raumtemperatur während der Vernetzung der dünnen Schichten einerseits und des Bulks andererseits, die an verschiedenen Orten durchgeführt wurden.

Die sehr gute Übereinstimmung zwischen berechnetem „Bulkspektrum“ und den Dünnschichtspektren belegt, dass die Eigenschaften der $2\text{-}\mu\text{m}$ -Schichten von Bulkverhalten dominiert werden. Die Anteile der Interphasen Polymer-Metall und Polymer-Luft sind vernachlässigbar. Diese Aussage gilt in diesem vernetzten Zustand insbesondere auch für das Polyurethan auf Kupfer, für das im vorangegangenen Abschnitt eine starke katalytische Wirkung nachgewiesen werden konnte.

Die gute Übereinstimmung der berechneten und der gemessenen Spektren zeigt auch die gute Eignung der IR-Spektrenrechnung als Auswertemethode, die den Vergleich von Schichteigenschaften mit dem Bulk erst möglich macht. Für die Berechnung wurde ein idealer Schichtstapel vorausgesetzt, d. h., die Schichten haben eine konstante Dicke und werden als homogen angesehen. Die realen Schichten weisen dagegen insbesondere die in Abschnitt 6.4.2 detektierte Filmdickenvariation auf, deren laterale Ausprägung zur Lichtstreuung führen könnte, wenn die Einfallswinkel des IR-Lichtes lokal sehr unterschiedlich sind. Die ERAS-Messung bestimmt auf der Fläche des Messflecks außerdem nur einen Mittelwert über die verschiedenen lokalen Filmdicken, die lokal auch qualitativ und quantitativ verschieden ausgeprägte Schichtinterferenzeffekte verursachen. Diese wären in ihrer Summe zu komplex, um sie direkt auszuwerten oder zu interpretieren. Die sehr gute Übereinstimmung

von berechneten und gemessenen Spektren zeigt jedoch, dass die Auswertemethodik trotz aller Komplexität recht tolerant gegenüber den beschriebenen Effekten dieser Filmdickenvariation sein muss. Dies bestätigt ihre gute Eignung für den Einsatz in der Praxis mit realen Proben.

Die Spektrenausschnitte ultradünner RT-vernetzter Polyurethanschichten mit Filmdicken von $d_{PU} = 80 - 90$ nm (siehe Abb. 6.4-15, Abb. 6.4-16 und Abb. 6.4-17) zeigen z. T. sehr deutliche substratabhängige Effekte, die auf die Dominanz interphasespezifischer Eigenschaften schließen lassen.

Gold erweist sich in den ultradünnen Schichten in sehr guter Näherung als ideales Substrat. Wenn man von den schon oben angeführten geringen Unterschieden in den Restgehalten an Isocyanat- und Hydroxylgruppen aufgrund etwas verschiedener Raumtemperaturen absieht, dann ist das Dünnschichtspektrum auf Gold nahezu mit dem vorwärtsgerechneten Bulkspektrum identisch (Abb. 6.4-15).¹⁶⁹ Die IR-Spektrenrechnung bildet somit auch den Bereich dünnster Filme in sehr guter Qualität ab. Nebenreaktionen zur Urethanbildung werden nicht nachgewiesen. Die Beschleunigung der Isocyanatumsetzung in den dünnsten Filmen auf Gold (siehe Abschnitt 6.4.3) folgt damit allein aus der Katalyse der Polyaddition durch dieses Substrat.

Das Spektrum der dünnen Schicht auf Aluminium (Abb. 6.4-16) weist eine deutliche Krümmung der Basislinie auf, d. h., die von der Probe gerichtet reflektierte IR-Intensität nimmt zu höheren Wellenzahlen hin ab. Diese Krümmung der Basislinie wird von der wellenzahlabhängigen Streuung des IR-Lichtes an den Heterogenitäten in Filmstruktur bzw. -topografie verursacht (vgl. Resultate der Licht- und Rasterkraftmikroskopie in Abschnitt 6.4.2).

Der Restgehalt an Isocyanatgruppen (2273 cm^{-1}) ist auf Aluminium höher als auf Gold (ca. 94 % Umsatz auf Al gegenüber 99 % auf Au). Die größere Intensität der Hydroxylbande (ca. 3500 cm^{-1}) sowie die geringeren Intensitäten der Urethanbanden (z. B. 3310 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} , 1538 cm^{-1} , 1414 cm^{-1} , 1228 cm^{-1}) sind weitere Belege für diesen geringeren Umsatz. Eine zuverlässige Schlussfolgerung gebietet sich erst im Rahmen der Diskussion nachvernetzter Filme (siehe Abschnitt 6.4.5).

¹⁶⁹ Die CO_2 -Doppelbande bei ca. 2350 cm^{-1} ist auf das Spülgas der FTIR-Messkammer zurückzuführen. CO_2 ist stets Bestandteil dieses Spülgases, seine Konzentration ist jedoch natürlichen Schwankungen unterworfen. Insbesondere bei der Messung von ultradünnen Schichten gelingt es daher nicht immer, die entsprechende Bande in den Einkanalspektren von Proben- und Referenzmessung durch Division zu kompensieren. CO_2 -Peaks variieren folglich unsystematisch in Intensität und Ausrichtung („positive“ oder „negative“ Absorptionsrichtung) und dürfen ignoriert werden.

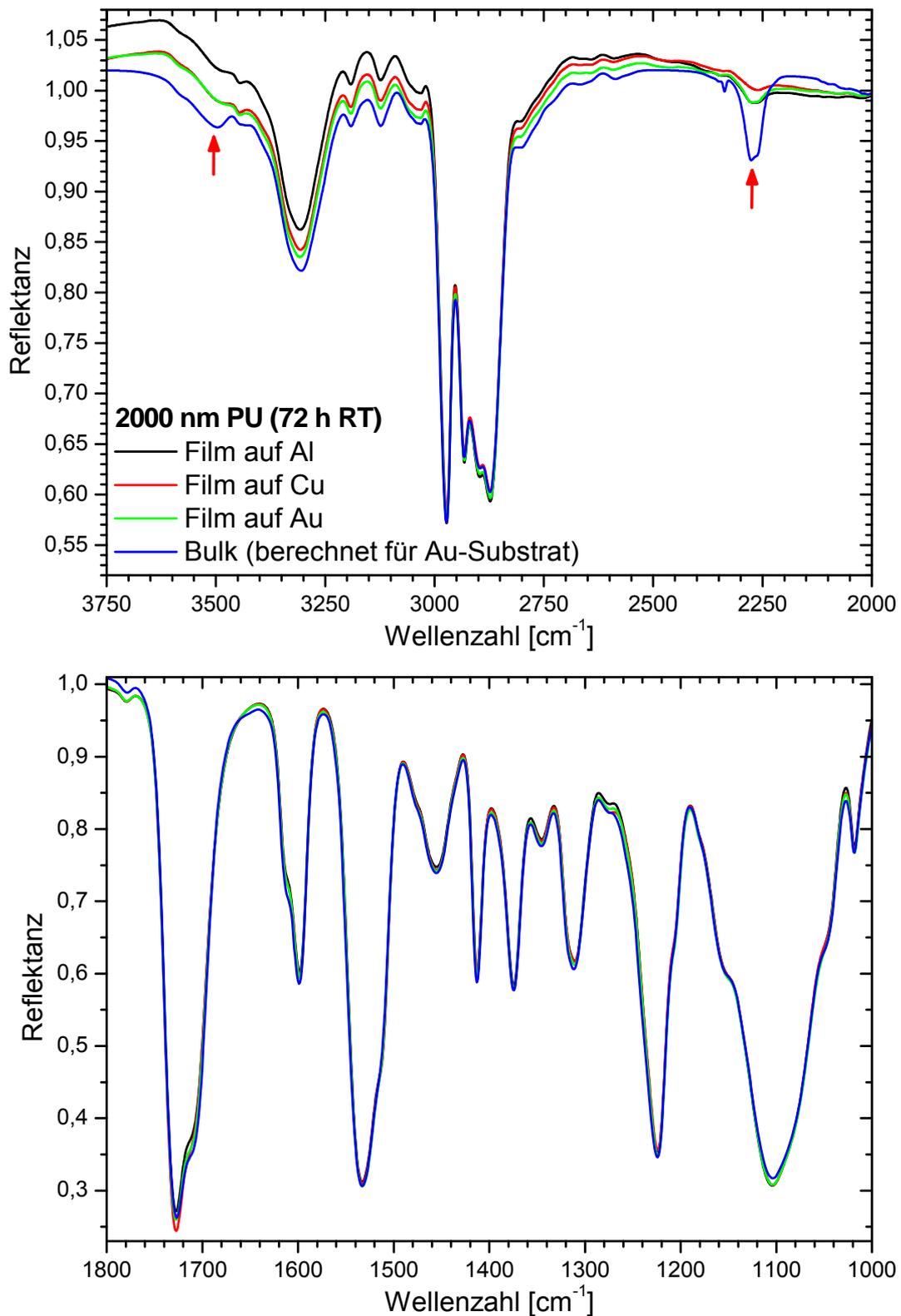


Abb. 6.4-14: Vergleich der IR-Spektren RT-vernetzter Dickschichten ($d_{\text{PU}} = 2 \mu\text{m}$) des Polyurethans auf Gold-, Aluminium- und Kupfersubstraten mit dem Bulk ($t_{\text{R}} = 72 \text{ h}$ in trockener Luft; IR-ERAS, Einfallswinkel: 70° , p-Polarisation).

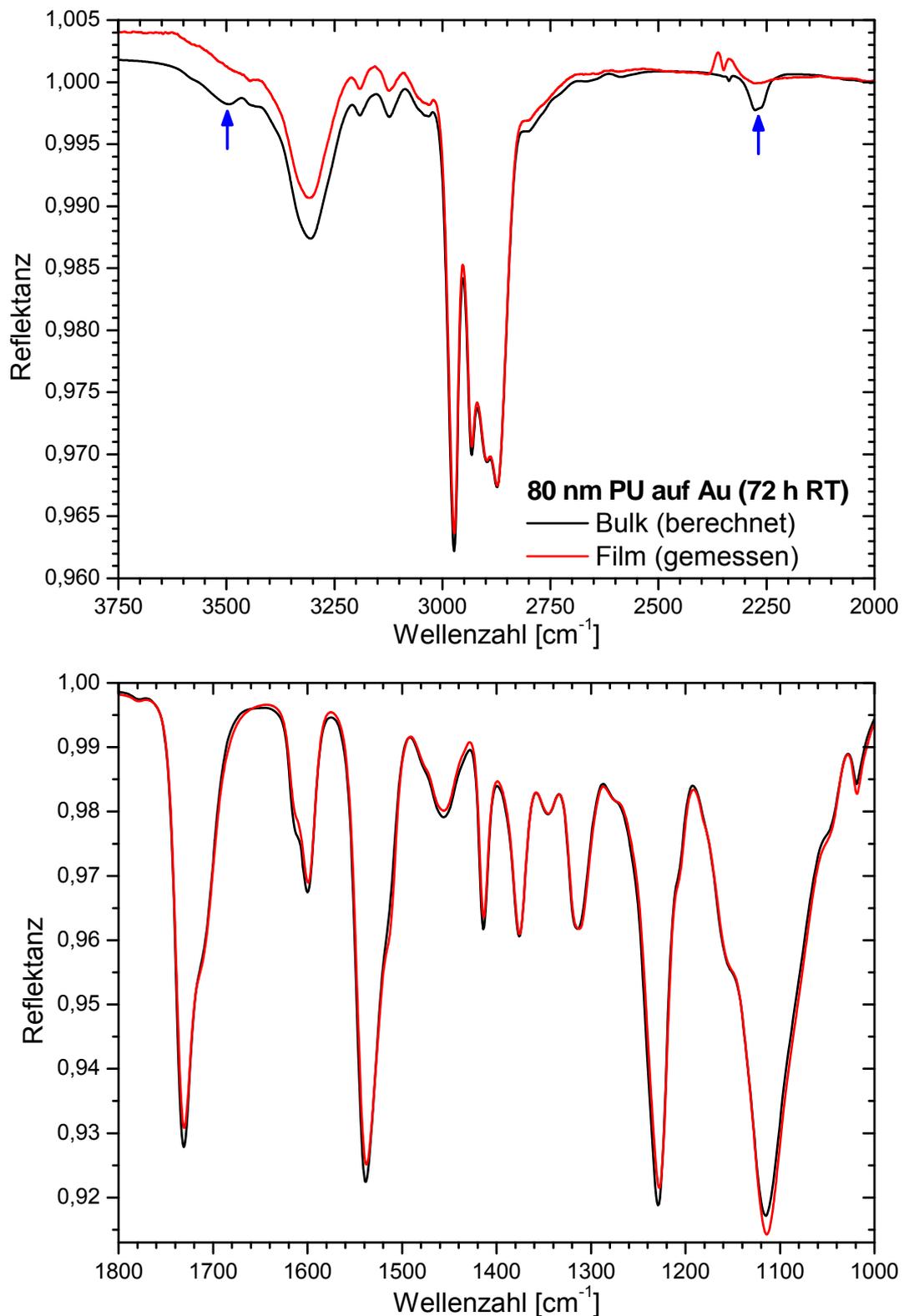


Abb. 6.4-15: 80 nm RT-vernetzter Polyurethanfilm auf Gold im Vergleich mit dem Bulk ($t_R = 72$ h in trockener Luft; IR-ERAS, Einfallswinkel: 70° , p-Polarisation).

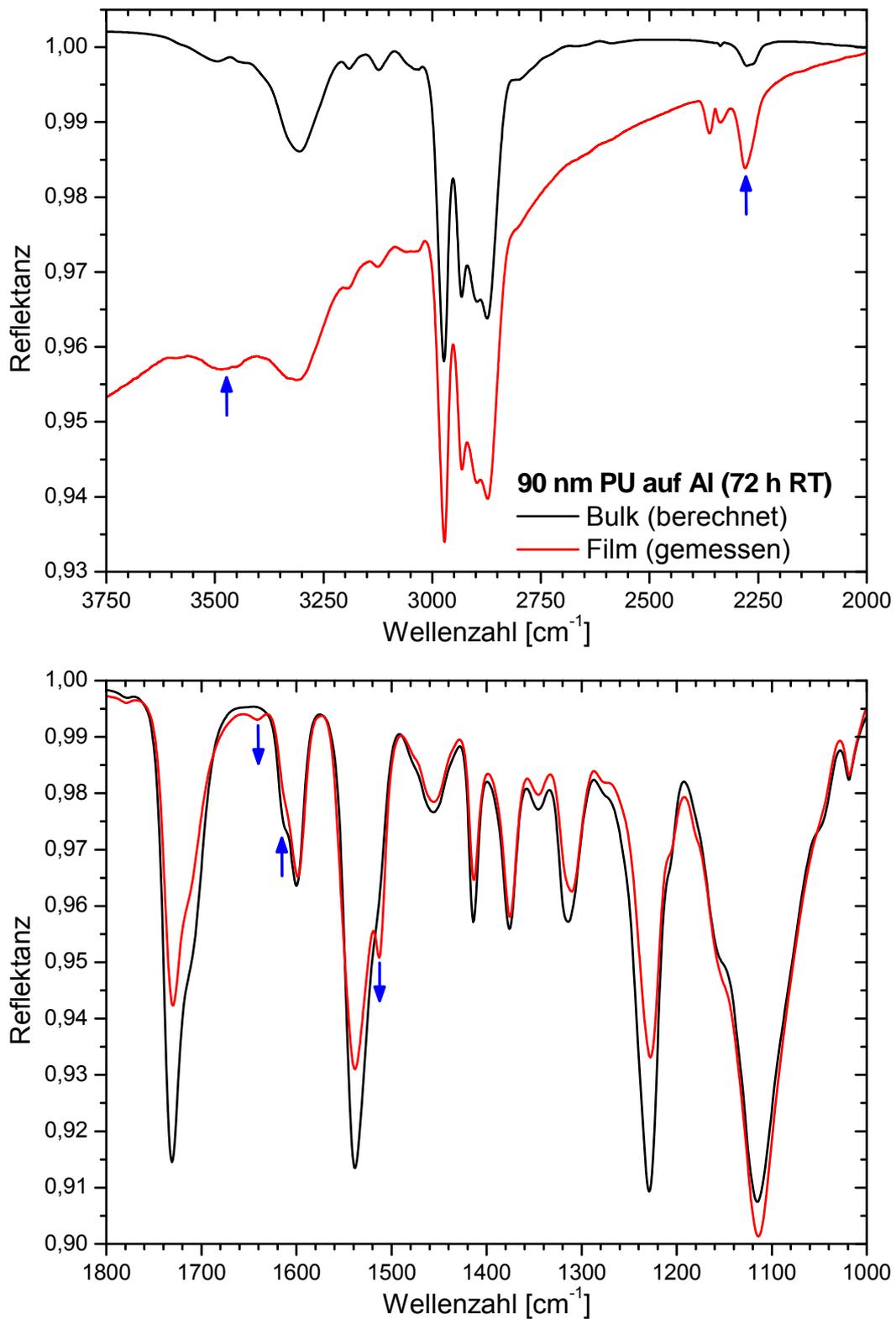


Abb. 6.4-16: 90 nm RT-vernetzter Polyurethanfilm auf Aluminium im Vergleich mit dem Bulk ($t_R = 72$ h in trockener Luft; IR-ERAS, Einfallswinkel: 70° , p-Polarisation).

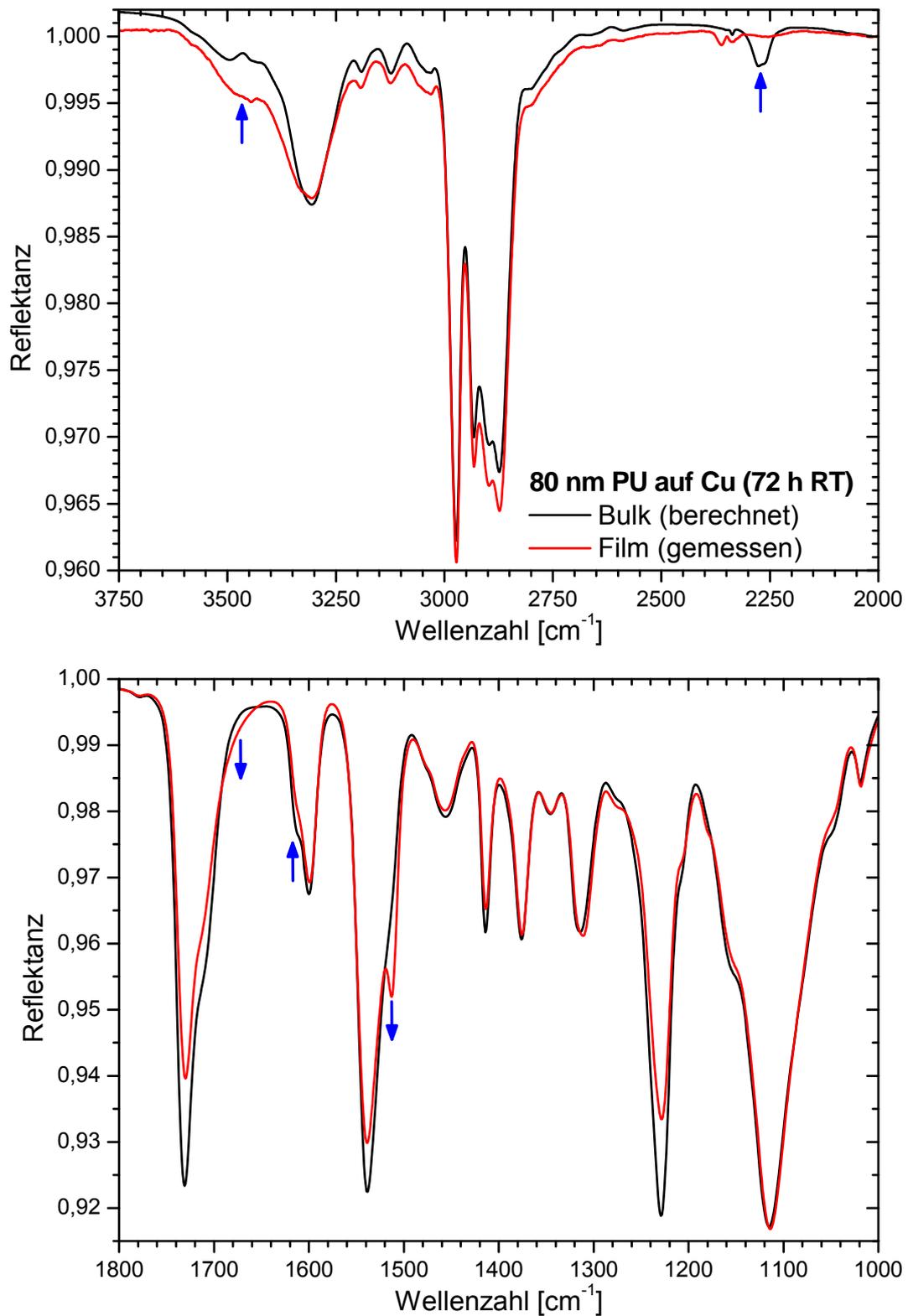


Abb. 6.4-17: 80 nm RT-vernetzter Polyurethanfilm auf Kupfer im Vergleich mit dem Bulk ($t_R = 72$ h in trockener Luft; IR-ERAS, Einfallswinkel: 70° , p-Polarisation).

Besonders auffällig ist jedoch die neue Bande bei 1641 cm^{-1} , die die Entstehung eines neuen Reaktionsproduktes durch Einwirkung der nativen Aluminiumoberfläche beweist. Darüber hinaus wächst die Peakschulter bei 1510 cm^{-1} gegenüber dem Bulk als deutliche Bande heraus, während die Schulter bei 1612 cm^{-1} verschwindet. Bei letzteren beiden Banden handelt es sich um Normalschwingungen des Phenylrings. Eine chemische Umsetzung von Phenylengruppen ist unter den gegebenen Bedingungen jedoch unwahrscheinlich. Darüber hinaus widerspricht die Zunahme bei 1510 cm^{-1} bei gleichzeitiger Abnahme bei 1612 cm^{-1} der Hypothese, dass eine chemische Reaktion die Konzentration der Phenylengruppen direkt verändert. Es bleiben zwei weitere Möglichkeiten zur Erklärung dieses Effekts:

Die Intensität der Phenylbanden kann in der FTIR-ERAS ultradünner Schichten erstens durch eine molekulare Vorzugsorientierung in Substratnähe beeinflusst werden. Normalschwingungen mit einer überwiegenden Komponente des Übergangsdipolmomentes senkrecht zur Metalloberfläche werden dabei verstärkt, Komponenten parallel zur Oberfläche tragen nicht zur Absorption bei. Diese Variante setzt eine besondere molekulare Strukturbildung in der Interphase voraus, für die es bisher jedoch keine weiteren Hinweise gibt. Stattdessen liefert die Normalschwingungsanalyse der QM-modellierten Moleküle einige Argumente, die gegen diese These sprechen. Die Phenylengruppen des Polyurethansystems stammen überwiegend aus 4,4'-MDI (72,7 Mol-%). 4,4'-MDI enthält zwei Phenylringe, die zueinander in einem Winkel¹⁷⁰ von $110,6^\circ$ stehen (siehe Abb. 6.2-12a). Jeder einzelne der beiden Phenylringe trägt jeweils mit seinen verschiedenen Normalschwingungsarten zur absorbierten Intensität der unterschiedlichen Phenylbanden bei. Durch die unterschiedliche Orientierung der Phenylringe unterscheiden sich auch die Richtungen der für die Absorption relevanten Übergangsdipolmomentvektoren z. T. sehr deutlich, wie die Beispiele für die Bande bei 1610 cm^{-1} (Normalschwingungen Nr. 75 und Nr. 74 in Anhang 10.4.5) und die Bande bei 1523 cm^{-1} (Nr. 71 und Nr. 70) zeigen. Für die anderen Moleküle mit Phenylgruppen (z. B. 4,4'-MDI-Uretonimin, Reaktionsprodukte) sind die Verhältnisse ähnlich. Die verschiedenen Vektororientierungen, die in jede einzelne Phenylbande eingehen, sprechen also dafür, dass ihre Intensität von einer Vorzugsorientierung der Moleküle nicht wesentlich beeinflusst werden kann.

Die zweite Möglichkeit berücksichtigt die Beobachtung aus Abschnitt 6.2.2, dass die Normalschwingungen des Phenylrings von dessen benachbarten funktionellen Gruppen abhängen bzw. an diese gekoppelt sind. Insbesondere die chemische Reaktion von Isocyanatgruppen mit Wasser zu Harnstoffspezies führt zu einer vergleichbaren wie der beobachteten Entwicklung der Phenylbanden (siehe Abb. 6.2-16, Bande bei 1511 cm^{-1}). Darüber hinaus

¹⁷⁰ Zwischen den beiden Phenylgruppen des 4,4'-MDIs befindet sich eine Methylengruppe, die mit ihren Bindungen einen Winkel von $113,3^\circ$ öffnet. Durch die leichte Verkippung der Phenylringe zueinander um ihre Bindungsachsen mit dieser Methylengruppe ergibt sich zwischen ihnen ein Winkel von $110,6^\circ$ (bezogen auf die Normale der von den Ringen aufgespannten Fläche).

weist auch die neue Bande bei 1641 cm^{-1} auf die Entstehung von Harnstoff (stark gebunden über Wasserstoffbrücken) hin. Da diese Bande in vergleichbaren Filmen auf Gold nicht beobachtet wird, kann das Wasser nicht aus der Gasphase (nur) in den Film auf Aluminium gelangt sein. Stattdessen muss die native Aluminiumoberfläche die Quelle für das Wasser sein.¹⁷¹ Aus der Literatur [116, 143, 144] und aus der Oberflächencharakterisierung der Substrate (vgl. Abschnitt 4.2) ist gut bekannt, dass auf Aluminiumoberflächen Wasser in dissoziierter Form und physisorbiert vorliegt (siehe Abschnitt 4.2). Das Wasserangebot durch das Substrat und damit voraussichtlich die Harnstoffbildung können durch gezielte Variation der Vorbehandlung oder der Lagerungsbedingungen verändert werden. Abschnitt 6.6 geht auf diesen Aspekt weiter ein.

Die Harnstoffbildung konkurriert mit der Urethansynthese um den Verbrauch von Isocyanatgruppen. Die beschleunigte NCO-Umsetzung und die vermutete Katalyse durch Aluminium in ultradünnen Filmen können deshalb zumindest zu einem Teil auf ein größeres Angebot an Reaktionspartnern, d. h. neben Hydroxylgruppen auch Wassermoleküle, zurückzuführen sein. In der Literatur [311] wird außerdem berichtet, dass Harnstoffgruppen die Urethanreaktion katalysieren. Das Wechselspiel zwischen Katalyse und substratinduzierter Nebenreaktion in der Interphase ist unter diesen Bedingungen sehr komplex.

Ultradünne Filme auf Kupfer (Abb. 6.4-17) sind im Hinblick auf die Isocyanatgruppen (Bande bei 2273 cm^{-1}) nach 72 h bei RT vollständig ausreagiert, Hydroxylgruppen (ca. 3500 cm^{-1}) sind dennoch stärker verfügbar und Urethangruppen (3310 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} , 1538 cm^{-1} , 1414 cm^{-1} , 1228 cm^{-1}) sind weniger entstanden als im Bulk. Dieses Missverhältnis ist ein Indiz für eine parasitäre chemische Reaktion, die zusätzliche Isocyanatgruppen verbraucht, welche der Urethanbildung für einen vollständigen Umsatz fehlen. Deshalb bleiben mehr Hydroxylgruppen übrig als im Bulk. Die Nebenreaktion trägt also neben der Kupferkatalyse zur weiteren Beschleunigung der Isocyanatumsetzung in den dünnsten Filmen auf Kupfer gegenüber den dickeren Schichten bei, bzw. das Kupfer beschleunigt ggf. auch diese Nebenreaktion.

Die Phenylbanden bei 1510 cm^{-1} (Zunahme) und 1612 cm^{-1} (Abnahme) verhalten sich auf Kupfer wie auf Aluminium. Eine deutliche Harnstoffbande bei ca. 1640 cm^{-1} wird jedoch nicht nachgewiesen. Stattdessen deutet sich im IR-Spektrum zwischen 1700 cm^{-1} und 1640 cm^{-1} nur ein breiter Untergrund an. Die Literatur [313, 356] ordnet diesem Bereich insbesondere die sogenannten schwach wasserstoffbrückengebundenen Harnstoffgruppen zu (vgl. Ab-

¹⁷¹ Als nicht gänzlich ausgeschlossen sei hier noch der Fall erwähnt, dass das Aluminiumsubstrat, im Gegensatz zu Gold, die Bildung von Harnstoff mit Wassermolekülen selektiv katalysiert. In dieser Variante stammen die Wassermoleküle möglicherweise aus der Luft. Die trockene Luft enthält mit einem Taupunkt von -70 °C (Angabe des Trocknerherstellers) jedoch nur Spuren von Feuchte. Die gemessene relative Feuchtigkeit beträgt 0% bei einer Genauigkeit von $\pm 2\%$ (Reproduzierbarkeit: $< 1\%$ relative Feuchte).

schnitt 6.2.2).¹⁷² Da auch native Kupfersubstrate Wasser, je nach Lagerungsbedingungen und -dauer, aus der Atmosphäre in molekularer oder dissoziierter Form adsorbieren, ist die Bildung von Harnstoff durchaus wahrscheinlich. In diesem Fall muss jedoch ein anderer Wechselwirkungs- bzw. Bindungszustand als auf Aluminium vorliegen. Abschnitt 6.6 befasst sich mit der weiteren Klärung dieses Sachverhalts.

Die Ergebnisse der FTIR-Untersuchung RT-vernetzter Proben belegen insgesamt sowohl schichtdickenabhängige als auch substratspezifische Effekte. Während Schichten im μm -Bereich im Wesentlichen Bulkverhalten zeigen, sind mit abnehmender Schichtdicke zunehmend substratinduzierte Unterschiede in den Eigenschaften gegenüber dem Bulk zu beobachten. Der folgende Abschnitt erweitert diese Beobachtungen um die Auswirkungen der Nachvernetzung auf die chemische Struktur dünner Polyurethanfilme.

6.4.5 Chemische Struktur nachvernetzter Filme (FTIR, XPS)

In Anlehnung an technische Prozesse wurden in Abschnitt 6.3.3 RT-vernetzte Polyurethanbulkproben bei 90 °C in Argon während 4 h nachvernetzt, um die schleichende Weiterreaktion zu beschleunigen und die restlichen Isocyanatgruppen zu verbrauchen. In Analogie zum Bulk fasst dieser Abschnitt die Resultate zur chemischen Struktur nachvernetzter Polyurethanschichten auf Gold, Aluminium und Kupfer zusammen und vergleicht sie mit dem RT-vernetzten Ausgangszustand. Wie in Abschnitt 6.4.4 wird die Methode der IR-Spektrenrechnung (vgl. Abschnitt 3.2.1) dazu genutzt, die IR-ERA-Spektren aus der optischen Funktion des nachvernetzten Polyurethanbulks (siehe Anhang 10.5.15) zu berechnen, um abweichendes Verhalten in der Interphase durch den Vergleich mit dem Dünnschichtexperiment zu identifizieren.

Im ersten Schritt werden nachvernetzte Dickschichten ($d_{\text{PU}} \approx 2 \mu\text{m}$) des Polyurethans auf Gold, Aluminium und Kupfer mit dem Bulk verglichen (Abb. 6.4-18) und die Veränderungen gegenüber dem RT-vernetzten Ausgangszustand herausgestellt (Abb. 6.4-19). Im zweiten Schritt fokussiert sich die Betrachtung erneut auf eine Auswahl repräsentativer ultradünner Filme ($d_{\text{PU}} = 60 - 90 \text{ nm}$) auf den verschiedenen Metallen mit entsprechendem Bezug auf den Bulk (Abb. 6.4-24, Abb. 6.4-25 und Abb. 6.4-26) und auf ihren jeweiligen RT-vernetzten Zustand (Abb. 6.4-27).¹⁷³

¹⁷² In [363] wird eine Bande bei 1660 cm^{-1} allein Urethangruppen zugeordnet, die bei der Abscheidung des Polyurethans auf PTFE aus seiner Lösung in THF entstehen. Diese Bandenlage soll auf eine besondere chemische Umgebung der Gruppen aufgrund einer supramolekularen Organisation und auf die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zurückzuführen sein. Diese Möglichkeit wird hier nicht weiter beachtet, da Schichten auf Gold diese Bande nicht aufweisen.

¹⁷³ Alle Basislinien wurden bei 1953 cm^{-1} auf den Wert 1 zusammengeschoben, um den Spektrenvergleich zu erleichtern (vgl. Abschnitt 6.4.4).

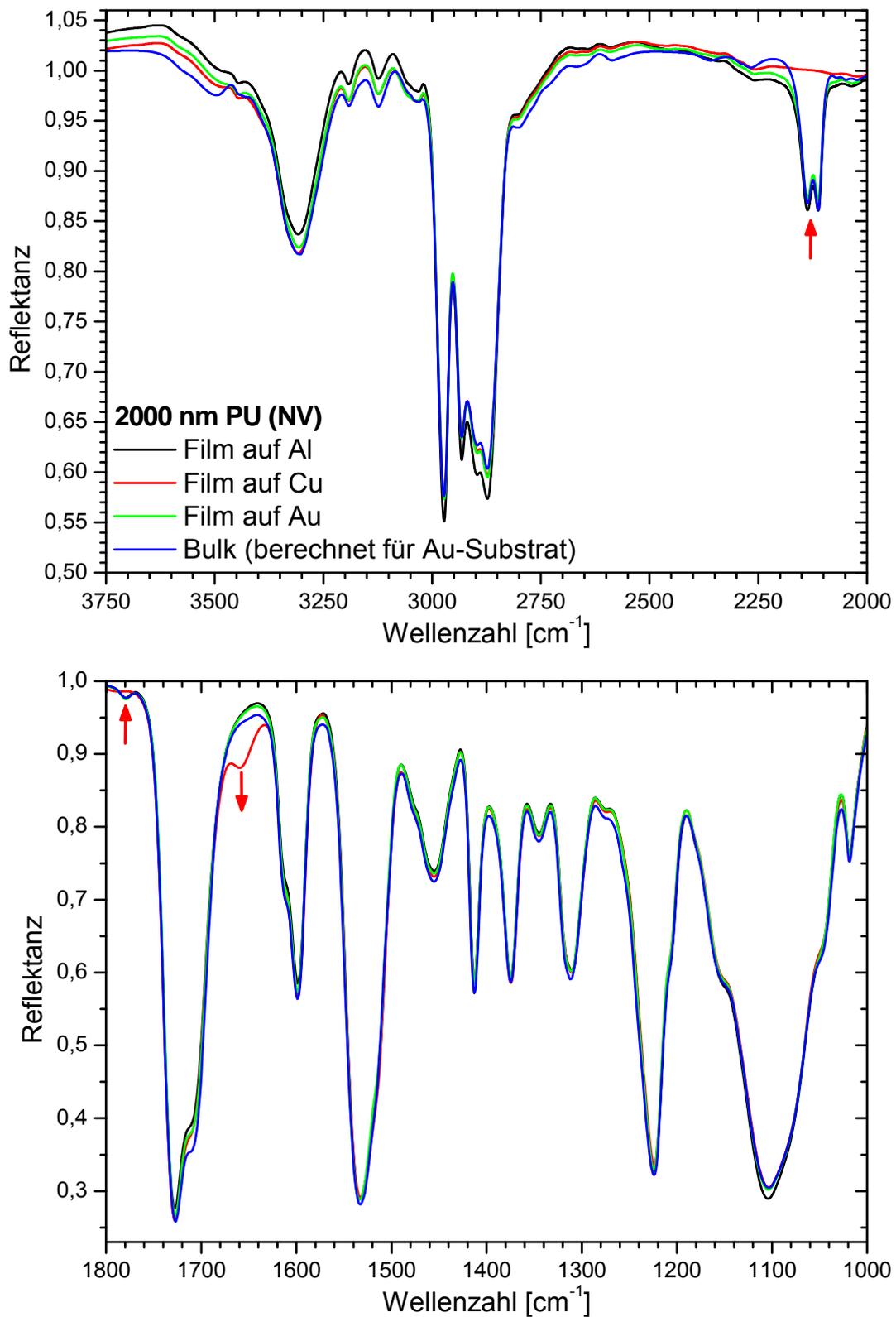


Abb. 6.4-18: Vergleich der IR-Spektren nachvernetzter Dickschichten ($d_{\text{PU}} = 2 \mu\text{m}$) des Polyurethans auf Gold-, Aluminium- und Kupfersubstraten mit dem Bulk (72 h RT-vernetzt in trockener Luft, 4 h nachvernetzt bei 90 °C in Argon; IR-ERAS, Einfallswinkel: 70°, p-Polarisation).

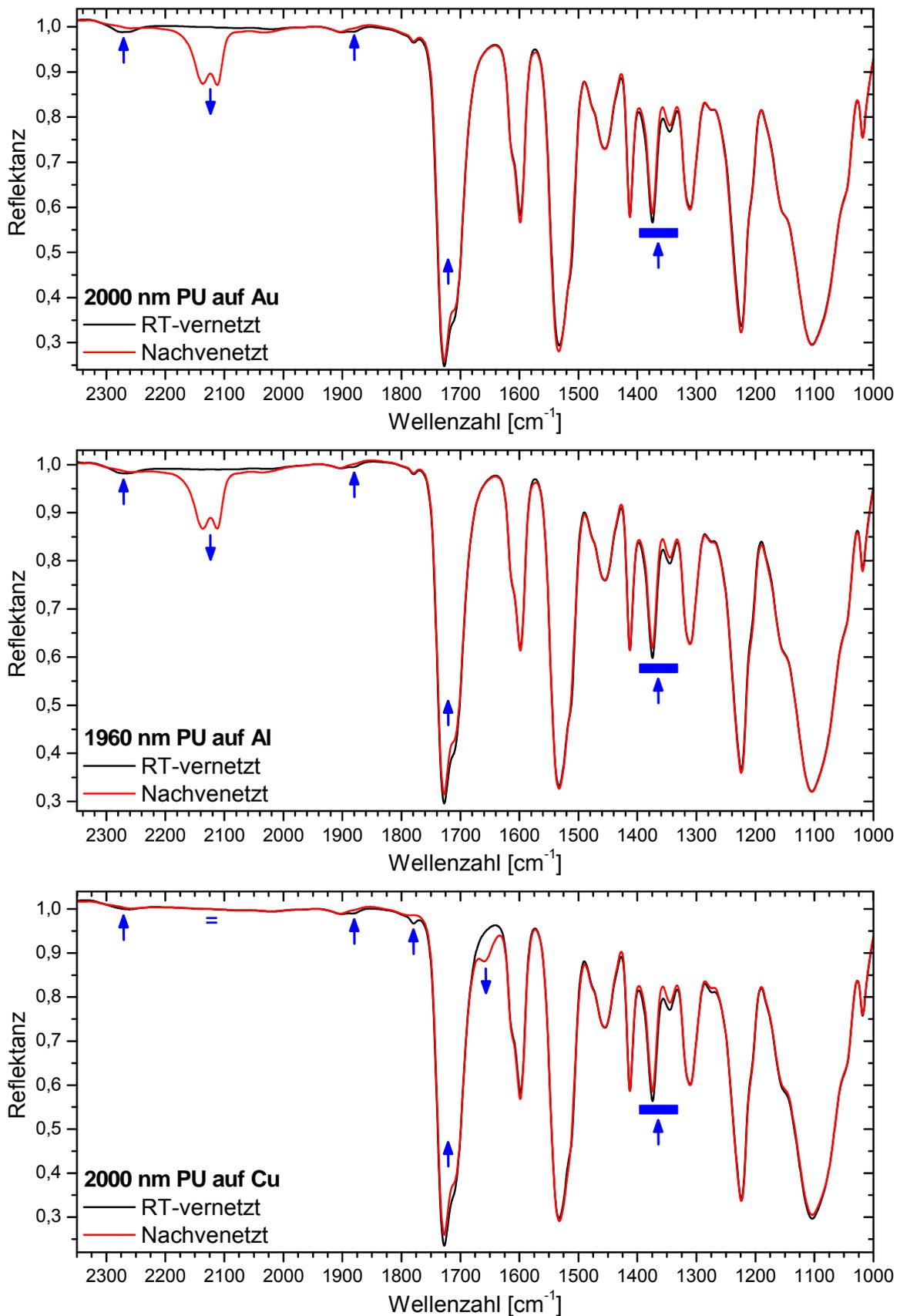


Abb. 6.4-19: Vergleich RT- und nachvernetzter Dickschichten ($d_{\text{PU}} = 2 \mu\text{m}$) des Polyurethans auf Gold, Aluminium und Kupfer (RT-vernetzt: 72 h bei RT in trockener Luft; Nachvernetzt: RT-vernetzt + 4 h bei 90 °C in Argon; IR-ERAS, Einfallswinkel: 70°, p-Polarisation).

Die Bande der Isocyanatgruppe (2273 cm^{-1}) ist in den dicken Schichten auf allen Substraten wie im Bulk durch die Nachvernetzung verschwunden (Abb. 6.4-18) und auch die Hydroxylbanden (ca. 3500 cm^{-1}) erreichen gleiche Intensitäten. Außerdem sind die Urethanbanden (z. B. 3310 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} , 1538 cm^{-1} , 1414 cm^{-1} oder 1228 cm^{-1}) als Reaktionsprodukte genau so intensiv ausgeprägt wie im Bulk. Da die Edukte verbraucht und die Reaktionsprodukte entsprechend entstanden sind, ist der Umsatz vollständig. Für dicke Schichten haben die Substrate folglich keinen erkennbaren Einfluss auf den Endumsatz der Urethanreaktion.

Während der Nachvernetzung entsteht im IR-Spektrum des Bulks zwischen 2170 cm^{-1} und 2100 cm^{-1} ein Doppelpeak, der Carbodiimid zugeordnet ist (vgl. Abschnitt 6.3.3). Carbodiimid entsteht bei erhöhter Temperatur durch die Spaltung der Uretonimingruppen in Desmodur[®] CD, wenn die dabei ebenfalls frei werdenden Isocyanatgruppen unmittelbar verbraucht werden, z. B. durch Reaktion mit überschüssigen Hydroxylgruppen, sodass eine Rekombination der beiden Reaktionspartner unmöglich ist. Für dicke Schichten auf Gold und Aluminium ist diese IR-Doppelbande wie im Bulk stark ausgeprägt. Auf Kupfersubstraten wird dagegen keine Carbodiimidbildung nachgewiesen. Es ist jedoch möglich, dass Carbodiimidgruppen während der Nachvernetzung dennoch als Zwischenprodukte entstehen, welche schnell und vollständig weiterreagieren und sich so dem Nachweis mit der FTIR entziehen. Der Verbrauch von Uretonimingruppen, der anhand der Abnahme der entsprechenden Banden (siehe Abb. 6.4-19) bei 1880 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} (überlagert von der deutlich stärkeren Urethanbande bei 1730 cm^{-1}) sowie zwischen 1400 cm^{-1} und 1330 cm^{-1} (Abnahme des Untergrunds unter der Methylbande bei 1375 cm^{-1}) nachgewiesen wird, unterstützt diese These. Folglich muss auf Kupfer also ein anderes Reaktionsprodukt aus Uretonimin entstanden sein oder das entstandene Carbodiimid reagiert sofort zu diesem neuen Produkt weiter.

Nur auf Kupfer entsteht während der Nachvernetzung bei 1658 cm^{-1} eine breite, bisher nicht identifizierte Bande eines neuen Reaktionsproduktes (Abb. 6.4-18 und Abb. 6.4-19). Es liegt daher nahe, diese neue Bande als Folgeprodukt der Uretoniminspaltung in Betracht zu ziehen. Ihr Wachstum während der Nachvernetzung erreicht im Falle einer 440-nm-Schicht nach ca. 2 h die Sättigung (siehe Abb. 6.4-20), ebenso wie die Abnahme der (überlagerten) Uretoniminbande bei 1720 cm^{-1} . Die Bandenlage von 1658 cm^{-1} stimmt mit der des schwach wasserstoffbrückengebundenen Harnstoffs überein (vgl. Abschnitt 6.2.2) und rechtfertigt den Vergleich verschiedener möglicher Reaktionsprodukte. Eine Harnstoffgruppe entsteht tatsächlich auch dann, wenn eine Carbodiimidgruppe eine Hydroxylgruppe addiert (siehe Reaktionsgleichung in Abb. 6.4-21). Diese Reaktion erklärt sowohl den Verbrauch von Carbodiimidgruppen als auch die Entstehung des neuen Peaks. Sie ist außerdem dann recht wahrscheinlich, wenn im stöchiometrisch angesetzten Polyurethansystem noch überschüssige Hydroxylgruppen verfügbar sind, weil Isocyanatgruppen, außer mit den Hydroxylgruppen des Polyolharzes, auch mit adsorbiertem Wasser und Hydroxylgruppen des Substrates reagie-

ren. Der Carbonylteil der Harnstoffgruppe muss dann in einem schwach wasserstoffbrücken-gebundenen Zustand vorliegen.

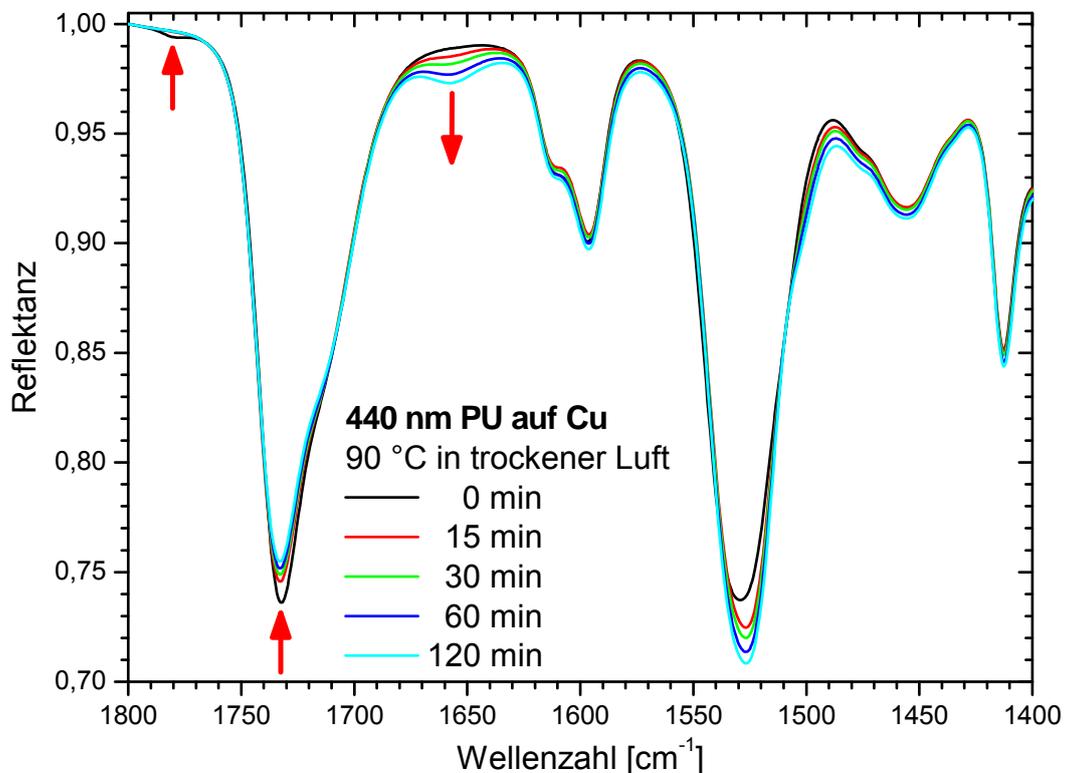


Abb. 6.4-20: Zeitliche Entwicklung der IR-Banden während der Nachvernetzung von RT-vernetzten dünnen Polyurethanfilmen ($d_{\text{PU}} = 440 \text{ nm}$) auf Kupfer ($T = 90 \text{ °C}$ in trockener Luft; IR-ERAS, Einfallswinkel: 70° , p-Polarisation).

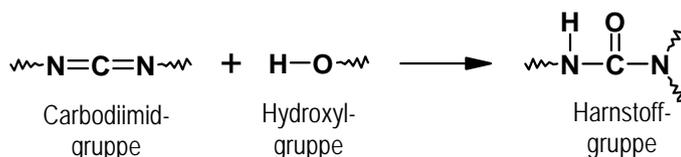


Abb. 6.4-21: Chemische Umsetzung von Carbodiimidgruppen mit Hydroxylgruppen zu substituiertem Harnstoff.

Allophanatgruppen aus der Reaktion von Isocyanatgruppen mit dem sauren Wasserstoff von Urethangruppen (vgl. Abb. 6.1-4) haben aufgrund ihrer intramolekularen Wasserstoffbrücken ($\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$) ebenfalls eine Carbonylstreckschwingung in der relevanten spektralen Umgebung, wenngleich die Literatur [364-366] nur einen sehr breiten Bereich möglicher Bandenlagen zwischen 1660 cm^{-1} und 1736 cm^{-1} angibt. Die unkatalysierte Allophanatreaktion verlangt zwar Temperaturen zwischen etwa 120 °C und 140 °C [301], aber mit einem Katalysator kann die Temperatur auf ca. 100 °C gesenkt werden [301] und ist deshalb auch für die Nachvernetzung bei 90 °C in Betracht zu ziehen. Diese Variante lässt jedoch den Verbleib der Carbodiimidgruppen offen und ist daher weniger wahrscheinlich.

Beide vorgeschlagenen Reaktionsmöglichkeiten setzen aber die katalytische Einwirkung von Kupfer voraus. Legt man die Erfahrung zum Epoxidsystem aus Abschnitt 5.5 zugrunde, dass Kupfer auch Alterungsprozesse in Polymeren auslösen kann, so entsteht eine unübersichtliche Vielfalt an zusätzlichen Reaktionsmöglichkeiten und potenziellen Produkten (z. B. Amide, Imine, Oxime, C=C, und andere). Sie sollen hier nicht weiter diskutiert werden, weil der Nachweis allein anhand der IR-Spektren nicht gelingt.

Eine weitere Besonderheit, die nur in den Schichten auf Kupfer auftritt, betrifft die Zerstörung von Uretdiongruppen, die bei ca. 1779 cm^{-1} absorbieren. Sie sind im Polyurethan als Spuren enthalten und stammen aus Desmodur[®] CD als Produkt der Dimerisierung von Isocyanaten während der Lagerung (vgl. Reaktionsgleichung in Abb. 6.2-6, IR-Spektrum in Abb. 6.2-15). Sie dissoziieren im Allgemeinen erst oberhalb 160 °C zurück in je zwei Isocyanatgruppen [306]. Der Uretdionring kann sich jedoch schon bei ca. 120 °C einseitig öffnen und Hydroxyl- bzw. Amingruppen unter vernetzender Allophanat- bzw. Biuretbildung anlagern [301] – siehe Abb. 6.4-22.¹⁷⁴ Allophanat- und Biuretgruppen bilden intramolekulare Wasserstoffbrücken aus. Die Carbonylschwingungen dieser Gruppen absorbieren daher, wie der schwach durch Wasserstoffbrücken gebundene Harnstoff, bei ca. 1660 cm^{-1} . Diese Bande entsteht (wie oben beschrieben) während der Nachvernetzung der Polyurethanfilme auf Kupfersubstraten (Abb. 6.4-20). Auf der katalytisch aktiven Kupferoberfläche oder unter katalytischer Mitwirkung von Cu^{2+} -Ionen im Polymer könnte diese Ringöffnung bereits bei 90 °C gelingen.

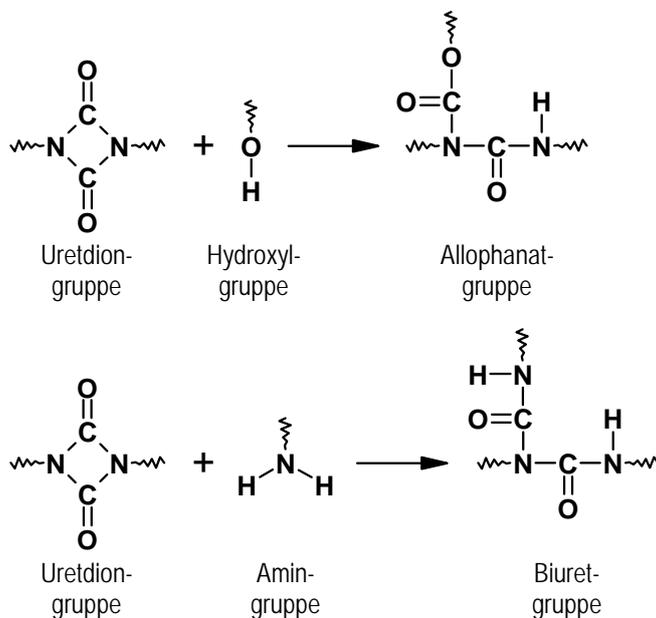


Abb. 6.4-22: Aufspaltung von Uretdionringen und Anlagerung von Hydroxyl- bzw. Amingruppen unter vernetzender Allophanat- bzw. Biuretbildung [301].

¹⁷⁴ In einigen 1K-Polyurethansystemen wird dieser Mechanismus zur Verkappung der Isocyanatkomponente genutzt (z. B. Desmodur[®] TT, dimeres Toluylendiisocyanat). Die Abspaltung eines zusätzlichen Verkappungsmittels ist nicht erforderlich. Die Wiederaufspaltung gelingt durch thermische oder katalytische Behandlung. Einsatzgebiete sind der Elastomersektor und Beschichtungen [301].

Die geringe Konzentration der Uretidiongruppen bzw. ihre schwache Bande im IR-Spektrum sprechen jedoch dafür, dass ihr Reaktionsprodukt nicht allein für die Bande bei 1660 cm^{-1} auf Kupfer verantwortlich ist, sondern allenfalls einen kleinen Beitrag dazu liefert.

In Analogie zur Aufspaltung des Uretidionrings ist auch eine Aufspaltung des Uretoniminrings unter Anlagerung von Hydroxylgruppen (oder Amingruppen) denkbar (Abb. 6.4-23), die sowohl den Verbrauch der Uretonimingruppen als auch die Bande bei 1660 cm^{-1} erklären kann. Sie müsste durch den Einfluss des Kupfers statt der Reaktion in Abb. 6.3-14 ablaufen. In der Literatur sind bislang jedoch keine Angaben zur Möglichkeit und zu den Bedingungen dieser Reaktion zu finden. Sie hat somit den Status einer Hypothese.

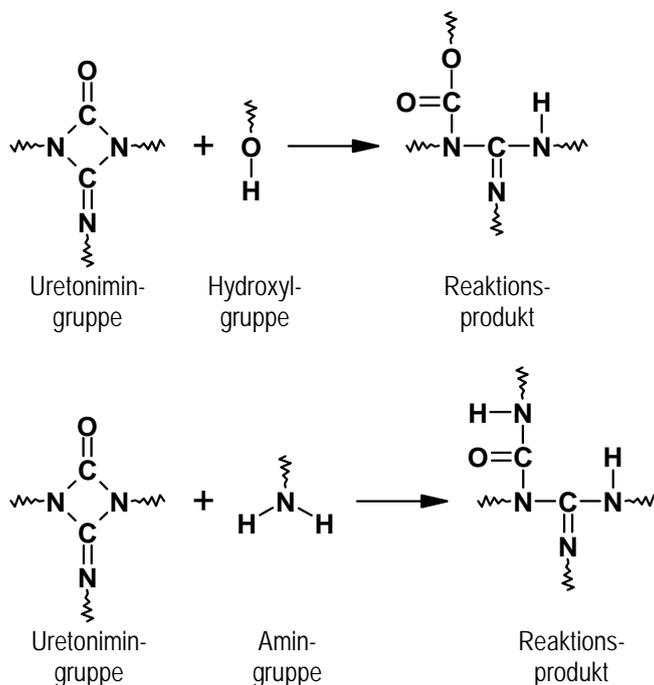


Abb. 6.4-23: Aufspaltung von Uretoniminringen und Anlagerung von Hydroxyl- bzw. Amingruppen unter vernetzender Bildung von Reaktionsprodukten, die für die IR-Bande bei 1660 cm^{-1} in Polyurethanfilmen auf Kupfer infrage kommen.

Für Polyurethanschichten von ca. $2\text{ }\mu\text{m}$ Dicke auf Gold und Aluminium (Abb. 6.4-18) sind das berechnete IR-Spektrum und die gemessenen Spektren nahezu identisch, d. h., ihre chemische Struktur hängt auch im nachvernetzten Zustand nicht vom Substrat ab und entspricht überwiegend den Bulkeigenschaften. Die sehr gute Übereinstimmung zwischen berechnetem „Bulkspektrum“ und den Schichtspektren belegt, dass die Eigenschaften dieser Schichten vom Bulkverhalten dominiert werden. Die Anteile der Interphasen Metall-Polymer und Polymer-Luft sind wiederum vernachlässigbar.

Diese Aussage gilt nun jedoch (anders als im RT-vernetzten Zustand) nicht mehr für das Polyurethan auf Kupfer, für das schon in den vorangegangenen Abschnitten eine katalytische Wirkung auf die Urethanbildung nachgewiesen wurde. Der starke Einfluss des Kupfersubstrates auf dicke Polyurethanschichten, d. h. über relativ große räumliche Distanzen von ca. 2 μm hinweg, erfordert eine Erklärung, die über die heterogene Katalyse an der Grenzfläche zur nativen Substratoberfläche hinausgeht.

Mit der Röntgenfotoelektronenspektroskopie (XPS) werden Cu^{2+} -Ionen in der Polymer-Luft-Interphase (Eindringtiefe: ca. 10 nm) von Filmen auf Kupfersubstraten nachgewiesen. Die Tabelle 6.4-2 zeigt die Ergebnisse am Beispiel von 2- μm -Schichten jeweils im RT- und im nachvernetzten Zustand für die beiden Fälle, dass die Präparation mit oder ohne Lösungsmittel erfolgt ist (Lösungen 1 und 2 in Tabelle 6.4-1, Abschnitt 6.4.1). Der Nachweis der Kupferionen an der Filmoberfläche bedeutet, dass sie im gesamten Film gegenwärtig sind. Cu^{2+} -Ionen werden offensichtlich im flüssigen Stadium der Polyaddition aus der nativen Metalloberfläche herausgelöst und diffundieren rasch in den Film hinein. Ihre Anwesenheit erklärt die große Reichweite der beobachteten Katalyse in Filmen auf Kupferoberflächen. Die Resultate erlauben aber keine sichere Aussage über das tatsächliche Tiefenverteilungsprofil der Ionen oder über ihre mittlere Konzentration im Film.

Polyurethanfilme, die mit Lösungsmittel präpariert wurden, weisen bei gleicher Filmdicke tendenziell größere Cu^{2+} -Ionenkonzentrationen an der Luftseite der Filme auf als solche, die aus dem unverdünnten Polyurethanansatz hergestellt wurden. Daraus folgt, dass das Lösungsmittel die Solvatation der Kupferionen erleichtert bzw. beschleunigt, z. B. durch die temporäre Erniedrigung der Viskosität, bis das THF verdampft.

Die Konzentration der Cu^{2+} -Ionen in der Oberflächenebene erhöht sich während der Nachvernetzung. Da die Filme schon nach 72 h bei Raumtemperatur nahezu vollständig vernetzt sind, ist deshalb festzustellen, dass die Ionen auch im Polyurethannetzwerk noch eine gewisse Mobilität besitzen. Die Temperung bei 90 °C beschleunigt ihre Diffusion.

Tabelle 6.4-2: Einfluss des Lösungsmittels (THF) während der Präparation auf die resultierende Konzentration von Kupferionen an der Oberfläche (Luftseite) RT-vernetzter und nachvernetzter Polyurethanschichten auf Kupfer;
 Präparation ohne THF (Lösung 1): 10000 min^{-1} , 30 s, $d_{\text{PU}} \approx 2000$ nm,
 Präparation mit THF (Lösung 2): 6200 min^{-1} , 10 s, $d_{\text{PU}} \approx 2000$ nm
 (XPS: IFAM, Bremen; e^- -Aufnahmewinkel: 0°; Eindringtiefe: ca. 10 nm).

Filmpräparation auf Kupfer	Vernetzungszustand	C	O	N	Si	Cu
		Atom-%	Atom-%	Atom-%	Atom-%	Atom-%
ohne THF (Lösung 1)	RT-vernetzt	74,4	21,6	2,6	1,4	detektiert
	nachvernetzt	75,6	20,9	2,6	–	0,1
mit THF (Lösung 2)	RT-vernetzt	75,4	21,0	2,8	–	0,2
	nachvernetzt	74,9	21,0	3,1	–	1,0

Tabelle 6.4-3 fasst die XPS-Resultate für nachvernetzte, ultradünne Filme ($d_{PU} = 80$ nm) auf Gold, Aluminium und Kupfer zusammen und vergleicht sie mit dem Bulk¹⁷⁵. Als Referenz ist auch die theoretische Zusammensetzung des Bulks („Stöchiometrie“) wiedergegeben.

Tabelle 6.4-3: Chemische Zusammensetzung der Oberflächen von nachvernetzten, ultradünnen Polyurethanschichten ($d_{PU} \approx 80$ nm) auf Gold, Aluminium und Kupfer im Vergleich zum Bulk (Schnittfläche) bzw. zur Stöchiometrie des Ansatzes (XPS: IFAM, Bremen; e⁻-Aufnahmewinkel: 0°; Eindringtiefe: ca. 10 nm).

Probe	C	O	N	Si	Cu
	Atom-%	Atom-%	Atom-%	Atom-%	Atom-%
Stöchiometrie	75,4	21,5	3,1	–	–
Bulk	75,7	21,3	2,9	0,1	–
Film auf Au	75,8	21,3	2,9	–	–
Film auf Al	75,5	21,8	2,7	–	–
Film auf Cu	75,5	21,2	3,0	–	0,4

Abgesehen von der Detektion von Cu²⁺-Ionen ≤ 1 Atom-% in den Filmen auf Kupfersubstraten, unterscheidet sich die chemische Zusammensetzung der dünnen Polyurethanfilme im Rahmen der Messgenauigkeit nicht vom Bulk. Aluminium- oder Goldionen werden weder auf noch in den Polyurethanfilmen gefunden. Im Hinblick auf die Atomkonzentrationen gibt es aus der oberflächensensitiven XPS insbesondere keine Hinweise auf verschiedenes Verhalten in der gasphasenseitigen Interphase gegenüber dem Bulk, wie z. B. das Abdampfen volatiler Spezies oder chemische Wechselwirkungen mit Bestandteilen der Luft (z. B. Wasser, CO₂, Sauerstoff).

Die IR-ERA-Spektren ultradünner, nachvernetzter Polyurethanfilme (z. B. $d_{PU} = 80 - 90$ nm in Abb. 6.4-24 bis Abb. 6.4-26) integrieren, im Gegensatz zur XPS, über die Eigenschaften des gesamten Films, einschließlich der metallseitigen Interphase mit ihren substratspezifischen Charakteristika (siehe z. B. Abb. 6.4-28).

Gold wird dem Anspruch an ein ideales Substrat auch bei den dünnen, nachvernetzten Polyurethanschichten in sehr guter Näherung gerecht. Das Dünnschichtspektrum auf Gold ist mit dem vorwärtsgerechneten Polyurethanbulkspektrum nahezu identisch (Abb. 6.4-24). Dies bedeutet erstens, dass die IR-Spektrenrechnung Bulkeigenschaften in sehr guter Qualität abbildet. Zweitens werden für den Film auf Gold keine Reaktionen identifiziert, die nicht auch im Bulk oder in den dicken Schichten ablaufen. Dies gilt, obwohl die Intensität der Carbodi-

¹⁷⁵ Die XPS-Messung für den Bulk erfolgt an einer Stelle im Volumen der Probe, die durch Entfernen der Oberfläche mit einem scharfen, sauberen Skalpell freigelegt wurde.

imidbande ($2170 - 2100 \text{ cm}^{-1}$) stets etwas kleiner als im Bulk ist. Ihre Intensität schwankt aber unsystematisch von Probe zu Probe infolge der nicht ganz vermeidbaren Wechselwirkung von Carbodiimid mit Luftfeuchte während des Probenhandlings vor der IR-Messung. Abschnitt 6.5 befasst sich mit den Details dieser Reaktion.

Die Krümmung der Basislinie durch Lichtstreuung in den IR-Spektren dünner, RT-vernetzter Polyurethanfilme auf Aluminium (Abb. 6.4-16) bleibt auch im nachvernetzten Zustand erhalten (Abb. 6.4-25). Auch die Harnstoffbande bei 1641 cm^{-1} sowie die mit ihr verbundenen Intensitäten der Phenylenbanden bei 1510 cm^{-1} und 1612 cm^{-1} (Abb. 6.4-27) erfahren keine Veränderungen. Im Hinblick auf die Carbodiimidentstehung aus Uretonimin gelten die gleichen Aussagen wie für den entsprechenden Film auf Gold (siehe oben).

Es ist allerdings erstaunlich, dass weder die Bande der restlichen Isocyanatgruppen (bei 2273 cm^{-1}) noch die der weiterhin verfügbaren Hydroxylgruppen (ca. 3500 cm^{-1}) während 4 h bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$ eine nennenswerte Veränderung erfahren. Die Höhen der Urethanbanden (z. B. 3310 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} kompensiert durch Abbau von Uretonimin, 1538 cm^{-1} , 1414 cm^{-1} und 1228 cm^{-1}) steigen kaum an (Abb. 6.4-27) und erreichen bei Weitem nicht die Intensitäten im Bulkspektrum (Abb. 6.4-25). Die chemische Reaktion zwischen den weiterhin vorhandenen Isocyanat- und Hydroxylgruppen ist offensichtlich blockiert. Die Polyaddition bleibt deshalb unvollständig.

Mögliche Ursachen für die partielle Reaktionshemmung zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen auf Aluminium können etwa ihre räumliche Trennung (z. B. durch Phasenseparation oder Kristallisation von 4,4'-MDI am Substrat infolge heterogener Keimbildung) oder eine sterische Behinderung bzw. Verkappung sein. Die bislang verfügbaren Daten lassen zu dieser Frage noch keine sichere Schlussfolgerung zu. Das Ausmaß des Effektes hängt von der Lagerung der Substrate (Dauer und Feuchteangebot) vor dem Beschichten ab. Die Diskussion wird daher in Abschnitt 6.6 fortgesetzt.

In dünnen Polyurethanschichten auf Kupfer gibt es bereits nach der RT-Vernetzung keine Isocyanatgruppen mehr (Abb. 6.4-26). Die Nachvernetzung kann folglich keinen weiteren Zuwachs bei den Urethanbanden ergeben (Abb. 6.4-27). Die Anomalie gegenüber dem Bulk hinsichtlich der Intensitäten der Phenylenbanden bei 1510 cm^{-1} und 1612 cm^{-1} bleibt fast unverändert, wie auch im Fall der Aluminiumsubstrate.

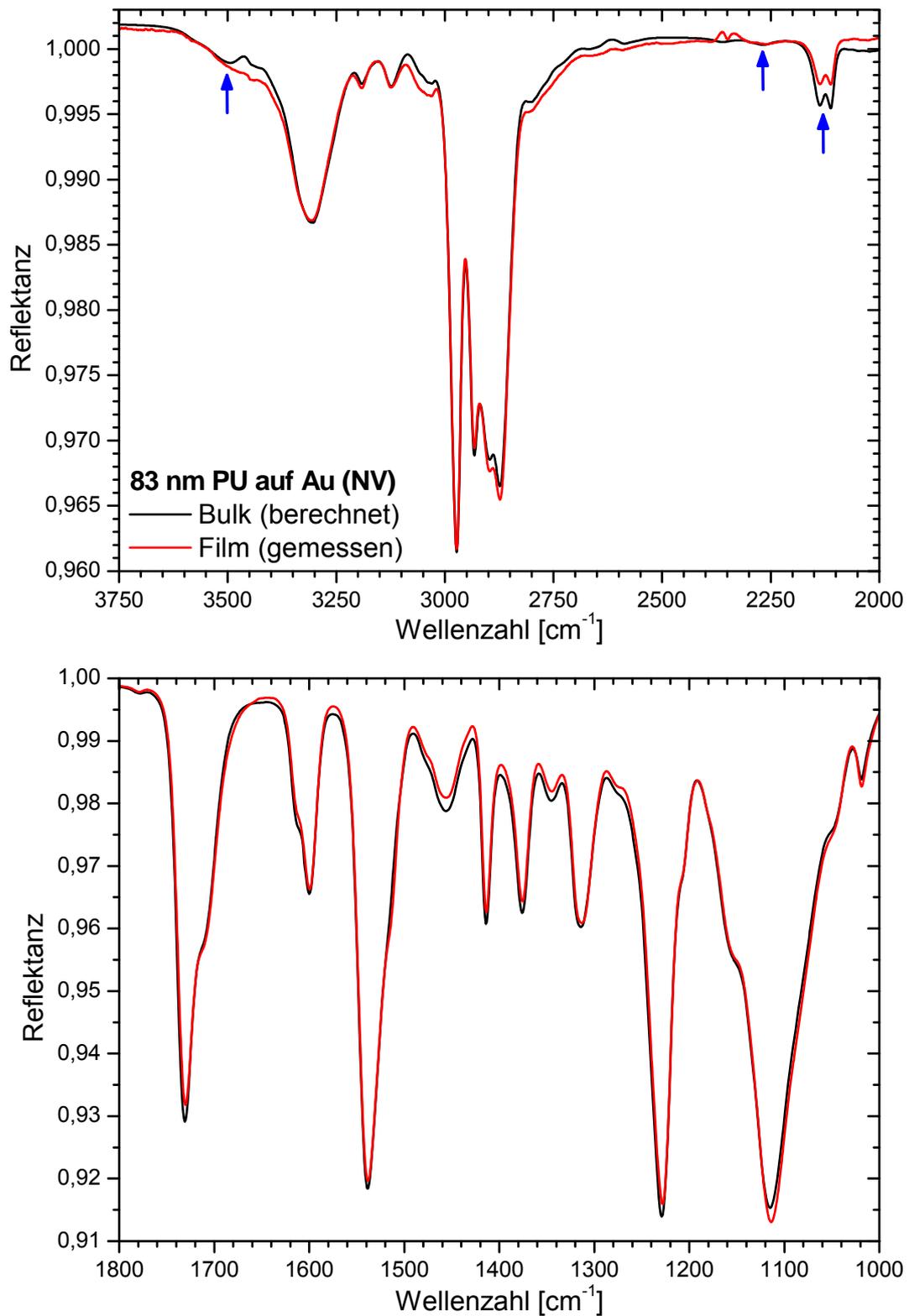


Abb. 6.4-24: 83 nm dünner, nachvernetzter Polyurethanfilm auf Gold im Vergleich mit dem Bulk (72 h bei RT in trockener Luft + 4 h bei 90 °C in Argon; IR-ERAS, Einfallswinkel: 70°, p-Polarisation).

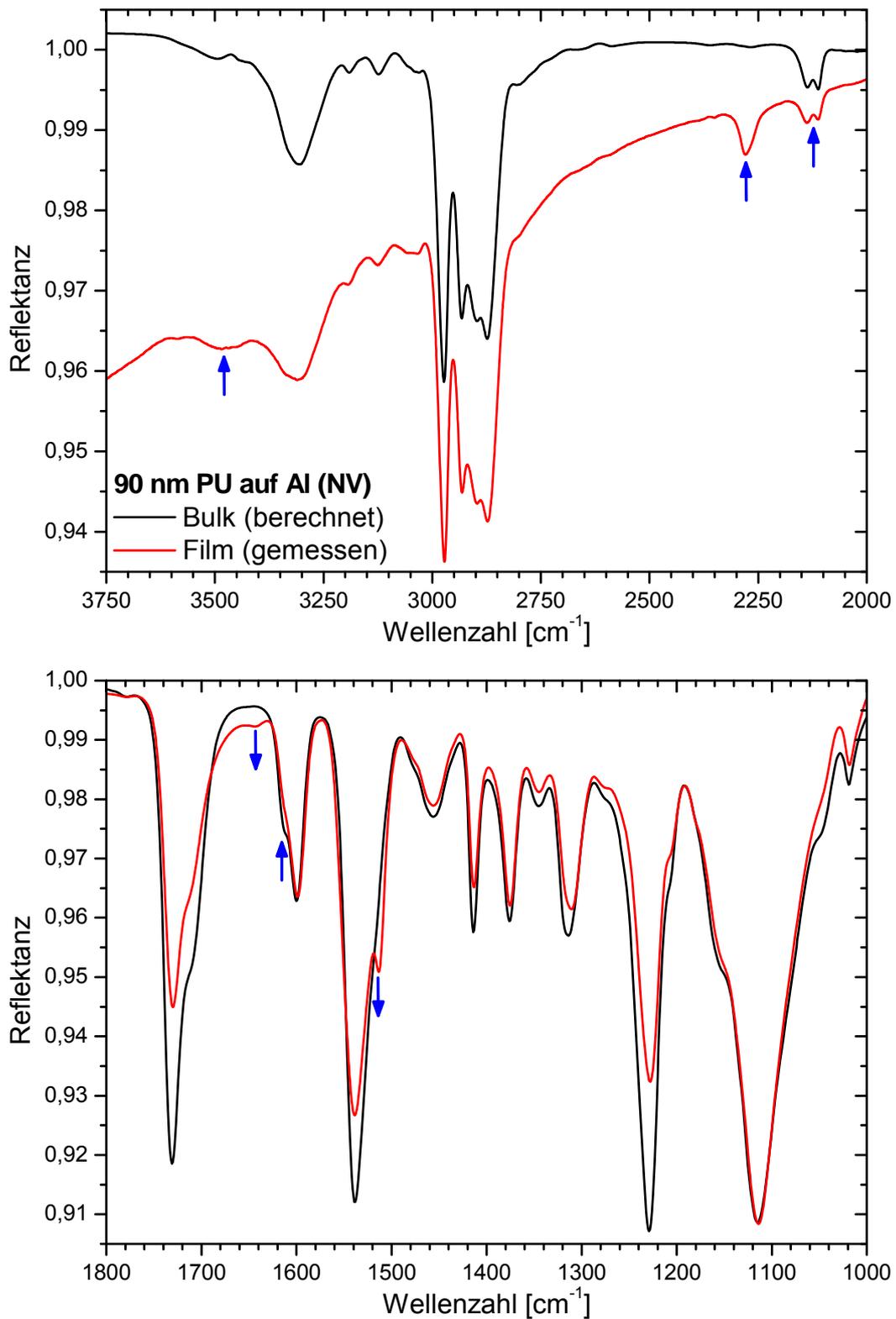


Abb. 6.4-25: 90 nm dünner, nachvernetzter Polyurethanfilm auf Aluminium im Vergleich mit dem Bulk (72 h bei RT in trockener Luft + 4 h bei 90 °C in Argon; IR-ERAS, Einfallswinkel: 70°, p-Polarisation).

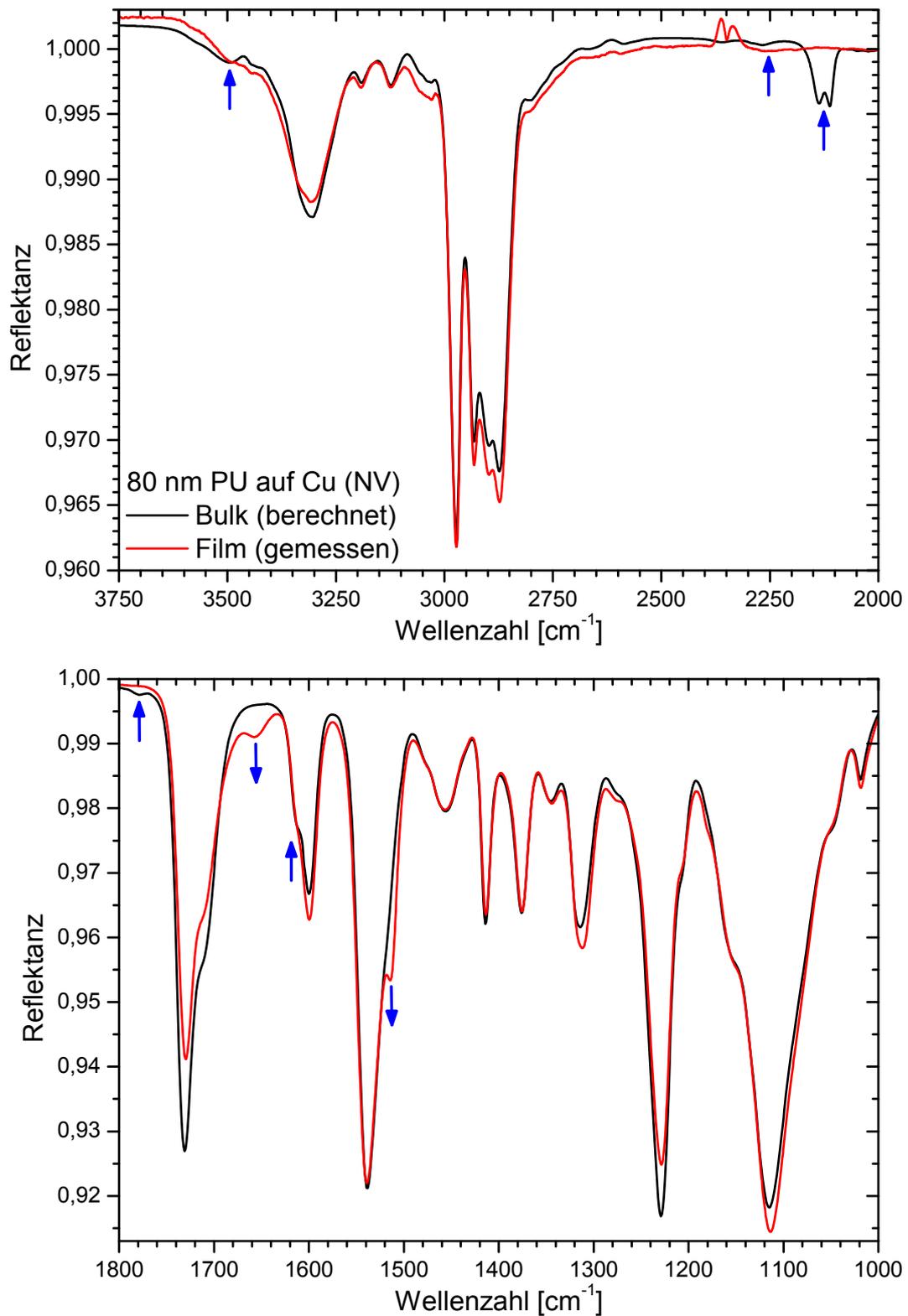


Abb. 6.4-26: 80 nm dünner, nachvernetzter Polyurethanfilm auf Kupfer im Vergleich mit dem Bulk (72 h bei RT in trockener Luft + 4 h bei 90 °C in Argon; IR-ERAS, Einfallswinkel: 70°, p-Polarisation).

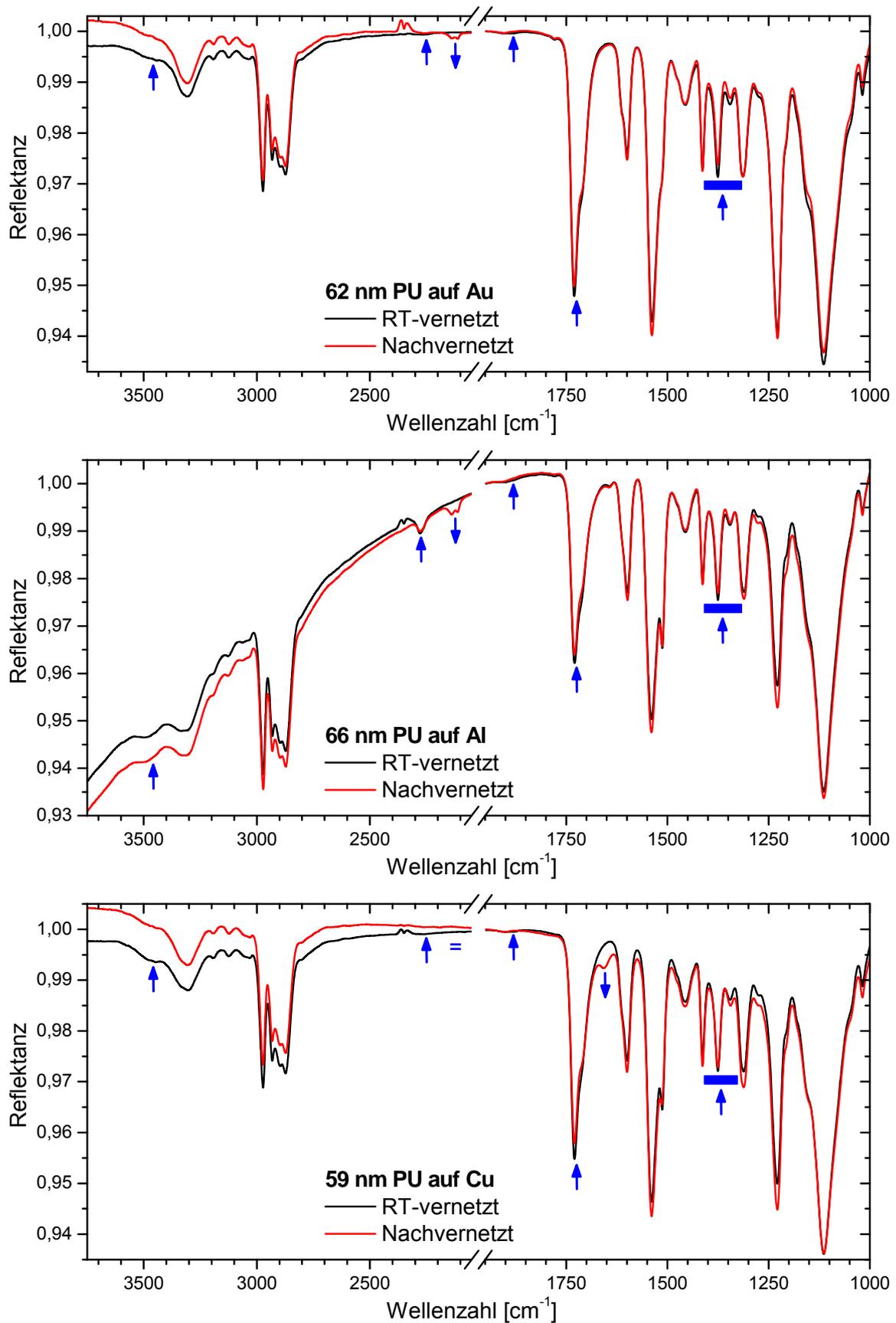


Abb. 6.4-27: Vergleich RT- und nachvernetzter Dünnschichten ($d_{\text{PU}} \approx 60 \text{ nm}$) des Polyurethans auf Gold, Aluminium und Kupfer (RT-vernetzt: 72 h bei RT in trockener Luft; Nachvernetzt: RT-vernetzt + 4 h bei 90 °C in Argon; IR-ERAS, Einfallswinkel: 70°, p-Polarisation).

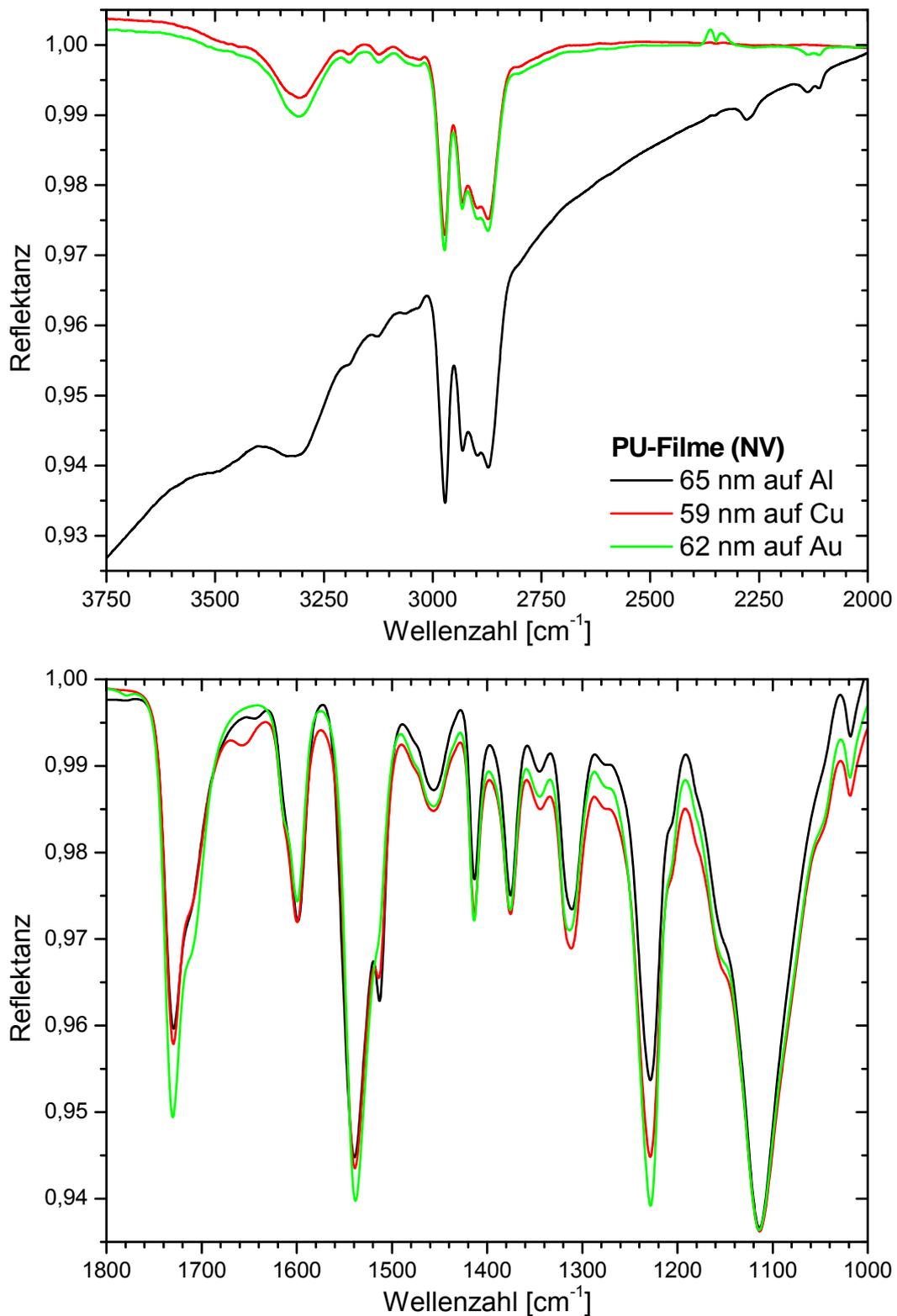


Abb. 6.4-28: Zusammenfassender Vergleich nachvernetzter Dünnschichten ($d_{\text{PU}} \approx 60$ nm) des Polyurethans auf Gold, Aluminium und Kupfer (72 h RT-vernetzt in trockener Luft, 4 h nachvernetzt bei 90 °C in Argon; IR-ERAS, Einfallswinkel: 70°, p-Polarisation).

Carbodiimidgruppen werden auch in den dünnsten Filmen auf Kupfer nicht nachgewiesen, obwohl Uretonimino-Gruppen (1720 cm^{-1} in Abb. 6.4-27) umgesetzt werden. Wie in den $2\text{-}\mu\text{m}$ -Schichten entsteht die Bande des Reaktionsproduktes bei 1658 cm^{-1} , vermutlich die Streckschwingung der schwach durch Wasserstoffbrücken gebundenen Carbonylgruppe eines Harnstoffderivats oder einer harnstoffähnlichen Verbindung (siehe oben). Uretdionspezies sind verbraucht (1778 cm^{-1} in Abb. 6.4-26). Das Verhalten des Polyurethans in ultradünnen Schichten von wenigen 10 nm Dicke unterscheidet sich hinsichtlich dieser Effekte qualitativ nicht von den $2\text{-}\mu\text{m}$ -Schichten. Im Endzustand der Nachvernetzung besteht diesbezüglich keine offensichtliche Filmdickenabhängigkeit. Der untersuchte Filmdickenbereich bis $2\text{ }\mu\text{m}$ reicht nicht aus, um die durch Cu^{2+} -Ionen katalysierten Effekte bzw. die Reichweite der ihrer Diffusion räumlich einzugrenzen.

Filme auf Aluminium und Kupfer weisen weitere substratspezifische Effekte auf, deren Ausprägung sehr deutlich von der Schichtdicke abhängt. Zu diesen Effekten zählen erstens die beschriebenen Veränderungen in den Phenylbanden und die damit verbundene Entstehung der Harnstoffbanden als parasitärer Verbraucher von Isocyanatgruppen sowie zweitens die partielle Blockierung von Isocyanat- bzw. Hydroxylgruppen auf Aluminium. Ihre Wirkung wird erstmals unterhalb Filmdicken von ca. 400 nm schwach wahrgenommen (ohne Abbildung). Sie steigt aber zu geringeren Filmdicken von wenigen 10 nm hin beträchtlich an.

Diese Beobachtung steht im Einklang mit der Vorstellung von der Polymer-Metall-Interphase, die einen Strukturgradienten hin zu Bulkigenschaften repräsentiert. Wird die Filmdicke verringert, so steigt der Anteil dieser Interphase an den gemessenen integralen bzw. mittleren Eigenschaften des Films. Wird die Filmdicke erhöht, so dominieren die Bulkcharakteristika immer mehr.

Ein weiterer schichtdickenabhängiger Effekt ist der Verbrauch von Carbodiimidgruppen, der prinzipiell auch in Filmen auf Gold und Aluminium beobachtet wird. Er ist jedoch – anders als in den Filmen auf Kupfer (siehe oben) – auf die Einwirkung von Feuchte aus der Atmosphäre in der luftseitigen Interphase zurückzuführen. Der folgende Abschnitt 6.5 geht auf diesen Aspekt näher ein und fasst die Ergebnisse zusammen.

6.5 Wirkung von Luftfeuchte auf das vernetzte Polyurethan

Bei der Nachvernetzung RT-vernetzter Polyurethanproben während 4 h bei 90 °C in Argon entstehen Carbodiimidspezies (Doppelbande zwischen 2170 cm^{-1} und 2100 cm^{-1} im IR-Spektrum), sowohl im Bulk als auch in Schichten auf Gold und Aluminium, durch die Spaltung von Uretonimgruppen (siehe Abschnitt 6.3.3, insbesondere Abb. 6.3-13), die aus dem Isocyanathärter Desmodur[®] CD stammen. Die Intensität der Carbodiimidbande in den IR-Spektren ultradünner Filme ist in vielen Fällen kleiner als im Bulk und unterscheidet sich z. T. von Probe zu Probe (vgl. Abschnitt 6.4.5). Da die verschiedenen Dünnschichten im Rahmen des üblichen Probenhandlings verschiedene Zeiten der Laboratmosphäre ausgesetzt sind, wird ein Einfluss der Luft und insbesondere der Luftfeuchte vermutet. Diese Beobachtung motiviert die Lagerung von Proben in einer Umgebung mit definierter Temperatur und Atmosphäre.

Bulk- und Dünnschichtproben des Polyurethans ($d_{\text{PU}} = 400 \text{ nm}$ auf Gold) werden dazu über einen Zeitraum von 150 Tagen hinweg bei 40 °C erstens in Argon (trocken) und zweitens in feuchter Luft bei 90 % relativer Feuchte gelagert und zu ausgewählten Zeiten (Ausgangszustand: 0 d, 30 d, 63 d, 100 d und 150 d) mit der FTIR charakterisiert. Der Versuchsaufbau für die trockene und die feuchte Lagerung ist Abb. 5.5-1 zu entnehmen. Das Probenhandling entspricht der Vorgehensweise in Abschnitt 5.5.

Abb. 6.5-1 zeigt die Veränderungen in den IR-Spektren des Bulks während der Lagerung in Luftfeuchte.

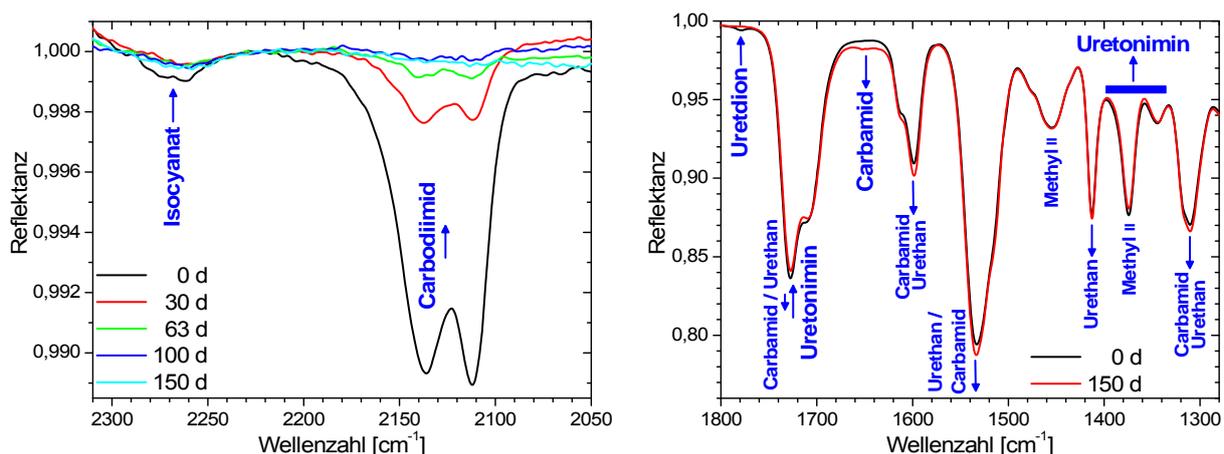


Abb. 6.5-1: Chemische Veränderungen des nachvernetzten Polyurethanbulks während der Lagerung in feuchter Luft (90 % r. F.) bei 40 °C (IR-ATR, Einfallswinkel: 65°, p-Polarisation).

Die Carbodiimidgruppen sind nach 100 d im Rahmen der Messgenauigkeit vollständig verbraucht. Als Reaktionsprodukt entsteht offensichtlich Harnstoff (Carbamidgruppen) mit einer sehr breiten Bande bei ca. 1645 cm^{-1} . Darüber hinaus werden die restlichen Spuren von Iso-

cyanat- (2273 cm^{-1}) und Uretonimgruppen (z. B. 1720 cm^{-1} überlagert von Urethanbande, Untergrund zwischen 1400 cm^{-1} und 1330 cm^{-1}) zu Urethangruppen und vermutlich ebenfalls zu Harnstoffgruppen umgesetzt. Auch die Uretidiongruppen (1778 cm^{-1}) werden während 150 d vollständig verbraucht.

Abb. 6.5-2 beschreibt die Reaktion von Carbodiimidgruppen mit Wasser als einfache Addition. Substituierte Carbodiimide gelten als wirksame Dehydratisierungsmittel [367]. In Polyesterurethanen werden sie als Schutzmittel gegen Hydrolyse [301] eingesetzt. Ihre Reaktionsfähigkeit mit Wasser zu Harnstoffen ist bekannt (z. B. [301]). Der Mechanismus erklärt ihre gute Eignung für die Technik.

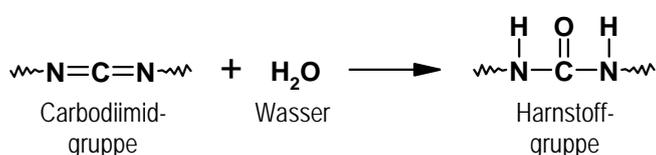


Abb. 6.5-2: Reaktion von Carbodiimidgruppen zu Harnstoff durch Addition von Wasser.

In Analogie zur Aufspaltung des Uretidionrings durch Hydroxylgruppen unter vernetzender Allophanatbildung (vgl. Abb. 6.4-22) schlägt Abb. 6.5-3 einen Mechanismus zu seiner Öffnung durch Wassermoleküle vor. Das Zwischenprodukt ist nicht stabil und zerfällt unter Abspaltung von CO_2 zu Harnstoff. Die Reaktion ist vermutlich auch für Polyurethane relevant, deren Isocyanatgruppen durch Uretidionbildung verkappt wurden.

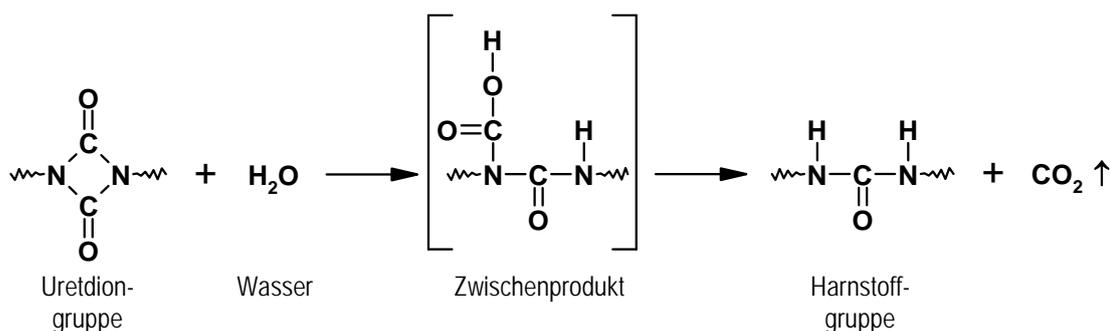


Abb. 6.5-3: Chemische Reaktion von Uretidiongruppen mit Wasser.

Dünne Schichten (Abb. 6.5-4) bestätigen die Beobachtungen am Bulk qualitativ. In der Luftfeuchtelagerung sind Carbodiimidbanden schon nach 63 d nicht mehr nachweisbar, Uretidiongruppen verschwinden während der ersten 30 d (Abb. 6.5-4a). Bei der trockenen Lagerung in Argon laufen die beschriebenen Prozesse deutlich langsamer ab (Abb. 6.5-4b): Carbodiimidgruppen sind hier nach 150 d in geringen Mengen weiterhin vorhanden. Die Konzentration der Uretidiongruppen hat sich bis dahin kaum verringert.

Dünne Schichten haben ein größeres Verhältnis von Oberfläche zu Volumen als dickere Schichten. Dieses Verhältnis ist gleich dem Kehrwert der Filmdicke. Die Wassermoleküle können nur von der Gasphasenseite aus in die Probe hineindiffundieren und dort Reaktionen eingehen. Zunächst ist also die oberflächennahe Zone des Polymers von den Veränderungen betroffen. Die IR-ERAS-Messung kann so entstandene Gradienten in den Filmeigenschaften nicht auflösen und misst einen Mittelwert über die gesamte Schicht. Da die oberflächennahe Zone, die mit Wasser reagiert hat, in dickeren Schichten einen kleineren prozentualen Anteil am gemessenen Informationsvolumen einnimmt als in dünneren Schichten, erscheinen die gemessenen Veränderungen in den integralen Spektren hier kleiner, wenngleich die Reaktionen lokal, d. h. an der Atmosphäreseite der Probe, gleich schnell abgelaufen sind. Dickere Filme verlangen lediglich größere Diffusionswege bzw. längere Zeiten, bis die IR-Spektren einen vergleichbaren Reaktionsfortschritt wie in den dünneren Filmen anzeigen.

Für Bulkproben, die mit der IR-ATR-Spektroskopie gemessen wurden, ist die Diskussion wie für die dicken Filme zu führen (d_{PU} beträgt hier ca. 1 mm). Das „Alterungsmedium“ kann hier von allen Probenseiten wirksam werden. Es ist jedoch zusätzlich zu beachten, dass die Eindringtiefe der Messmethode in der Größenordnung der Lichtwellenlänge (d. h. einige Mikrometer) liegt. Für die Bewertung des Reaktionsfortschritts ist deshalb die Eindringtiefe des Wassers stets in Verbindung mit der relevanten Informationstiefe der ATR-Messtechnik zu sehen.

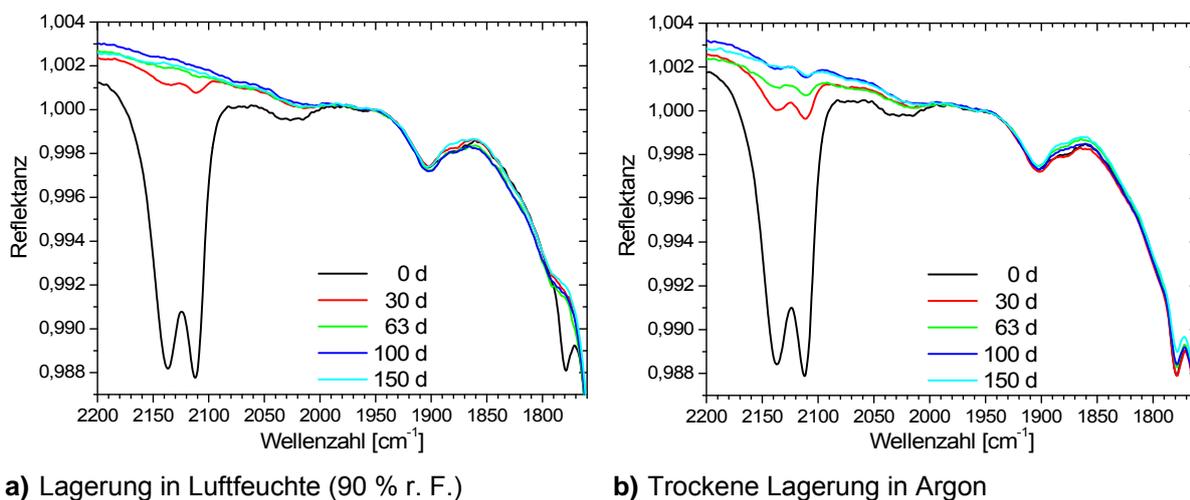


Abb. 6.5-4: Chemische Veränderungen von nachvernetzten Polyurethanfilmen ($d_{\text{PU}} \approx 400$ nm) auf Gold während der Lagerung bei 40 °C in feuchter Luft (90 % r. F.) sowie in Argon (IR-ERAS, Einfallswinkel: 70°, p-Polarisation).

Für die dünnen Schichten von ca. 400 nm Dicke genügen offenbar bereits die Spuren von Wasser, wie sie in einem Exsikkator nach 30 min Spülung mit Argon (Durchsatz: 300 l/h) weiterhin vorkommen, bzw. die kurzen Zeiten an der Laboratmosphäre, die für die regelmä-

ßige Probenentnahme zur IR-Messung unvermeidlich sind, um innerhalb von ca. 30 d einen quantitativen Carbodiimidumsatz zu erzielen.

Für technische Beschichtungen mit vergleichbaren Polyurethansystemen ist daher selbst für dickere Schichten mit einer schnellen Umsetzung an Luftfeuchte zu rechnen. Für die Praxis geschlossener Klebverbunde ergibt sich aus der dehydratisierenden Wirkung der Carbodiimidgruppen ggf. ein stabilisierender Faktor gegen die Alterung durch das Medium Wasser.

6.6 Einfluss der Substratlagerung auf die Strukturbildung in dünnen Filmen

Die Lagerung der Aluminium- und Kupfersubstrate nach ihrer Herstellung (Metallisierung mittels PVD) bis hin zur Beschichtung¹⁷⁶ (Spincoating mit dem reaktiven Polyurethanansatz) erweist sich als kritischer Parameter für die Film- und Strukturbildung der dünnen Polyurethanschichten (siehe Abschnitt 6.4). Insbesondere die Dauer und das Feuchteangebot haben einen Einfluss auf die Filmbildung (d. h. die Benetzung der Substrate und die Topografie der resultierenden Filme) sowie auf die chemische Struktur der Schichten. Vor allem die Entstehung von Harnstoffgruppen in ultradünnen Filmen und die damit verbundene Notwendigkeit für die Existenz einer Quelle von Wassermolekülen motiviert die Variation der Substratlagerung im vorliegenden Abschnitt.

Zu diesem Zweck werden Aluminium- und Kupfersubstrate – als Referenz auch Goldoberflächen – nach jeweils 1 d Lagerung bei Raumtemperatur in Argon, in getrockneter Luft (Taupunkt: -70 °C), in Luftfeuchte (ca. 70 % r. F.) oder in destilliertem Wasser (Gleichstromleitfähigkeit $\sigma_{DC} \leq 10\ \mu\text{S/cm}$, Aufbau siehe Abb. 6.6-1) sowie frisch bedampft („0 d“) mit Polyurethan beschichtet (Lösung 6, $d_{\text{PU,nominell}} = 80\ \text{nm}$).

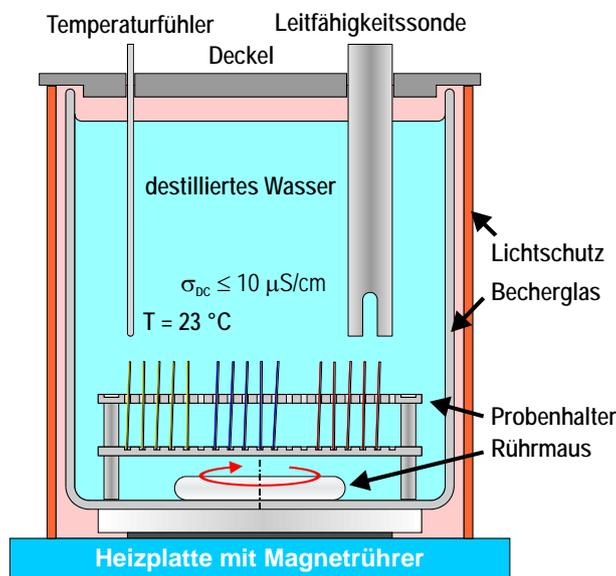


Abb. 6.6-1: Schematischer Versuchsaufbau zur Lagerung von Metallsubstraten unter definierten Bedingungen in destilliertem Wasser (Immersion).

Auf Aluminium gelingt die Filmpräparation ohne Entnetzung nur auf frisch bedampften Substraten sowie nach Lagerung in Argon oder in trockener Luft (Abb. 6.6-2a). Die Wasserlage-

¹⁷⁶ Die Präparation des Polyurethans, das Spincoating und die Vernetzung erfolgen stets in trockener Luft bzw. in Argon.

rung (Immersion) führt zu einer makroskopischen Entnetzung, die Lagerung in Luftfeuchte zur Eintrübung bzw. Lichtstreuung der Filme durch mikroskopische Entnetzung (Abb. 6.6-2b) innerhalb von drei Stunden nach dem Spincoating. Auf Kupfer und Gold ist die Filmbildung nicht beeinträchtigt.



a) 1 d in trockener Luft
(weißer Hintergrund in der Reflexion)



b) 1 d an Laborluft
(schwarzer Hintergrund in der Reflexion)

Abb. 6.6-2: Fotos von vernetzten Polyurethanfilmen (Lösung 6, $d_{\text{PU,nominell}} = 80 \text{ nm}$; 72 h bei RT) auf verschiedenen gelagerten Aluminiumsubstraten; zur Hervorhebung der verschiedenen Filmstrukturen wurden unterschiedliche Hintergründe als „Spiegelbild“ in der reflektierenden Aluminiumoberfläche gewählt (Kantenlänge: ca. $20 \times 25 \text{ mm}^2$).

Die RT-vernetzten Polyurethanfilme (72 h in trockener Luft) werden mit der FTIR-ERAS bei einem Einfallswinkel von 70° in p-Polarisation charakterisiert. Eine Auswahl der Resultate ist in Abb. 6.6-3 für Aluminium und in Abb. 6.6-4 für Kupfer dargestellt. Die Pfeile markieren ausgewählte Veränderungen in den IR-Spektren mit zunehmendem Feuchteangebot an die Substrate vor der Beschichtung.

In den IR-Spektren von Filmen auf Aluminium (Abb. 6.6-3) wird bereits nach 1 d Substratlagerung in trockener Luft eine Harnstoffbande (1641 cm^{-1}) nachgewiesen, die für frisch bedampfte Substrate noch nicht beobachtet wird. Die deutlichere Ausprägung der Phenylbande bei 1510 cm^{-1} sowie die geringere Intensität der Phenylschulter bei 1612 cm^{-1} sind weitere Indizien für die Entstehung von Harnstoffgruppen. Die Beobachtungen für trockene Luft entsprechen folglich den Ergebnissen aus Abschnitt 6.4, während mit der Beschichtung frisch bedampfter Substrate ein Unterschied erzielt wird. Der Ansatz zum Wachstum der Phenylbande bei 1510 cm^{-1} ist dennoch auch hier erkennbar. Für Aluminiumsubstrate ist daher festzustellen, dass sich die Wirkung der Luftfeuchte schon innerhalb einiger Minuten an Laboratmosphäre (z. B. Probenhandling nach der PVD) oder aus den Spuren von Wasser in der getrockneten Luft während eintägiger Lagerung einstellt.

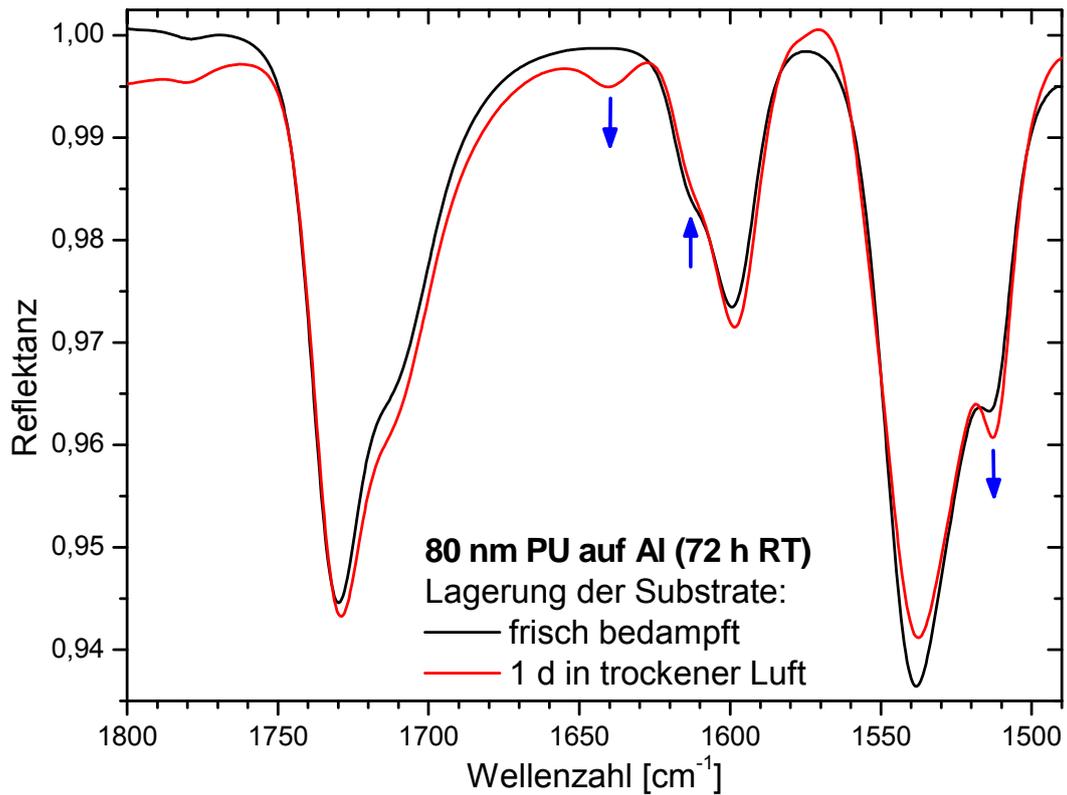


Abb. 6.6-3: IR-Spektren RT-vernetzter Polyurethanschichten ($d_{\text{PU}} = 80 \text{ nm}$) auf verschieden gelagerten Aluminiumsubstraten (IR-ERAS, Einfallswinkel: 70° , p-Polarisation).

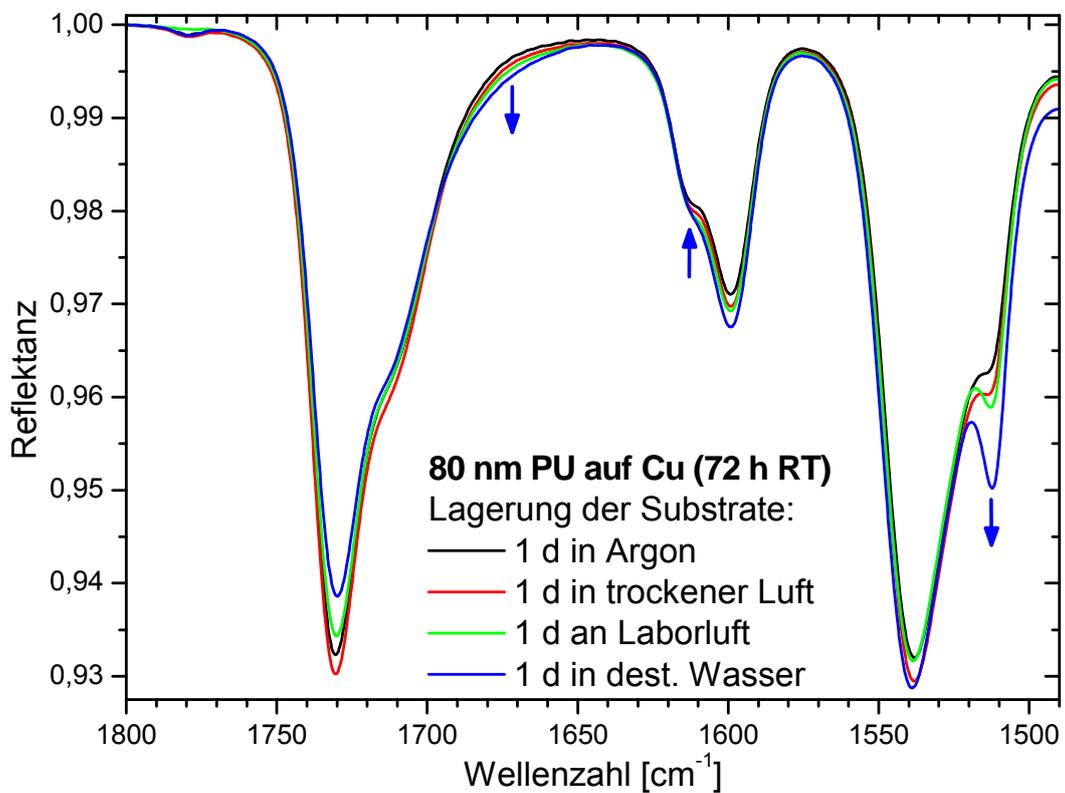


Abb. 6.6-4: IR-Spektren RT-vernetzter Polyurethanschichten ($d_{\text{PU}} = 80 \text{ nm}$) auf verschieden gelagerten Kupfersubstraten (IR-ERAS, Einfallswinkel: 70° , p-Polarisation).

Für Filme auf Kupfer wächst die Intensität der Phenylenbande bei 1510 cm^{-1} systematisch mit steigendem Feuchteangebot an die Substrate vor ihrer Beschichtung (siehe Abb. 6.6-4). Die relative Intensität¹⁷⁷ der Phenylenbande bei 1612 cm^{-1} sinkt entsprechend. Eine Harnstoffbande bei 1641 cm^{-1} wie auf Aluminium ist dagegen nicht vorhanden. Stattdessen wächst zwischen 1700 cm^{-1} und 1640 cm^{-1} ein breiter Untergrund heraus. Da in 72 h RT-vernetzten Filmen auf Kupfersubstraten stets alle Isocyanatgruppen umgesetzt sind (vollständiger Umsatz), weist der Rückgang der Urethanintensität bei 1730 cm^{-1} auf eine Konkurrenzreaktion zur Urethanbildung als Isocyanatverbraucher hin.

Die verschiedenen Filme auf Gold zeigen keine Unterschiede (ohne Abbildung).

Die Resultate belegen den Einfluss von Wasser auf die Eigenschaften der Aluminium- und Kupfersubstrate. Diese führen im Fall von Aluminium eindeutig zur Bildung von Harnstoffgruppen. Die entsprechende Bande bei ca. 1640 cm^{-1} ist der Carbonylstreckschwingung¹⁷⁸ des stark durch Wasserstoffbrücken gebundenen Harnstoffs zuzuordnen [91, 313, 356]. Auf Kupfer ist die Interpretation weniger eindeutig. In den Bereich zwischen 1705 cm^{-1} und 1660 cm^{-1} sind die Banden „schwach gebundener“ Harnstoffgruppen anzusiedeln [91, 313, 356]. Auf Aluminium und Kupfer müssen demzufolge verschieden gebundene Harnstoffspezies entstanden sein. Berücksichtigt man zudem, dass auf Gold nichts Vergleichbares geschieht, so folgt, dass die Art und Weise der (katalysierten) Harnstoffbildung aus Isocyanatgruppen und Wasser eindeutig von den chemischen Bedingungen auf der Oberfläche des Substrates abhängt.

Die Beobachtungen lassen vermuten, dass die Katalyse der Urethangruppen bildenden Polyaddition durch Kupferionen der Grund für die Unterschiede zwischen Aluminium und Kupfer ist.¹⁷⁹ In Filmen von ca. 50 nm auf Kupfer (Substratlagerung: 4 d in trockener Luft) sind Isocyanatgruppen bereits nach 4 h nahezu vollständig verbraucht (99 % Isocyanatumsatz), in 55-nm-Filmen auf Aluminium (Substratlagerung: 1 d in trockener Luft) wird ein vergleichbarer Umsatz erst nach 28 h erreicht (siehe Abschnitt 6.4.3). In Filmen auf Kupfer bleibt daher weniger Zeit respektive molekulare Beweglichkeit für die räumliche Anordnung der Harnstoffgruppen als auf Aluminium, die für die Ausbildung von „starken“ Wasserstoffbrückenbindungen erforderlich ist.

¹⁷⁷ In den Abbildungen sind stets *nicht* normierte Spektren dargestellt. Da die Bandenintensität nicht nur von der Konzentration, sondern auch von der Filmdicke (in erster Näherung linear) abhängt, sind als Bezugsgröße weitere Banden, hier z. B. die bei 1600 cm^{-1} , heranzuziehen.

¹⁷⁸ Eine geeignete Berechnung mittels QM-Molecular-Modelling liegt nicht vor, da intermolekulare Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken noch nicht berücksichtigt werden.

¹⁷⁹ Abgesehen von der gewünschten Polyaddition fördern Katalysatoren für die Polyurethansynthese im Allgemeinen auch andere Reaktionen der Isocyanatgruppen [301, 306]. Man kann daher annehmen, dass Kupferspezies auch die Harnstoffbildung aus Isocyanatgruppen katalysieren.

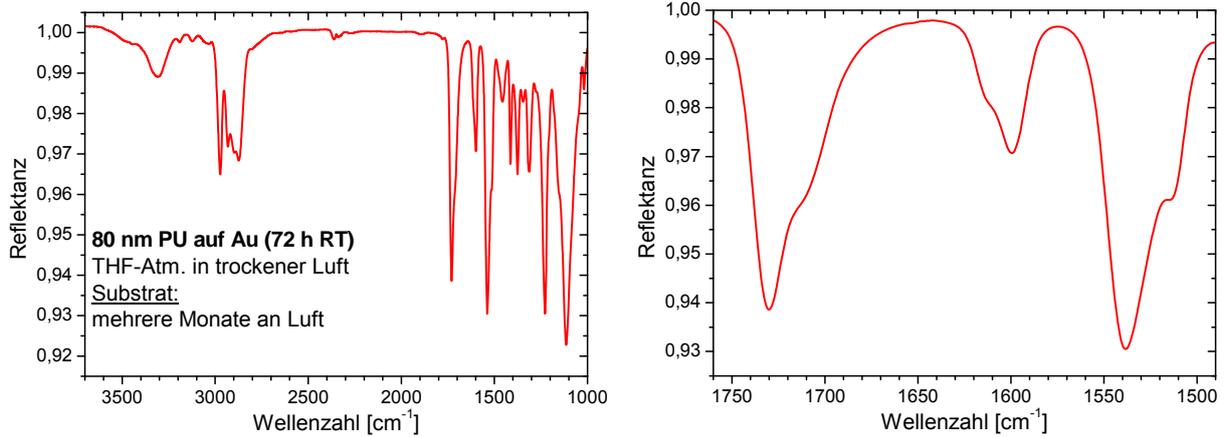
Dieser Mechanismus ließe sich untermauern, wenn die molekulare Beweglichkeit erhöht und die Vernetzungsreaktion verlangsamt werden könnte. Das ist der Fall, wenn die dünnen Filme in einer (trockenen) THF-haltigen Atmosphäre ausreagieren. Die Lösungsmittelmoleküle diffundieren dann in die frisch präparierten Polyurethanfilme hinein und bewirken eine Quellung, ohne an einer chemischen Reaktion beteiligt zu sein. Mit fortschreitender Vernetzung zum Polyurethan wirken die eingeschlossenen THF-Moleküle als Weichmacher und erhöhen die makromolekulare Beweglichkeit. THF verringert darüber hinaus die Polymerisationsgeschwindigkeit, indem es die Mischung der reaktiven funktionellen Gruppen verdünnt und indem es Hydroxylgruppen durch polare Wechselwirkungen bei der Reaktion mit Isocyanatgruppen behindert (vgl. Abschnitte 6.2.3 und 6.4.1).

Polyurethanfilme ($d_{\text{PU}} = 80 \text{ nm}$) werden also auf Gold, Aluminium und auf Kupfer präpariert und reagieren in einem abgeschlossenen Gefäß in THF-reicher, trockener Luft während 72 h bei RT. Neben der üblichen Lagerung in trockener Luft (Al: 1 d, Cu: 4 d) werden frisch bedampfte (und danach sehr gut vor Luftfeuchte geschützte) Substrate beschichtet. Die Goldsubstrate lagerten mehrere Monate an Luft. Die resultierenden Proben werden anschließend mittels IR-Spektroskopie (Abb. 6.6-5), Lichtmikroskopie (Abb. 6.6-6) und Rasterkraftmikroskopie (Beispiele in Abb. 6.6-7) untersucht.

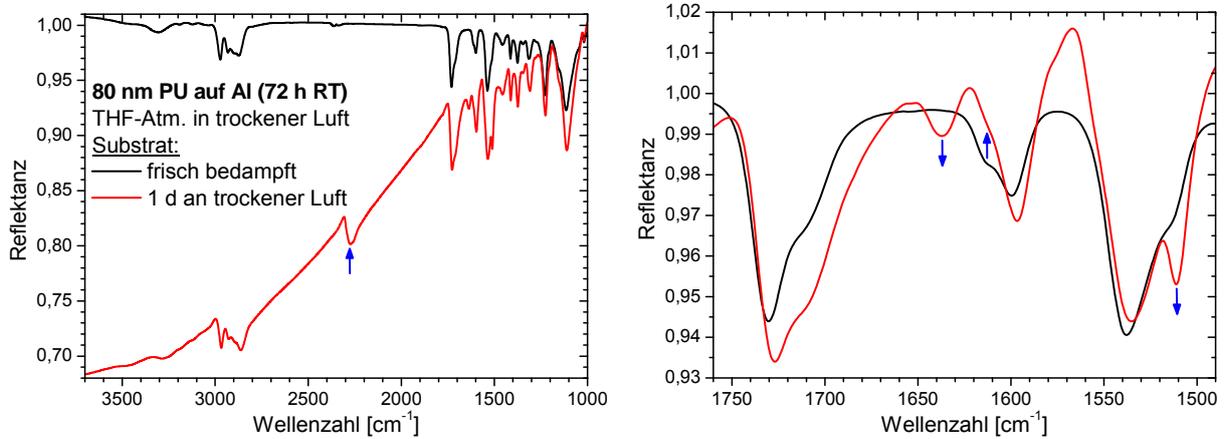
Polyurethanfilme auf gelagerten Aluminium- und Kupfersubstraten (Abb. 6.6-5b, c) weisen im Gegensatz zu Schichten auf Gold (Abb. 6.6-5a) massiv verzerrte Basislinien der IR-Spektren auf, wenn sich die Vernetzung wie beschrieben in trockener, THF-reicher Luft vollzieht. Diese Verzerrung ist auf die wellenzahlabhängige, diffuse Streuung an Filmstruktur bzw. Topografie zurückzuführen (siehe die Diskussion unten zu Abb. 6.6-6 und Abb. 6.6-7). Die Referenzfilme auf frisch bedampften und vor Feuchte geschützten Oberflächen streuen das IR-Licht dagegen nicht.

Die Harnstoffbande bei 1641 cm^{-1} wird nun nicht mehr nur auf Aluminium identifiziert, sondern auch auf gelagertem Kupfer. Diese Beobachtung korreliert außerdem mit den Phenylenbandenveränderungen bei 1510 cm^{-1} (Zuwachs) und 1612 cm^{-1} (Verlust an Intensität). Ein kleiner Teil der Isocyanatgruppen (2273 cm^{-1}) entzieht sich nun offenbar auch auf dem katalytisch recht aktiven Kupfer einer weiteren Reaktion, d. h., der Umsatz bleibt unvollständig, obwohl noch reaktionsfähige Isocyanat- und Hydroxylgruppen vorhanden sind.

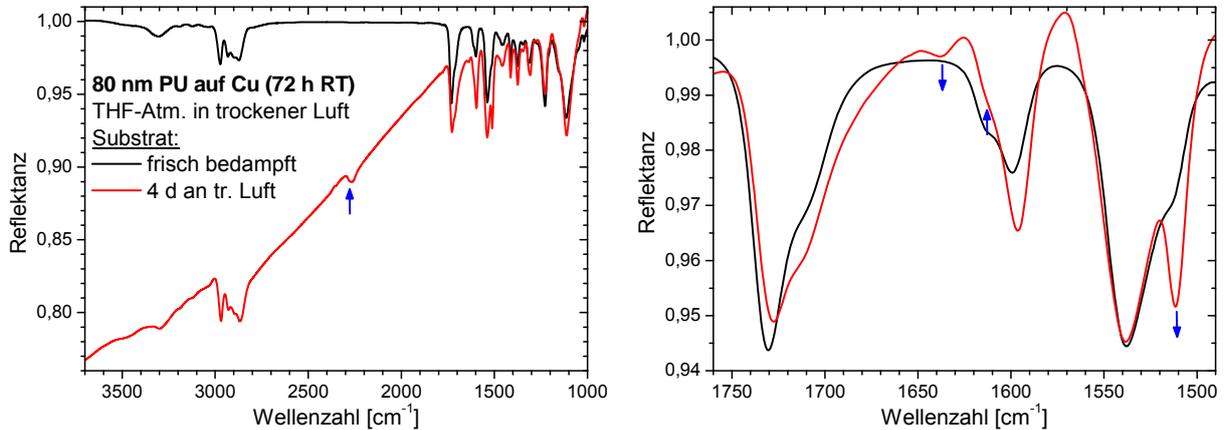
Durch die Vernetzung in THF-reicher, trockener Luft werden nunmehr Effekte in Filmen auch auf Kupfer derart deutlich beobachtet, wie sie vorher nur von Aluminium bekannt waren.



a) Polyurethanfilm auf Gold

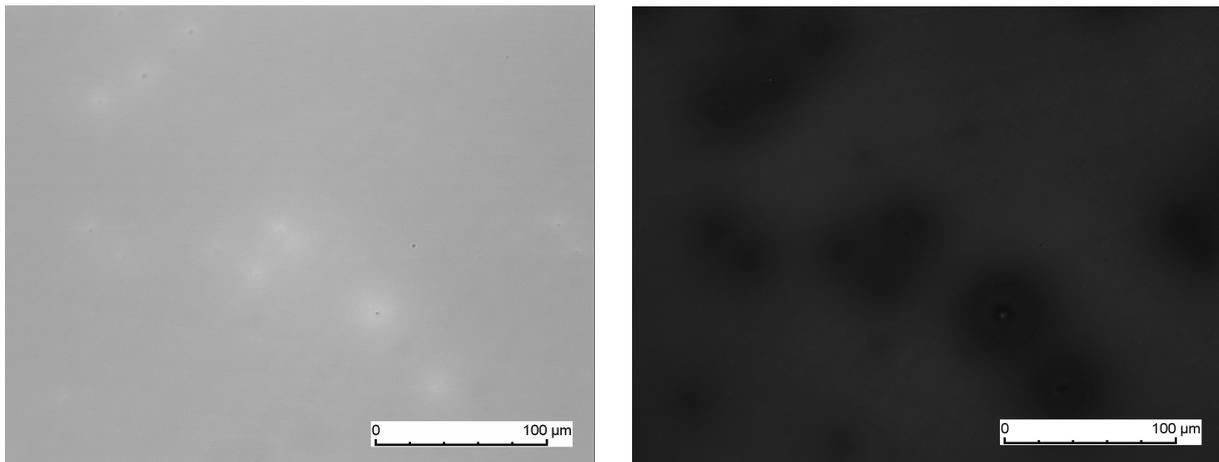


b) Polyurethanfilme auf Aluminium

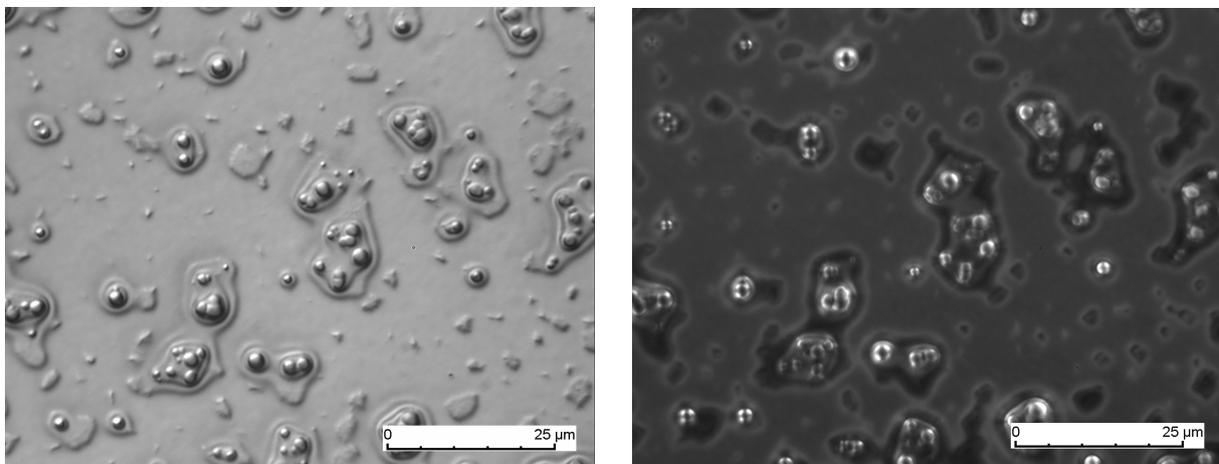


c) Polyurethanfilme auf Kupfer

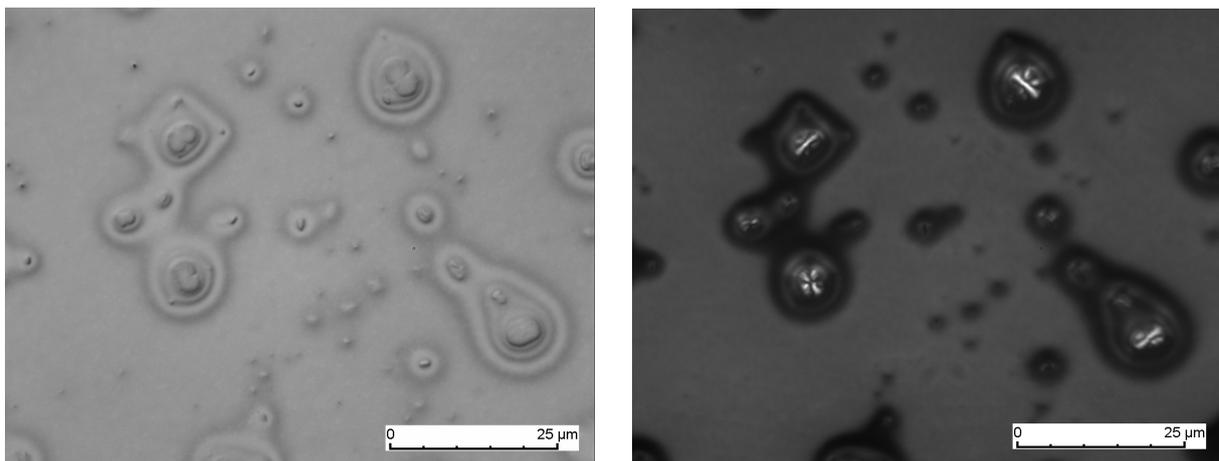
Abb. 6.6-5: IR-Spektroskopie an Polyurethanschichten (Lösung 6, $d_{\text{PU,nominell}} = 80 \text{ nm}$) auf Gold und auf verschieden gelagerten Aluminium- und Kupfersubstraten nach 72 h Vernetzung bei RT in trockener, THF-reicher Atmosphäre (IR-ERAS, Einfallswinkel: 70° , p-Polarisation); **linke Seite:** Übersichtsspektren, **rechte Seite:** basislinierverschobene Spektrenausschnitte.



a) Polyurethanfilm auf Gold (Substrat: einige Monate an Laborluft; 50-fache Vergrößerung)



b) Polyurethanfilm auf Aluminium (Substrat: 1 d in trockener Luft; 200-fache Vergrößerung)

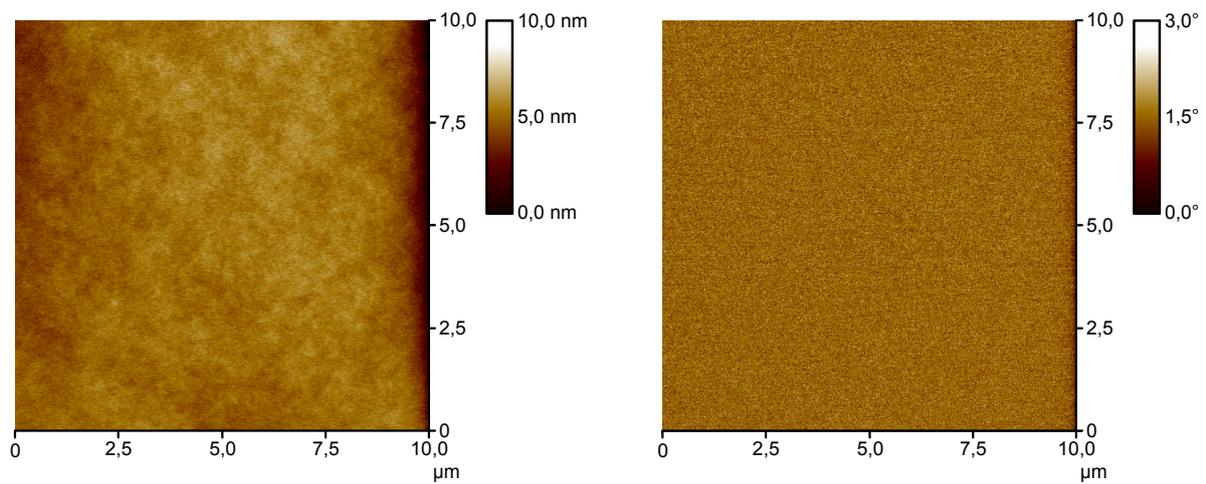


c) Polyurethanfilm auf Kupfer (Substrat: 4 d in trockener Luft, 200-fache Vergrößerung)

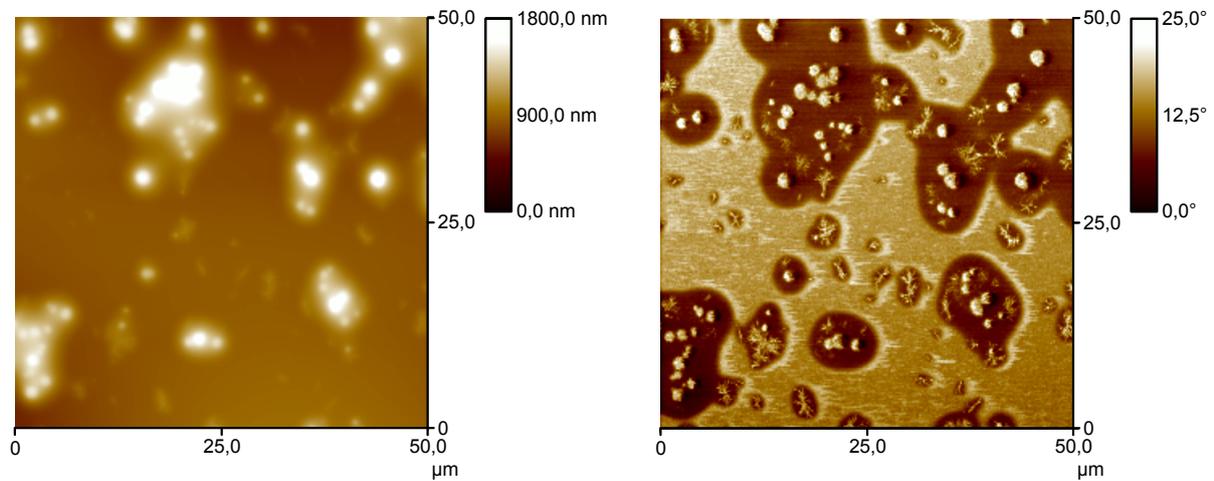
Abb. 6.6-6: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Polyurethanschichten (Lösung 6, $d_{\text{PU,nominell}} = 80 \text{ nm}$) auf Metallen nach 72 h Vernetzung bei RT in trockener, THF-reicher Atmosphäre;

linke Seite: Hellfeldabbildung mit DIK,

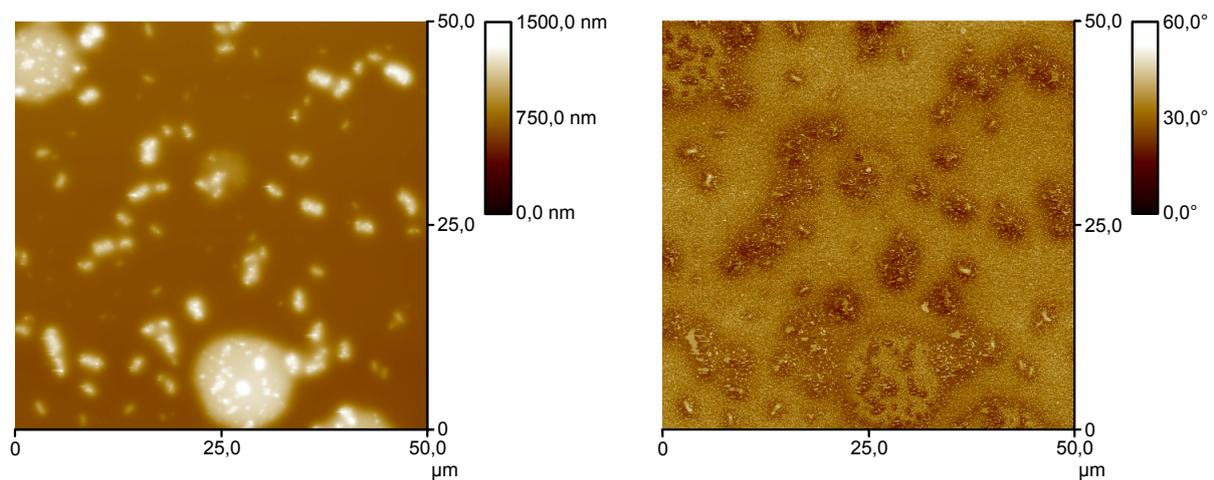
rechte Seite: Polarisationsmikroskopie (Polarisator \perp Analysator).



a) Polyurethanfilm auf Gold (Substrat: einige Monate an Laborluft)



b) Polyurethanfilm auf Aluminium (Substrat: 1 d in trockener Luft)



c) Polyurethanfilm auf Kupfer (Substrat: 4 d in trockener Luft)

Abb. 6.6-7: Rasterkraftmikroskopie an Polyurethanschichten (Lösung 6, $d_{\text{PU,nominell}} = 80 \text{ nm}$) auf Metallen nach 72 h Vernetzung bei RT in trockener, THF-reicher Atmosphäre;

linke Seite: Höhenbild für die Topografie,

rechte Seite: Phasenbild für den Materialkontrast (Tapping-Mode-SFM).

Während die Filme auf Gold (sowie auf frisch bedampftem Aluminium oder Kupfer) nach Vernetzung in THF-Dampf weiterhin homogen und geschlossen sind, weist die Lichtmikroskopie für das Polyurethan auf gelagertem Aluminium und Kupfer feine Entnetzungsstrukturen aus (Abb. 6.6-6, linke Seite), die für die Lichtstreuung in der IR-Spektroskopie verantwortlich sind. Die Betrachtung mit dem Polarisationsmikroskop (Abb. 6.6-6, rechte Seite) belegt außerdem die Depolarisation des Lichtes durch die Polyurethantröpfchen. Die Depolarisation ist vermutlich vorwiegend die Folge innerer Spannungen, die entstehen können, wenn das Lösungsmittel vor oder während der Mikroskopie aus dem vernetzten Polymer verdampft. Die ursprüngliche Quellung nimmt dann ab, und das Polyurethan schrumpft.

Die Rasterkraftmikroskopie identifiziert die Entnetzungsstrukturen auf Aluminium und Kupfer als flache Tröpfchen (Breite: ca. 9 μm , Höhe: ca. 900 nm) auf einer sehr ebenen Oberfläche (vgl. Abb. 6.6-7b, c, linke Seite, sowie Abb. 6.6-8). Filme auf Gold sind dagegen äußerst glatt (Abb. 6.6-7a, hier ist $R_{\text{RMS}} = 0,533 \text{ nm}$).

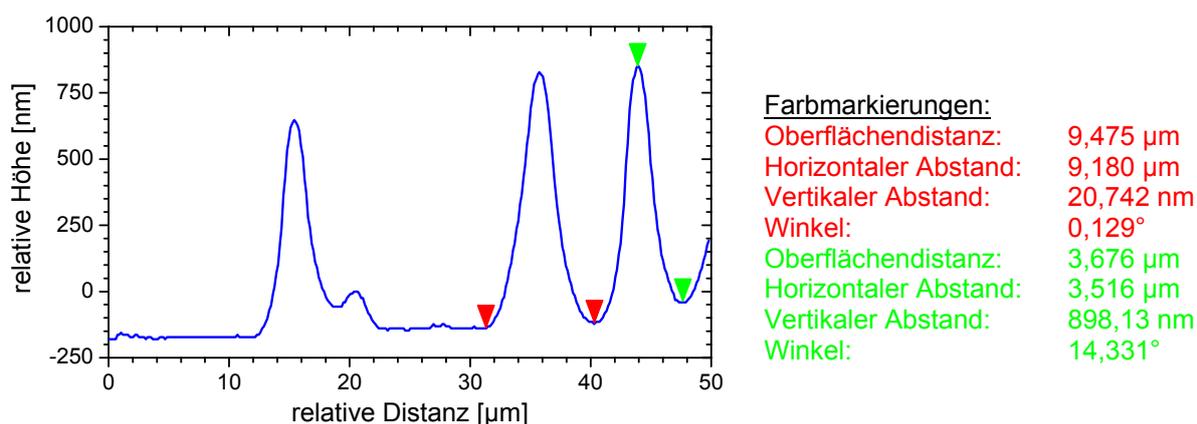


Abb. 6.6-8: Ausgewähltes Höhenprofil einer Polyurethanschicht (Lösung 6, $d_{\text{PU,nominell}} = 80 \text{ nm}$) auf Aluminium nach 72 h Vernetzung bei RT in trockener, THF-reicher Atmosphäre (Tapping-Mode-SFM; Farbmarkierungen für charakteristische Distanzen und Winkel).

Mit dem Phasenkontrast der SFM (Abb. 6.6-7, rechte Seite) gelingen weiterführende Aussagen über die lokalen Steifigkeiten (Materialkontrast) auf den Probenoberflächen.¹⁸⁰ In den Abbildungen entsprechen helle Bereiche (große Phasenverschiebung) großen Steifigkeiten, dunkle Bereiche (kleinere Phasenverschiebung) dagegen weicheren Oberflächen wie der des Polyurethanelastomers.

¹⁸⁰ Die SFM-Spitze dringt im probenseitigen Umkehrbereich ihrer Schwingung wenige Nanometer in die Oberfläche ein. Die Amplitude bzw. die Amplitudenreduzierung der Schwingung durch die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe kann im Einzelfall als Maß für die Deformation der Oberfläche und somit für die „Eindringtiefe“ der Spitze herangezogen werden [110].

Die Polymertröpfchen (dunkel) sind auf Aluminium von größeren hellen Bereichen umgeben, die der entnetzten Metalloberfläche zugeordnet werden können. Besonders interessant sind aber steifere Strukturen innerhalb der vernetzten Polyurethantröpfchen. Dabei handelt es sich um eher sphärische Gebilde mit einer Ausdehnung zwischen 1 μm und 3 μm sowie um fein verästelte, filigrane Strukturen mit vergleichbaren Dimensionen. Eine vergrößerte Darstellung zeigt Abb. 6.6-9. Auch auf Kupfer deuten sich Einschlüsse im Polymer an; diese sind jedoch weniger deutlich. Filme auf Gold sind dagegen auch im Phasenkontrast homogen.

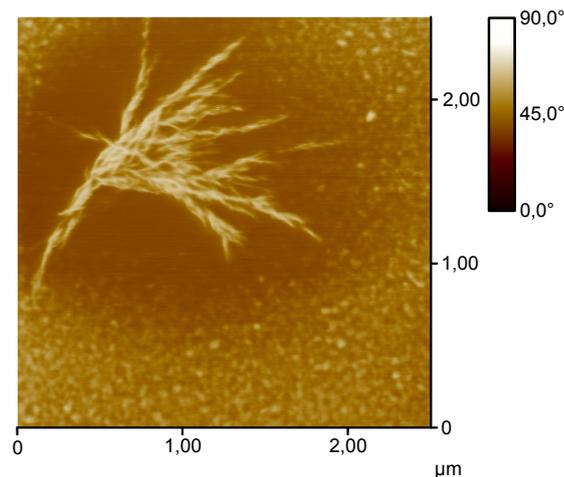


Abb. 6.6-9: Fein verästelte Inhomogenität innerhalb einer dünnen Polyurethanschicht auf Aluminium (Lösung 6, $d_{\text{PU,nominell}} = 80 \text{ nm}$) nach 72 h Vernetzung bei RT in THF-Atmosphäre (Phasenbild, Tapping-Mode-SFM).

Die Entstehung der Einschlüsse ist an die Art und die Lagerung der Substrate gebunden, d. h., sie treten nur auf den gelagerten Aluminium- und Kupferoberflächen auf. Ihre Struktur und ihre räumliche Ausprägung hängen jedoch vermutlich stark von der Einwirkung der THF-Atmosphäre ab und sollten daher nicht direkt auf die Polyurethanschichten aus Abschnitt 6.4 übertragen werden. Denkbar ist dennoch z. B. eine der Lösungskristallisation ähnliche Art der Ausfällung kristalliner Gebilde in einem frühen Stadium der Polyurethanvernetzung. Dies setzt voraus, dass das Reaktionsprodukt im oligomeren Polyurethanfilm nicht gut löslich ist. Das THF senkt die Viskosität durch Quellung bzw. durch geringe Verdünnung des Polymeransatzes und erleichtert den Prozess nur, ohne selbst an einer chemischen Reaktion beteiligt zu sein. Die Inkompatibilität dieser Ausscheidungen mit ihrer Matrix und die resultierende Phasenseparation führen ggf. zur räumlichen Trennung von Isocyanat- und Hydroxylgruppen. So könnte erklärt werden, warum der Isocyanatumsatz in Filmen auf Aluminium und Kupfer unvollständig bleibt. Als Störungen im Film bzw. als heterogene Keimbildner könnten die Inklusionen unter Umständen für die mikroskopische Entnetzung mitverantwortlich sein (Nukleation). Mit ihrer Größe, Häufigkeit und Verteilung sind sie eine weitere mögliche Ursa-

che für die Lichtstreuung und die Strukturen in der Filmmorphologie (bzw. Inhomogenität), die auch in Filmen beobachtet wird, die nicht entnetzt sind.

Die chemische Struktur der Einschlüsse ist nicht zugänglich, da der FTIR die zur Aufklärung notwendige Ortsauflösung fehlt. Die gemessenen mittleren Eigenschaften legen jedoch die Vermutung nahe, dass ein Zusammenhang mit der nachgewiesenen Entstehung der Harnstoffgruppen besteht. Aus der Umsetzung einer Isocyanatgruppe von 4,4'-MDI mit Wasser entsteht zunächst ein Amin, das mit der Isocyanatgruppe eines weiteren 4,4'-MDI-Moleküls zu symmetrischem Harnstoff reagiert. Durch Reaktionen mit weiteren Wassermolekülen entstehen Polyharnstoffe. Wasser wirkt nach diesem Mechanismus als „Kettenverlängerer“ [301, 304]. Durch physikalische Ordnungsprozesse, die auf der Ausbildung von Wasserstoffbrücken beruhen, werden die polyharnstoffreichen Molekülsegmente mit der sie umgebenden Matrix aus Polyurethan thermodynamisch unverträglich und es entstehen die in Abschnitt 6.1.2 beschriebenen segmentierten Polyurethane¹⁸¹ [301].

In der Interphase könnte somit (lokal) ein phasensepariertes Polyurethan mit Hart- und Weichsegmenten (Primärstruktur) bzw. Hart- und Weichdomänen (Sekundärstruktur) entstehen. Voraussetzung dafür ist, dass die Polyharnstoffgruppen noch nicht allzu sehr im Polyurethannetzwerk verankert sind und eine ausreichende molekulare Beweglichkeit besitzen, um sich in Form von Domänen zusammenzulagern bzw. auszufallen.

Für ein ausreichendes Verständnis von Art und Struktur der Einschlüsse sowie der genaueren Hintergründe ihrer Entstehung sind weiterführende Untersuchungen erforderlich, z. B. mit Streumethoden wie der XRD (X-Ray Diffraction).

Das Experiment mit der Filmvernetzung an THF-reicher, trockener Atmosphäre zeigt jedenfalls, dass Harnstoffgruppen auch auf Kupfersubstraten entstehen. Im Unterschied zu Aluminium entstehen auf Kupfer nur „schwach gebundene“ Harnstoffspezies, weil die Ausbildung „stark gebundener“ Harnstoffgruppen (durch Wasserstoffbrücken) nicht mit der Geschwindigkeit der katalysierten Urethanvernetzung konkurrieren kann.

¹⁸¹ Der Begriff Polyurethan ist hier streng genommen nicht zutreffend, da Polyharnstoff entsteht. Er wird dennoch weithin gebraucht.

6.7 Zusammenfassung

Das Polyurethansystem besteht aus dem uretoniminmodifizierten 4,4'-MDI-Härter Desmodur[®] CD und einem Polypropylenetherpolyolgemisch (Harz) des langkettigen difunktionellen Desmophen[®] 2060 BD und des trifunktionellen Desmophen[®] 1380 BT. Der Ansatz ist stöchiometrisch im Hinblick auf die reaktiven Isocyanat- und Hydroxylgruppen (NCO:OH = 1:1). Das Mischungsverhältnis der Alkoholkomponenten ist mit $\text{OH}_{\text{Triol}}:\text{OH}_{\text{Diol}} = 80:20$ so gewählt, dass im Bulk ein vernetztes, homogenes (d. h. weder phasensepariertes noch segmentiertes) Polyurethanelastomer mit einer Glasübergangstemperatur von $T_{\text{G},\Delta\text{Cp}/2} = -2,4 \pm 1,2 \text{ } ^\circ\text{C}$ entsteht.

Isocyanat- und Hydroxylgruppen reagieren im Bulk während 72 h bei Raumtemperatur in trockener Luft oder in Argon kontinuierlich aber nicht vollständig (spektroskopischer Umsatz: $U_{\text{K}} = 98,0 \pm 0,2 \%$) zu Urethangruppen, ohne dass Nebenreaktionen auftreten. Während der Nachvernetzung des RT-vernetzten Bulks von 4 h bei 90 °C in Argon reagieren nicht nur die restlichen Isocyanat- und Hydroxylgruppen zu Urethan. Die Uretonimingruppen des Desmodur[®] CD setzen sich außerdem zu Carbodiimidgruppen um, die bei Lagerung an Luft durch Addition von Wasser zu Harnstoff weiterreagieren können.

Dünne Polyurethanschichten werden aus der flüssigen Mischung der Komponenten nach Verdünnung mit dem Lösungsmittel THF mittels Spincoating in trockener Luft oder Argon hergestellt und polymerisieren auf den Metallsubstraten Gold, Aluminium und Kupfer. Mit Ausnahme ultradünner Filme auf Aluminium und Kupfer sind alle vernetzten Polyurethanfilme homogen und sehr glatt. Die Topografie dicker Schichten ($d_{\text{PU}} > 400 \text{ nm}$) ist hingegen etwas wellig (laterale Periode: 0,5 - 2 mm, Amplitude: $< 10 \%$ der Filmdicke auf Gold und Aluminium, $< 20 \%$ auf Kupfer). Diese Filmdickenvariation ist vermutlich die Antwort des Elastomers, das auf den deutlich steiferen Substraten adhäsiv fixiert ist, auf innere Spannungen, die durch den Volumenschwund während der Vernetzung (maximal ca. 5 % im Bulk) entstehen.

Alle Metallsubstrate katalysieren die Polyaddition von Isocyanat- und Hydroxylgruppen. Die Reaktionsbeschleunigung ist umso größer, je dünner der Film ist. Die verschiedenen Metalloberflächen unterscheiden sich in ihrer katalytischen Wirkung allerdings sehr deutlich; es gilt: $\text{Cu} \gg \text{Al} > \text{Au}$. Eine beträchtliche Beschleunigung in den dünnsten Schichten von 1 - 2 Größenordnungen gegenüber dem Bulk, die auch noch in sehr dicken Schichten ($d_{\text{PU}} > 1 \text{ }\mu\text{m}$) wirkt, geht von Kupfer aus. Aluminium und Gold sind katalytisch weniger aktiv. Ihre Wirkung wird erst in Filmen mit $d_{\text{PU}} < 400 \text{ nm}$ sichtbar. Die Reichweite des Metalleinflusses muss folg-

lich deutlich geringer als dieser Wert sein, da in die IR-Spektren lediglich der relative Anteil der betroffenen Filmbereiche am gesamten, integral gemessenen Filmvolumen eingeht.

RT-vernetzte PU-Dickschichten ($d_{\text{PU}} > 1 \mu\text{m}$) auf Gold, Aluminium und Kupfer unterscheiden sich hinsichtlich ihrer chemischen Struktur im IR-Spektrum nicht vom Bulk. Gleiches gilt für dicke nachvernetzte Filme auf Gold und Aluminium. Aus Kupferoberflächen löst der flüssige Polymeransatz Cu^{2+} -Ionen heraus, die in den Film hineindiffundieren und nach der Vernetzung auf der luftseitigen Oberfläche nachweisbar sind. Bei der RT-Vernetzung sind diese Kupferionen für die (oben genannte) starke Katalyse der Additionsreaktion zum Polyurethan bzw. für die große Reichweite des katalytischen Einflusses verantwortlich. Während der Nachvernetzung wirken die Kupferionen katalytisch auf die Umsetzung der Uretonimingruppen. Beim Tempern entsteht dabei statt der Carbodiimidgruppe eine neue chemische Gruppe, die bisher noch nicht sicher identifiziert ist. Hierbei handelt es sich vermutlich um substituierte, durch Wasserstoffbrücken gebundene Harnstoffgruppen oder harnstoffähnliche Verbindungen, die z. B. aus der Aufspaltung des Uretonimintringes mit verbliebenen Hydroxylgruppen des Polyurethansystems oder aus der Reaktion von Carbodiimidgruppen mit diesen OH-Gruppen oder der Metalloberfläche stammen. Ein weiterer Beleg für die katalytische Aktivität von Cu^{2+} -Ionen oder -Komplexen auf das Polymer ist die Spaltung von Uretidiongruppen, d. h. den Dimeren des 4,4'-MDIs, die als Verunreinigung in Desmodur[®] CD bereits im Anlieferungszustand enthalten sind. Die Löslichkeit und Diffusion dieser ggf. komplexierten Ionen sind der Grund für den charakteristischen, langreichweitigen Einfluss des Kupfers und die entsprechende Ausbildung von Interphasen, die Ausdehnungen von mindestens einigen Mikrometern erreichen.

Auf Gold weisen selbst ultradünne, vernetzte Polyurethanfilme keine substratspezifischen Charakteristika auf. Sie stimmen mit dem Bulk überein. Die Polyaddition wird hier also lediglich katalysiert (siehe oben). Goldoberflächen eignen sich somit als Referenz zum Vergleich mit den anderen Substratmetallen. Zugleich folgt aus diesem Resultat, dass die trockene Atmosphäre keinen Einfluss auf die chemischen Reaktionen im Polyurethanfilm nimmt, d. h., die Bildung von Harnstoffgruppen aus der Reaktion von Isocyanatgruppen mit Wasser aus der Gasphase wird unter den gewählten Bedingungen vermieden.

Die Filmbildung und die chemische Struktur vernetzter Dünnschichten auf Aluminium und Kupfer hängen entscheidend von der Lagerung dieser Metalle vor dem Spincoating ab. Für Filme auf Gold ist dies nicht der Fall. In Filmen auf Aluminium entstehen Harnstoffgruppen während der RT-Vernetzung bereits dann nachweisbar, wenn die Metalloberflächen der feuchten Umgebungsluft nur sehr kurze Zeit (einige Minuten bis zu einer Stunde) ausgesetzt waren. Mit zunehmender Feuchteexposition des Kupfers vor dem Beschichten steigt die Harnstoffkonzentration systematisch an, obwohl die Filmpräparation stets in der gleichen,

trockenen Luft erfolgt. Harnstoff entsteht hier als Reaktionsprodukt von Isocyanatgruppen mit Wasser. Da vergleichbare Filme auf entsprechend behandelten Goldsubstraten keine Harnstoffgruppen enthalten, muss das Aluminium- bzw. das Kupfersubstrat als Quelle für dieses Wasser fungieren. Wahrscheinlich ist auch eine Katalyse der Reaktion durch diese Metalle.

Die Harnstoffbildung auf Aluminium korreliert mit einer Tendenz zur Entnetzung, die nicht unmittelbar nach der Schichtpräparation eintritt, sondern sich langsam während einiger Stunden nach dem Spincoating entwickelt, und mit der Ausscheidung einer steiferen Phase aus der elastomeren Polyurethanmatrix. Die Harnstoffgruppen liegen dann in einer stark wasserstoffbrückegebundenen Form im Netzwerk vor und scheiden sich unter geeigneten Bedingungen (hier: Lösungsmittelatmosphäre) in einer Form aus, die den Hartdomänen in segmentierten Polyurethanen ähnelt. Diese Phasenseparation ist auch dafür verantwortlich, dass in den ultradünnen Filmen auf Aluminium, trotz eines ausreichenden Angebots an Hydroxylgruppen und selbst während der Nachvernetzung bei 90 °C, kein vollständiger Umsatz der verbliebenen Isocyanatgruppen erzielt werden kann. Die Entmischung sorgt für eine Trennung der reaktiven funktionellen Gruppen. Die Ausscheidungen wirken möglicherweise als Keime, die die Entnetzung fördern oder sogar hervorrufen, und verursachen z. T. auch die beobachtete Lichtstreuung ultradünner Filme.

Auf Kupfer entstehen Harnstoffgruppen in nachweisbarer Menge erst dann, wenn die Substrate vor ihrer Beschichtung einige Stunden bis wenige Tage der Laborluft ausgesetzt sind. Die Entnetzung, die Wasserstoffbrückenbildung des Harnstoffs und die Phasenseparation müssen in diesem Fall mit der schnellen Cu^{2+} -katalysierten Polymerisation konkurrieren. Die Harnstoffgruppen sind entsprechend nur „schwach“ durch Wasserstoffbrücken gebunden. Im vernetzten Polymer liegen letztlich eingefrorene Nichtgleichgewichtszustände vor. Die Ausscheidung der steiferen Phase und die Blockierung des Umsatzes der restlichen Isocyanatgruppen werden daher zunächst nicht beobachtet. Die Filme auf Kupfer sind im Wesentlichen glatt, geschlossen und homogen. Deutlich wird die Konkurrenz der verschiedenen Prozesse erst, wenn die dünnen Filme auf Kupfer in lösungsmittelhaltiger Atmosphäre vernetzen, sodass die molekulare Beweglichkeit durch Quellung erhöht und die Polyaddition durch Verdünnung und Hydroxylverkappung verlangsamt ist. Dann entstehen Strukturen, die denen auf Aluminium qualitativ gleichen.

7 Zusammenfassung

Die Leistungsfähigkeit und die Beständigkeit von Polymer-Metall-Verbunden wie Beschichtungen und Klebungen werden entscheidend von den Eigenschaften bzw. von der Struktur der Grenzschicht (Interphase) bestimmt, die zwischen den verschiedenen Werkstoffen infolge physikalischer und chemischer Wechselwirkungen entsteht.

Ziele dieser Arbeit sind daher die Entwicklung einer Methodik und ihre Anwendung, um zu einem genaueren Verständnis dieser physikalisch-chemischen Prozesse sowie zu einer besseren Kenntnis der resultierenden Struktur dieser Interphase zu gelangen. Dieses Wissen ist auch als Grundlage zu einem fundierten Verständnis der Wirkungsweise von Adhäsions- und Alterungsmechanismen von Bedeutung, das von der Literatur bislang nicht in zureichendem Maße bereitgestellt werden konnte. Die Interphase ist im Materialverbund mit den üblichen experimentellen Methoden (z. B. FTIR) in der Regel jedoch nicht oder nicht zerstörungsfrei zugänglich; insbesondere in geschlossenen Klebungen ist sie von den Fügepartnern verdeckt.

Daher werden dünne, offene Polymerfilme auf Metallen als Modell für die Interphase untersucht; der Zugang mit den Messmethoden ist von der Atmosphärenseite aus leicht realisierbar. Grundsätzlich wird erwartet, dass der Einfluss des Substrates (und der Atmosphäre) auf die integralen Eigenschaften recht dicker Polymerschichten (μm -Bereich) vernachlässigbar ist, d. h., die Bulkstruktur dominiert über den geringen Volumenanteil mit grenzschichtspezifischen Eigenschaften. Wird die Filmdicke reduziert (nm-Bereich), so gewinnt der Anteil der Interphasen zunehmend an Gewicht. Durch die gezielte Variation der Filmdicke ist es möglich, Gradienten in der resultierenden Mikrostruktur indirekt auszumachen. Der Bulk, d. h. das unbeeinflusste Polymer, kann dazu stets als Referenzzustand herangezogen werden.

Als Substrate dienen die idealen, nativen Oberflächen der technisch relevanten Metalle Aluminium (z. B. Leichtbau), Kupfer (z. B. Elektronik) und Gold (z. B. HF-Anwendungen der Mikroelektronik; inerte Referenz). Die Bedampfung (PVD) polierter Siliziumwafer mit den Reinstmetallen im Hochvakuum ermöglicht eine sehr ebene und glatte Topografie mit mittleren Rauheiten in der Größenordnung von einem Nanometer. Die sich anschließende kontrollierte Lagerung an konditionierter Luft gewährleistet eine definierte Oberflächenchemie mit natürlichen Oxid-/Hydroxid- und Adsorbatschichten. Die so erreichte sehr gute Reproduzierbarkeit der Oberflächenzustände ist eine entscheidende Voraussetzung für die Untersuchung der dünnen Polymerfilme.

Als Polymerbeschichtungen werden ein Epoxid- und ein Polyurethansystem als Vertreter von zweikomponentigen, reaktiven Polymeren ausgewählt, die in der Technik als Beschichtungen und Klebstoffe zum Einsatz kommen. Als Vereinfachung gegenüber technischen Formulierungen bestehen diese „Modellsysteme“ (Basisklebstoffe bzw. -beschichtungen) jeweils nur aus den strukturbildenden Komponenten Harz und Härter, d. h., auf Additive und Füllstoffe wird bewusst verzichtet. Dünne Filme der Polymersysteme im Schichtdickenbereich zwischen ca. 20 nm und etwa 2 μm werden aus der reaktiven Mischung der Monomerkomponenten mittels Spincoating realisiert; die verschiedenen Filmdicken ergeben sich dabei aus unterschiedlichen Substanzkonzentrationen in einem geeigneten Lösungsmittel, das nach der Applikation schnell und vollständig verdampfen kann. Die Schichten vernetzen auf den Substraten anschließend zunächst bei Raumtemperatur in einer definiert trockenen Atmosphäre (Taupunkt: $-70\text{ }^\circ\text{C}$). Um die nach Vernetzung bei Raumtemperatur gegebenenfalls nicht vollständige Polyaddition der reaktiven funktionellen Gruppen abzuschließen, ist (in Anlehnung an die Technik) eine zusätzliche Nachvernetzung bei erhöhter Temperatur in Argon vorgesehen.

Mikroskopische Messmethoden charakterisieren die Güte der vernetzten Polymerfilme. Lichtmikroskopie, bildgebende Weißlichtinterferometrie und Rasterkraftmikroskopie erfassen die Morphologie der Filme insbesondere hinsichtlich Homogenität und Topografie und erlauben erste Rückschlüsse auf die Struktur der Interphase. Die verschiedenen Filmdicken werden mittels spektroskopischer Ellipsometrie (VASE), Weißlichtinterferometrie (Stufenmethode) und unterstützend auch mit Infrarotspektroskopie (FTIR-ERAS; Intensität von Referenzbanden) bestimmt. Die Kenntnis von Filmgüten und Schichtdicken sind wichtige Voraussetzungen zur Interpretation weiterer Resultate der FTIR.

Die FTIR erlaubt als etablierte Messmethode einen zuverlässigen, informativen Zugang zur chemischen Struktur von Polymeren. Die Identifikation der charakteristischen Banden im IR-Spektrum, d. h. ihre Zuordnung zu den funktionellen Molekülgruppen, stützt sich in der vorliegenden Arbeit vor allem auf Berechnungen des quantenmechanischen Molecular-Modellings. Im Gegensatz zum Konzept der lokalen Schwingungsmoden, das in empirischen Bandenkatalogen und Datenbanken in der Regel ohne genaue Überprüfung vorausgesetzt wird, berücksichtigt das Molecular-Modelling die quantenmechanisch optimierte Gleichgewichtskonformation der Moleküle und berechnet die zugehörigen Normalschwingungen von ausgewählten Edukten und Produkten der Polymersynthese. Obwohl intermolekulare Wechselwirkungen (z. B. Wasserstoffbrücken) vernachlässigt werden, ergibt diese erweiterte Analyse zusätzliche, für die Intensität in IR-Spektren relevante Informationen wie die Beträge und Orientierungen der Übergangsdipolmomente aller Molekülschwingungsmoden. Auch funktionelle Gruppen, die nicht in Bandenkatalogen zu finden sind, werden erfasst. Der größte Vorteil liegt jedoch darin, dass die detaillierte Darstellung aller Normalschwingungen eine Be-

wertung darüber zulässt, welche verschiedenen Atome und funktionellen Gruppen des Moleküls an den einzelnen Schwingungen beteiligt sind und welche Schwingungen letztlich zur absorbierten Intensität eines Peaks im gemessenen Spektrum beitragen. Dieses Wissen ist eine Voraussetzung für eine qualifiziertere Interpretation von IR-Spektren, als dies in der Literatur gängige Praxis ist, insbesondere in Hinblick auf eine quantitative Auswertung.

Mit der IR-ATR-Spektroskopie können Bulkeigenschaften der Polymere gemessen werden, da die Informationstiefe in der Größenordnung der Lichtwellenlänge (2,5 - 25 μm) liegt. Die IR-ERA-Spektroskopie charakterisiert die chemische Struktur der dünnen Filme auf ihren metallischen Substraten mit Polymerschichtdicken von einigen Nanometern bis hin zu einigen Mikrometern. Beide IR-Messtechniken erzeugen Spektren, die von der optischen Messsituation (z. B. Einfallswinkel des Lichts, Polarisation, ATR-Medium, Filmdicke) und nicht nur von der Probeneigenschaft bestimmt sind. Als Beispiele sind insbesondere die wellenzahlabhängige Eindringtiefe der ATR- und die typischen Schichtinterferenzeffekte der ERA-Spektroskopie zu nennen. Die Literatur beachtet diese Einflüsse in der Regel gar nicht oder nur unvollkommen. Ausgehend von den optischen Grundlagen der IR-Spektroskopie und unter Berücksichtigung der besonderen Schwierigkeiten der Dünnschichtspektroskopie wird daher eine neue Auswertemethodik entwickelt, die den Vergleich von IR-Spektren des Bulks und von dünnen Schichten möglich macht. Bandenintensitäten und messtechnikabhängige (spektroskopische) Umsätze von funktionellen Gruppen werden dabei derart korrigiert, dass auch der quantitative Vergleich verschiedener Filmdicken untereinander und mit dem Bulk unabhängig von der unterschiedlichen optischen Situation in sehr guter Näherung gelingt. Auf diesem Wege wird die Variation der Polymerfilmdicke zu einem Instrument, um Tendenzen zu chemischen Strukturgradienten in der Interphase mit einer Messmethode aufzudecken, die für sich genommen keine Tiefenauflösung besitzt, sondern nur über Proben volumina integrieren kann.

Mit den beschriebenen Mess- und Auswertemethoden werden für das Epoxidsystem und das Polyurethansystem während der Vernetzung bei Raumtemperatur, im RT-vernetzten und im nachvernetzten Zustand umfangreiche Ergebnisse gewonnen.

Das kalthärtende Epoxidsystem setzt sich aus dem Epoxidharz DGEBA und dem aliphatischen Polyaminvernetzer DETA zusammen, die im Masseverhältnis (DGEBA:DETA) von 100:14 miteinander vermischt sind. Die Mischung enthält somit mehr Aminwasserstoffatome als Oxiranringe und ist in dieser Hinsicht überstöchiometrisch. Aus der chemischen Reaktion von Oxiran- und Amingruppen während 72 h in trockener, CO_2 -reduzierter Luft bei RT entsteht das dreidimensionale Netzwerk eines Duromeren mit einer Glasübergangstemperatur von $T_{\text{G,peak}} = 55,5 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Oxiransumsatz von $U_{\text{K}} = 71,5 \pm 0,8 \text{ } \%$. Die Reaktionsge-

schwindigkeit durchläuft dabei ein Maximum bei 135 min bzw. bei 34,4 % Umsatz infolge Autokatalyse. Die anschließend einsetzende chemische Verglasung durch weitere Polyaddition des Epoxids verlangsamt die Reaktionen um bis zu ca. drei Größenordnungen und ist dafür verantwortlich, dass kein vollständiger Umsatz erreicht wird. Die Oxirangruppen setzen sich jedoch während 1 h Nachvernetzung bei 120 °C in Argon vollständig mit primären und sekundären Amingruppen um. Die Reaktion von Oxiran- und Hydroxylgruppen wird nicht nachgewiesen. Der so vernetzte Epoxidbulk ($T_{G,\Delta Cp/2} = 130,9 \pm 0,7$ °C) ist in Übereinstimmung mit der Literatur lichtmikroskopisch homogen.

Wenn das Epoxidsystem während der Vernetzung dagegen der normalen feuchte- und CO₂-haltigen Atmosphäre ausgesetzt ist, dann bildet sich eine komplexe Entmischungsstruktur aus. Flüssige, tröpfchenförmige Ausscheidungen entstehen durch Wasseraufnahme des zunächst im reaktiven Epoxidansatz gelösten, hygroskopischen DETAs aus der Atmosphäre. Sie sammeln sich, auch aufgrund ihrer geringeren Dichte, bevorzugt an der Oberfläche der DGEBA- bzw. epoxidreichen Matrix an, mit der sie unverträglich sind, und koagulieren in Konkurrenz zur Vernetzungsreaktion. Die so entstandenen Phasenstrukturen frieren schließlich mit der Verglasung des Polymers ein. DETA dampft aus den offenen Ausscheidungen auf der Probenoberfläche ab und schlägt sich zu einem großen Teil auf den Oberflächen in seiner Umgebung nieder. Ein weiterer Teil reagiert in der Gasphase mit Wasser und CO₂. Das kristalline Reaktionsprodukt ist ein ammonium- (protonierte Amingruppen) und carbonat- bzw. hydrogencarbonathaltiges Salz, das sich ebenfalls in der Umgebung niederschlägt. Obwohl die hier nachgewiesene Strukturbildung infolge von Phasenseparation und Wechselwirkungen mit der Atmosphäre für die Praxis der Klebstoffapplikation durchaus relevant ist, findet sie in der Literatur bislang keine Beachtung. Da sich wasserhaltige DETA-reiche Anteile infolge ihrer Inkompatibilität auch an der luftfernen Substratseite ausscheiden, verdienen die daraus resultierende, modifizierte Interphase und die Auswirkungen ihrer Struktur auf die integralen Eigenschaften des Klebverbundes bzw. der Beschichtung in zukünftigen Arbeiten eine detailliertere Analyse. Bei der ausschließlichen Vernetzung des Epoxids in trockener, CO₂-reduzierter Luft erweisen sich die beschriebenen Wechselwirkungen mit der Atmosphäre allerdings als vernachlässigbar, insbesondere auch für die ultradünnen Filme in der vorliegenden Arbeit.

Dünne Epoxidfilme werden aus dem noch flüssigen Epoxidansatz nach 1 h Anpolymerisation und anschließender Verdünnung mit dem Lösungsmittel MEK mittels Spincoating in trockener Luft hergestellt und vernetzt. Die Anpolymerisation verbessert die Filmbildung auf den Metallen und verhindert im Rahmen der Nachweisgenauigkeit das Abdampfen von Härtermonomeren. Für das Lösungsmittel MEK konnte der Mechanismus seiner empirisch bekannten, inhibierenden Wirkung auf die Epoxidvernetzung nachgewiesen werden. Die dem Mechanismus zugrunde liegende Blockierung von primären und sekundären Amingruppen

durch Bildung von Imin- und Enamingruppen ist vollständig reversibel und entfällt, sobald das Lösungsmittel verdampft ist. Nur in den dicksten Filmen ($d_{EP} > 1 \mu\text{m}$) des RT-vernetzten Epoxids bleiben Spuren von MEK gefangen, die erst während der Nachvernetzung entweichen. Ein wesentlicher Einfluss des Lösungsmittels auf die chemische Strukturbildung wird jedoch nicht nachgewiesen.

Die vernetzten Epoxidfilme sind im Gegensatz zum Bulk nicht vollständig homogen. Ihre Heterogenität äußert sich in Form vereinzelter Störungen, die in flächenanteilmäßig dominante, strukturarme (d. h. homogene und sehr glatte) Bereiche eingebettet sind. Dicke Schichten im μm -Bereich weisen im Wesentlichen nur eine präparationsbedingte Filmdickenvariation auf. Mit abnehmender Filmdicke nimmt die Flächendichte der Heterogenitäten zu. Sie spiegeln nach erster Einschätzung den Volumenschumpf (Krater) und die Entnetzungs-tendenz des Polymeransatzes auf den Substraten (Erhebungen) wider. Darüber hinaus verursachen Staubpartikel und Siliziumsplitter Fehler in der Filmtopologie. Nicht auszuschließen sind weiterhin eine substratinduzierte Migration oder laterale Phasenseparation – analog zur Wechselwirkung mit der Atmosphäre – und gelegentliche Spincoatingartefakte.

Die chemische Struktur der dünnen, RT-vernetzten Schichten unterscheidet sich qualitativ nicht vom Bulk. Insbesondere treten neue chemische Reaktionsprodukte nicht auf. Unterschiede sind jedoch im Oxiransatz auf den verschiedenen Substraten auszumachen, der von der Filmdicke abhängt. Für dicke Schichten ($d_{EP} > 650 \text{ nm}$) nähert sich der spektroskopische Umsatz mit wachsender Filmdicke zunehmend dem Bulkwert von $U_K = 71,5 \pm 0,8 \%$ an. Für dünnere Filme sinkt der spektroskopische Umsatz tendenziell auf allen Metallen mit abnehmender Filmdicke zu Werten bis hinab zu 52 %. Die Vernetzungsreaktion von Oxiran- und Amingruppen ist in den dünnen Schichten offenbar signifikant gehemmt. Gründe für die reduzierten mittleren Umsätze sind die Vorzugsadsorption und die Anreicherung der Amingruppen an der metallseitigen Grenzfläche durch Migration und die mögliche Trennung von Harz und Härter infolge substratinduzierter Entmischung, die sich auch in der oben beschriebenen Heterogenität der Filmmorphologie äußert. Eine zusätzliche, besondere Wechselwirkung zwischen dem Epoxidsystem und Kupfer manifestiert sich in einem Anstieg des Oxiranumsatzes unterhalb von 50 nm Filmdicke. Kupferionen, die mit Amingruppen lösliche Komplexe an der Grenzfläche zum Kupferoxid/-hydroxid bilden, liefern eine Erklärung dafür. Sie diffundieren in den noch flüssigen Epoxidansatz hinein und binden einerseits Amingruppen, die der Reaktion mit Oxiranringen folglich entzogen sind. Andererseits wirkt die Kupferoberfläche in den dünnsten Filmen katalytisch auf die Vernetzung bei Raumtemperatur. Diese Wirkung der Kupferoberfläche und die Konzentration an Kupferionen nehmen mit zunehmender Lagerungsdauer der Substrate vor ihrer Beschichtung zu.

Während der Nachvernetzung bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ in Argon wird auf allen Metallen, vor allem aber auf Aluminium und Gold, ein weiterer Reaktionsfortschritt nachgewiesen. Ein vollständiger Oxi-

ranumsatz wie im Bulk wird jedoch nicht erreicht, d. h., die Umsatzhemmung in ultradünnen Filmen setzt sich auch bei erhöhter Temperatur fort. Die weitere Lagerung der Proben während 100 d bei 40 °C führt vor allem in 90 % relativer Luftfeuchte schnell, und langsamer auch in trockenem Argon, zu einem vollständigen Verbrauch der Oxirangruppen. Dazu müssen Amingruppen umgesetzt werden, da zusätzliche Hydroxylgruppen entstehen und da Ethergruppen im Rahmen der Messempfindlichkeit (ca. 1 %) nicht nachgewiesen werden.

Während der Nachvernetzung bei 120 °C und während der Lagerung bei 40 °C entstehen in den dünnen Filmen Alterungsprodukte, die in ihrer Art und Menge sowie in der Kinetik ihrer Entstehung charakteristisch für die verschiedenen Substrate und Umgebungsmedien sind. In Oberflächennähe werden ein Stickstoffverlust und eine tendenzielle Sauerstoffzunahme detektiert. Diese Alterungseffekte nehmen mit abnehmender Epoxidfilmdicke zu und korrelieren mit den geringeren Oxiransätzen bzw. den restlichen Amingehalten in diesen Schichten. So ist zu folgern, dass die Alterungseffekte direkt oder indirekt durch die Einwirkung der Metalloberfläche während der Vernetzung oder während der Lagerung hervorgerufen oder gefördert sind. Insbesondere auf Kupfer entstehen neue chemische Spezies schneller und in größerem Umfang infolge der zusätzlichen Wirkung von Cu^{2+} -Ionen. Die Alterungsprozesse sind also auch eine empfindliche Sonde für die besondere substratspezifische Struktur der Interphase im ungealterten Zustand, die sich zuvor durch Wechselwirkungen mit den Metalloberflächen während der Vernetzung entwickelt hat. Die zugrunde liegenden Alterungsmechanismen sind bisher nicht verstanden. Ihre Aufklärung wird Gegenstand weiterführender Arbeiten sein.

Das Polyurethansystem besteht aus dem uretoniminmodifizierten 4,4'-MDI-Härter Desmodur[®] CD und einem Polypropylenetherpolyolgemisch (Harz) des difunktionellen Desmophen[®] 2060 BD und des trifunktionellen Desmophen[®] 1380 BT. Der Ansatz ist im Hinblick auf die reaktiven Isocyanat- und Hydroxylgruppen stöchiometrisch ($\text{NCO}:\text{OH} = 1:1$). Das Mischungsverhältnis der Alkoholkomponenten ist mit $\text{OH}_{\text{Triol}}:\text{OH}_{\text{Diol}} = 80:20$ so gewählt, dass im Bulk ein vernetztes, homogenes (d. h. weder phasensepariertes noch segmentiertes) Polyurethan-elastomer mit einer Glasübergangstemperatur von $T_{\text{G},\Delta\text{Cp}/2} = -2,4 \pm 1,2$ °C entsteht.

Die Isocyanat- und die Hydroxylgruppen des Systems reagieren im Bulk während 72 h bei Raumtemperatur in trockener Luft oder in Argon kontinuierlich aber nicht vollständig zu Urethangruppen (spektroskopischer Umsatz: $U_{\text{K}} = 98,0 \pm 0,2$ %), ohne dass Nebenreaktionen auftreten. Während der Nachvernetzung des RT-vernetzten Bulks über 4 h bei 90 °C in Argon reagieren die restlichen Isocyanat- zu Urethangruppen, und die Uretonimingruppen des Desmodur[®] CD setzen sich zu Carbodiimidgruppen um, die Wassermoleküle aus der Luft addieren und dabei Harnstoffgruppen bilden können.

Dünne Polyurethanschichten entstehen aus der flüssigen Mischung der Komponenten nach Verdünnung mit dem Lösungsmittel THF mittels Spincoating in trockener Luft oder Argon. Sie polymerisieren anschließend auf den Metallsubstraten Gold, Aluminium und Kupfer. Mit Ausnahme ultradünner Filme auf Aluminium und Kupfer sind alle vernetzten Polyurethanfilme homogen und sehr glatt.

Die Topografie dicker Schichten ($d_{PU} > 400$ nm) ist hingegen etwas wellig (laterale Periode: 0,5 - 2 μ m, Amplitude: < 10 % der Filmdicke auf Gold und Aluminium, < 20 % auf Kupfer). Diese Filmdickenvariation kann als Antwort des Elastomers, das auf den deutlich steiferen Substraten adhäsiv fixiert ist, auf innere Spannungen verstanden werden, die durch den Volumenschwund während der Vernetzung (maximal ca. 5 % im Bulk) entstehen.

Alle Metallsubstrate katalysieren nachweislich die Polyaddition von Isocyanat- und Hydroxylgruppen. Die Reaktionsbeschleunigung ist umso deutlicher, je dünner der Film ist. Die verschiedenen Metalloberflächen unterscheiden sich in ihrer katalytischen Wirkung allerdings recht deutlich (Kupfer \gg Aluminium $>$ Gold). Eine beträchtliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen einer und zwei Größenordnungen gegenüber dem Bulk, die auch in sehr dicken Schichten mit $d_{PU} > 1$ μ m wirkt, geht von Kupfer aus. Aluminium und Gold sind katalytisch weniger aktiv. Ihre Wirkung wird erst in Filmen unterhalb $d_{PU} = 400$ nm erkennbar. Die Reichweite des Metalleinflusses muss folglich deutlich geringer als dieser Wert sein, da in die IR-Spektren lediglich der relative Anteil der betroffenen Filmbereiche am gesamten, integral gemessenen Filmvolumen eingeht.

RT-vernetzte PU-Dickschichten ($d_{PU} > 1$ μ m) auf Gold, Aluminium und Kupfer unterscheiden sich hinsichtlich ihrer chemischen Struktur, d. h. im IR-Spektrum, nicht vom Bulk. Gleiches gilt für dicke nachvernetzte Filme auf Gold und Aluminium. Aus Kupferoberflächen löst der flüssige Monomeransatz Cu^{2+} -Ionen heraus, die tief in den Film hineindiffundieren und nach der Vernetzung auf der luftseitigen Oberfläche nachgewiesen werden. Diese Kupferionen erklären auch die starke Katalyse der Vernetzungsreaktion bei RT; ihre Diffusion in den Polymerfilm ist für die deutliche Reaktionsbeschleunigung in μ m-dicken Schichten verantwortlich. Während der Nachvernetzung wirken die Kupferionen katalytisch auf die Umsetzung der Uretonimingruppen. Statt Carbodiimid entsteht während des Temperns daher eine neue chemische Gruppe, die bisher nicht sicher identifiziert ist. Vermutlich handelt es sich um substituierte, wasserstoffbrückengebundene Harnstoffgruppen, die z. B. aus der Reaktion von Carbodiimidgruppen mit verbliebenen Hydroxylgruppen des Polyurethansystems oder der Metalloberfläche entstehen. Denkbar ist auch die katalysierte Spaltung von Uretoniminringen durch Hydroxylgruppen. Ein weiterer Beleg für die katalytische Aktivität von Kupferionen oder -komplexen auf das Polymer ist die Spaltung von Uretdiongruppen aus der Dimerisierung des 4,4'-MDIs, die in Desmodur[®] CD bereits im Anlieferungszustand enthalten sind oder bei der weiteren Lagerung entstehen. Die Löslichkeit und Diffusion dieser ggf. komplexierten

Ionen sind der Grund für den charakteristischen, langreichweitigen Einfluss des Kupfers und die entsprechende Ausbildung von Interphasen, die Ausdehnungen von einigen Mikrometern erreichen.

Auf Gold weisen selbst ultradünne, vernetzte Polyurethanfilme keine substratspezifischen Charakteristika auf. Ihre chemische Struktur stimmt mit dem Bulk überein. Die Polyaddition wird hier also lediglich katalysiert (siehe oben). Goldoberflächen eignen sich somit als Referenz zum Vergleich mit den anderen Substratmetallen. Zugleich folgt aus diesem Resultat, dass die trockene Atmosphäre keinen Einfluss auf die chemischen Reaktionen im Polyurethanfilm nimmt, d. h., die unerwünschte Bildung von Harnstoffgruppen aus der Reaktion von Isocyanatgruppen mit Wasser aus der Atmosphäre wird unter den gewählten Bedingungen erfolgreich vermieden.

Die Filmbildung und die chemische Struktur vernetzter Dünnschichten auf Aluminium und Kupfer hängen entscheidend von der Lagerung dieser Metalle vor dem Spincoating ab. Für Filme auf Gold ist dies nicht der Fall. In Filmen auf Aluminium entstehen Harnstoffgruppen während der RT-Vernetzung bereits dann nachweisbar, wenn die Metalloberflächen der feuchten Umgebungsluft nur sehr kurze Zeit (einige Minuten bis zu einer Stunde) ausgesetzt waren. Mit zunehmendem Feuchteangebot an die Kupferoberflächen vor ihrer Beschichtung steigt die Harnstoffkonzentration systematisch an, obwohl die Filmpräparation stets in der gleichen, trockenen Luft erfolgt. Harnstoff entsteht hier als Reaktionsprodukt von Isocyanatgruppen mit Wasser. Da vergleichbare Filme auf entsprechend behandelten Goldsubstraten keine Harnstoffgruppen enthalten, müssen die Aluminium- bzw. die Kupfersubstrate die Quellen für dieses Wasser sein. Wahrscheinlich ist auch eine Katalyse der Harnstoffbildung durch diese Metalle.

Die Harnstoffbildung auf Aluminium korreliert mit einer Tendenz zur Entnetzung, die nicht unmittelbar nach der Schichtpräparation eintritt, sondern sich langsam während einiger Stunden nach dem Spincoating entwickelt, und mit der Ausscheidung einer steiferen Phase aus der elastomeren Polyurethanmatrix, für die der SFM-Materialkontrast Anhaltspunkte gibt. Die Harnstoffgruppen liegen hier in einer stark wasserstoffbrückengebundenen Form im Netzwerk vor und scheiden sich unter Umständen in einer – den Hartdomänen in segmentierten Polyurethanen ähnlichen – Form aus. Diese Phasenseparation führt nicht nur zur Trübung der Polyurethanschichten durch Lichtstreuung. Sie ist auch dafür verantwortlich, dass in den ultradünnen Filmen auf Aluminium, trotz eines ausreichenden Angebots an Hydroxylgruppen und selbst während der Nachvernetzung bei 90 °C, kein vollständiger Umsatz der verbliebenen Isocyanatgruppen erzielt werden kann. Die Entmischung sorgt offensichtlich für eine effektive Trennung der reaktiven funktionellen Gruppen. Die Ausscheidungen wirken vermutlich auch als Keime, die die Entnetzung fördern oder sogar hervorrufen. Auf Kupfer entstehen Harnstoffgruppen in nachweisbarer Menge erst dann, wenn die Substrate vor ihrer Be-

schichtung einige Stunden bis wenige Tage der Luft ausgesetzt waren. Die Entnetzung, die Wasserstoffbrückenbildung des Harnstoffs und die Phasenseparation müssen in diesem Fall mit der schnellen Cu^{2+} -katalysierten Polyurethanvernetzung konkurrieren. Im vernetzten Polymer werden letztlich Nichtgleichgewichtszustände eingefroren. Die Ausscheidung der festen Phase und die Blockierung des Umsatzes der restlichen Isocyanatgruppen werden daher zunächst nicht beobachtet. Die Harnstoffgruppen bilden außerdem nur schwache Wasserstoffbrücken aus. Die Filme auf Kupfer sind im Wesentlichen glatt, geschlossen und homogen. Deutlich wird die Konkurrenz der verschiedenen Prozesse erst, wenn die dünnen Polyurethanfilme auf Kupfer in lösungsmittelhaltiger Atmosphäre vernetzen, sodass die molekulare Beweglichkeit durch Quellung erhöht und die Polyaddition durch Verdünnung und Hydroxylverknappung verlangsamt ist. Dann entstehen Strukturen, die denen auf Aluminium gleichen.

Mithilfe der beschriebenen Präparations-, Mess- und Auswertemethodik gelingt es, substrat- und filmdickenabhängige Effekte in dünnen Filmen reaktiver Polymersysteme auf Metallen nachzuweisen und quantitativ zu erfassen. Für den Grenzfall μm -dicker Filme dominiert dagegen erwartungsgemäß das Bulkverhalten. Die Resultate lassen umfangreiche Rückschlüsse auf die chemische Struktur der Interphase und die Prozesse zu ihrer Entstehung zu.

Die gewählten Polymersysteme machen als Beispiele mit verallgemeinerbarem Charakter deutlich, dass die nativen Metalloberflächen in durchaus vielfältiger Art und Weise auf Kinetik und Umfang der sich in ihrer Nähe vollziehenden Polymerisation einwirken. So belegen die geringen Endumsätze in den dünnen Epoxidfilmen eine Hemmung der Polyaddition, während die Vernetzung des Polyurethans von den Substraten ohne Zweifel katalysiert wird. Doch auch für das Polyurethan wird unter bestimmten Umständen kein vollständiger Reaktionsumsatz erreicht, wenn zusätzliche Prozesse durch die Oberflächen induziert werden. Solche konkurrierenden Prozesse können physikalischer oder chemischer Natur sein. Die Vorzugsadsorption einer Komponente, wie die des Amins im Epoxidsystem, und ihre Migration zur Metallgrenzfläche führen zu Konzentrations- und Eigenschaftsgradienten. Die Resultate liefern außerdem genügend Hinweise auf die substratinduzierte Ausbildung von lateraler Entmischung bzw. Phasenseparation. Im Epoxidsystem ist die Ausscheidung von DETA-reichen Phasen wahrscheinlich. Denkbar ist auch die Entstehung von Kristalliten des DGEBA. Das Polyurethan, das im Bulk äußerst homogen ist, neigt in der Nähe von Aluminium- und Kupferoberflächen zur Ausscheidung von Strukturen, die denen in inhomogenen, segmentierten Polyurethansystemen ähneln. Auch chemische Reaktionen können für diese Strukturbildung verantwortlich sein, hier insbesondere die Reaktion von Isocyanatgruppen mit OH-Spezies und adsorbiertem Wasser der Oberfläche, die zur Harnstoffbildung und ausgeprägten intermolekularen Wechselwirkungen führen. Chemische Reaktionen der Polymersysteme mit den

Metallsubstraten oder die Katalyse von Nebenreaktionen prägen somit ebenfalls die Struktur der Interphase. Im gewählten Polyurethansystem wird dies auch anhand der charakteristischen Veränderungen von Uretonimin-, Carbodiimid- und Uretidiongruppen besonders deutlich. Im Epoxidsystem sind für das Substratmetall typische Alterungsprozesse eine Folge der Wechselwirkungen während der Lagerung oder, was wahrscheinlicher ist, die Konsequenz aus verschiedenen chemischen Strukturen in der Interphase, die bereits vor der Alterung vorlagen. Die Reichweite des Substrateinflusses bzw. der Prozesse, die zur Entstehung der Interphase und ihrer räumlichen Ausdehnung führen, kann beträchtlich größer ausfallen, wenn Spezies der Oberflächen in Lösung gehen und in das Polymer hineindiffundieren. Im Fall des Kupfers geschieht dies sowohl beim Epoxid- als auch beim Polyurethansystem in Form von Metallionen, die als Komplexe mit gewisser Mobilität vorliegen. Die beschriebenen Prozesse haben unterschiedliche Zeitkonstanten, konkurrieren untereinander und beeinflussen sich gegenseitig.

Die vielfältigen Resultate machen deutlich, dass die für das Kleben so wichtige Wechselwirkung zwischen reaktiven Polymersystemen und Metalloberflächen nicht allein auf die zwischen ihnen liegende *Grenzfläche* beschränkt ist, wo insbesondere die Adhäsionsmechanismen wirksam werden. Stattdessen entwickeln sich Interphasen mit charakteristischer chemischer und morphologischer Struktur als *Grenzschichten* mit verschiedener Ausdehnung. Diese Struktur bedingt Eigenschaften, die für die Leistungsfähigkeit und die Beständigkeit von Werkstoffverbunden von entscheidender Bedeutung sind. In Beschichtungen ist die zusätzliche Entstehung von Interphasen an der Grenzfläche zur Atmosphäre zu beachten.

Offene Polymerfilme erweisen sich in den ausgewählten Beispielen praxisnaher Modellklebstoffsysteme auf technisch relevanten, nativen Metalloberflächen als geeignetes Modell zur Charakterisierung dieser Interphasen. Sie ergeben sich aus der Wechselwirkung zwischen Polymersystemen und Substraten bzw. der Atmosphäre als äußerst komplexes Wechselspiel und Konkurrenz verschiedener physikalischer und chemischer Vorgänge, wie Vorzugsadsorption, Migration, Entmischung, Entnetzung, Kristallisation, Katalyse und chemische Reaktionen, Polymerisation und Verglasung. Die Eignung des Dünnschichtansatzes gilt, wenngleich die quantitative Übertragbarkeit auf die Interphase in technischen Materialverbunden bislang nicht vollständig sichergestellt ist. Die Einschränkungen und Vereinfachungen des Modells lassen jedenfalls weitere vergleichende Untersuchungen angeraten erscheinen.

Die vorliegenden Resultate zur chemischen Struktur und ihrer Entstehung in dünnen Epoxid- und Polyurethanschichten auf Gold, Aluminium und Kupfer motivieren somit weiterführende Forschungen und methodische Entwicklungen, die im folgenden Ausblick erörtert werden.

8 Ausblick

Ein wesentliches Ziel der vorliegenden Untersuchung war es, mit der Charakterisierung dünner Polymerfilme auf Metallen einen Zugang zur Struktur und zu den Eigenschaften der Polymer-Metall-Interphase zu erlangen. Dabei ist es gelungen, eine Vielzahl substrat- und filmdickenabhängiger Effekte nachzuweisen. Der zugrunde liegende Weg ist jedoch mit verschiedenen Einschränkungen und Vereinfachungen verbunden. So muss insbesondere die neue atmosphärenseitige Interphase in Kauf genommen werden, die ebenso wie die metallseitige Interphase Anteil an den messtechnisch erfassten, integralen Eigenschaften der Polymerfilme hat. Mit der neuen Grenzfläche zur Atmosphäre entsteht weiterhin eine zusätzliche geometrische Beschränkung des Polymers. In ultradünnen Filmen geht so insbesondere der potenzielle Stoffaustausch in Richtung von und nach der Bulkphase verloren, da die Diffusionsprozesse senkrecht zur Metalloberfläche erheblich beschränkt sind.

Für weiterführende Arbeiten wäre es daher vor allem wünschenswert, die Dünnschichtresultate anhand von Studien an dicken Beschichtungen und geschlossenen Klebungen zu verifizieren und insbesondere die quantitative Übertragbarkeit des gewählten Modells auf die Geometrie realer Verbunde und den Übergang von Bulk- nach Interphaseneigenschaften nachzuvollziehen. Dazu sind neue Präparations- und Messmethoden erforderlich. Die metallseitige Grenzschicht im Polymer sollte erstens mit geeigneten präparativen Maßnahmen freigelegt und mit ausreichend ortsauflösenden Methoden als Funktion des Substratabstandes charakterisiert werden. Das Ortsauflösungsvermögen etablierter Messverfahren kann z. B. mit der Erstellung von Keilschnitten mit sehr flachem Schnittwinkel weiter verbessert werden. So gelingt unter Umständen die Abbildung von chemischen Strukturgradienten auch mit der IR-Mikroskopie oder der μ -Ramanspektroskopie. Die lokalen mechanischen Eigenschaften sind voraussichtlich mit Brillouinmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie oder Nanoindentationsverfahren zugänglich. Zweitens sind die Eignung neuartiger bzw. weiterentwickelter Messverfahren für die zerstörungsfreie Charakterisierung der Interphase (z. B. von der Metallseite ausgehend) und auch ihre quantitative Auswertbarkeit zu überprüfen. Potenzial versprechende Methoden sind z. B. die Second-Harmonic-Spektroskopie (SHS), die Surface-Enhanced-Ramanspektroskopie (SERS) oder die Surface-Enhanced-Infrared-Absorption-Spektroskopie (SEIRAS; insbesondere die interne Reflexion in der sogenannten Kretschmann-Konfiguration mit geeignet metallisiertem ATR-Kristall).

Über die Erfassung von *Gradienten* senkrecht zur Substratoberfläche hinaus, motivieren die Resultate an dünnen Filmen des Epoxids und auch des Polyurethans weiterführende Untersuchungen mit Hinblick auf die Aufklärung der *lateralen* Strukturinhomogenität. Sowohl die filmdickenabhängige Heterogenität in dünnen Epoxidschichten als auch die Einschlüsse in

Polyurethanschichten auf Aluminium und Kupfer nach feuchter Lagerung der Substrate sind bisher nicht ausreichend verstanden. Die fortgeschrittenen Methoden der Bildauswertung ermöglichen ggf. eine verbesserte quantitative Erfassung der Resultate.

Auch die quantitative Auswertung der verfügbaren IR-Spektren kann weiter verbessert werden. Mit der Normierung der spektroskopischen Reaktionsumsätze (z. B. der Oxiran- und Isocyanatgruppen) auf das Absorptionsindexspektrum ist es in der vorliegenden Arbeit schon gelungen, eine Vergleichsgröße zu schaffen, die unabhängig von Messmethode (ATR oder ERAS), Messparametern (z. B. Einfallswinkel, Polarisation) und Probengeometrie (vor allem die Filmdicke) ist. Der chemische Umsatz bzw. die genauen Konzentrationen der einzelnen funktionellen Gruppen stehen jedoch weiterhin nicht zur Verfügung. Die Bestimmung dieser chemischen Umsätze erfordert die Bestimmung der konzentrationsabhängigen spektralen Empfindlichkeitskoeffizienten aus Kalibrierungsmessungen mit geeigneten Standards bekannter Zusammensetzung. Alternativ kann eine weitere unabhängige Messmethode herangezogen werden, die die Zusammensetzung IR-spektroskopierter Polymerbulkproben ermittelt. Dies scheitert jedoch bislang daran, dass die üblichen nasschemischen Verfahren wegen der Unlöslichkeit der vernetzten Epoxid- und Polyurethansysteme nicht anwendbar sind. Für eine Kalibrierung sind ggf. weitere Rechenschritte an den IR-Spektren erforderlich. Ziel der Bemühungen muss es schließlich sein, eine Korrelation zwischen absorptionsindexbasierten und chemischen Umsätzen herzustellen, die mit der verfügbaren Methodik auf die verschiedenen Bulk- und Dünnschichtproben adaptiert werden kann. Die Berechnung der chemischen Umsatzfunktionen aus den verfügbaren Graphen reduziert sich letztendlich auf eine Transformation der Umsatzkoordinate.

Erst wenn diese chemischen Umsätze und Konzentrationen zu den verschiedenen Edukten und Produkten der Polymersysteme verfügbar sind, ist ein direkter quantitativer Vergleich (z. B. Korrelation von Isocyanatverbrauch mit der Entstehung von Urethangruppen) auch physikalisch legitimiert. Die quantitative Auswertung weiterer IR-Banden verlangt darüber hinaus in den meisten Fällen die Entwicklung einer fundierten Routine zur Peakseparation. Diese muss insbesondere die verschiedenen Beiträge zu den Intensitäten der einzelnen Banden berücksichtigen, die sich nur semiquantitativ aus den Resultaten des QM-Molecular-Modellings und der Normalkoordinatenanalyse ergeben. Für OH-, NH- oder C=O-Banden sind zusätzlich die unterschiedlichen, im QM-Modelling nicht erfassten Möglichkeiten von Wasserstoffbrückenbindungen zu beachten.

Die Erweiterung der MIR-Spektren um den Bereich des nahen Infrarots (NIR; 15000 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1}) verspricht komplementäre Resultate zur chemischen Struktur der Polymere und zu ihrer Entstehung. Erste Messungen an Bulkproben und sehr dicken Schichten des Epoxids haben im Rahmen der vorliegenden Arbeit gezeigt, dass insbesondere die Aminbanden im NIR von den Peaks der Hydroxylgruppen besser separiert sind und so einer quantitativen

Auswertung leichter zugänglich werden (vgl. Anhang 10.8). Die Charakterisierung dünner Filme erfordert jedoch eine anspruchsvolle Adaption der MIR-Messtechniken, da die Absorption der Polymere im NIR-Bereich (Ober- und Kombinationsschwingungen) um zwei bis drei Größenordnungen kleiner als im MIR-Bereich (Grundschiebungen) ist.

An ultradünnen Epoxid- und Polyurethanfilmen konnte nachgewiesen werden, dass die Lagerung (bzw. die Vorgeschichte) der Substrate über die resultierende Polymerstruktur und Filmmorphologie mitentscheidet. In zukünftigen Arbeiten sollte daher der Einfluss einer gezielt variierten Oberflächenchemie und -topologie der Substrate auf die ultradünnen Filme eingehender untersucht werden. Diese Vorgehensweise verspricht weiterführende Erkenntnisse zur Wirkungsweise technisch relevanter Prozesse der Oberflächenbehandlung von Fügeteilen, die oft nur auf empirischem Wissen aufbauen.

Weitere Beachtung verdient außerdem die Einwirkung der Atmosphäre auf die Strukturbildung. Die vorliegende Arbeit hat gezeigt, dass die Einwirkung von Luftfeuchte und CO₂ auf ein typisches 2K-Epoxidsystem mit einem aliphatischen Amin als Vernetzer zu einem ausgesprochen komplexen Ensemble konkurrierender Prozesse und entsprechend komplizierter resultierender (Phasen-) Struktur führt. Da die technischen Prozesse zur Beschichtung und Klebstoffapplikation in der Regel an Luft erfolgen, sind die zugrunde liegenden Mechanismen durchaus praxisrelevant. Sie sollten vor allem auch mit Hinblick auf die Entstehung der Interphase detaillierter verstanden werden.

Die entwickelte Präparations-, Mess- und Auswertemethodik hat sich bei der Charakterisierung der dünnen Epoxid- und Polyurethanschichten auf Gold, Aluminium und Kupfer bewährt. Der Ansatz sollte ohne Einschränkungen auch auf andere Polymer-Metall-Systeme übertragen und angewandt werden können. Darüber hinaus erscheint es sinnvoll, die untersuchten Epoxid- und Polyurethan-Modellsysteme nun in einem weiteren Schritt um ausgewählte Additive oder Füllstoffe (z. B. Nanopartikel) zu erweitern, um der Komplexität technischer Klebstoffformulierungen näher zu kommen.

Nicht zuletzt eignet sich die gewählte Strategie auch für die Untersuchung von Alterungsphänomenen in der Interphase Polymer-Metall. Alterungssimulationen setzen bevorzugt auf die Geometrie offener Klebungen, um einen schnellen und gleichförmigen Zutritt des Alterungsmediums (über die Oberfläche statt über die Kante einer dünnen Klebfuge) sicherzustellen [116, 173, 282]. In ultradünnen Epoxidfilmen wurden im Rahmen dieser Arbeit vergleichbare Alterungseffekte schon im RT-vernetzten Zustand auf Kupfer und auf allen Substraten während der Nachvernetzung nachgewiesen. Erste Versuche zur Lagerung dieser Proben in verschiedenen Medien zeigen vielversprechende Resultate für die mögliche Aufklärung der bislang nicht verstandenen Mechanismen der Alterung.

9 Literaturverzeichnis

- [1] G. Habenicht,
Kleben - Grundlagen, Technologie, Anwendung,
3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, **1997**, ISBN 3-540-62445-7.
- [2] L. H. Sharpe,
Fundamentals of Adhesives and Sealants Technology,
C. A. Dostal (Ed.),
Engineered Materials Handbook,
2nd Edition, ASM International, **1999**, p. 1-73.
- [3] W. Brockmann,
Wie lange hält die Klebverbindung?,
Kleben & Dichten **1999**, 43, p. 10-16.
- [4] J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, J. R. Stevens, J. R. Dutcher,
Effect of free surfaces on the glass-transition temperature of thin polymer films,
Physical Review Letters **1996**, 77 (10), p. 2002-2005.
- [5] J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress,
The glass transition in thin polymer films,
Advances in Colloid and Interface Science **2001**, 94 (1-3), p. 167-196.
- [6] R. A. L. Jones, R. W. Richards,
Polymers at surfaces and interfaces,
Chapter 2.7: Dynamics of the polymer surface,
Cambridge University Press, Cambridge, **1999**, ISBN 0-521-47965-7, p. 50-55.
- [7] J. L. Keddie, R. A. L. Jones, R. A. Cory,
Size-dependent depression of the glass transition temperature in polymer films,
Europhysics Letters **1994**, 27 (1), p. 59-64.
- [8] J. L. Keddie, R. A. L. Jones, R. A. Cory,
Interface and surface driven effects on the glass transition temperature in polymer films,
Faraday Discussions **1994**, 98, p. 219-230.
- [9] O. Prucker, S. Christian, H. Bock, J. Rühle, C. W. Frank, W. Knoll,
Glass transition in ultrathin films,
C. W. Frank (Ed.),
Organic thin films - Structure and application,
American Chemical Society, Washington, DC, USA, **1998**, ISBN 0-8412-3564-3, p. 233-249.
- [10] S. F. Kistler, P. M. Schweizer,
Liquid Film Coating - Scientific principles and their technological implications,
Chapman & Hall, London, **1997**, ISBN 0-412-06481-2.
- [11] R. G. Larson, T. J. Rehg,
Spin Coating,
S. F. Kistler, P. M. Schweizer (Eds.),
Liquid film coating - Scientific principles and their technological implications, Chapter 14,
Chapman & Hall, London, **1997**, ISBN 0-412-06481-2, p. 709-734.
- [12] L. E. Scriven,
Physics and Applications of Dip Coating and Spin Coating,
Materials Research Society Symposium Proceedings **1988**, 121, p. 717-729.
- [13] D. E. Bornside,
Mechanism for the Local Planarization of Microscopically Rough Surfaces by Drying Thin Films of Spin-Coated Polymer/Solvent Solutions,
Journal of the Electrochemical Society **1990**, 137 (8), p. 2589-2595.

- [14] C. J. Lawrence,
The mechanics of spin coating of polymer films,
Physics of Fluids **1988**, 31 (10), p. 2786-2795.
- [15] C. J. Lawrence,
Spin coating with slow evaporation,
Physics of Fluids A: Fluid Dynamics **1990**, 2 (3), p. 453-456.
- [16] T. Ohara, Y. Matsumoto, H. Ohashi,
The film formation dynamics in spin coating,
Physics of Fluids A: Fluid Dynamics **1989**, 1 (12), p. 1949-1959.
- [17] L. M. Peurrung, D. B. Graves,
Film Thickness Profiles over Topography in Spin Coating,
Journal of the Electrochemical Society **1991**, 138 (7), p. 2115-2124.
- [18] B. Reisfeld, S. G. Bankoff, S. H. Davis,
The dynamics and stability of thin liquid films during spin coating. I. Films with constant rates of evaporation or absorption,
Journal of Applied Physics **1991**, 70 (10), p. 5258-5266.
- [19] B. Reisfeld, S. G. Bankoff, S. H. Davis,
The dynamics and stability of thin liquid films during spin coating. II. Films with unit-order and large Peclet numbers,
Journal of Applied Physics **1991**, 70 (10), p. 5267-5277.
- [20] K. J. Skrobis, D. D. Denton, A. V. Skrobis,
Effect of early solvent evaporation on the mechanism of the spin-coating of polymeric solutions,
Polymer Engineering and Science **1990**, 30 (3), p. 193-196.
- [21] L. L. Spangler, J. M. Torkelson, J. S. Royal,
Influence of solvent and molecular weight on thickness and surface topography of spin-coated polymer films,
Polymer Engineering and Science **1990**, 30 (11), p. 644-653.
- [22] B. Valeske,
Mikrostruktur und thermo-chemisches Verhalten in adhäsiv gebundenen, ultradünnen Filmen aus vernetzenden Polycyanuraten,
Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2003**.
- [23] J. Becker, G. Grün, R. Seemann, H. Mantz, K. Jacobs, K. R. Mecke, R. Blossey,
Complex dewetting scenarios captured by thin-film models,
Nature Materials **2003**, 2 (1), p. 59-63.
- [24] F. Brochard-Wyart,
Droplets: Capillarity and wetting,
M. Daoud, C. E. Williams (Eds.),
Soft Matter Physics, Chapter 1,
Springer-Verlag, Berlin, **1999**, ISBN 3-540-64852-6, p. 1-45.
- [25] S. Herminghaus, K. Jacobs, R. Seemann, D. Podzimek,
Strukturbildung und Dynamik in makromolekularen Filmen,
Nachrichten aus der Chemie **2001**, 49 (12), p. 1398-1404.
- [26] H. S. Khesghi,
The Fate of Thin Liquid Films after Coating,
S. F. Kistler, P. M. Schweizer (Eds.),
Liquid films coating - scientific principles and their technological implications, Chapter 6,
Chapman & Hall, London, **1997**, ISBN 0-412-06481-2, p. 183-205.
- [27] C. Redon, F. Brochard-Wyart, F. Rondelez,
Dynamics of dewetting,
Physical Review Letters **1991**, 66 (6), p. 715-718.
- [28] F. Brochard-Wyart, J.-M. Di Meglio, D. Quéré,
Physique des surfaces et des interfaces,
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences II **1987**, 304 (11), p. 553-558.

- [29] F. Brochard-Wyart, J. Daillant,
Drying of solids wetted by thin liquid films,
Canadian Journal of Physics **1990**, 68, p. 1084-1088.
- [30] F. Brochard-Wyart, P. G. de Gennes,
Dynamics of partial wetting,
Advances in Colloid and Interface Science **1992**, 39, p. 1-11.
- [31] J. B. Brzoska, F. Brochard-Wyart, F. Rondelez,
Exponential Growth of fingering instabilities of spreading films under horizontal thermal gradients,
Europhysics Letters **1992**, 19 (2), p. 97-102.
- [32] J. Daillant, J. J. Benattar,
Ultrathin films in wetting evidenced by x-ray reflectivity,
Physical Review A **1990**, 41 (4), p. 1963-1977.
- [33] G. Debrégeas, P. Martin, F. Brochard-Wyart,
Viscous bursting of suspended films,
Physical Review Letters **1995**, 75 (21), p. 3886-3889.
- [34] P. Martin, A. Buguin, F. Brochard-Wyart,
Bursting of liquid film on a liquid substrate,
Europhysics Letters **1994**, 28 (6), p. 421-426.
- [35] C. Sykes, C. Andrieu, V. D etappe, S. Deniau,
Critical radius of holes in liquid coating,
Journal de Physique III France **1994**, 4, p. 775-781.
- [36] P. M uller-Buschbaum, M. Stamm,
Correlated Roughness, Long-Range Correlations, and Dewetting of Thin Polymer Films,
Macromolecules **1998**, 31 (11), p. 3686-3692.
- [37] G. Reiter,
Dewetting of thin polymer films,
Physical Review Letters **1992**, 68 (1), p. 75-78.
- [38] G. Reiter, P. Auroy, L. Auvray,
Instabilities of Thin Polymer Films on Layers of Chemically Identical Grafted Molecules,
Macromolecules **1996**, 29 (6), p. 2150-2157.
- [39] S. Herminghaus, K. Jacobs, K. R. Mecke, J. Bischof, A. Fery, M. Ibn-Elhaj, S. Schlagowski,
Spinodal Dewetting in Liquid Crystal and Liquid Metal Films,
Science **1998**, 282 (5390), p. 916-919.
- [40] K. Jacobs, S. Herminghaus, K. R. Mecke,
Thin Liquid Polymer Films Rupture via Defects,
Langmuir **1998**, 14 (4), p. 965-969.
- [41] S. Herminghaus, K. Jacobs, R. Seemann,
The glass transition of thin polymer films: some questions and a possible answer,
The European Physical Journal E - Soft Matter **2001**, 5 (5), p. 531-538.
- [42] A. Budkowski,
Interfacial Phenomena in Thin Polymer Films: Phase Coexistence and Segregation,
A. Abe, A.-C. Albertsson, H.-J. Cantow, K. Duřek, S. Edwards, H. H ocker, J. F. Joanny,
H.-H. Kausch, T. Kobayashi, K.-S. Lee, J. E. McGrath, L. Monnerie, S. I. Stupp, U. W. Suter,
E. L. Thomas, G. Wegner, R. J. Young (Eds.),
Interfaces, Crystallization, Viscoelasticity (Advances in Polymer Science, Vol. 148),
Springer-Verlag, Berlin, **1999**, ISBN 3-540-65934-X, p. 1-111.
- [43] R. Fondecave, F. Brochard-Wyart,
Polymers as Dewetting Agents,
Macromolecules **1998**, 31 (26), p. 9305-9315.
- [44] J. S. Gutmann, P. M uller-Buschbaum, M. Stamm,
Complex pattern formation by phase separation of polymer blends in thin films,
Faraday Discussions **1999**, 112, p. 285-297.

- [45] J. Heier, E. J. Kramer, P. Revesz, G. Battistig, F. S. Bates, *Spinodal Decomposition in a Subsurface Layer of a Polymer Blend Film*, *Macromolecules* **1999**, 32 (11), p. 3758-3765.
- [46] R. A. L. Jones, R. W. Richards, *Polymers at surfaces and interfaces*, Chapter 5.3: Wetting and surface-driven phase separation in polymer solutions and mixtures, Cambridge University Press, Cambridge, **1999**, ISBN 0-521-47965-7, p. 227-241.
- [47] P. Müller-Buschbaum, S. A. O'Neill, S. Affrossman, M. Stamm, *Phase Separation and Dewetting of Weakly Incompatible Polymer Blend Films*, *Macromolecules* **1998**, 31 (15), p. 5003-5009.
- [48] P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, R. Cubitt, M. Stamm, *Probing the in-plane composition of thin polymer films with grazing-incidence small-angle neutron scattering and atomic force microscopy*, *Colloid & Polymer Science* **1999**, 277 (12), p. 1193-1199.
- [49] P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, M. Stamm, *Control of Surface Morphology by the Interplay Between Phase Separation and Dewetting*, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* **1999**, 38 (5&6), p. 577-592.
- [50] P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, M. Stamm, R. Cubitt, S. Cunis, G. von Krosigk, R. Gehrke, W. Petry, *Dewetting of thin polymer-blend films examined with GISAS*, *Physica B: Condensed Matter* **2000**, 283 (1-3), p. 53-59.
- [51] P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, J. Kraus, H. Walter, M. Stamm, *Suppression of roughness replication in bilayer films prepared by spin-coating*, *Macromolecules* **2000**, 33 (2), p. 569-576.
- [52] I. Glavchev, K. Petrova, I. Devedjiev, *Investigation of solvent interaction in epoxy coatings*, *Polymer Testing* **2000**, 19, p. 111-114.
- [53] M. W. Urban, *Surface and interface vibrational spectroscopy: relevance to adhesion*, *Journal of Adhesion Science and Technology* **1993**, 7 (1), p. 1-47.
- [54] R. Bhargava, B. G. Wall, J. L. Koenig, *Comparison of the FT-IR Mapping and Imaging Techniques Applied to Polymeric Systems*, *Applied Spectroscopy* **2000**, 54 (4), p. 470-479.
- [55] H. Günzler, M. Heise, *IR-Spektroskopie - Eine Einführung*, 3. neubearbeitete Auflage, VCH, Weinheim, **1996**, ISBN 3-527-28759-0.
- [56] B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy - Methods and Applications*, VCH, Weinheim, **1995**, ISBN 3-527-26446-9.
- [57] V. P. Tolstoy, I. V. Chernyshova, V. A. Skryshevsky, *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films*, Wiley Interscience, New Jersey, **2003**, ISBN 0-471-35404-X.
- [58] O. Stenzel, *Das Dünnschichtspektrum*, 1. Auflage, Akademie Verlag, Berlin, **1996**, ISBN 3-05-501728-5.
- [59] M. Milosevic, S. L. Berets, *Applications of the Theory of Optical Spectroscopy to Numerical Simulations*, *Applied Spectroscopy* **1993**, 47 (5), p. 566-574.
- [60] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, 6th Edition, Pergamon Press, Oxford, **1980**, ISBN 0-08-026481-6.

- [61] S. Berg,
Versuchsführung und Informationsumfang der Brewsterwinkel-Spektroskopie im Vergleich zur Externen Reflexions-Absorptions-Spektroskopie,
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **1998**.
- [62] H. A. Macleod,
Thin-film optical filters,
2nd Edition, Adam Hilger Ltd., Bristol, **1985**, ISBN 0-85274-784-5.
- [63] W. N. Hansen,
Internal Reflection Spectroscopy in Electrochemistry,
R. H. Muller (Ed.),
Optical Techniques in Electrochemistry (Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 9),
John Wiley & Sons, New York, **1973**, ISBN 0-471-20585-0, p. 1-60.
- [64] V. Hopfe, P. Klobes, W. Grähler,
FSOS - Softwaresystem zur IR-VIS-UV-Festkörper-, Schicht- und Oberflächenspektroskopie,
Software, Fraunhofer Institut für Werkstoffphysik und Schichttechnologie,
Dresden, **1996**.
- [65] W. Theiss,
SCOUT 2 - Spektrum Interpretation by Simulation,
Software V2.22, M.Theiss - Hard- and Software for Optical Spectroscopy,
Aachen, **2004**.
- [66] W. N. Hansen,
Electric Fields Produced by the Propagation of Plane Coherent Electromagnetic Radiation in a Stratified Medium,
Journal of the Optical Society of America **1986**, 58 (3), p. 380-390.
- [67] K. Yamamoto, H. Ishida,
Interpretation of Reflection and Transmission Spectra for Thin Films: Reflection,
Applied Spectroscopy **1994**, 48 (7), p. 775-787.
- [68] W. Theiss,
Analysis of optical spectra by computer simulation - from basics to batch mode,
M. Theiss Hard- und Software for Optical Spectroscopy, Aachen, **2002**.
- [69] R. W. Duerst, M. D. Duerst, W. L. Stebbings,
Transmission Infrared Spectroscopy,
F. M. Mirabella (Ed.),
Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy (Techniques in Analytical Chemistry Series), Chapter 2,
John Wiley & Sons, New York, **1998**, ISBN 0-471-12359-5, p. 11-81.
- [70] F. M. Mirabella,
Attenuated Total Reflection Spectroscopy,
F. M. Mirabella (Ed.),
Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy (Techniques in Analytical Chemistry Series), Chapter 4,
John Wiley & Sons, New York, **1998**, ISBN 0-471-12359-5, p. 127-184.
- [71] N. J. Harrick,
Internal Reflection Spectroscopy,
Harrick Scientific Corporation, Ossining, New York, **1979**.
- [72] S. Ekgasit,
ATR Spectral Intensity: What is the Upper Limit of Weak Absorption?,
Applied Spectroscopy **2000**, 54 (5), p. 756-758.
- [73] S. Ekgasit,
Technique for an Accurate Estimation of the Mean Square Electric Field in ATR FT-IR Spectroscopy,
Applied Spectroscopy **1998**, 52 (5), p. 773-776.

- [74] R. J. Lipert, B. D. Lamp, M. D. Porter,
Specular Reflection Spectroscopy,
F. M. Mirabella (Ed.),
Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy (Techniques in Analytical Chemistry Series), Chapter 3,
John Wiley & Sons, New York, **1998**, ISBN 0-471-12359-5, p. 83-126.
- [75] J. D. E. McIntyre, D. E. Aspnes,
Differential reflection spectroscopy of very thin surface films,
Surface Science **1971**, 24 (2), p. 417-434.
- [76] J. D. E. McIntyre,
Optical Reflection Spectroscopy of Chemisorbed Monolayers,
B. O. Seraphin (Ed.),
Optical Properties of Solids - New Developments, Chapter 11,
North-Holland, Amsterdam, **1976**, ISBN 0-7204-0363-4, p. 555-630.
- [77] J. D. E. McIntyre,
Specular Reflection Spectroscopy of the Electrode-Solution Interphase,
R. H. Muller (Ed.),
Optical Techniques in Electrochemistry (Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 9),
John Wiley & Sons, New York, **1973**, ISBN 0-471-20585-0, p. 61-166.
- [78] R. G. Greenler,
Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces by Reflection Techniques,
Journal of Chemical Physics **1966**, 44 (1), p. 310-315.
- [79] M. K. Gunde, Z. C. Orel,
Thickness-Dependent Optical Effects in Infrared Reflection-Absorption Spectra of a Fairly Thick Polymer Layer,
Applied Spectroscopy **2002**, 56 (1), p. 24-30.
- [80] E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross,
Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra,
Dover Publications, New York, **1955**, ISBN 0-486-63941-X.
- [81] C. W. Peterson, B. W. Knight,
Causality calculations in the time domain: An efficient alternative to the Kramers-Kronig method,
Journal of the Optical Society of America **1973**, 63 (10), p. 1238-1242.
- [82] C. C. Kim, J. W. Garland, H. Abad, P. M. Raccah,
Modeling the optical dielectric function of semiconductors: Extension of the critical-point parabolic-band approximation,
Physical Review B **1992**, 45 (20), p. 11749-11767.
- [83] R. Brendel,
Quantitative Infrared Study of Ultrathin MIS Structures by Grazing Internal Reflection,
Applied Physics A **1990**, 50 (6), p. 587-593.
- [84] J. C. Maxwell Garnett,
Colors in metal glasses and in metallic films,
Philosophical Transactions of the Royal Society of London **1904**, 203, p. 385-420.
- [85] D. A. G. Bruggeman,
Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Systemen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen,
Annalen der Physik **1935**, 24 (7+8), p. 636-679.
- [86] C. Wehlack,
Möglichkeiten von IR-Spektroskopie und Spektrensimulation für die Untersuchung dünner Epoxidklebstoffschichten auf Aluminium-Substraten,
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2001**.
- [87] *IR Mentor Pro*[®],
Software-Datenbank V2.0, Bio Rad Laboratories, Sadtler Division,
Philadelphia, PA, USA, **1996**.

- [88] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, Boston, **1991**, ISBN 0-12-451160-0.
- [89] N. P. G. Roeges, *A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures*, John Wiley & Sons, Chichester, **1994**, ISBN 0-471-93998-6.
- [90] B. Smith, *Infrared Spectral Interpretation - A Systematic Approach*, CRC Press, Boca Raton, **1999**, ISBN 0-8493-2463-7.
- [91] G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies - Tables and Charts*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Chichester, **1994**, ISBN 0-471-94230-8.
- [92] H. L. Lee, K. Neville, *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill, New York, **1967**, ISBN 0-07-036997-6.
- [93] G. C. Stevens, *Cure Kinetics of a Low Epoxide/Hydroxyl Group-Ratio Bisphenol A Epoxy Resin-Anhydride System by Infrared Absorption Spectroscopy*, *Journal of Applied Polymer Science* **1981**, 26, p. 4259-4278.
- [94] B. Schneider, O.-D. Hennemann, W. Possart, *The Adhesion of Maleic Anhydride on Native Aluminium Oxide: An Approach by Infrared Spectroscopy and Quantum-Mechanical Modeling*, *Journal of Adhesion* **2002**, 78 (9), p. 779-797.
- [95] *Materials Studio[®] Discover*, Software, Accelrys, Inc., San Diego, CA, USA, **2001**.
- [96] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, ISBN 3-527-29918-1.
- [97] *Materials Studio[®] DMol³*, Software V2.0, Accelrys, Inc., San Diego, CA, USA, **2001**.
- [98] B. Delley, *From molecules to solids with the DMol³ approach*, *Journal of Chemical Physics* **2000**, 113 (18), p. 7756-7764.
- [99] B. Delley, *An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules*, *Journal of Chemical Physics* **1990**, 92 (1), p. 508-517.
- [100] B. Schneider, *Untersuchung von Adhäsiv/Substrat-Grenzbereichen mit Infrarot-Spektroskopie und Molecular Modelling*, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2001**.
- [101] B. A. Hess, L. J. Schaad, P. Carsky, R. Zahradnik, *Ab initio calculations of vibrational spectra and their use in the identification of unusual molecules*, *Chemical Reviews* **1986**, 86 (4), p. 709-730.
- [102] H.-J. Eichler, A. Fleischer, J. Kross, M. Krystek, H. Lang, H. Niedrig, H. Rauch, G. Schmahl, H. Schoenebeck, E. Sedlmayr, H. Weber, K. Weber, *Optik*, 9. Auflage, Walter de Gruyter & Co, Berlin, New York, **1993**, ISBN 3-11-012973-6.

- [103] H. Schumann,
Metallographie,
Kapitel 1.2: Lichtmikroskopie,
13. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1991**, ISBN 3-342-00431-2,
p. 46-49.
- [104] H. Vogel,
Gerthsen Physik,
18. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **1995**, ISBN 3-540-59278-4.
- [105] C. Daniel, F. Mücklich,
Quantification of Periodic Surface Structures by White-Light Interferometry,
Practical Metallography **2004**, 41 (6), p. 277-285.
- [106] P. de Groot, L. Deck,
Three-dimensional imaging by sub-Nyquist sampling of white-light interferograms,
Optics Letters **1993**, 18 (17), p. 1462-1464.
- [107] S. M. Hues, R. J. Colton, E. Meyer, H.-J. Güntherodt,
Scanning Probe Microscopy of Thin Films,
MRS Bulletin **1993**, 18 (1), p. 41-49.
- [108] A. Knoll, R. Magerle, G. Krausch,
Tapping Mode Atomic Force Microscopy on Polymers: Where is the True Sample Surface?,
Macromolecules **2001**, 34 (12), p. 4159-4165.
- [109] R. Höper, T. Gesang, W. Possart, O.-D. Hennemann, S. Bosek,
Imaging elastic sample properties with an atomic force microscope operating in the tapping mode,
Ultramicroscopy **1995**, 60 (1), p. 17-24.
- [110] R. Höper,
Abbildungseigenschaften eines Rasterkraftmikroskops im Contact und Tapping Mode in Bezug auf die Untersuchung struktureller und mechanischer Probeneigenschaften,
Dissertation, Universität Bremen, **1995**.
- [111] J. Chen, R. K. Workman, D. Sarid, R. Höper,
Numerical simulations of a scanning force microscope with a large-amplitude vibrating cantilever,
Nanotechnology **1994**, 5 (4), p. 199-204.
- [112] *A Short Course in Ellipsometry*,
J. A. Woolam (Ed.),
Manual zur Meß- und Analyse-Software WVASE32[®],
Dokumentation des M-44 Ellipsometers, J. A. Woollam Co., Inc., Research and Instrumentation,
Lincoln, USA, **1997**.
- [113] *WVASE32[®]*,
Mess- und Auswertesoftware V3.449, J. A. Woollam Co., Inc.,
Lincoln, USA, **2004**.
- [114] *MetroPro[®]*,
Messsoftware V7.2.0, Zygo Corporation,
Middlefield, CT, USA, **1997**.
- [115] T. Gesang, D. Fanter, R. Höper, W. Possart, O.-D. Hennemann,
Comparative Film Thickness Determination by Atomic Force Microscopy and Ellipsometry for Ultrathin Prepolymer Films,
Surface and Interface Analysis **1995**, 23 (12), p. 797-808.
- [116] C. Bockenheimer,
Epoxid und Aluminium im Klebverbund nach mechanischer Vorbehandlung und nach Alterung,
Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2003**.
- [117] T. Morimoto, M. Nagao, F. Tokuda,
The Relation between the Amounts of Chemisorbed and Physisorbed Water on Metal Oxides,
The Journal of Physical Chemistry **1969**, 73 (1), p. 243-248.

- [118] J. C. Bolger,
Acid Base Interactions Between Oxide Surfaces and Polar Organic Compounds,
K. L. Mittal (Ed.),
Adhesion Aspects of Polymeric Coatings,
Plenum Press, New York, **1983**, ISBN 0-306-41250-0, p. 3-18.
- [119] S. Dieckhoff, W. Brockmann, F. Faupel, W. Possart, J. K. Krüger,
Adhäsions- und Alterungsmechanismen in Polymer-Metall-Übergängen,
Abschlußbericht, BMBF-Projekt 03D0074, TIB Hannover, **2004**.
- [120] R. A. Haefer,
Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie, Teil I: Beschichtungen von Oberflächen,
Springer-Verlag, Berlin, **1987**, ISBN 3-540-16723-4.
- [121] G. Kienel,
Vakuumbeschichtung,
VDI-Verlag, Düsseldorf, **1993**, ISBN 3-18-401314-6.
- [122] M. Ohring,
The materials science of thin films,
Academic Press, Boston, **1992**, ISBN 0-12-524990-X.
- [123] F.-W. Bach, K. Möhwald, A. Laarmann, T. Wenz,
Moderne Beschichtungsverfahren,
2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, ISBN 3-527-30977-2.
- [124] H. T. G. Hentzell, C. R. M. Grovenor, D. A. Smith,
Grain structure variation with temperature for evaporated metal films,
Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **1984**, 2 (2),
p. 218-219.
- [125] K. H. Westmacott, S. Hinderberger, T. Radetic, U. Dahmen,
PVD growth of fcc metal films on single crystal Si and Ge substrates,
Materials Research Society Symposium Proceedings **1999**, 562, p. 93-102.
- [126] M. Glodde,
Gold kleben - (k)eine Kunst,
Adhäsion - Kleben und Dichten **1999**, 43 (9), p. 36-39.
- [127] Y. Takahashi, S. Matsusaka,
Adhesional bonding of fine gold wires to metal substrates,
Journal of Adhesion Science and Technology **2003**, 17 (3), p. 435-451.
- [128] W. Pohlmann,
Geklebte Bändchenverbindungen für planare Mikro- und Millimeterwellenschaltungen,
Fortschritts-Berichte VDI, Reihe 9, Nr. 281,
VDI Verlag, Düsseldorf, **1998**, ISBN 3-18-328109-0.
- [129] M. Glodde, A. Hartwig, O.-D. Hennemann, W.-D. Stohrer,
Adhesion promoters for gold: Bis-(ω -aminoalkyl)-disulfides,
International Journal of Adhesion & Adhesives **1998**, 18, p. 359-364.
- [130] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo,
Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold,
Journal of the American Chemical Society **1989**, 111 (1), p. 321-335.
- [131] P. E. Laibinis, B. J. Palmer, S.-W. Lee, G. K. Jennings,
The synthesis of organothiols and their assembly into monolayers on gold,
A. Ulman (Ed.),
Self-assembled monolayers of thiols (Thin Films, Vol. 24), Chapter 1,
Academic Press, San Diego, **1998**, ISBN 0-12-533024-3, p. 1-41.
- [132] R. G. Nuzzo, F. A. Fusco, D. L. Allara,
Spontaneously organized molecular assemblies - 3. Preparation and properties of solution adsorbed monolayers of organic disulfides on gold surfaces,
Journal of the American Chemical Society **1987**, 109 (8), p. 2358-2368.

- [133] W. Possart, J. K. Krüger, S. Dieckhoff, T. Britz, H. Neurohr, B. Valeske, C. Wehlack, R. Wilken, *Adhäsion und Vernetzung eines Modell-Epoxids auf oxidierten Aluminium- und Magnesiumoberflächen*, Abschlußbericht, DFG-Projekt Po 577/3-1; Kr 653/9-1; Di 792/1-1, Saarbrücken, **2002**.
- [134] K. Wefers, C. Misra, *Oxides and Hydroxides of Aluminium*, Alcoa Technical Paper No. 19 (revised), Alcoa Laboratories, St. Louis, MO, **1987**.
- [135] B. R. Strohmeier, *An ESCA method for determining the oxide thickness on aluminium alloys*, *Surface and Interface Analysis* **1990**, 15 (1), p. 51-56.
- [136] T. Do, S. J. Splinter, C. Chen, N. S. McIntyre, *The oxidation kinetics of Mg and Al surfaces studied by AES and XPS*, *Surface Science* **1997**, 387 (1-3), p. 192-198.
- [137] E. Baumgarten, R. Wagner, C. Lentjes-Wagner, *Quantitative determination of hydroxyl groups on alumina by IR spectroscopy*, *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie* **1989**, 334 (3), p. 246-251.
- [138] K.-H. Ernst, J. Patscheider, R. Hauert, *XPS study of the a-C:H/Al₂O₃ interface*, *Surface and Interface Analysis* **1994**, 21 (1), p. 32-37.
- [139] K. Konstadinidis, B. Thakkar, A. K. Chakraborty, L. W. Potts, R. Tannenbaum, M. Tirrell, J. F. Evans, *Segment level chemistry and chain conformation in the reactive adsorption of poly(methyl methacrylate) on aluminium oxide surfaces*, *Langmuir* **1992**, 8 (5), p. 1307-1317.
- [140] J. C. Lavalley, M. Bensitel, J. P. Gallas, J. Lamotte, G. Busca, V. Lorenzelli, *FT-IR study of the $\delta(\text{OH})$ mode of surface hydroxy groups on metal oxides*, *Journal of Molecular Structure* **1988**, 175, p. 453-458.
- [141] I. Olefjord, A. Nylund, *Surface analysis of oxidized aluminium. 2. Oxidation of Al in dry and humid atmosphere studied by ESCA, SEM, SAM and EDX*, *Surface and Interface Analysis* **1994**, 21 (5), p. 290-297.
- [142] K. Wefers, *Properties and characterization of surface oxides on aluminium alloys*, *Aluminium* **1981**, 57 (11), p. 722-726.
- [143] P. B. Barna, Z. Bodó, G. Gergely, J. Ádám, P. Croce, P. Jakab, *Ellipsometric and X-ray specular reflection studies on naturally grown overlayers on aluminium thin films*, *Thin Solid Films* **1984**, 120 (4), p. 249-256.
- [144] L. Volpe, *A technique for measuring adsorption of gases on flat surfaces*, *Key Engineering Materials* **1988**, 20-28, p. 4091-4097.
- [145] W. Possart, *Physik und Chemie der Adhäsion*, *Lehrgangs-Skript "European Adhesive Engineer"*, Kapitel 4, Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM), Bremen, **2001**.
- [146] H. Knözinger, P. Ratnasamy, *Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites*, *Catalysis Reviews: Science & Engineering* **1978**, 17 (1), p. 31-70.
- [147] *Kleben von Kupfer und Kupferlegierungen*, DKI-Informationsdruck Nr. i007, Deutsches Kupfer-Institut, Düsseldorf, **1997**.
- [148] J. Marsh, L. Minel, M.-G. Barthés-Labrousse, D. Gorse, *Interaction of epoxy model molecules with Al, anodized Al and Cu: An XPS study*, *Applied Surface Science* **1998**, 133 (4), p. 270-286.

- [149] H. L. Lee, K. Neville,
Epoxy-Resin Adhesives,
H. L. Lee, K. Neville (Eds.),
Handbook of Epoxy Resins, Chapter 21,
McGraw-Hill, New York, **1967**, ISBN 0-07-036997-6, p. 21/1-21/55.
- [150] S. J. Shaw,
Epoxy resin adhesives,
B. Ellis (Ed.),
Chemistry and Technology of Epoxy Resins,
Chapman & Hall, London, **1993**, ISBN 0-216-93232-7, p. 206-253.
- [151] Z. W. Wicks, F. N. Jones, S. P. Pappas,
Organic Coatings Science and Technology,
2nd Edition, Wiley-Interscience, New York, **1999**, ISBN 0-471-24507-0.
- [152] W. Possart, J. K. Krüger, S. Dieckhoff, J. Batal, A. Meiser, U. Müller, H. Neurohr, M. Noeske,
C. Wehlack,
*Adhäsion und Vernetzung eines Modell-Epoxids auf oxidierten Aluminium- und
Magnesiumoberflächen*,
Abschlußbericht - zweite Förderungsperiode, DFG-Projekt Po 577/3-2; Kr 653/9-2; Di 792/1-2,
2005.
- [153] M.-G. Barthés-Labrousse,
Adhesion Mechanisms at Amine-Cured Epoxy/Aluminium Interfaces,
Journal of Adhesion **1996**, 57 (1-4), p. 65-75.
- [154] H. Jahn,
Epoxidharze,
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1969**.
- [155] B. Ellis,
Introduction to the Chemistry, Synthesis, Manufacture and Characterization of Epoxy Resins,
B. Ellis (Ed.),
Chemistry and Technology of Epoxy Resins,
Chapman & Hall, London, **1993**, ISBN 0-216-93232-7, p. 1-36.
- [156] G. Kempfer, F. Kasper, D. Kreysig, E. Uhlemann, F. Welsch,
Chemie für Lehrer, Band 9: Synthetische Hochpolymere,
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1976**.
- [157] J. F. Harrod,
Reactions of primary amines with epoxides,
Journal of Applied Polymer Science **1962**, 6 (24), p. S63-64.
- [158] L. Shechter, J. Wynstra, R. P. Kurkijy,
Glycidyl Ether Reactions with Amines,
Industrial and Engineering Chemistry **1956**, 48 (1), p. 94-97.
- [159] K. Lederer,
Technische Kunststoffe,
H. Batzer (Ed.),
Polymere Werkstoffe, Band III: Technologie 2, Abschnitt 1.A.7,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1984**, ISBN 3-136-48301-4, p. 131-198.
- [160] G. C. Stevens,
Microstructure in Crosslinked Epoxy Polymers,
A. J. Kinloch (Ed.),
Structural Adhesives: Developments in Resins and Primers,
Elsevier Applied Science Publishers Ltd., London, **1986**, ISBN 1-85166-002-X, p. 201-267.
- [161] C. C. Riccardi, H. E. Adabbo, R. J. J. Williams,
Curing Reactions of Epoxy Resins with Diamines,
Journal of Applied Polymer Science **1984**, 29, p. 2481-2491.
- [162] J. L. Han, K. H. Hsieh, W. Y. Chiu,
Kinetics of Curing Reaction of Epoxide Catalyzed by Tertiary Amine,
Journal of Applied Polymer Science **1993**, 50 (6), p. 1099-1106.

- [163] S. Paul, B. Raanby,
The reaction of epoxy side groups in polymers and amines - Influence of solvent and additives,
Journal of the Oil and Colour Chemists' Association **1979**, 62, p. 153-156.
- [164] L. A. O'Neill, C. P. Cole,
Chemical and spectroscopic studies of epoxy resin reactions in the surface coating field,
Journal of Applied Chemistry **1956**, 6 (8), p. 356-364.
- [165] C. A. May,
Epoxy Resins - Chemistry and Technology,
Marcel Dekker, New York, **1988**, ISBN 0-8247-7690-9.
- [166] H. C. Anderson,
The Effect of an Amine Cured Epoxy Resin on the Stability of Trinitrotoluene. Mechanisms of cure of an epoxy resin with four different amine curing agents,
SPE Journal **1960**, 16, p. 1241-1245.
- [167] B. Ellis,
Chemistry and Technology of Epoxy Resins,
Chapman & Hall, London, **1993**, ISBN 0-216-93232-7.
- [168] X. Wang, J. K. Gillham,
Competitive Primary Amine / Epoxy and Secondary Amine / Epoxy Reactions: Effect on the Isothermal Time-to-Vitrify,
Journal of Applied Polymer Science **1991**, 43, p. 2267-2277.
- [169] K. Dušek,
Are Cured Thermoset Resins Inhomogeneous?,
Die Angewandte Makromolekulare Chemie **1996**, 240 (1), p. 1-15.
- [170] R. E. Cuthrell,
Macrostructure and Environment-Influenced Surface Layer in Epoxy Polymers,
Journal of Applied Polymer Science **1967**, 11 (6), p. 949-952.
- [171] R. E. Cuthrell,
Epoxy Polymers. II. Macrostructure,
Journal of Applied Polymer Science **1968**, 12 (6), p. 1263-1278.
- [172] K. Dušek, J. Pleštil, S. Lednický, S. Lunak,
Are Cured Epoxy Resins Inhomogeneous?,
Polymer **1978**, 19 (4), p. 393-397.
- [173] D. Fata,
Epoxidsysteme im Verbund mit rostfreien Stählen - Vernetzung und Alterung,
Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2005**.
- [174] J.-P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R. J. J. Williams,
Thermosetting Polymers,
Marcel Decker, Inc., New York, Basel, **2002**, ISBN 0-8247-0670-6.
- [175] U. T. Kreibich, F. Lohse, R. Schmid, G. Wegner,
Einfluß struktureller Merkmale,
H. Batzer (Ed.),
Polymere Werkstoffe, Band I: Chemie und Physik, Kapitel 6,
Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1985**, p. 587-714.
- [176] J. Mijovic, L. Tsay,
Correlations between dynamic mechanical properties and nodular morphology of cured epoxy resins,
Polymer **1981**, 22 (7), p. 902-906.
- [177] C. Wu, J. Zuo, B. Chu,
Laser Light Scattering Studies of Epoxy Polymerization of 1,4-Butanediol Diglycidyl Ether with cis-1,2-Cyclohexanedicarboxylic Anhydride,
Macromolecules **1989**, 22 (2), p. 838-482.
- [178] K. Demmler, K. Bergmann, E. Schuch,
Neue Einsichten in die Struktur von UP-Harz-Formstoffen,
Kunststoffe **1972**, 62 (12), p. 845-850.

- [179] T. Takahama, P. H. Geil,
Structural Inhomogeneities of Cured Epoxy Resins,
Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications **1982**, 3 (6), p. 389-394.
- [180] J. P. Bell, J. A. Reffner, S. Petrie,
Amine-Cured Epoxy Resins: Adhesion Loss Due to Reaction with Air,
Journal of Applied Polymer Science **1977**, 21 (4), p. 1095-1102.
- [181] S. G. Croll,
Atmospheric Gases and the Hardening of an Amine-Cured Epoxy Coating,
Journal of Coatings Technology **1980**, 52 (664), p. 65-69.
- [182] J. C. Graham, D. A. Gloskey, T. G. Fisher, R. A. Garling,
Effect of Temperature and Relative Humidity on Intercoat Adhesion Failure of Aliphatic Amine Cured Epoxy Coatings,
Journal of Coatings Technology **1988**, 60 (760), p. 35-39.
- [183] P. A. Lucas, P. A. Clark, R. J. Haney, M. R. Kittek,
Investigation of Water Spot and Blush Resistance of Epoxy Industrial Floors,
Journal of Protective Coatings and Linings **1998**, 15 (8), p. 20-27.
- [184] E. B. Rinker, S. S. Ashour, O. C. Sandall,
Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Blends of Diethanolamine and Methyl-diethanolamine,
Industrial and Engineering Chemistry Research **2000**, 39 (11), p. 4346-4356.
- [185] B. L. Burton,
Amine-Blushing Problems? No Sweat!,
Abstract, *Fall 2001 Epoxy Resin Formulators' Meeting of The Society of the Plastics Industry*,
Baltimore, Maryland, USA, September 9-11, **2001**, p. 1-17.
- [186] X. Gu, D. Martin, J. Martin, T. Nguyen,
Surface, Interface and Bulk Microstructures of Amine-cured Epoxies - An Intensive AFM Study,
Proceedings, *27th Annual Meeting of the Adhesion Society*,
Wilmington, NC, USA, February 15-18, **2003**, p. 507-509.
- [187] H. Batzer, F. Lohse, R. Schmid,
Einfluß struktureller Merkmale auf die physikalischen Eigenschaften vernetzter Epoxidharze,
Die Angewandte Makromolekulare Chemie **1973**, 29/30 (402), p. 349-411.
- [188] J.-P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R. J. J. Williams,
Are Cured Thermosets Inhomogeneous?,
J.-P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R. J. J. Williams (Eds.),
Thermosetting Polymers, Chapter 7,
Marcel Decker, Inc., New York, Basel, **2002**, ISBN 0-8247-0670-6, p. 206-225.
- [189] J. Bouchet, A. A. Roche, P. Hamelin,
Internal stresses, Young's modulus and practical adhesion of organic coatings applied onto 5754 aluminium alloy,
Thin Solid Films **1999**, 355-356, p. 270-276.
- [190] J. Bouchet, A. A. Roche, E. Jaquelin,
Determination of residual stresses in coated metallic substrates,
Journal of Adhesion Science and Technology **2001**, 15 (3), p. 321-344.
- [191] J. Bouchet, A. A. Roche, E. Jacquelin, G. W. Scherer,
Practical adhesion of organic coatings to metals: The role of the interphase and its residual stresses,
K. L. Mittal (Ed.),
Adhesion Aspects of Thin Films, Vol. 1,
VSP, Utrecht (The Netherlands), **2001**, ISBN 90-6764-338-6, p. 217-237.
- [192] A. A. Roche, M. Aufray, J. Bouchet,
The Role of the Residual Stresses of the Epoxy-Aluminum Interphase on the Interfacial Fracture Toughness,
Journal of Adhesion **2006**, 82 (9), p. 867-886.

- [193] S. G. Croll,
Adhesion and Internal Strain in Polymeric Coatings,
K. L. Mittal (Ed.),
Adhesion Aspects of Polymeric Coatings,
Plenum Press, New York, **1983**, ISBN 0-306-41250-0, p. 107-129.
- [194] J. Comyn, C. C. Horley, D. P. Oxley, R. G. Pritchard, J. L. Tegg,
The Application of Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy to Epoxide Adhesives,
Journal of Adhesion **1981**, 12 (3), p. 171-188.
- [195] S. Affrossman, N. M. D. Brown, R. A. Pethrick, V. K. Sharma, R. J. Turner,
Inelastic Electron Tunneling Spectroscopic Studies of Adsorption of a Simulated Epoxy Resin,
Applications of Surface Science **1983**, 16 (3-4), p. 469-473.
- [196] R. G. Dillingham, F. J. Boerio,
Interphase Composition in Aluminum/Epoxy Adhesive Joints,
Journal of Adhesion **1987**, 24 (2-4), p. 315-335.
- [197] F. Fondeur, J. L. Koenig,
FT-IR Microscopy Studies of Water Ingress into Aluminum-Adhesive Joints,
Journal of Adhesion **1993**, 43 (4), p. 263-271.
- [198] S. G. Hong, F. J. Boerio,
Effect of Silanes on the Interfacial Compositions of Epoxy/metal Adhesive Bonds: XPS and RAIR Analyses,
Surface and Interface Analysis **1994**, 21 (9), p. 650-658.
- [199] S. G. Hong, F. J. Boerio,
Assimilation of oil from metal surfaces by epoxy adhesives: XPS and ATR analyses,
Journal of Applied Polymer Science **1995**, 55 (3), p. 437-449.
- [200] J. L. Racich, J. A. Koutsky,
Boundary Layers in Thermosets,
S. S. Labana (Ed.),
Chemistry and properties of crosslinked polymers,
Academic Press, New York, **1977**, ISBN 0-12-432250-3, p. 303-323.
- [201] K. Nakamae, E. Nishino, X. Airu, S. Asaoka,
Localization of the curing agent at an epoxy resin/oxidized aluminium interface,
International Journal of Adhesion & Adhesives **1995**, 15 (1), p. 15-20.
- [202] D. Arayasantiparb, S. McKnight, M. Libera,
Compositional variation within the epoxy/adherend interphase,
Journal of Adhesion Science and Technology **2001**, 15 (12), p. 1463-1484.
- [203] K. Horie, H. Murai, I. Mita,
Bonding of epoxy resin to graphite fibres,
Fibre Science and Technology **1976**, 9 (4), p. 253-264.
- [204] W. Brockmann, O.-D. Hennemann, H. Kollek, C. Matz,
Adhesion in bonded aluminium joints for aircraft construction,
International Journal of Adhesion & Adhesives **1986**, 6 (3), p. 115-143.
- [205] S. Affrossman, S. M. MacDonald,
The Adsorption of a Model Epoxy-Resin, N-Propyl-2-Hydroxybutylamine, on Aluminium Surface Studied by Static Secondary Ion Mass-Spectroscopy,
Langmuir **1994**, 10 (7), p. 2257-2261.
- [206] F. J. Boerio, S. L. Chen,
Reflection-Absorption Infrared Spectroscopy and Ellipsometry of Epoxy Films on Metals,
Applied Spectroscopy **1979**, 33 (2), p. 121-126.
- [207] H. Bolouri, R. A. Pethrick, S. Affrossman,
Bonding of a Simulated Epoxy Resin to Aluminium Surfaces Studied by XPS,
Applications of Surface Science **1983**, 17 (2), p. 231-240.

- [208] N. M. D. Brown, R. J. Turner, S. Affrossman, I. R. Dunkin, R. A. Pethrick, C. J. Shields, *Adsorption of a simulated epoxy resin fragment: IETS and matrix isolation i.r. study of an adduct of n-propylamine and 1,2-epoxy butane*, *Spectrochimica Acta* **1985**, 40B (5/6), p. 847-851.
- [209] C. Fauquet, P. Dubot, L. Minel, M.-G. Barthés-Labrousse, M. Rei Vilar, M. Villatte, *Adsorption of monoethanolamine on clean, oxidized and hydroxylated aluminium surfaces: a model for amine-cured epoxy/aluminium interfaces*, *Applied Surface Science* **1994**, 81 (4), p. 435-441.
- [210] F. Gaillard, M. Romand, D. Verchere, H. Hoquaux, *Zinc coated steel/epoxy adhesive systems: investigation of the interfacial zone by FTIR spectroscopy*, *Journal of Adhesion* **1994**, 46 (1-4), p. 227-241.
- [211] J. A. Kelber, R. K. Brow, *Model epoxy/metal-oxide chemical interactions: diethanolamine on oxidized copper and aluminium*, *Applied Surface Science* **1992**, 59 (3-4), p. 273-280.
- [212] J. Marsh, L. Minel, M.-G. Barthés-Labrousse, D. Gorse, *The nature of the surface acidity of anodised titanium: an XPS study using 1,2-diaminoethane*, *Applied Surface Science* **1996**, 99 (4), p. 335-343.
- [213] J. S. Crompton, *Interfacial properties and stability in bonded aluminium*, *Journal of Materials Science* **1989**, 24 (5), p. 1575-1581.
- [214] Y. H. Kim, G. F. Walker, J. Kim, J. J. Park, *Adhesion and interface studies between copper and polyimide*, *Journal of Adhesion Science and Technology* **1987**, 1 (4), p. 331-340.
- [215] D. L. Allara, C. W. White, *Microscopic Mechanisms of Oxidative Degradation and Its Inhibition at a Copper-Polyethylene Interface*, *Advances in Chemistry Series* **1978**, 169, p. 273-292.
- [216] M. S. Sennett, W. X. Zukas, S. E. Wentworth, *Molecular Dynamics Simulation of Epoxy Adhesive Monomer Interactions with Alumina Surfaces*, *Computational Polymer Science* **1992**, 2 (2&3), p. 124-130.
- [217] S. E. Wentworth, P. R. Bergquist, M. S. Sennett, J. L. Mead, W. X. Zukas, *Recent Investigations of Adherend Surface Effects on Adhesive Cure Chemistry*, *Proceedings, Adhesion '93, Fifth International Conference*, Institute of Materials, University of York, York, UK, September 6-8, **1993**, p. 6-13.
- [218] W. X. Zukas, K. J. Craven, S. E. Wentworth, *Model Adherend Surface Effects on Epoxy Cure Reactions*, *Journal of Adhesion* **1990**, 33 (1&2), p. 89-105.
- [219] S. G. Hong, T. C. Wang, *The effect of copper oxides on the curing of brominated epoxy resins*, *Thermochimica Acta* **1994**, 237 (2), p. 305-316.
- [220] R. Wilken, S. Dieckhoff, *Reactive Interactions between Native Aluminium Surfaces and Epoxy Based Adhesives*, *Proceedings, 6th European Adhesion Conference EURADH 2002 and 8th International Conference on the Science & Technology of Adhesion and Adhesives ADHESION '02*, The Institute of Materials UK, IOM Communications, Glasgow, Great Britain, September 10-13, **2002**, p. 117-118.
- [221] J. Nigro, H. Ishida, *Cure behavior of very thin epoxy resin films on steel*, *Journal of Applied Polymer Science* **1989**, 38 (12), p. 2191-2204.

- [222] T. Nguyen, D. P. Bentz, E. W. Byrd,
Quantitative Studies of Protective Coatings on Steel Using Reflection/Absorption Fourier Transform Infrared Spectroscopy,
Polymeric Materials Science and Engineering **1987**, 55, p. 665-669.
- [223] T. Nguyen, E. W. Byrd,
Reflection/Absorption Fourier Transform Infrared Spectroscopy Studies of the Degradation of Organic Protective Coatings on Steel,
Polymeric Materials Science and Engineering **1985**, 53, p. 568-573.
- [224] T. Nguyen, E. W. Byrd,
Application of Reflection/Absorption Fourier Transform Infrared Spectroscopy To Studies of the Degradation of Protective Coatings on Steel,
Journal of Coatings Technology **1987**, 59 (748), p. 39-44.
- [225] T. Nguyen, E. W. Byrd, A. Tsao,
Characterization of epoxy coatings on steel by reflection/absorption fourier transform infrared spectroscopy. I. Effects of film thickness and angle of incidence,
Journal of Applied Polymer Science **1986**, 32 (8), p. 6339-6352.
- [226] F. Gaillard, H. Hocquaux, M. Romand, D. Verchère,
Study by FTIR spectroscopy of the interfacial zone between zinc-coated steels and epoxy adhesives,
Proceedings, 7th European Adhesion Conference EURADH '92,
Karlsruhe, Germany, September 21-24, **1992**, p. 122-127.
- [227] D. Verchere, H. Hocquaux, T. Marquais, F. Gaillard,
The interfacial zone between a hot-dip galvanized steel and epoxy resin adhesives,
Proceedings, 7th European Adhesion Conference EURADH '92,
Karlsruhe, Germany, September 21-24, **1992**, p. 488-495.
- [228] I. Hamerton, B. J. Howlin, P. Jepsen,
Metals and coordination compounds as modifiers for epoxy resins,
Coordination Chemistry Reviews **2002**, 224, p. 67-85.
- [229] H. Kollek,
Carbonsäureamide und Polyamine in der analytischen Chemie von Übergangsmetallen,
Dissertation, Georg-August-Universität zu Göttingen, Göttingen, **1974**.
- [230] M. Aufray, A. A. Roche,
The Durability of Epoxy-Metal Interphase Bonding Joints,
Proceedings, 27th Annual Meeting of the Adhesion Society,
Wilmington, NC, USA, February 15-18, **2004**, p. 367-369.
- [231] M. Aufray, A. A. Roche,
Properties of the Interphase Epoxy-Amine/Metal: Influences from the Nature of the Amine and the Metal,
W. Possart (Ed.),
Adhesion - Current Research and Applications, Chapter 7,
Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, ISBN 3-527-31263-3, p. 89-102.
- [232] M. Aufray,
Caractérisation physico-chimique des interphases époxyde-amine / oxyde ou hydroxyde métallique, et de leurs constituants,
Dissertation, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon, **2005**.
- [233] M. Aufray, A. A. Roche,
Is gold always chemically passive? Study and comparison of the epoxy-amine/metals interphases,
Applied Surface Science **2008**, 254 (7), p. 1936-1941.
- [234] M. Aufray, A. A. Roche,
Epoxy-amine/metal interphases: Influences from sharp needle-like crystal formation,
International Journal of Adhesion & Adhesives **2007**, 27 (5), p. 387-393.

- [235] S. Bentadjine, R. Petiaud, A. A. Roche, V. Massardier,
Organo-metallic complex characterization formed when liquid epoxy-diamine mixtures are applied onto metallic substrates,
Polymer **2001**, 42 (14), p. 6271-6282.
- [236] S. Bentadjine, A. A. Roche, J. Bouchet,
Epoxy-diamine adhesives on metals: The interphase formation and characterization,
K. L. Mittal (Ed.),
Adhesion Aspects of Thin Films, Vol. 1,
VSP, Utrecht (The Netherlands), **2001**, ISBN 90-6764-338-6, p. 239-260.
- [237] J. Bouchet, A. A. Roche,
The Formation of Epoxy/Metal Interphases: Mechanisms and Their Role in Practical Adhesion,
Journal of Adhesion **2002**, 78 (9), p. 799-830.
- [238] A. A. Roche, J. Bouchet, S. Bentadjine,
Formation of epoxy-diamine/metal interphases,
International Journal of Adhesion & Adhesives **2002**, 22 (6), p. 431-441.
- [239] A. A. Roche, M. Aufray,
The epoxy-metal interphase and its incidence on practical adhesion,
Proceedings, 17. Internationales Symposium SWISSBONDING,
Rapperswil, Switzerland, May 20-22, **2003**, p. 2-11.
- [240] J. Bouchet, A. A. Roche, E. Jacquelin, G. W. Scherer,
Practical adhesion of organic coatings to metals: The role of the interphase and its residual stresses,
K. L. Mittal (Ed.),
Adhesion Aspects of Thin Films, Vol. 1,
Brill Academic Publishers, Leiden (The Netherlands), **2001**, ISBN 90-6764-338-6, p. 217-237.
- [241] M. Gundjian, K. C. Cole,
Effect of Copper on the Curing and Structure of a DICY-Containing Epoxy Composite System,
Journal of Applied Polymer Science **2000**, 75 (12), p. 1458-1473.
- [242] S. G. Hong,
Infrared study of the catalytic degradation of a commercial epoxy adhesive on metal surfaces,
Die Angewandte Makromolekulare Chemie **1994**, 215 (1), p. 161-173.
- [243] S. G. Hong,
The thermal-oxidative degradation of an epoxy adhesive on metal substrates: XPS and RAIR analysis,
Polymer Degradation and Stability **1995**, 48 (2), p. 211-218.
- [244] S. C. Lin, B. J. Bulkin, E. M. Pearce,
Epoxy resins. III. Application of fourier transform IR to degradation studies of epoxy systems,
Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition **1979**, 17 (10), p. 3121-3148.
- [245] V. Bellenger, J. Verdu,
Oxidative Skeleton Breaking in Epoxy-Amine Networks,
Journal of Applied Polymer Science **1985**, 30 (1), p. 363-374.
- [246] D. J. Ondrus, F. J. Boerio, K. J. Grannen,
Molecular Structure of Polymer/Metal Interphases,
Journal of Adhesion **1989**, 29 (1-4), p. 27-42.
- [247] D.E.R.[®] 332 Liquid Epoxy Resin,
Produktinformation, Dow Plastics, Midland, MI, USA, **2000**.
- [248] D.E.H.[®] 20 Epoxy Curing Agent,
Produktinformation, Dow Plastics, Midland, MI, USA, **2000**.
- [249] C. Bockenheimer,
Präparation und Charakterisierung eines Epoxid-Modellklebstoffes für Untersuchungen mit Leistungsschall,
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **1998**.

- [250] M. Hempel,
*Grundlagenuntersuchungen zum Verständnis der Wirkungsweise mechanischer
Oberflächenvorbehandlungsverfahren auf Haftfestigkeit und Versagensmechanismen adhäsiver
Verbindungen*,
Laborbericht, ASPG, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **1997**.
- [251] J. L. Fippen-Anderson, R. Gilardi,
Diglycidyl Ether of Bisphenol A (DGEBA),
Acta Crystallographica **1981**, B37 (7), p. 1433-1435.
- [252] F. Heinemann, H. Hartung, S. Derling,
Crystal structure of 2,2-bis[4-(2,3-epoxy-propyloxy)phenyl]propane, C₂₁H₂₄O₄,
Zeitschrift für Kristallographie **1993**, 207, p. 299-301.
- [253] B. Valeske, C. Wehlack, W. Possart, B. Schneider,
Simulation der IR-Spektren und Banden-Assignment der Bulkspektren von DGEBA und DETA,
Laborbericht, ASPG, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2001**.
- [254] H. Dannenberg, W. R. Harp,
Determination of Cure and Analysis of Cured Epoxy Resins,
Analytical Chemistry **1956**, 28 (1), p. 86-90.
- [255] J. B. Enns, J. K. Gillham,
*Time-Temperature-Transformation (TTT) Cure Diagram: Modeling the Cure Behaviour of
Thermosets*,
Journal of Applied Polymer Science **1983**, 28 (8), p. 2567-2591.
- [256] W. A. Patterson,
Infrared Absorption Bands Characteristic of Oxirane Ring,
Analytical Chemistry **1954**, 26 (5), p. 823-835.
- [257] W. R. Ashcroft,
Curing Agents for Epoxy Resins,
B. Ellis (Ed.),
Chemistry and Technology of Epoxy Resins,
Chapman & Hall, London, **1993**, ISBN 0-216-93232-7, p. 37-71.
- [258] *Diethylentriamin*,
Sicherheitsdatenblatt, Fluka GmbH, Neu-Ulm, **1996**.
- [259] R. Garcia, I. J. Shannon, A. M. Z. Slawin, W. Zhou, P. A. Cox, P. A. Wright,
*Synthesis, structure and thermal transformations of aluminophosphates containing the nickel
complex [Ni(diethylenetriamine)₂]²⁺ as structure directing agent*,
Microporous and Mesoporous Materials **2003**, 58 (2), p. 91-104.
- [260] V. N. Kislenko, L. P. Oliynyk,
Complex formation of polyethyleneimine with copper(II), nickel(II) and cobalt(II) ions,
Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **2002**, 40, p. 914-922.
- [261] G. Kickelbick, T. Pintauer, K. Matyjaszewski,
Structural comparison of Cu^{II} complexes in atom transfer radical polymerization,
New Journal of Chemistry **2002**, 26, p. 462-468.
- [262] Y. G. Ko, U. S. Choi, Y. S. Park, J. W. Woo,
*Fourier transform infrared spectroscopy study of the effect of pH of anion and cation adsorption
onto poly(acrylo-amidino diethylenediamine)*,
Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **2004**, 42, p. 2010-2018.
- [263] K. G. R. Pachler, F. Matlok, H.-U. Gremlich,
Merck FT-IR Atlas - Eine Sammlung von FT-IR Spektren,
VCH, Weinheim, **1988**, ISBN 3-527-26459-0.
- [264] J. Falbe, M. Regitz,
CD Römpp Chemie Lexikon,
Version 1.0, Georg Thieme Verlag,
Stuttgart, **1995**.

- [265] C. Reichardt,
Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry,
2. Edition, VCH, Weinheim, **1990**, ISBN 3-527-26726-3.
- [266] G. Wypych,
Handbook of Solvents,
ChemTec Publishing, Toronto, **2001**, ISBN 1-895198-24-0.
- [267] G. Wypych,
Solvent Use in Various Industries,
G. Wypych (Ed.),
Handbook of Solvents, Chapter 14.1: Adhesives and Sealants,
ChemTec Publishing, Toronto, **2001**, ISBN 1-895198-24-0, p. 848-852.
- [268] E. Born,
Lösungsmittel zur (temporären) Stabilisierung von reaktiven Epoxidharzsystemen,
Persönliche Mitteilung vom 04.07.2001,
Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und angewandte Materialforschung (IFAM), Bremen.
- [269] H. Okuhira, T. Kii, M. Ochi, H. Takeyama,
Characterization of epoxy resin hardening with ketimine latent hardeners,
Journal of Adhesion Science and Technology **2004**, 18 (2), p. 205-211.
- [270] H. R. Christen, F. Vögtle,
Grundlagen der Organischen Chemie,
1. Auflage, Otto Salle Verlag, Frankfurt/Main, **1988**, ISBN 3-7935-5397-3.
- [271] H. G. O. Becker,
Organikum,
20. Auflage, Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg, **1996**, ISBN 3-335-00492-2.
- [272] C. Petersen,
Lichtmikroskopische und IR-spektroskopische Untersuchung von dünnen Epoxidschichten auf Metallen,
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2002**.
- [273] G. Müller, C. Riedel,
Real-Time ATR-IR Spectroscopy of Samples on Exchangeable Composite Reflection Elements,
Applied Spectroscopy **1999**, 53 (12), p. 1551-1555.
- [274] J. Erichsen, J. Kanzow, U. Schürmann, K. Dolgner, K. Günther-Schade, T. Strunskus,
V. Zaporozhchenko, F. Faupel,
Investigation of the Surface Glass Transition Temperature by Embedding of Noble Metal Nanoclusters into Monodisperse Polystyrenes,
Macromolecules **2004**, 37 (5), p. 1831-1838.
- [275] B. Valeske, B. Schneider, C. Wehlack, W. Possart,
Improved IR-Band Assignment for Epoxy Adhesives by Quantum Mechanical Modeling - Consequences for the Evaluation of IR Spectra,
Proceedings, Poster Presentation, *The 2nd World Congress on Adhesion and Related Phenomena (WCARP-II) and 25th Annual Meeting of The Adhesion Society*,
Orlando, Florida, USA, February 10-14, **2002**, p. 148-150.
- [276] V. Bellenger, J. Verdu, J. Francillette, P. Hoarau, E. Morel,
Infra-red study of hydrogen bonding in amine-crosslinked epoxies,
Polymer **1987**, 28 (7), p. 1079-1086.
- [277] T. Britz,
Struktur und Glasbildung in Epoxiden und ihren Edukten,
Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2003**.
- [278] U. Müller,
Der Glasübergang als intrinsisches Phänomen,
Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2006**.

- [279] J. K. Krüger, P. Alnot, J. Baller, R. Bactavatchalou, S. Dorosz, M. Henkel, M. Kolle, S. P. Krüger, U. Müller, M. Philipp, W. Possart, R. Sanctuary, Ch. Vergnat, *About the Nature of the Structural Glass Transition: An Experimental Approach*, M. Henkel, M. Pleimling, R. Sanctuary (Eds.), *Ageing and the Glass Transition (Lecture Notes in Physics)*, Chapter 3, Springer-Verlag, Berlin, **2007**, ISBN 978-3-540-69683-4, p. 61-159.
- [280] R. D. Adams, H. Yu, V. F. Karachalios, *Cure shrinkage in epoxy adhesives*, Proceedings, *5th European Adhesion Conference EURADH 2000*, Lyon, France, September 18-21, **2000**, p. 112-117.
- [281] J. K. Krüger, W. Possart, R. Bactavatchalou, U. Müller, T. Britz, R. Sanctuary, P. Alnot, *Gradient of the Mechanical Modulus in Glass-Epoxy-Metal Joints as Measured by Brillouin Microscopy*, *Journal of Adhesion* **2004**, 80 (7), p. 585-599.
- [282] D. Fata, *Alterung eines Epoxidklebstoffes unter dem Einfluß von Wasser und erhöhter Temperatur*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2001**.
- [283] K. Jacobs, S. Herminghaus, *Strukturbiildung in dünnen Filmen - Wie perlt eine Flüssigkeit von einer Unterlage ab?*, *Physikalische Blätter* **1999**, 55 (12), p. 1-6.
- [284] E. Ruckenstein, R. K. Jain, *Spontaneous Rupture of Thin Liquid Films*, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1974**, 70, p. 132-147.
- [285] S. Yoshida, H. Ishida, *The effect of surface oxide layers on the oxidative behaviour of imidazole-treated copper*, *Journal of Materials Science* **1984**, 19 (7), p. 2323-2335.
- [286] C. Duval, J. Lecompte, *Le spectre infrarouge et l'étude de l'eau dans les solides. II. Quelques déterminations expérimentales*, *Journal de chimie physique et de physicochimie biologique* **1953**, 50, p. C64-71.
- [287] P. Tarte, *Recherches sur les fréquences de déformation OH-I : Spectre infrarouge des sels basiques de cuivre*, *Spectrochimica Acta* **1958**, 13 (1-2), p. 107-119.
- [288] N. Grassie, M. I. Guy, N. H. Tennent, *Degradation of epoxy polymers: Part 4 - Thermal degradation of bisphenol-A diglycidyl ether cured with ethylene diamine*, *Polymer Degradation and Stability* **1986**, 14 (2), p. 125-137.
- [289] A. Meiser, *Alterung eines Epoxidklebstoffes im Bulk und in dünnen Schichten auf metallischen Oberflächen*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2003**.
- [290] A. Meiser, C. Wehlack, W. Possart, *Chemical Processes in Ultra-thin Epoxy Films on Metals During Ageing*, W. Possart (Ed.), *Adhesion - Current Research and Applications*, Chapter 28, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, ISBN 3-527-31263-3, p. 445-463.
- [291] C. Wehlack, A. Meiser, W. Possart, *Chemical processes in ultra-thin epoxy films on metals during ageing*, Proceedings, Oral Presentation, *7th European Adhesion Conference EURADH 2004*, Freiburg im Breisgau, Germany, September 5-9, **2004**, p. 188-193.
- [292] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75th Edition, CRC Press, Boca Raton, **1994**, ISBN 0-8493-0475-X.

- [293] A. Meiser,
Alterung eines Epoxidklebstoffes in dünnen Schichten auf metallischen Oberflächen (Al, Cu, Au),
Studienarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2003**.
- [294] R. Janda,
Kunststoffverbundsysteme - Grundlagen, Anwendung, Verarbeitung, Prüfung,
Kapitel 3.4.1.5,
VCH, Weinheim, **1990**, ISBN 3-527-27864-8.
- [295] D. L. Allara, C. W. White, R. L. Meek, T. H. Briggs,
Mechanism of Oxidation at a Copper-Polyethylene Interface. II. Penetrations of Copper Ions in the Polyethylene Matrix,
Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition **1978**, 14 (1), p. 93-104.
- [296] J. M. Park, J. P. Bell,
Epoxy Adhesion to Copper,
K. L. Mittal (Ed.),
Adhesion Aspects of Polymeric Coatings,
Plenum Press, New York, **1983**, ISBN 0-306-41250-0, p. 205-224.
- [297] G. A. Luoma, R. D. Rowland,
Environmental Degradation of an Epoxy Resin Matrix,
Journal of Applied Polymer Science **1986**, 32 (7), p. 5777-5790.
- [298] N. M. Atherton, L. G. Banks, B. Ellis,
Development of green and dark blue colors in epoxy resins cured with 4,4'-diaminodiphenylmethane,
Journal of Applied Polymer Science **1982**, 27 (6), p. 2015-2023.
- [299] W. Possart, A. Meiser, C. Wehlack,
Influence of the Metal Substrate on the Ageing of Epoxy Adhesive Joints,
Proceedings, Oral Presentation, 3rd World Congress on Adhesion and Related Phenomena (WCARP-III), Beijing, VR China, October 15-18, **2006**, p. 33-41.
- [300] S. N. Ege,
Organic Chemistry - Structure and Reactivity,
3rd Edition, D. C. Heath and Company, Lexington, Massachusetts, USA, **1994**,
ISBN 0-669-34161-4.
- [301] G. Oertel, G. W. Becker, D. Braun,
Polyurethane (Kunststoff-Handbuch 7),
3. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, **1993**, ISBN 3-446-16263-1.
- [302] K. Uhlig,
Polyurethan Taschenbuch,
3. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, **2006**, ISBN 3-446-40307-8.
- [303] H. G. Schmelzer,
Polyurethanes for "Two-Dimensional" Applications,
Proceedings, *Polyurethanes World Congress*,
Aachen, Germany, September 29 - October 2, **1987**, p. 614-625.
- [304] M. Szycher,
Szycher's Handbook of Polyurethanes,
CRC Press, London, **1999**, ISBN 0-8493-0602-7.
- [305] C. Hepburn,
Polyurethane Elastomers,
2nd Edition, Elsevier Applied Science, London, New York, **1992**, ISBN 1-85166-589-7.
- [306] P. Thomas, C. Varron, P. Ardaud, J.-M. Bernard, M. Cowley, T. Jeanette, J. Maxted, G. Rayner, B. Storer, A. Shields, N. Wheat,
Waterborne & Solvent Based Surface Coating Resins and their Applications: Volume III - Polyurethanes,
John Wiley & Sons, Chichester, New York, **1998**, ISBN 0-471-97886-8.

- [307] H. Ulrich,
Chemistry and Technology of Isocyanates,
John Wiley and Sons, New York, **1996**, ISBN 0-471-96371-2.
- [308] G. Borkent,
Kinetics and Mechanism of Urethane and Urea Formation,
G. Borkent, J. J. Van Ardsten (Eds.),
Advances in Urethane Science and Technology, Vol. 3,
Technomic Publishing Co., Westport, Conn., **1974**, p. 1-13.
- [309] G. Shkapenko, G. T. Gmitter, E. E. Gruber,
Mechanism of the Water-Isocyanate Reaction,
Industrial and Engineering Chemistry **1960**, 52 (7), p. 605-608.
- [310] A. Farkas, G. A. Mills,
Catalytic Effects in Isocyanate Reactions,
Advances in Catalysis **1962**, 13, p. 393-446.
- [311] N. Luo, D.-N. Wang, S.-K. Ying,
Effect of Urea Groups on Reaction Kinetics of Polyurethane Formation,
Journal of Applied Polymer Science **1996**, 61 (2), p. 367-370.
- [312] D. Joel, R. Becker,
Zum Verhalten chemischer Sekundärbindungen in Polyurethanen,
Proceedings, *Polyurethanes World Congress*,
Aachen, Germany, September 29 - October 02, **1987**, p. 671-676.
- [313] E. Yilgör, I. Yilgör, E. Yurtsever,
Hydrogen bonding and polyurethane morphology. I. Quantum mechanical calculations of hydrogen bond energies and vibrational spectroscopy of model compounds,
Polymer **2002**, 43 (24), p. 6551-6559.
- [314] E. Yilgör, E. Yurtsever, I. Yilgör,
Hydrogen bonding and polyurethane morphology. II. Spectroscopic, thermal and crystallization behaviour of polyether blends with 1,3-dimethylurea and a model urethane compound,
Polymer **2002**, 43 (24), p. 6561-6568.
- [315] T. E. Lipatova, V. V. Shilov, N. N. Minenko,
The Heterogeneous Structure of Polyurethane Networks,
Die Angewandte Makromolekulare Chemie **1981**, 100 (1), p. 99-115.
- [316] C. P. Christenson, M. A. Harthcock, M. D. Meadows, H. L. Spell, W. L. Howard,
M. W. Creswick, R. E. Guerra, R. B. Turner,
Model MDI/Butanediol Polyurethanes: Molecular Structure, Morphology, Physical and Mechanical Properties,
Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics **1986**, 24 (7), p. 1401-1439.
- [317] K. K. S. Hwang, G. Wu, S. B. Lin,
Synthesis and Characterization of MDI-Butanediol Urethane Model Compounds,
Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition **1984**, 22 (7), p. 1677-1697.
- [318] D. J. Martin, G. F. Meijs, G. M. Renwick, S. J. McCarthy, P. A. Gunatillake,
The Effect of Average Soft Segment Length on Morphology and Properties of a Series of Polyurethane Elastomers. I. Characterization of the Series,
Journal of Applied Polymer Science **1996**, 62 (9), p. 1377-1386.
- [319] D. J. Martin, G. F. Meijs, P. A. Gunatillake, S. J. McCarthy, G. M. Renwick,
The Effect of Average Soft Segment Length on Morphology and Properties of a Series of Polyurethane Elastomers. II. SAXS-DSC Annealing Study,
Journal of Applied Polymer Science **1996**, 64 (4), p. 803-817.
- [320] H. Janik, B. Palys, Z. S. Petrovic,
Multiphase-Separated Polyurethanes Studied by Micro-Raman Spectroscopy,
Macromolecular Rapid Communications **2003**, 24 (3), p. 265-268.

- [321] Z. S. Petrovic, I. Javni, V. Divjakovic,
Structure and Physical Properties of Segmented Polyurethane Elastomers Containing Chemical Crosslinks in the Hard Segment,
Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics **1998**, 36 (2), p. 221-235.
- [322] F. Hostettler, E. F. Cox,
Catalysts for Urethane Technology. Organotin Compounds in Isocyanate Reactions,
Industrial and Engineering Chemistry **1960**, 52 (7), p. 609-610.
- [323] J. Otera, T. Yano, R. Okawara,
Reactivity Profile of 1,3-Disubstituted Tetraorganodistannoxanes Assessed in Urethane Formation Reaction,
Organometallics **1986**, 5 (6), p. 1167-1170.
- [324] R. P. Houghton, A. W. Mulvaney,
The role of μ -hydroxy and μ -alkoxy binuclear complexes in tin(IV)-catalysed urethane formation,
Journal of Organometallic Chemistry **1996**, 517 (1-2), p. 107-113.
- [325] R. P. Houghton, A. W. Mulvaney,
Mechanism of tin(IV)-catalysed urethane formation,
Journal of Organometallic Chemistry **1996**, 518 (1-2), p. 21-27.
- [326] A. J. Bloodworth, A. G. Davies,
Organometallic reactions. Part I. The addition of tin alkoxides to isocyanates,
Journal of the Chemical Society **1965**, p. 5238-5244.
- [327] S. D. Evans, R. P. Houghton,
On the mechanism of the copper(II) catalysis of the formation of urethanes from alcohols and isocyanates,
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **2000**, 164 (1-2), p. 157-164.
- [328] R. A. Ligabue, A. L. Monteiro, R. F. de Souza, M. O. de Souza,
Catalytic properties of $\text{Fe}(\text{acac})_3$ and $\text{Cu}(\text{acac})_2$ in the formation of urethane from a diisocyanate derivative and EtOH,
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **1998**, 130 (1-2), p. 101-105.
- [329] T. E. Lipatova, Y. N. Nizel'skii,
Mechanism of Urethane Formation Through Catalyst Complex with Rfactants,
Doklady Akademii Nauk Sssr **1970**, 190 (4), p. 880-883.
- [330] T. E. Lipatova, Y. N. Nizel'skii,
Mechanism of Catalysis by Copper Chelates of Urethane Formation,
Zhurnal Fizicheskoi Khimii **1972**, 46 (9), p. 2294-2297.
- [331] Y. N. Nizelsky, S. S. Ishchenko, T. E. Lipatova,
Study of Catalytic Activity of Cu(II) Coordination Compounds in Reaction of Urethane Formation,
Dopovidi Akademii Nauk Ukrainskoi Rsr, Seriya B **1973**, 35, p. 431-435.
- [332] T. E. Lipatova, Y. N. Nizel'skii,
Coordination Catalysis in Reactions of Polyaddition,
Advances in Urethane Science and Technology **1981**, 8, p. 217-243.
- [333] R. P. Houghton, C. R. Rice,
Catalysis by μ -oxo diiron(III) complexes of the methanolysis of epoxides and the addition of alcohols and thiols to phenyl isocyanate,
Journal of the Chemical Society, Chemical Communications **1995**, 22, p. 2265-2266.
- [334] J. Gähde,
Adhäsionsverhalten von Polyurethanen auf Stahl,
Farbe + Lack **1995**, 101 (8), p. 689-694.
- [335] R. G. Dillingham, C. J. Moriarty,
The Adhesion of Isocyanate-Based Polymers to Steel,
Journal of Adhesion **2003**, 79 (3), p. 269-285.

- [336] R. G. Dillingham, C. J. Moriarty,
The Role of Isocyanate in the Adhesion of Polyurethane to Steel,
Proceedings, *The 2nd World Congress on Adhesion and Related Phenomena (WCARP-II) and 25th Annual Meeting of The Adhesion Society*,
Orlando, Florida, USA, February 10-14, **2002**, p. 316-319.
- [337] S. S. Voyutskii,
Autohesion and Adhesion of High Polymers,
Wiley Interscience, New York, **1963**.
- [338] F. H. Sexsmith,
Milestones in Elastomer-to-Metal Bonding, Part II - The Years 1935 to the Present,
Adhesives Age **1970**, June, p. 31-36.
- [339] M. M. Chehimi, J. F. Watts,
An XPS study of the steel-aromatic moisture-cured urethane interface,
Journal of Adhesion Science and Technology **1992**, 6 (3), p. 377-393.
- [340] N. A. Thorne, P. Thuéry, A. Frichet, P. Giminez, A. Sartre,
Hydration of oxide films on aluminium and its relation to polymer adhesion,
Surface and Interface Analysis **1990**, 16 (1-12), p. 236-240.
- [341] K. Kircher, K.-D. Kohl, M. Folgueras,
Reaktionen von Isocyanaten an Metallen - Reflexionsspektroskopische Untersuchungen im IR-Bereich,
Chemie-Technik **1978**, 7 (3), p. 107-110.
- [342] S. L. Reegen,
Adhesion of Urethanes from Oxypropylene Polyols,
Advances in Urethane Science and Technology **1972**, 2, p. 56-70.
- [343] G. Moroi, C. Ciobanu,
Aspects of polyesterurethane interaction with metallic ions II. Synthesis and thermal behavior of polyurethane interaction products with manganese and copper ions,
Thermochimica Acta **2002**, 385 (1-2), p. 153-162.
- [344] K. Oberbach,
Saechtling Kunststoff Taschenbuch,
26. Ausgabe, Carl Hanser Verlag, München, **1995**, ISBN 3-446-17855-4.
- [345] *Desmophen[®] 2060 BD*,
Produktinformation, Bayer AG, Leverkusen, **2003**.
- [346] *Desmophen[®] 1380 BT*,
Produktinformation, Bayer AG, Leverkusen, **2003**.
- [347] H. Neurohr,
Screening des PU-Systems - Untersuchungen am Bulk,
Laborbericht, ASPG, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2002**.
- [348] *Desmodur[®] CD*,
Produktinformation, Bayer AG, Leverkusen, **2002**.
- [349] R. B. Wilson, Y.-C. Chen, I. C. Paul, D. Y. Curtin,
Crystal Structure and Solid State Reactivity of 4,4'-Methylenebis(phenyl isocyanate) (MDI),
Journal of the American Chemical Society **1983**, 105 (6), p. 1672-1674.
- [350] V. V. Zharkov, M. I. Bakhitov, L. A. Ivanova,
Kinetics of Catalytic Dimerization of Meta Chlorophenyleneisocyanate in Presence of Tributylphosphine,
Zhurnal Obshchei Khimii **1976**, 46 (4), p. 800-803.
- [351] D. W. Brown, R. E. Lowry, L. E. Smith,
Kinetics of the Reaction between Polyester Acid and Carbodiimide in Dry Polyester Diols and in a Polyester Polyurethane,
Macromolecules **1981**, 14 (3), p. 659-663.

- [352] K. Wagner, K. Findeisen, W. Schäfer, W. Dietrich,
 α, ω -Diisocyanato-carbodiimide und -polycarbodiimide sowie ihre Derivate,
Angewandte Chemie **1981**, 93 (10), p. 855-866.
- [353] A. E. Mayr, W. D. Cook, G. H. Edward, G. J. Murray,
Cure and properties of unfoamed polyurethanes based on uretonimine modified methylene-diphenyl diisocyanate,
Polymer International **2000**, 49 (3), p. 293-301.
- [354] L. Xu, C. Li, K. Y. S. Ng,
In-situ Monitoring of Urethane Formation by FTIR and Raman Spectroscopy,
Journal of Physical Chemistry A **2000**, 104 (17), p. 3952-3957.
- [355] E. Yilgör, I. Yilgör,
Hydrogen bonding: a critical parameter in designing silicone copolymers,
Polymer **2001**, 42 (19), p. 7953-7959.
- [356] J. T. Garrett, R. Xu, J. Cho, J. Runt,
Phase separation of diamine chain-extended poly(urethane) copolymers: FTIR spectroscopy and phase transitions,
Polymer **2003**, 44 (9), p. 2711-2719.
- [357] V. L. Furer,
The IR spectra and hydrogen bonding of toluene-2,6-bis(methyl) and 4,4'-diphenylmethane-bis(methyl) carbamates,
Journal of Molecular Structure **2000**, 520 (1-3), p. 117-123.
- [358] V. P. Privalko, V. P. Azarenkov, A. V. Baibak, A. A. Usenko,
Thermodynamic characterization of segmented polyurethanes,
Thermochimica Acta **1996**, 285 (1), p. 155-165.
- [359] S. Radice, S. Turri, M. Scicchitano,
Fourier Transform Infrared Studies on Deblocking and Crosslinking Mechanisms of Some Fluorine Containing Monocomponent Polyurethanes,
Applied Spectroscopy **2004**, 58 (5), p. 535-542.
- [360] N. F. Smirnova, Y. I. Mushkin, A. I. Finkel'shtein, B. M. Tsigin,
Integrated Absorption-Band Intensity of the Valence Vibration of the Isocyanate Group,
Journal of Applied Spectroscopy **1972**, 17 (1), p. 923-924.
- [361] E. Sow,
Präparation und Charakterisierung eines Polyurethanklebstoffes im Bulk und in dünnen Schichten auf Al, Cu und Au,
Studienarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2003**.
- [362] E. Sow,
Dünne Polyurethan-Schichten auf Aluminium, Kupfer und Gold,
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2004**.
- [363] C. Guignot, N. Betz, B. Legendre, A. Le Moel, N. Yagoubi,
Influence of Filming Process on Macromolecular Structure and Organization of a Medical Segmented Polyurethane,
Journal of Applied Polymer Science **2002**, 85 (9), p. 1970-1979.
- [364] G. Hauptmann, K.-H. Dörner, J. Hocker, H. W. Illger, G. Pfisterer,
Chemische und physikalische Vorgänge bei der Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen,
Die Angewandte Makromolekulare Chemie **1981**, 98 (1), p. 237-253.
- [365] D. Hesse, R. Steinbrecher, Ch. Hertwig, J. Stephan, S. Möbius,
Zur Bestimmung von kritischen Verunreinigungen in Diphenylmethan-4,4' diisocyanat,
Acta Polymerica **1982**, 33 (5), p. 344-345.
- [366] L. I. Kopusov, V. V. Zharkov,
Spectral studies on the structure of polyurethane elastomers. I. Infrared spectra of model compounds,
Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii **1966**, 5 (1), p. 125-128.

- [367] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein,
Organische Chemie, Chemie - Basiswissen II,
5. Auflage, Springer Verlag, Berlin, **2002**, ISBN 3-540-42941-7.
- [368] *The Seagull™. Variable Angle Reflectance Accessory*,
Bedienungsanleitung, Harrick Scientific Corporation, Ossining, NY, USA, **1999**.

10 Anhang

10.1 Erläuterungen zu den Oszillatormodellen in SCOUT

Der (klassische) harmonische Oszillator¹⁸² (Lorentz-Peak):

$$\hat{\epsilon}_{\text{Harmonischer Oszillator}} = 1 + \frac{g^2}{\tilde{\nu}_0^2 - \tilde{\nu}^2 - i \cdot \tilde{\nu} \cdot \gamma}, \tag{10.1}$$

$\tilde{\nu}_0$: Resonanzwellenzahl des Oszillators,

g : Stärke des Oszillators,

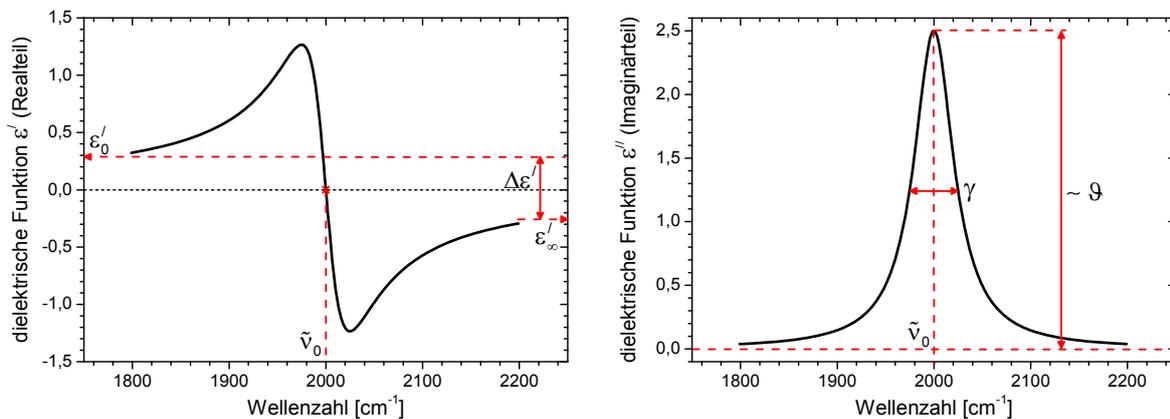
γ : Dämpfung des Oszillators.

Abb. 10.1-1 veranschaulicht die Größen in dieser Gleichung.

Die Resonanzfrequenz bzw. die Resonanzwellenzahl $\tilde{\nu}_0$ definiert die Lage des Peakmaximums in Abb. 10.1-1b und den Wendepunkt in Abb. 10.1-1a. Die Dämpfung γ bestimmt die (Halbwerts-) Breite des Peaks in Abb. 10.1-1b; kleinere Dämpfungen bewirken ein stärkeres „Überschwingen“ von ϵ' in Abb. 10.1-1a.

$\Delta\epsilon' = \epsilon'_0 - \epsilon'_\infty$ (mit $\epsilon'_\infty = \epsilon'(\tilde{\nu} \gg \tilde{\nu}_0)$ und $\epsilon'_0 = \epsilon'(\tilde{\nu} \ll \tilde{\nu}_0)$) in Abb. 10.1-1a, und die Peakhöhe in Abb. 10.1-1b sind zur Stärke bzw. zur Amplitude des Oszillators proportional.

Der Imaginärteil dieses Oszillatormodells wird auch als Lorentzlinie bezeichnet.



a) Realteil der dielektrischen Funktion

b) Imaginärteil der dielektrischen Funktion

Abb. 10.1-1: Dielektrische Funktion eines harmonischen Oszillators, berechnet mit Gleichung (10.1); Parameter: $\tilde{\nu}_0 = 2000$ cm⁻¹, $g = 500$ cm⁻¹, $\gamma = 50$ cm⁻¹.

¹⁸² Die Formulierung von Gleichung (10.1) lehnt sich an die Umsetzung des harmonischen Oszillators in der Software SCOUT [65] an. Sie unterscheidet sich daher in der Definition der einzelnen Größen gegenüber Gleichung (3.52). Resonanzwellenzahl, Stärke und Dämpfung eines Oszillators werden hier lediglich als Fitparameter zur Bestimmung der optischen Funktion von Substanzen gebraucht (vgl. Abschnitt 3.2.1.3). Eine weitere Auswertung ist in dieser Arbeit nicht vorgesehen.

Erweiterte Oszillatormodelle bauen auf diesem Modell des harmonischen Oszillators auf, um beispielsweise eine zusätzliche Linienverbreiterung des Lorentz-Peaks zu berücksichtigen.

Kim-Oszillator (Gauß-Lorentz-Peak):

$$\hat{\epsilon}_{\text{Kim-Oszillator}} = 1 + \frac{\vartheta^2}{\tilde{\nu}_0^2 - \tilde{\nu}^2 - i \cdot \tilde{\nu} \cdot \tau(\tilde{\nu})} \quad \text{mit} \quad \tau(\tilde{\nu}) = \gamma \cdot \exp\left(-\frac{1}{1+\sigma^2} \cdot \left(\frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0}{\gamma}\right)^2\right), \quad (10.2)$$

$\tilde{\nu}_0$: Resonanzwellenzahl des Oszillators,

ϑ : Stärke des Oszillators,

γ : Dämpfung des Oszillators,

σ : Gauß-Lorentz-Faktor.

Der Oszillator nach Kim et al. [82] berücksichtigt (wie verschiedene andere Modelle in der Literatur, z. B. [83]) in der Software SCOUT [65] die Gauß-Verbreiterung eines Peaks, indem er einen Gauß-Lorentz-Faktor σ einführt, der es erlaubt, die Linienform des Peaks, ausgehend vom Lorentz-Peak, kontinuierlich bis hin zu einem Gauß-Peak nachzubilden (siehe Abb. 10.1-2):

$\sigma > 5$: Lorentz-Peak,

$\sigma = 0$: Gauß-Peak.

Die Parameter für Resonanzfrequenz, Stärke und Dämpfung entsprechen denen des vorgestellten (klassischen) harmonischen Oszillators.

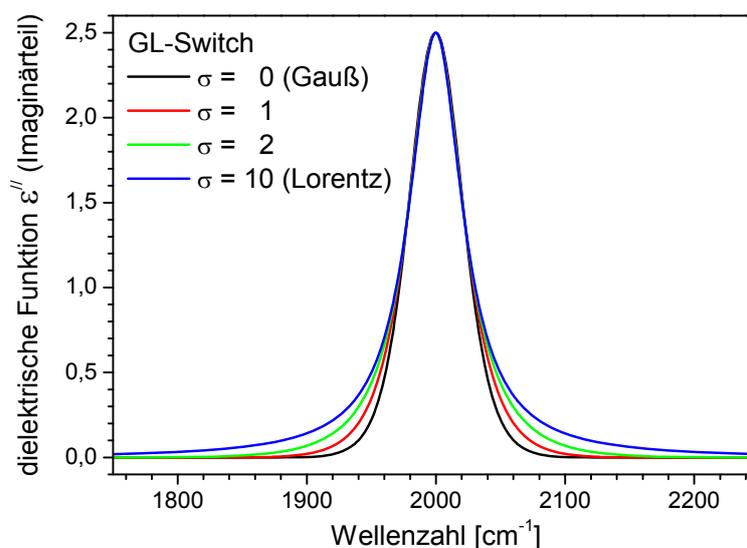


Abb. 10.1-2: Imaginärteil der dielektrischen Funktion eines Kim-Oszillators aus Gleichung (10.2); Parameter: $\tilde{\nu}_0 = 2000 \text{ cm}^{-1}$, $\vartheta = 500 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma = 50 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma = 0 - 10$.

10.2 Technische Daten zu Materialien und Messmethoden

10.2.1 Verwendete Materialien und Produkteigenschaften

10.2.1.1 DGEBA

Tabelle 10.2-1: Ausgewählte physikalische, chemische und technische Daten des Epoxidharzes DGEBA (Quellen: Produktdatenblatt [247], Refraktometrie, Pyknometrie).

Hersteller	Dow
Produktbezeichnung	D.E.R. [®] 332
Produkttyp	difunktionelles Epoxidharz (Bisphenol A Typ)
Molare Masse M	340 g/mol
Brechungsindex n_D (Abbe-Refraktometrie, $\lambda = 598,3$ nm)	$1,5688 \pm 0,0001$ ($T = 23 \pm 1$ °C)
Dichte ρ (Pyknometrie)	$1,157 \pm 0,001$ g/cm ³ ($T = 21 \pm 1$ °C)
Viskosität η (bei $T = 25$ °C)	4000 - 6000 mPa·s
Wassergehalt	≤ 700 ppm
Chlorgehalt (hydrolysierbar)	≤ 300 ppm
Epichlorhydringehalt	≤ 5 ppm
Oxirangruppengehalt	5710 - 5850 mmol/kg
Epoxidäquivalentgewicht	171 - 175 g
Schmelztemperatur T_M	42 °C

10.2.1.2 DETA

Tabelle 10.2-2: Ausgewählte physikalische, chemische und technische Daten des Epoxidhärterers DETA (Quellen: Produktdatenblatt [248], Refraktometrie, Pyknometrie).

Hersteller	Dow
Produktbezeichnung	D.E.H. [®] 20
Produkttyp	aliphatischer Polyaminhärter
Molare Masse M	103 g/mol
Brechungsindex n_D (Abbe-Refraktometrie, $\lambda = 598,3$ nm)	$1,4822 \pm 0,0001$ ($T = 23 \pm 1$ °C)
Dichte ρ (Pyknometrie)	$0,9482 \pm 0,0005$ g/cm ³ ($T = 21 \pm 1$ °C)
Reinheit (GC)	purum > 97 %
CAS-Nr.	111-40-0
Viskosität η (bei $T = 25$ °C)	5,5 - 8,5 mPa·s
Wassergehalt	≤ 5000 ppm
Schmelztemperatur T_M	-35 °C
Siedetemperatur T_S	199 - 209 °C
Dampfdruck bei $T = 20$ °C	0,08 mm Hg

10.2.1.3 Epoxidsystem (Bulk)

Tabelle 10.2-3: Ausgewählte Eigenschaften des Epoxidsystems im unreaktierten Zustand (berechnet mit Mischungsregel), im RT-vernetzten Zustand (72 h bei RT in trockener Luft) und im nachvernetzten Zustand (RT-Vernetzung und anschließendes Tempern während 1 h bei 120 °C in Argon).

Eigenschaft	Einheit	Mischungsregel	RT-vernetzt	Nachvernetzt
Brechungsindex n (verschiedene Methoden)	–	$1,5558 \pm 0,0001^{1)}$ ($T = 23 \pm 1 \text{ °C}$)	$1,594 \pm 0,002^{2)}$ ($T = 23 \pm 1 \text{ °C}$)	$1,596 \pm 0,001^{2)}$ ($T = 23 \pm 1 \text{ °C}$)
Dichte ρ (Pyknometrie)	g/cm^3	$1,1262 \pm 0,0005$ ($T = 23 \pm 1 \text{ °C}$)	$1,170 \pm 0,002$ ($T = 25 \pm 1 \text{ °C}$)	$1,174 \pm 0,002$ ($T = 28 \pm 1 \text{ °C}$)
Spektroskop. Oxiransatz	%	0	$71,5 \pm 0,8$	100
Glasübergang T_G (DSC)	°C	–	$55,5 \pm 0,1^{3)}$	$130,9 \pm 0,7^{4)}$

¹⁾ Abbe-Refraktometrie, $\lambda = 598,3 \text{ nm}$,

²⁾ Ellipsometrie, Bestimmung über Pseudo-Brewsterwinkel, $\lambda = 532 \text{ nm}$,

³⁾ Bestimmung anhand des Maximums im Enthalpieretardationspeak, $T_{G,peak}$,

⁴⁾ Bestimmung anhand der halben Stufenhöhe in C_p , $T_{G,\Delta C_p/2}$.

10.2.1.4 Desmodur® CD

Tabelle 10.2-4: Ausgewählte physikalische, chemische und technische Daten des Isocyanathärters Desmodur® CD (Quellen: Produktdatenblatt [348], Refraktometrie, Pyknometrie).

Hersteller	Bayer AG
Produktbezeichnung	Desmodur® CD
Produkttyp	modifiziertes Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI)
Brechungsindex n_D (Abbe-Refraktometrie, $\lambda = 598,3 \text{ nm}$)	$1,6101 \pm 0,0001$ ($T = 24 \pm 1 \text{ °C}$)
Dichte ρ (Pyknometrie)	$1,2033 \pm 0,0004 \text{ g/cm}^3$ ($T = 24 \pm 1 \text{ °C}$)
Mittlere molare Masse M	300,52 g/mol
Mittlere NCO-Funktionalität	2,11
NCO-Gehalt	$29,5 \pm 1 \text{ Masse-\%}$
Phenylisocyanatgehalt	max. 10 ppm
Viskosität η (bei $T = 25 \text{ °C}$)	$35 \pm 15 \text{ mPa}\cdot\text{s}$
Dampfdruck bei $T = 20 \text{ °C}$	$< 10^{-5} \text{ hPa}$
Erstarrungstemperatur T_M	$< 15 \text{ °C}$

10.2.1.5 Desmophen[®]-Komponenten

Tabelle 10.2-5: Ausgewählte physikalische, chemische und technische Daten des trifunktionellen Harzes Desmophen[®] 1380 BT (Quellen: Produktdatenblatt [346], Refraktometrie, Pyknometrie).

Hersteller	Bayer AG
Produktbezeichnung	Desmophen [®] 1380 BT
Produkttyp	trifunktionelles Polypropylenetherpolyol
Brechungsindex n_D (Abbe-Refraktometrie, $\lambda = 598,3$ nm)	$1,4554 \pm 0,0001$ ($T = 24 \pm 1$ °C)
Dichte ρ (Pyknometrie)	$1,0252 \pm 0,0003$ g/cm ³ ($T = 24 \pm 1$ °C)
Mittlere molare Masse M	444 g/mol
OH-Funktionalität	3
OH-Gehalt	$11,7 \pm 0,5$ Masse-%
OH-Zahl	385 ± 15 mg KOH/g
Wassergehalt	$\leq 0,05$ Masse-%
Viskosität η (bei $T = 25$ °C)	650 ± 100 mPa·s

Tabelle 10.2-6: Ausgewählte physikalische, chemische und technische Daten des difunktionellen Harzes Desmophen[®] 2060 BD (Quellen: Produktdatenblatt [345], Refraktometrie, Pyknometrie).

Hersteller	Bayer AG
Produktbezeichnung	Desmophen [®] 2060 BD
Produkttyp	lineares Polypropylenetherdiol
Brechungsindex n_D (Abbe-Refraktometrie, $\lambda = 598,3$ nm)	$1,4483 \pm 0,0001$ ($T = 24 \pm 1$ °C)
Dichte ρ (Pyknometrie)	$0,9975 \pm 0,0003$ g/cm ³ ($T = 24 \pm 1$ °C)
Mittlere molare Masse M	2000 g/mol
OH-Funktionalität	2
OH-Zahl	56 ± 2 mg KOH/g
OH-Gehalt	$1,7 \pm 0,1$ Masse-%
Wassergehalt	$\leq 0,05$ Masse-%
Viskosität η (bei $T = 25$ °C)	310 ± 25 mPa·s

Tabelle 10.2-7: Ausgewählte Eigenschaften des Polyolgemisches aus Desmophen[®] 1380 BT (Triol) und Desmophen[®] 2060 BD (Diol) mit $\text{OH}_{\text{Triol}}:\text{OH}_{\text{Diol}} = 80:20$.

Brechungsindex n_D (Abbe-Refraktometrie, $\lambda = 598,3$ nm)	$1,4554 \pm 0,0001$ ($T = 24 \pm 1$ °C)
Dichte ρ (Pyknometrie)	$1,0104 \pm 0,0003$ g/cm ³ ($T = 24 \pm 1$ °C)

10.2.1.6 Polyurethansystem (Bulk)

Tabelle 10.2-8: Ausgewählte Eigenschaften des Polyurethansystems im unreaktierten Zustand (berechnet mit Mischungsregel), im RT-vernetzten Zustand (72 h bei RT in trockener Luft) und im nachvernetzten Zustand (RT-Vernetzung und anschließendes Tempern während 4 h bei 90 °C in Argon).

Eigenschaft	Einheit	Mischungsregel	RT-vernetzt	Nachvernetzt
Brechungsindex n_D (Abbe-Refraktometrie)	–	$1,4923 \pm 0,0001$ ($T = 24 \pm 1 \text{ °C}$)	$1,5202 \pm 0,000$ ($T = 24 \pm 1 \text{ °C}$)	$1,5202 \pm 0,0002$ ($T = 24 \pm 1 \text{ °C}$)
Dichte ρ (Pyknometrie)	g/cm^3	$1,0609 \pm 0,0005$ ($T = 24 \pm 1 \text{ °C}$)	$1,117 \pm 0,005$ ($T = 24 \pm 1 \text{ °C}$)	$1,115 \pm 0,001$ ($T = 24 \pm 1 \text{ °C}$)
spektroskop. NCO-Umsatz	%	0	$98,0 \pm 0,2$	100
Glasübergang $T_{G,\Delta C_p/2}$ (DSC)	°C	–	$-2,4 \pm 1,2$	$-2,4 \pm 1,2$

10.2.2 Prozessparameter für die Herstellung der Metallsubstrate

Tabelle 10.2-9: Parameter für die Au-Schichtherstellung und die Applikation einer Cr-Haftvermittlerschicht auf polierten Siliziumwafern mittels Sputtern am Fraunhofer IFAM, Bremen.

Parameter	Einheit	Cr	Au
Substrattemperatur	°C	RT	RT
Dauer des Sputterns	min	2	3
Art des verwendeten Plasmas	–	Argon	Argon
Leistung P	W	60	28
Arbeitsdruck (während des Sputterns)	mbar	$7 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 10.2-10: Parameter für die Al- und Cu-PVD-Schichtherstellung auf polierten Siliziumwafern mittels Elektronenstrahlverdampfung am Fraunhofer IFAM, Bremen.

Parameter	Einheit	Al	Cu
Substrattemperatur	°C	RT	RT
Brennfleckgröße des Elektronenstrahls	mm ²	5 x 5	5 x 5
Spannung U des Elektronenstrahls	kV	12,8	12,8
Stromstärke I des Elektronenstrahls	A	0,35	0,05
Leistung P des Elektronenstrahls	kW	4,48	0,64
Prozessdruck	mbar	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$
Arbeitsdruck	mbar	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Zeitangaben:			
Aufheizen	min	2	2
Shutter / Bedampfung	s	20 / 10	20 / 10
Belüften / Spülen	min	2,5 / 2,5	2,5 / 2,5

Tabelle 10.2-11: Parameter für die Al- und Cu-PVD-Schichtherstellung auf polierten Siliziumwafern mittels widerstandsbeheizter Glühwendel (kegelförmiges Wolfram-Körbchen) in der ASPG, Saarbrücken; Bedampfungsapparatur: EMITECH K975 Turbo Evaporator.

Parameter	Einheit	Al	Cu
Einwaage	mg	26	200
Durchmesser W-Draht	mm	0,5	0,5
Kegelbasis-Ø x Höhe des W-Körbchens	mm ²	9 x 9	9 x 9
Abstand W-Körbchen - Substrat	cm	15	15
Neigung des W-Körbchens (Kegel) bzgl. der Substratnormalen	–	20° - 25°	20° - 25°
Stromstärke I durch W-Körbchen bis zum Glühen	A	10	10
Stromstärke I durch W-Körbchen für das Verdampfen	A	16	20
Spannung U durch W-Körbchen	V	15	15
Leistung P durch W-Körbchen	W	240	300
Prozessdruck (Basisdruck)	mbar	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Arbeitsdruck (während der Bedampfung)	mbar	unbekannt	unbekannt
Bedampfungsdauer (Aufheizen+Shutter / Bedampfung)	s	20 / 60	20 / 60
Spül- / Belüftungsdauer (Fluten mit Argon)	min	0,5 / max. 4	0,5 / max. 4

10.2.3 Verwendete Messmethoden

10.2.3.1 Infrarotspektroskopie (FTIR)

Tabelle 10.2-12: Technische Daten zu den verwendeten IR-Spektrometern (FTIR) und typische Messparameter.

Hersteller / Bezeichnung	Bruker IFS66v/S	Biorad/Digilab FTS 3000 Excalibur®
Strahlungsquelle	Glowbar	Glowbar
Strahlteiler	KBr	KBr
Polarisator	Gitter auf KRS-5	Gitter auf KRS-5
Allgemeine Einstellungen		
Spiegelgeschwindigkeit	40 kHz (MCT) / 10 kHz (DTGS)	20 kHz
Phasenkorrektur	Mertz	Mertz
Apodisationsfunktion	Blackman-Harris 3-Term	Norton-Beer Medium
Wellenzahlbereich	4000 - 400 cm ⁻¹	4000 - 400 cm ⁻¹
Auflösung	2 - 4 cm ⁻¹	4 cm ⁻¹
Zero Filling Factor	4 - 8	8
Messungen mit FTIR-Transmission		
Detektor	DTGS	MCT
Blende	1 - 12 mm	–
Messungen mit FTIR-ATR (interne Reflexion)		
Detektor	MCT	MCT
Reflexionseinheit	Harrick Seagull®	Harrick Seagull®
ATR-Kristallmaterial	ZnSe-Halbkugel	ZnSe-Halbkugel
Einfallswinkel	60° (EP) 65° (PU)	60° (EP) 65° (PU)
Polarisation	s-Polarisation (EP) p-Polarisation (PU)	s-Polarisation (EP) p-Polarisation (PU)
Blendendurchmesser	2 mm	5,6 mm
koaddierte Scans	500 - 750	300
Messungen mit FTIR-ERAS (externe Reflexion)		
Detektor	MCT	MCT
Reflexionseinheit	Harrick Seagull®	Harrick Seagull®
Einfallswinkel	70° und 80°	70°
Polarisation	p-Polarisation	p-Polarisation
Blendendurchmesser	2 mm	5,6 mm / 7,4 mm
Messfleck (bei 70°)	elliptisch	elliptisch
Breite	2 mm	5,6 mm / 7,4 mm
Länge	ca. 6 mm	ca. 16 mm / ca. 22 mm
koaddierte Scans	500 - 1000	300 - 500

Messungen mit der μ -FTIR (IR-Mikroskopie)		
Mikroskop	Bruker Hyperion [®] 2000	–
Detektor	MCT	–
Objektive	15x / GIR / ATR (Ge)	–
Einfallswinkel	9,8° - 23,6° / 52° - 84° / 37° - 52°	–
Polarisation	– / p / p	–
Blende	12 mm	–
Messfleck	Schneidblenden / μ -ATR < 100 μ m	–
Messungen mit NIR-Spektroskopie		
Strahlungsquelle	Wolfram-Halogen-Lampe	–
Strahlteiler	CaF ₂	–
Detektor	InSb	–

10.2.3.2 Röntgenfotoelektronenspektroskopie (XPS)

Tabelle 10.2-13: Technische Daten zum verwendeten Röntgenfotoelektronenspektrometer (XPS) und typische Messparameter.

Hersteller	Kratos Analytical Ltd., Manchester, UK
Gerätebezeichnung	Axis Ultra
Linse mode	Hybrid
Strahlung	monochromatisierte Al _{Kα} -Anregung
Pass energy: CAE-Mode Übersichtsspektren	20 eV oder 40 eV 160 eV
Analysenfläche	ca. 300 x 700 μ m ²
Neutralisation der Proben	2,6 eV e ⁻
e ⁻ -Abnahmewinkel	0° bzw. 80°
Informationstiefe (0° / 80°)	ca. 10 nm / ca. 1 nm
Nachweisempfindlichkeit	ca. 1 % einer Atomlage

10.2.3.3 Weißlichtinterferometrie (WLI)

Tabelle 10.2-14: Technische Daten zum verwendeten Weißlichtinterferometer (WLI) und typische Messparameter.

Hersteller	Zygo Corporation, Middlefield, USA
Gerätebezeichnung	NewView [®] 200
Vertikale Auflösung (z)	0,3 nm
Laterale Auflösung (x, y)	0,8 μ m
Scanlänge	max. 5 mm
Untersuchungsfläche	max. 100 mm ²
Interferometer	Michelson oder Mirau (wählbar)
Lichtquelle	Wolfram-Halogen-Lampe

10.2.3.4 Rasterkraftmikroskopie (SFM)

Tabelle 10.2-15: Technische Daten und Kennwerte zum verwendeten Rasterkraftmikroskop (SFM) sowie typische Messparameter.

Hersteller	Digital Instruments / Veeco Instruments Inc.
Gerätebezeichnung	Nanoscope Dimension [®] 3000 incl. Phase-Imaging Extender
laterale Scangröße (x, y)	< 90 x 90 μm^2
z-Bereich	bis ca. 6 μm
Laterale Auflösung (x, y)	0,1 - 3 nm
Vertikale Auflösung (z)	0,01 nm
Typische Kontaktkräfte	10 nN in Luft, 1 nN in Wasser

Tabelle 10.2-16: Technische Daten und Kennwerte zu den verwendeten Spitzen bzw. Cantilevern für die Rasterkraftmikroskopie (SFM) im Non-Contact-/Tapping-Mode.

Hersteller, Typbezeichnung	Cantilever			Spitze		
	Material, Länge [μm]	Federkon- stante [N/m]	Eigenfrequenz [kHz]	Material, Länge [μm]	Radius [nm]	Geometrie
Olympus, OMCL-AC160TS	Si, 160	42	300	Si, 11	≤ 10	vierflächig
Nanosensors Pointprobe NC-H	Si, 120 - 130	21 - 78	260 - 410	Si, 10 - 15	≤ 10	vierflächig

10.2.3.5 Spektroskopische Ellipsometrie (VASE)

Tabelle 10.2-17: Technische Daten und Kennwerte zum verwendeten spektroskopischen Ellipsometer (VASE) und typische Messparameter.

Hersteller	J. A. Woollam Co., Inc., Lincoln, USA
Gerätebezeichnung	VASE [®] M-44 spektroskopisches Mehrwinkel-Weißlicht-Ellipsometer
Mess- und Auswertesoftware	WVASE32 [®] V3.449
Wellenlängenbereich	410 - 750 nm (44 Messpunkte)
Winkelbereich	50° - 85° in Schritten von 5°
Lichtquelle	Xenon-Niederdrucklampe, 75 W, über Lichtleitfaser
Detektor	Si-InGaAs Zeilenarray mit 44 Fotodioden
Koaddierte Scans	100
Messwinkel	65°, 70° und 75°
Blende	2 mm
Messfleck Breite Länge (65° / 70° / 75°)	2 mm ca. 5 mm / ca. 6 mm / ca. 8 mm
Genauigkeit	$\Delta : \leq 0,015^\circ$, $\psi : \leq 0,08^\circ$

10.3 Software zur Visualisierung der Normalschwingungsmoden

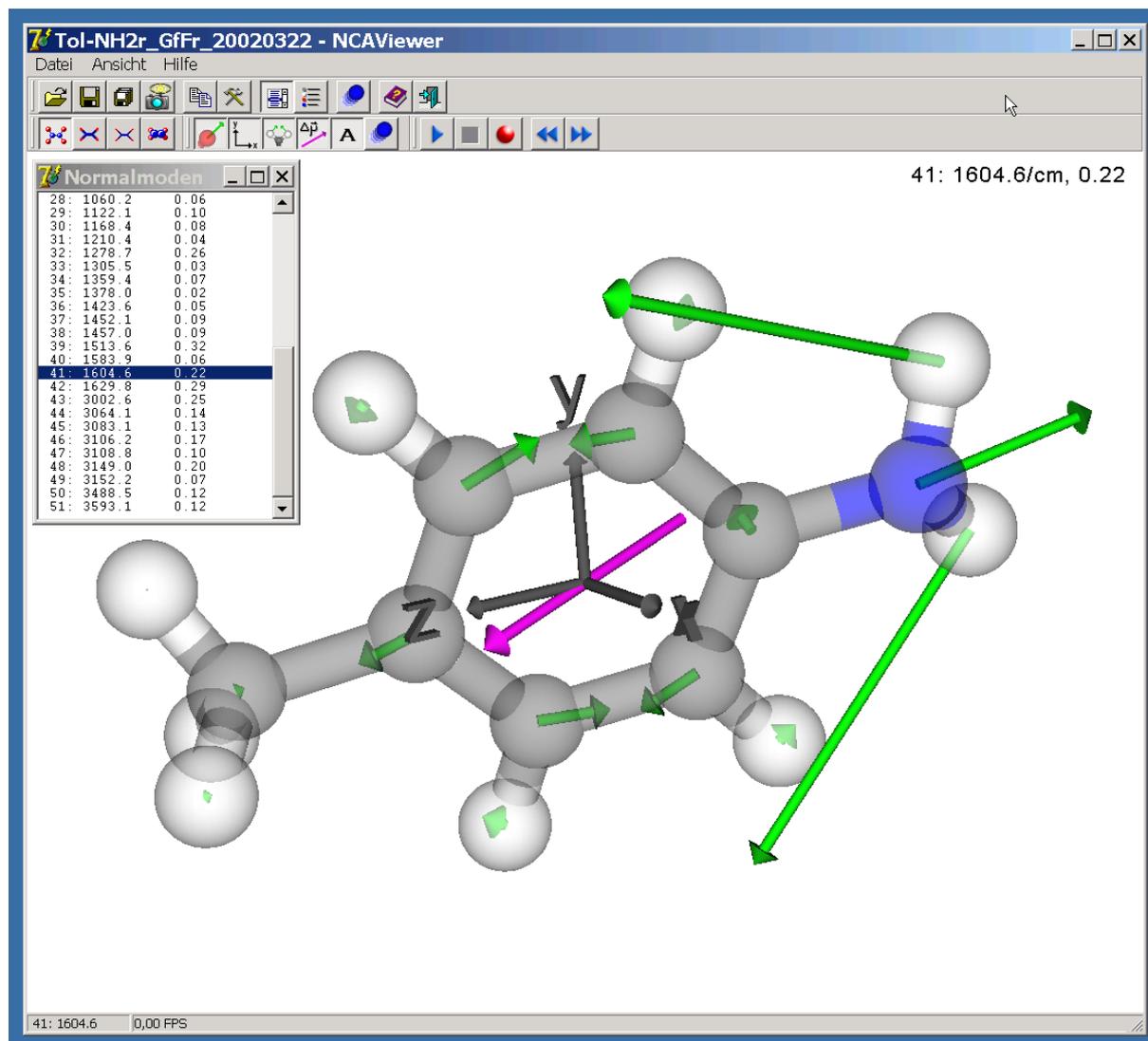


Abb. 10.3-1: Screenshot der Software zur Visualisierung berechneter Normalschwingungen von Molekülen (Berechnung durch QM-Molecular-Modelling der günstigsten Konformation und Normalkoordinatenanalyse; Verarbeitung der Ergebnisdateien von Accelrys DMol³).

Auswahl der Perspektive mittels Maus- und Tastatursteuerung:

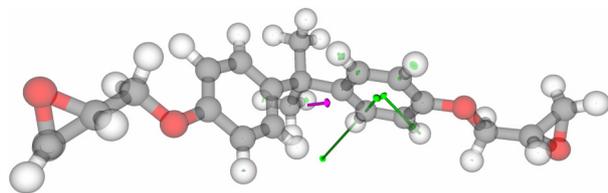
- | | |
|---------------------------------|---|
| <Linke Maustaste + Verschieben> | Rotation um Molekülschwerpunkt, |
| + <Shift-Taste> | Rotation in Bildebene, |
| + <Alt-Taste> | Verschieben in Bildebene, |
| <Scrollrad vor> | Heranzoomen, |
| <Scrollrad zurück> | Herauszoomen, |
| <Bild auf> | Rückwärts in Liste (Normalschwingung zurück), |
| <Bild ab> | Vorwärts in Liste (Normalschwingung vor). |

Ausgewählte Programmfunktionen (Symbolleiste):

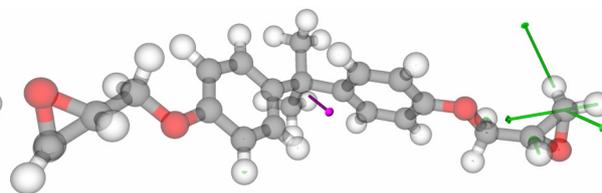
	Datei von Accelrys Materials Studio® DMol ³ (*.outmol) öffnen,
	aktuelle Darstellung als Bild speichern (als *.bmp / *.jpg / *.png),
	Bilder ausgewählter Normalschwingungen (automatisch) speichern,
	Screenshot anfertigen und abspeichern (als *.bmp / *.jpg / *.png),
	aktuelle Darstellung in Zwischenablage kopieren,
	Optionen-Dialog öffnen,
	Liste aller Normalschwingen anzeigen / schließen,
	Legende an / aus,
	Moleküldarstellung im Ball&Stick-Modus,
	Moleküldarstellung im Stick-Modus,
	Moleküldarstellung im Line-Modus,
	Moleküldarstellung im CPK-Modus,
	Transparenz an / aus,
	Koordinatenachsen an / aus,
	Amplitudenpfeile an / aus,
	Vektorpfeil für Übergangsdipolmoment an / aus,
	Beschriftung an / aus (Nummer, $\tilde{\nu}$ und $ \Delta\bar{\mu} $ in au)
	Bewegungsunschärfe an / aus,
	Animation Start,
	Animation Pause,
	Animation Stop,
	Animation als Video aufzeichnen und speichern (als *.avi),
	Animation Bild zurück,
	Animation Bild vor,
	Hilfe aufrufen,
	Programm beenden.

10.4 Ausgewählte Normalschwingungen der Moleküle

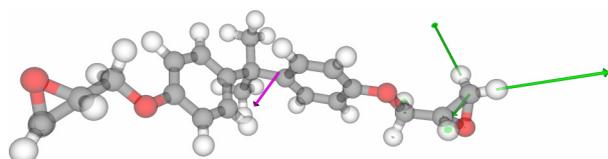
10.4.1 DGEBA



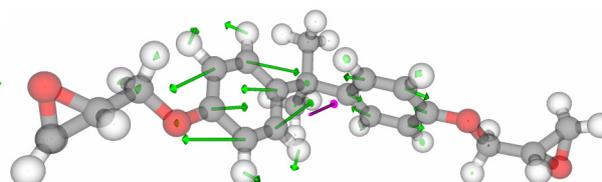
(141) $\tilde{\nu} = 3142,8 \text{ cm}^{-1}$, $A = 8,98 \text{ km/mol}$



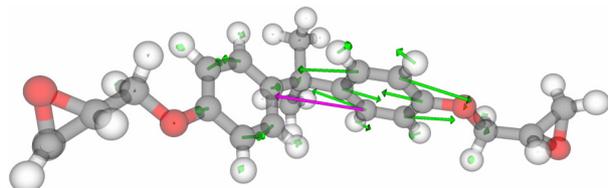
(139) $\tilde{\nu} = 3139,2 \text{ cm}^{-1}$, $A = 28,44 \text{ km/mol}$



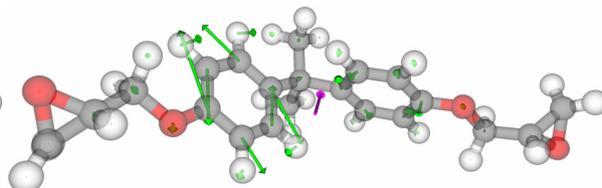
(129) $\tilde{\nu} = 3045,4 \text{ cm}^{-1}$, $A = 26,85 \text{ km/mol}$



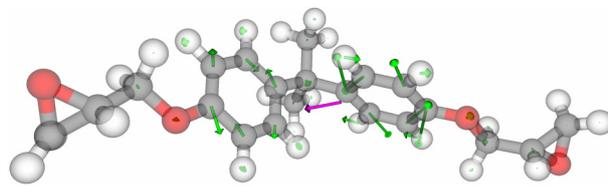
(123) $\tilde{\nu} = 1620,6 \text{ cm}^{-1}$, $A = 34,00 \text{ km/mol}$



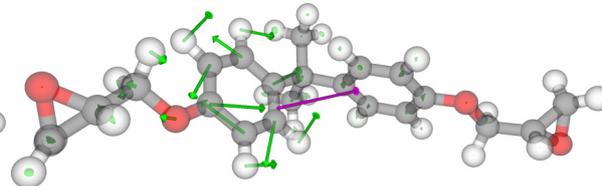
(122) $\tilde{\nu} = 1617,4 \text{ cm}^{-1}$, $A = 82,18 \text{ km/mol}$



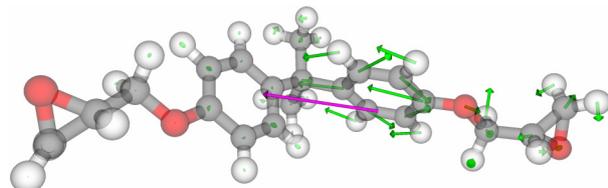
(121) $\tilde{\nu} = 1589,2 \text{ cm}^{-1}$, $A = 19,99 \text{ km/mol}$



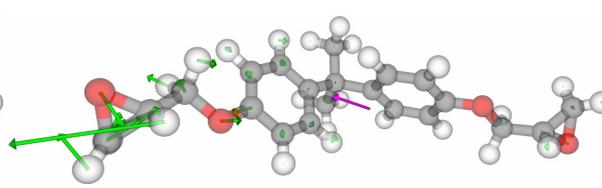
(120) $\tilde{\nu} = 1584,2 \text{ cm}^{-1}$, $A = 16,08 \text{ km/mol}$



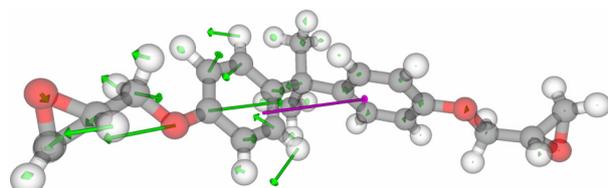
(119) $\tilde{\nu} = 1514,1 \text{ cm}^{-1}$, $A = 136,88 \text{ km/mol}$



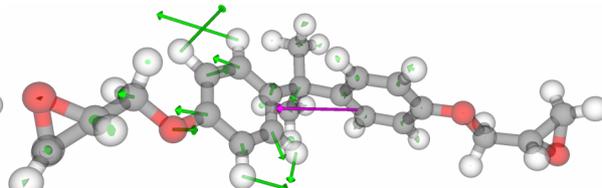
(118) $\tilde{\nu} = 1499,3 \text{ cm}^{-1}$, $A = 138,77 \text{ km/mol}$



(96) $\tilde{\nu} = 1251,3 \text{ cm}^{-1}$, $A = 29,02 \text{ km/mol}$



(95) $\tilde{\nu} = 1243,0 \text{ cm}^{-1}$, $A = 245,47 \text{ km/mol}$



(89) $\tilde{\nu} = 1191,6 \text{ cm}^{-1}$, $A = 103,68 \text{ km/mol}$

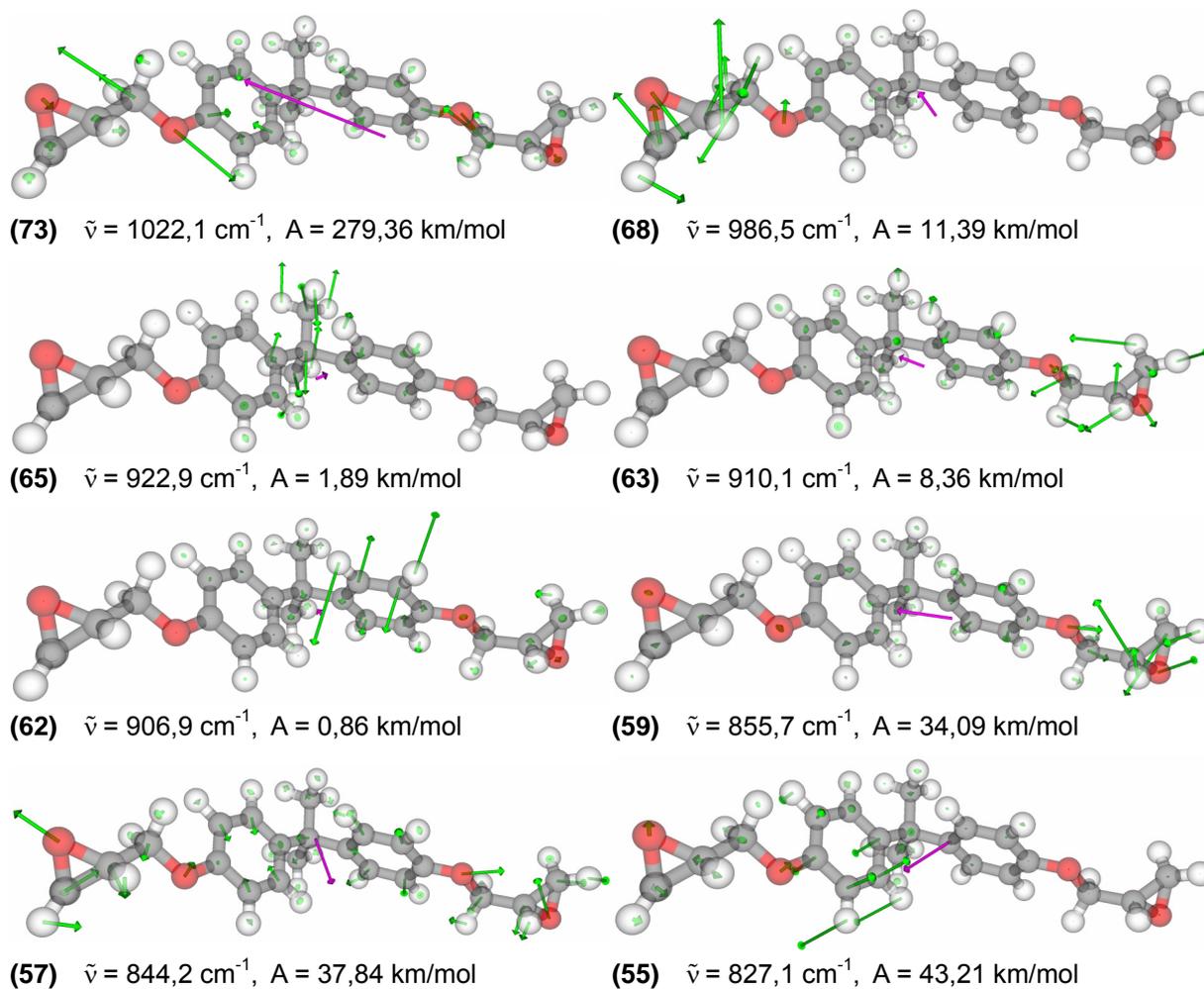
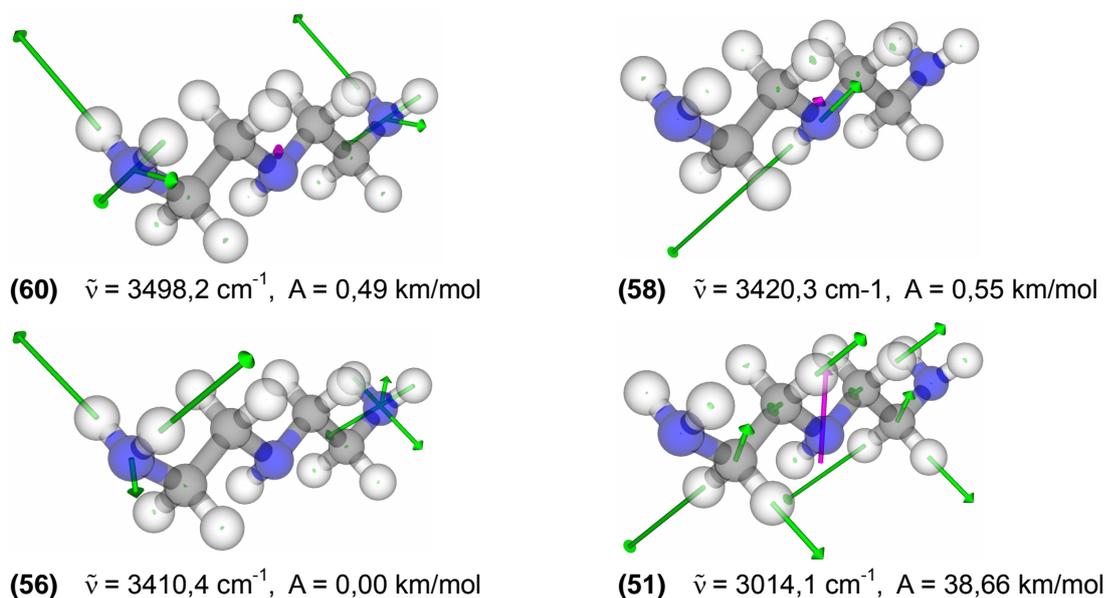
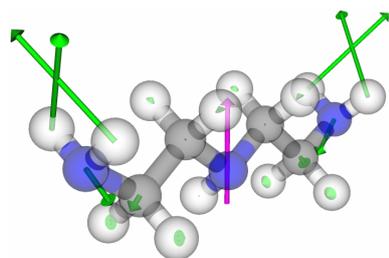


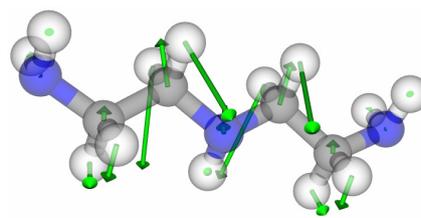
Abb. 10.4-1: Ausgewählte quantenmechanisch berechnete Normalschwingungsmoden von DGEBA; Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} und integrierte Bandenintensitäten A in km/mol (**grau:** Kohlenstoff, **weiß:** Wasserstoff, **rot:** Sauerstoff, **magenta:** Übergangsdipolmoment $\times 10$, **grün:** Schwingungsamplituden $\times 10$).

10.4.2 DETA

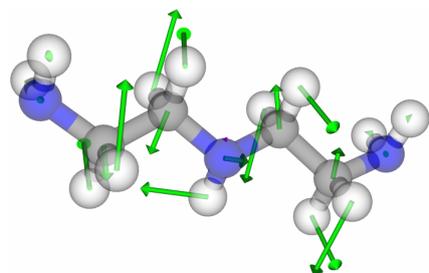




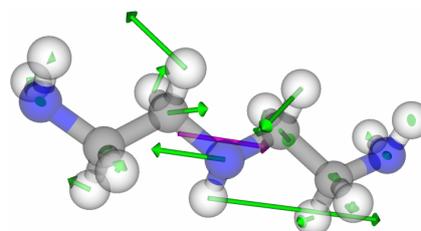
(47) $\tilde{\nu} = 1622,6 \text{ cm}^{-1}$, $A = 46,92 \text{ km/mol}$



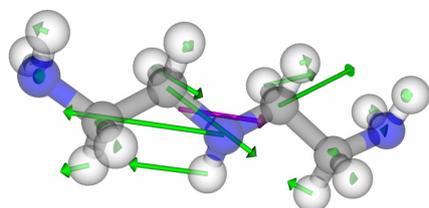
(45) $\tilde{\nu} = 1469,9 \text{ cm}^{-1}$, $A = 1,33 \text{ km/mol}$



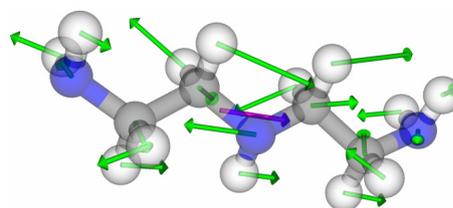
(44) $\tilde{\nu} = 1461,7 \text{ cm}^{-1}$, $A = 0,10 \text{ km/mol}$



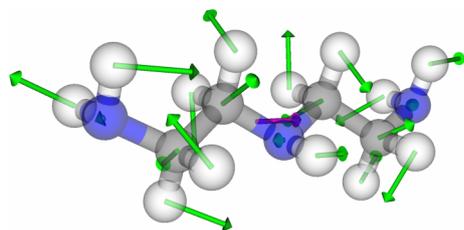
(43) $\tilde{\nu} = 1454,1 \text{ cm}^{-1}$, $A = 38,57 \text{ km/mol}$



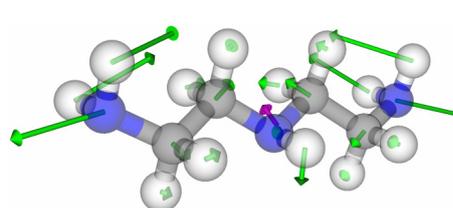
(31) $\tilde{\nu} = 1120,3 \text{ cm}^{-1}$, $A = 35,54 \text{ km/mol}$



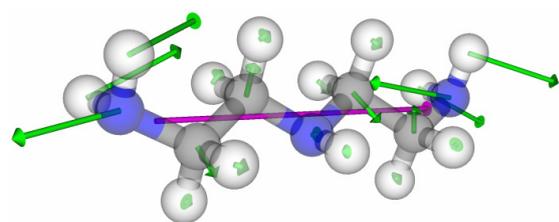
(29) $\tilde{\nu} = 1113,9 \text{ cm}^{-1}$, $A = 22,91 \text{ km/mol}$



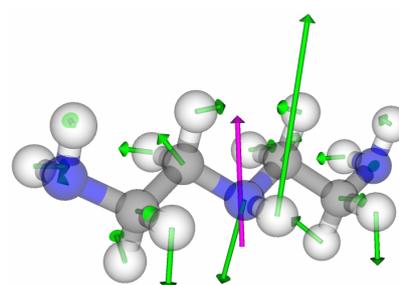
(23) $\tilde{\nu} = 968,2 \text{ cm}^{-1}$, $A = 12,16 \text{ km/mol}$



(22) $\tilde{\nu} = 840,9 \text{ cm}^{-1}$, $A = 3,90 \text{ km/mol}$



(21) $\tilde{\nu} = 828,1 \text{ cm}^{-1}$, $A = 389,78 \text{ km/mol}$



(20) $\tilde{\nu} = 782,5 \text{ cm}^{-1}$, $A = 65,55 \text{ km/mol}$

Abb. 10.4-2: Ausgewählte quantenmechanisch berechnete Normalschwingungsmoden von DETA; Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} und integrierte Bandenintensitäten A in km/mol (**grau:** Kohlenstoff, **weiß:** Wasserstoff, **blau:** Stickstoff, **magenta:** Übergangsdipolmoment $\times 10$, **grün:** Schwingungsamplituden $\times 10$).

10.4.3 Reaktionsprodukt von Oxiran- und Hydroxylgruppe

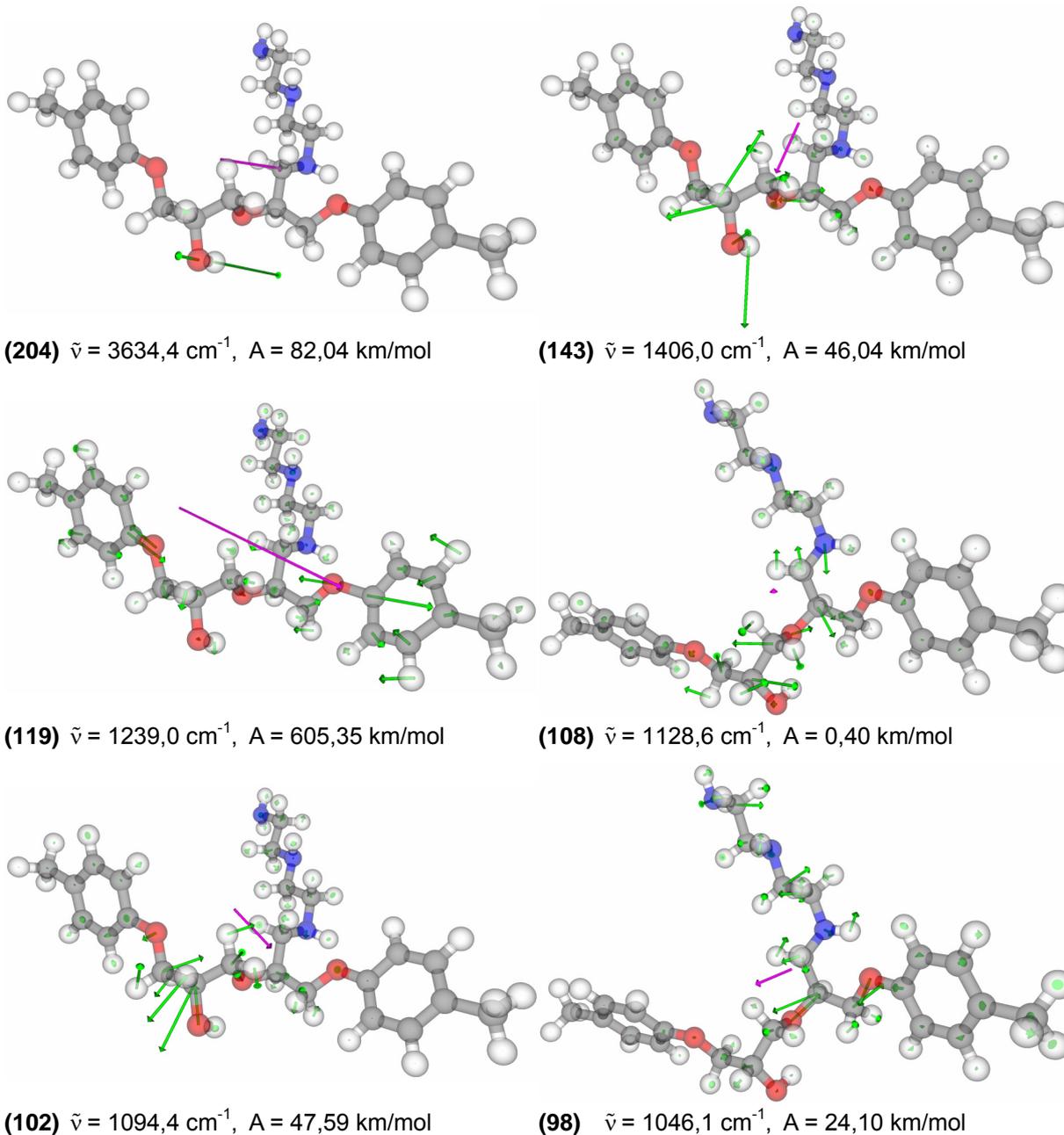
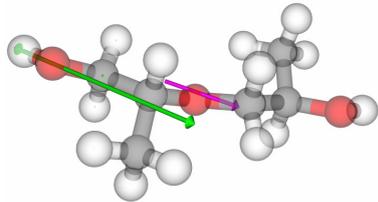


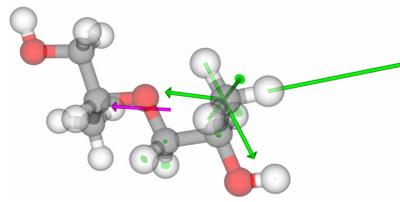
Abb. 10.4-3: Ausgewählte quantenmechanisch berechnete Normalschwingungsmoden der Modellsubstanz zum Reaktionsprodukt aus DGEBA und Hydroxylgruppen (aus Reaktion von DGEBA mit primärem Amin des DETAs); Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} und integrierte Bandenintensitäten A in km/mol

(**grau:** Kohlenstoff, **weiß:** Wasserstoff, **rot:** Sauerstoff, **blau:** Stickstoff, **magenta:** Übergangsdipolmoment x 10, **grün:** Schwingungsamplituden x 10).

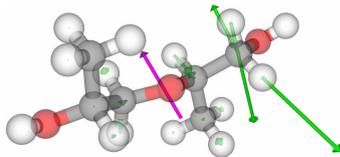
10.4.4 Polyetherpolyol



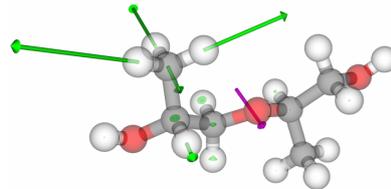
(69) $\tilde{\nu} = 3750,4 \text{ cm}^{-1}$, $A = 38,79 \text{ km/mol}$



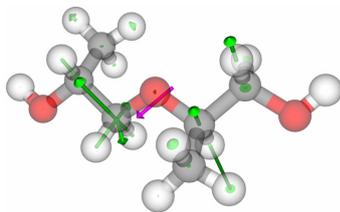
(64) $\tilde{\nu} = 3070,2 \text{ cm}^{-1}$, $A = 29,49 \text{ km/mol}$



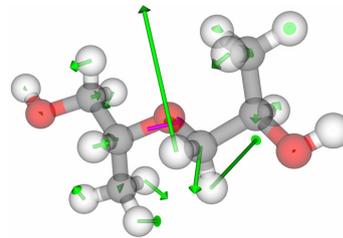
(62) $\tilde{\nu} = 3028,6 \text{ cm}^{-1}$, $A = 48,54 \text{ km/mol}$



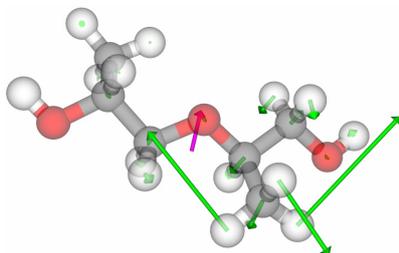
(60) $\tilde{\nu} = 2996,6 \text{ cm}^{-1}$, $A = 30,76 \text{ km/mol}$



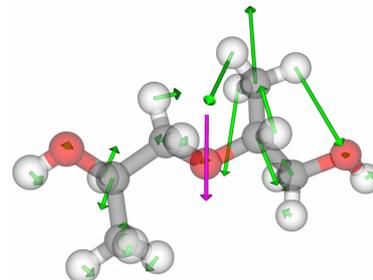
(56) $\tilde{\nu} = 2972,1 \text{ cm}^{-1}$, $A = 15,61 \text{ km/mol}$



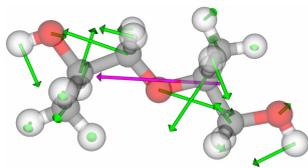
(54) $\tilde{\nu} = 1478,8 \text{ cm}^{-1}$, $A = 8,49 \text{ km/mol}$



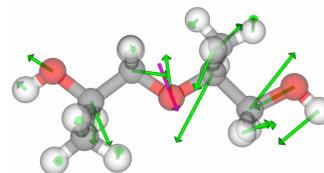
(53) $\tilde{\nu} = 1470,5 \text{ cm}^{-1}$, $A = 11,14 \text{ km/mol}$



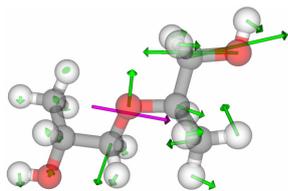
(47) $\tilde{\nu} = 1375,2 \text{ cm}^{-1}$, $A = 45,83 \text{ km/mol}$



(34) $\tilde{\nu} = 1096,9 \text{ cm}^{-1}$, $A = 132,95 \text{ km/mol}$



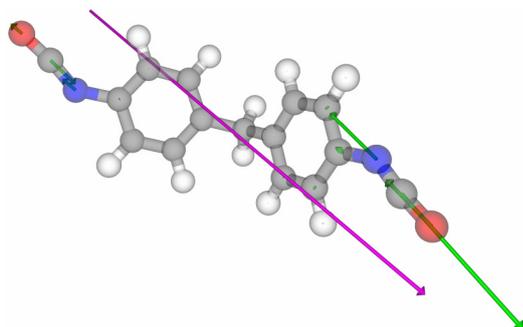
(31) $\tilde{\nu} = 1053,3 \text{ cm}^{-1}$, $A = 22,97 \text{ km/mol}$



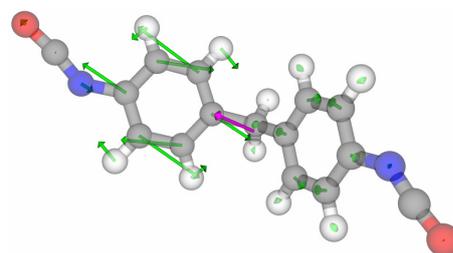
(30) $\tilde{\nu} = 1023,0 \text{ cm}^{-1}$, $A = 62,46 \text{ km/mol}$

Abb. 10.4-4: Ausgewählte quantenmechanisch berechnete Normalschwingungsmoden der Modellsubstanz zum Polypropylenetherpolyol; Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} und integrierte Bandenintensitäten A in km/mol
(grau: Kohlenstoff, **weiß:** Wasserstoff, **rot:** Sauerstoff,
magenta: Übergangsdipolmoment x 10, **grün:** Schwingungsamplituden x 10).

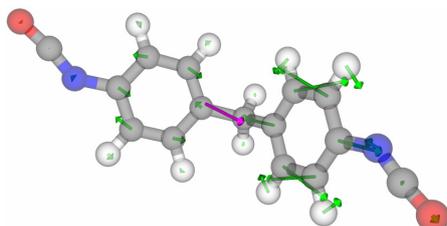
10.4.5 4,4'-MDI



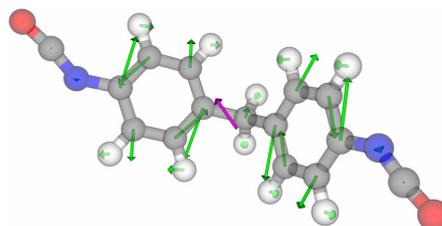
(76) $\tilde{\nu} = 2322,5 \text{ cm}^{-1}$, $A = 2279,53 \text{ km/mol}$



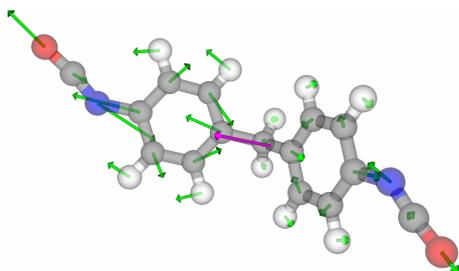
(75) $\tilde{\nu} = 1621,2 \text{ cm}^{-1}$, $A = 22,89 \text{ km/mol}$



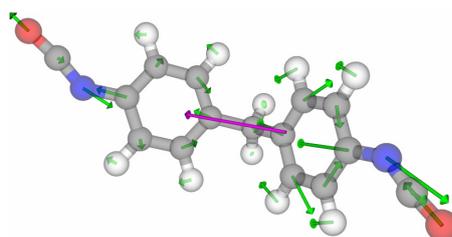
(74) $\tilde{\nu} = 1610,1 \text{ cm}^{-1}$, $A = 29,54 \text{ km/mol}$



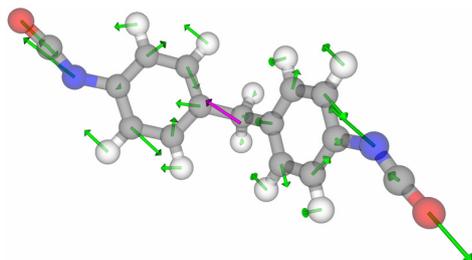
(72) $\tilde{\nu} = 1576,0 \text{ cm}^{-1}$, $A = 14,43 \text{ km/mol}$



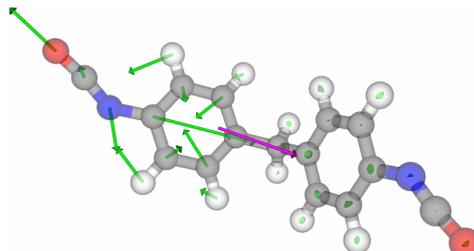
(71) $\tilde{\nu} = 1535,7 \text{ cm}^{-1}$, $A = 47,19 \text{ km/mol}$



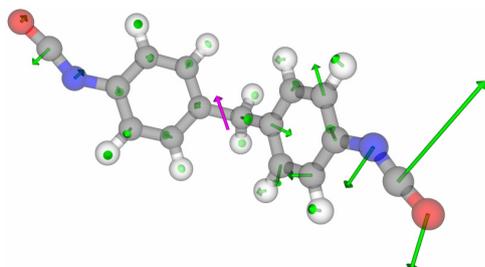
(70) $\tilde{\nu} = 1529,5 \text{ cm}^{-1}$, $A = 122,81 \text{ km/mol}$



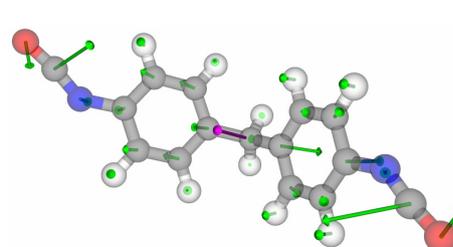
(68) $\tilde{\nu} = 1459,4 \text{ cm}^{-1}$, $A = 17,34 \text{ km/mol}$



(54) $\tilde{\nu} = 1128,1 \text{ cm}^{-1}$, $A = 67,91 \text{ km/mol}$



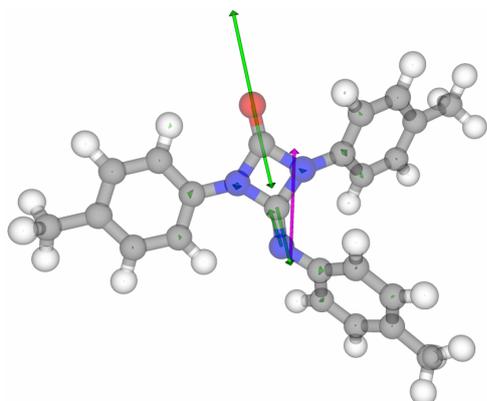
(31) $\tilde{\nu} = 613,3 \text{ cm}^{-1}$, $A = 13,96 \text{ km/mol}$



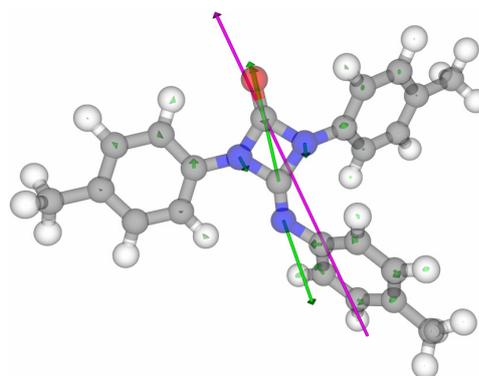
(29) $\tilde{\nu} = 540,0 \text{ cm}^{-1}$, $A = 51,73 \text{ km/mol}$

Abb. 10.4-5: Ausgewählte quantenmechanisch berechnete Normalschwingungsmoden von 4,4'-MDI; Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} und integrierte Bandenintensitäten A in km/mol (*grau:* Kohlenstoff, *weiß:* Wasserstoff, *rot:* Sauerstoff, *blau:* Stickstoff, *magenta:* Übergangsdipolmoment x 10, *grün:* Schwingungsamplituden x 10).

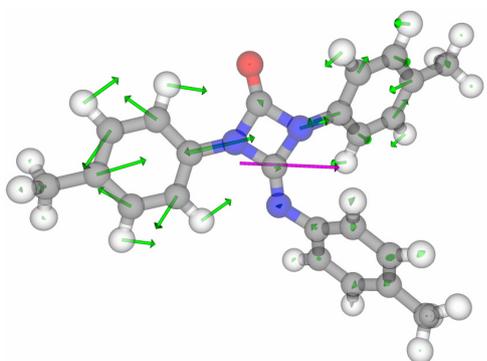
10.4.6 Uretonimringgruppe



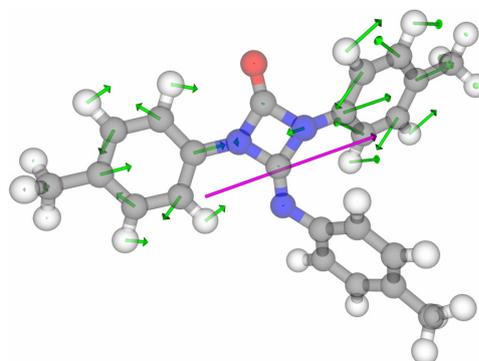
(123) $\tilde{\nu} = 1859,0 \text{ cm}^{-1}$, $A = 133,48 \text{ km/mol}$



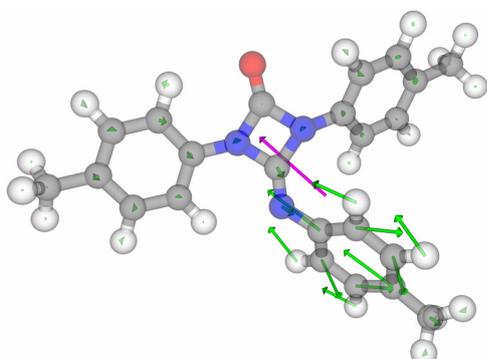
(122) $\tilde{\nu} = 1722,5 \text{ cm}^{-1}$, $A = 1228,79 \text{ km/mol}$



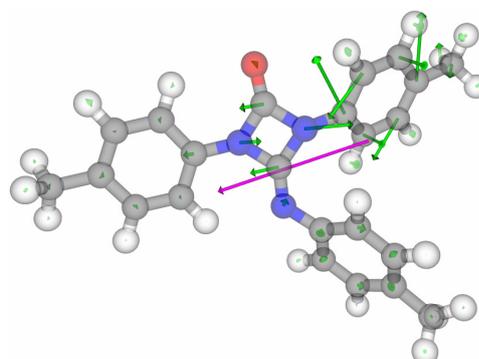
(115) $\tilde{\nu} = 1528,3 \text{ cm}^{-1}$, $A = 93,13 \text{ km/mol}$



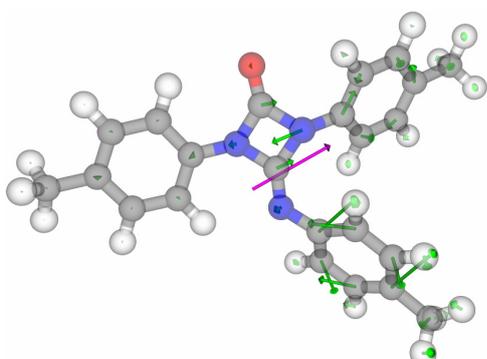
(114) $\tilde{\nu} = 1513,0 \text{ cm}^{-1}$, $A = 322,93 \text{ km/mol}$



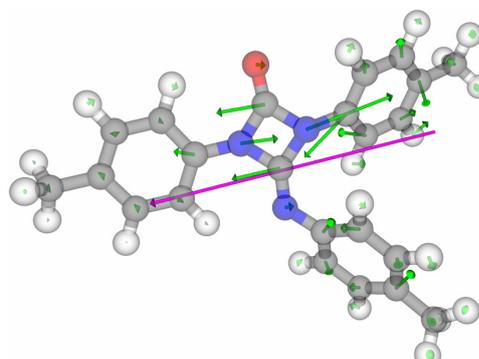
(113) $\tilde{\nu} = 1499,3 \text{ cm}^{-1}$, $A = 73,17 \text{ km/mol}$



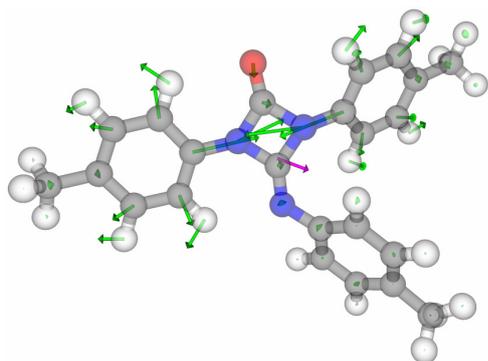
(98) $\tilde{\nu} = 1346,9 \text{ cm}^{-1}$, $A = 239,92 \text{ km/mol}$



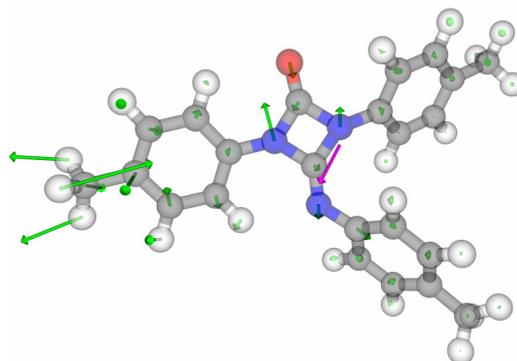
(97) $\tilde{\nu} = 1339,6 \text{ cm}^{-1}$, $A = 75,05 \text{ km/mol}$



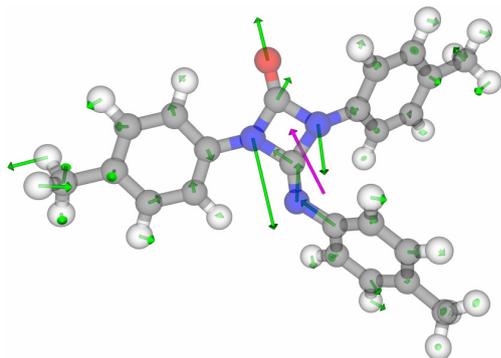
(96) $\tilde{\nu} = 1333,3 \text{ cm}^{-1}$, $A = 801,29 \text{ km/mol}$



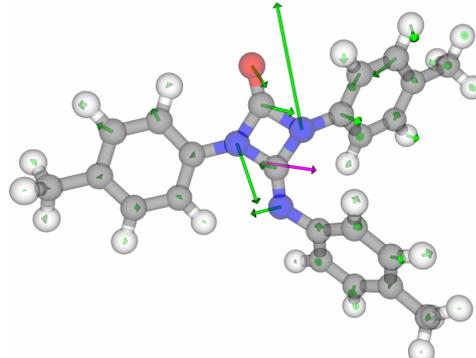
(81) $\tilde{\nu} = 1054,8 \text{ cm}^{-1}$, $A = 10,54 \text{ km/mol}$



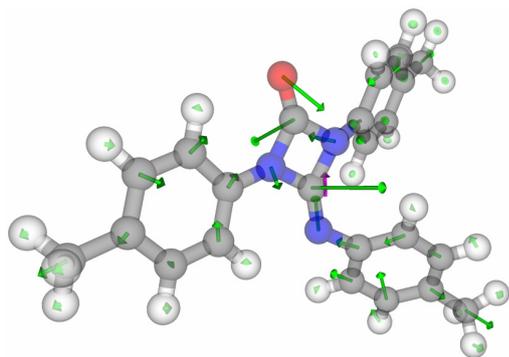
(80) $\tilde{\nu} = 1040,3 \text{ cm}^{-1}$, $A = 22,26 \text{ km/mol}$



(78) $\tilde{\nu} = 1035,4 \text{ cm}^{-1}$, $A = 54,66 \text{ km/mol}$



(64) $\tilde{\nu} = 866,1 \text{ cm}^{-1}$, $A = 24,58 \text{ km/mol}$

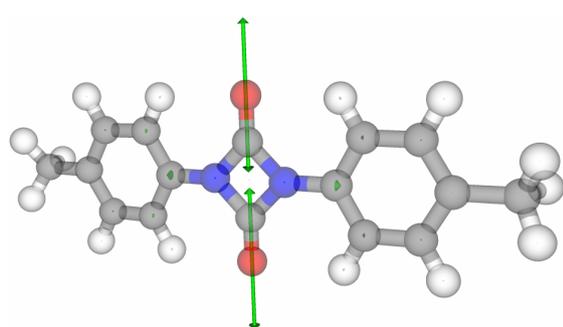


(43) $\tilde{\nu} = 613,1 \text{ cm}^{-1}$, $A = 4,78 \text{ km/mol}$

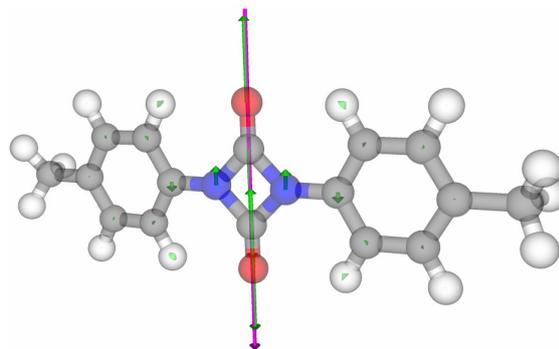
Abb. 10.4-6: Ausgewählte quantenmechanisch berechnete Normalschwingungsmoden der Modellsubstanz zu 4,4'-MDI-Uretonimin; Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} und integrierte Bandenintensitäten A in km/mol

(*grau*: Kohlenstoff, *weiß*: Wasserstoff, *rot*: Sauerstoff, *blau*: Stickstoff, *magenta*: Übergangsdipolmoment x 10, *grün*: Schwingungsamplituden x 10).

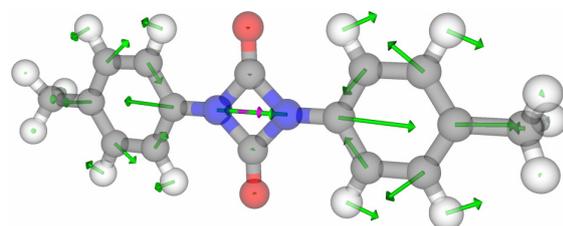
10.4.7 Uretdiongruppe



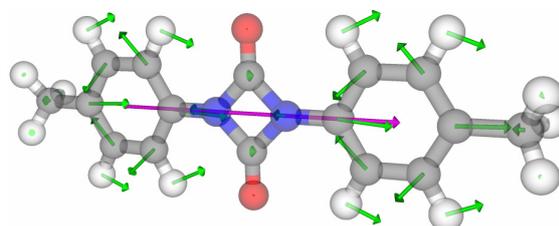
(88) $\tilde{\nu} = 1910,4 \text{ cm}^{-1}$, $A = 0,00 \text{ km/mol}$



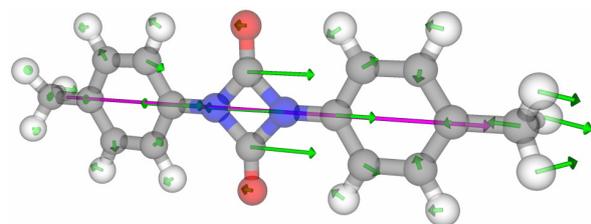
(87) $\tilde{\nu} = 1794,1 \text{ cm}^{-1}$, $A = 805,27 \text{ km/mol}$



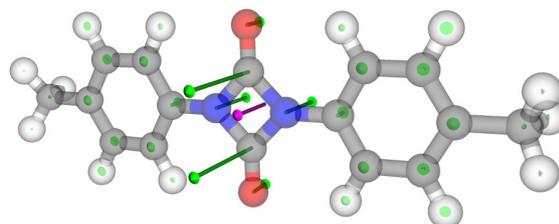
(82) $\tilde{\nu} = 1537,2 \text{ cm}^{-1}$, $A = 5,24 \text{ km/mol}$



(81) $\tilde{\nu} = 1514,6 \text{ cm}^{-1}$, $A = 613,74 \text{ km/mol}$



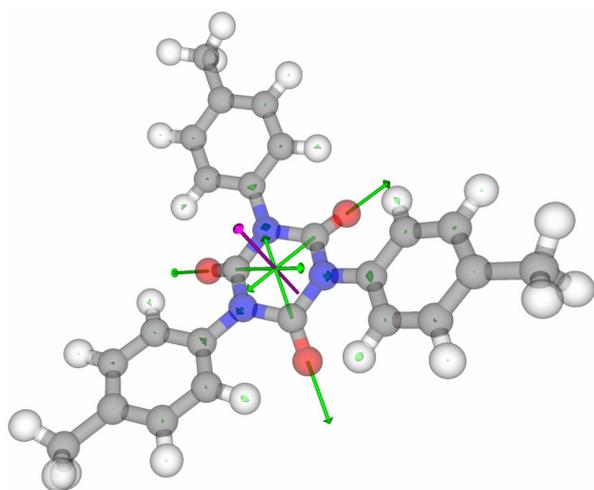
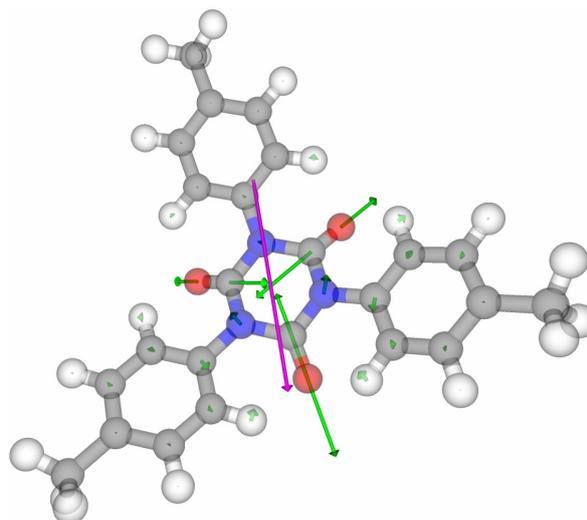
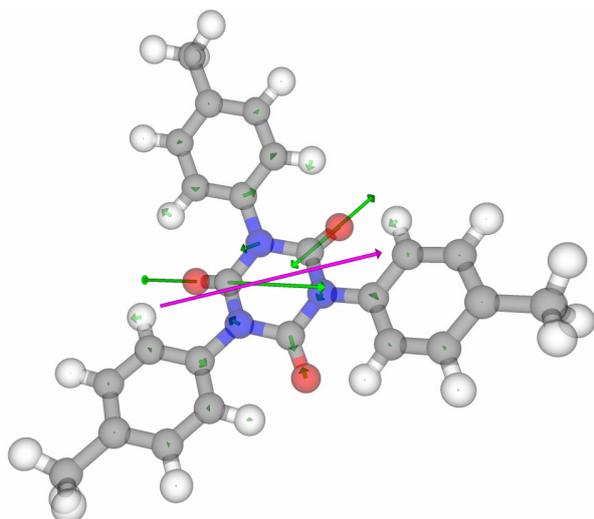
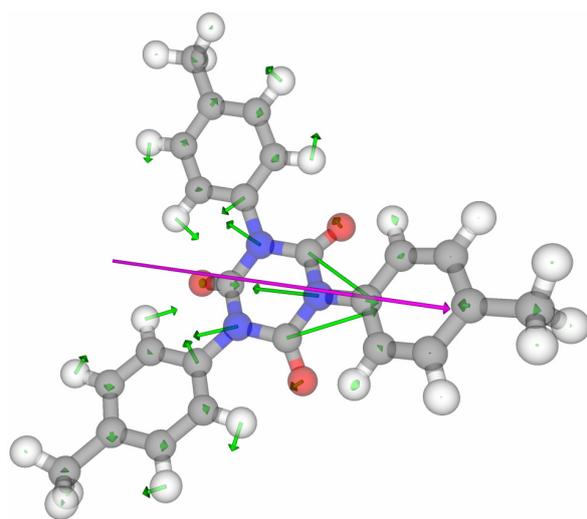
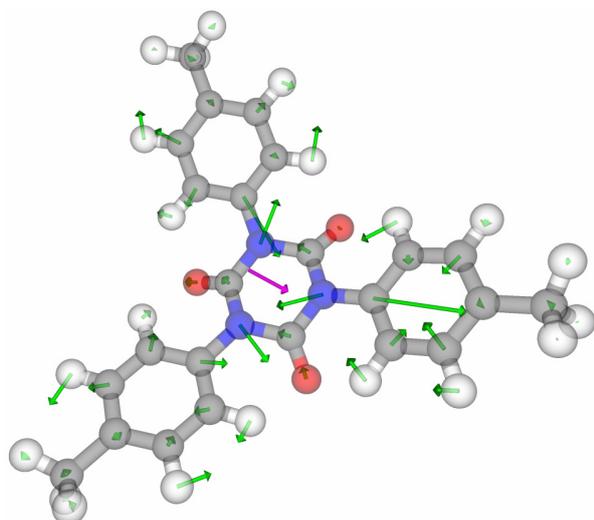
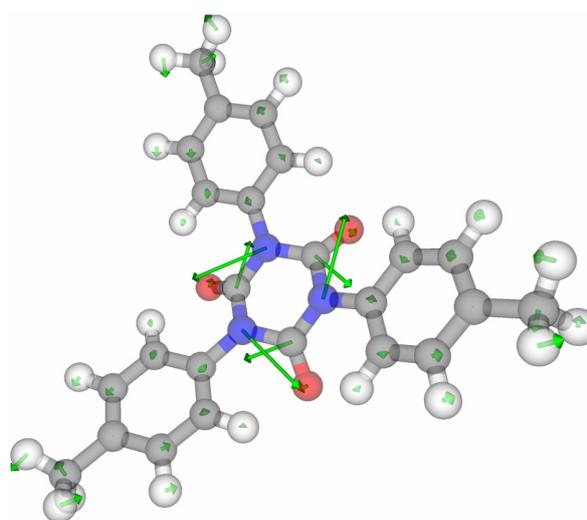
(73) $\tilde{\nu} = 1387,8 \text{ cm}^{-1}$, $A = 1466,76 \text{ km/mol}$

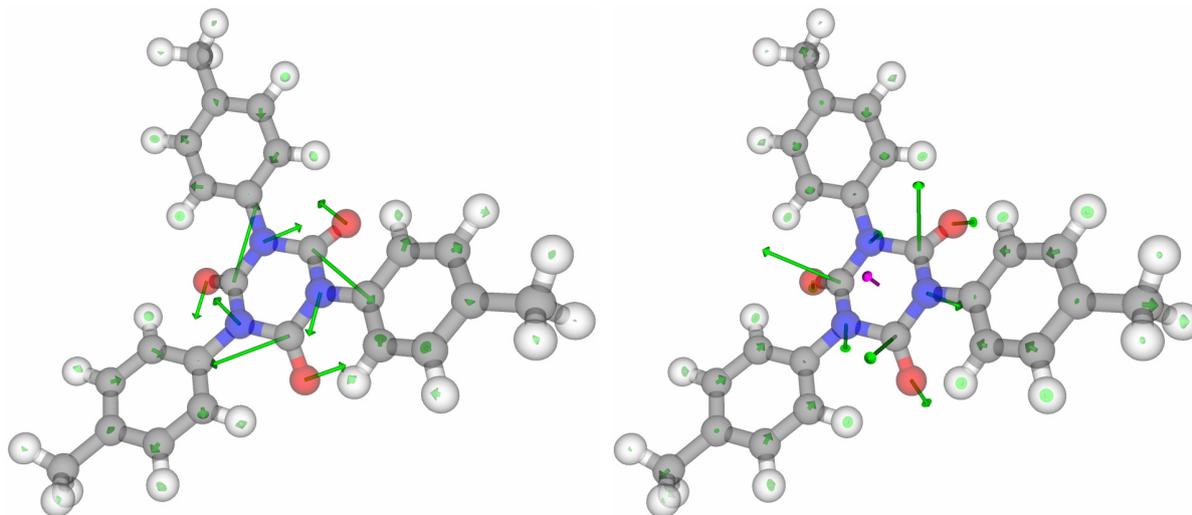


(40) $\tilde{\nu} = 740,4 \text{ cm}^{-1}$, $A = 25,85 \text{ km/mol}$

Abb. 10.4-7: Ausgewählte quantenmechanisch berechnete Normalschwingungsmoden der Modellsubstanz zu 4,4'-MDI-Uretdion (Dimer des 4,4'-MDIs); Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} und integrierte Bandenintensitäten A in km/mol
(grau: Kohlenstoff, **weiß:** Wasserstoff, **rot:** Sauerstoff, **blau:** Stickstoff,
magenta: Übergangsdipolmoment x 10, **grün:** Schwingungsamplituden x 10).

10.4.8 Isocyanuratgruppe

**(132)** $\tilde{\nu} = 1754,4 \text{ cm}^{-1}$, $A = 180,89 \text{ km/mol}$ **(131)** $\tilde{\nu} = 1704,7 \text{ cm}^{-1}$, $A = 370,55 \text{ km/mol}$ **(130)** $\tilde{\nu} = 1704,7 \text{ cm}^{-1}$, $A = 370,55 \text{ km/mol}$ **(102)** $\tilde{\nu} = 1298,7 \text{ cm}^{-1}$, $A = 967,33 \text{ km/mol}$ **(90)** $\tilde{\nu} = 1146,8 \text{ cm}^{-1}$, $A = 16,45 \text{ km/mol}$ **(83)** $\tilde{\nu} = 1032,4 \text{ cm}^{-1}$, $A = 0,00 \text{ km/mol}$



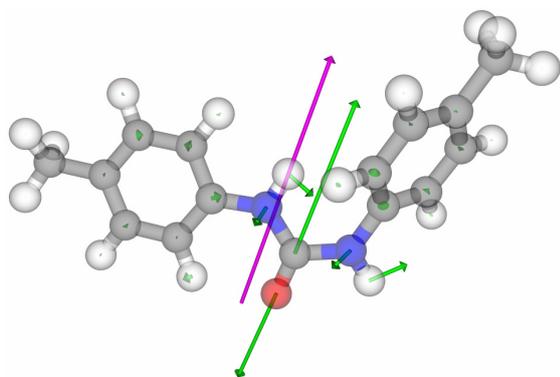
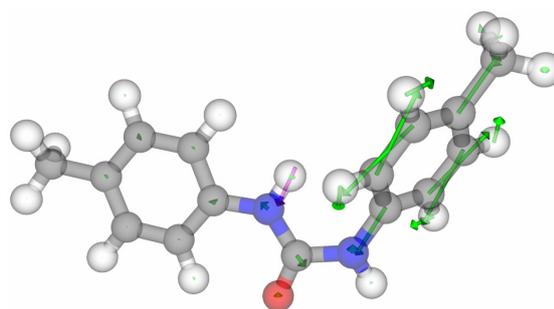
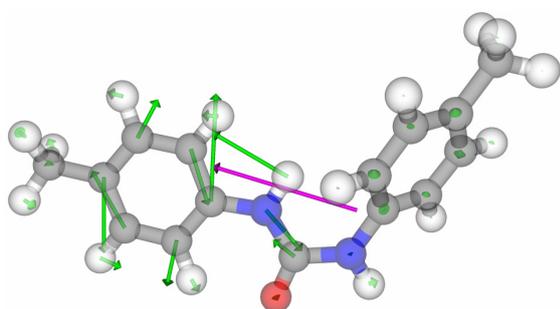
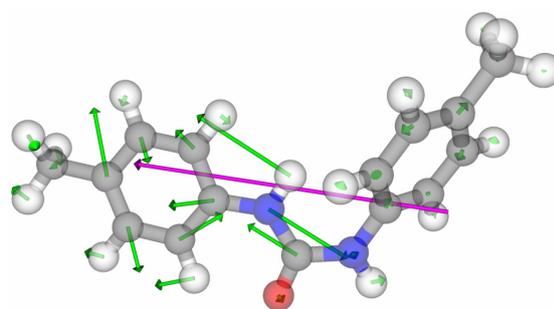
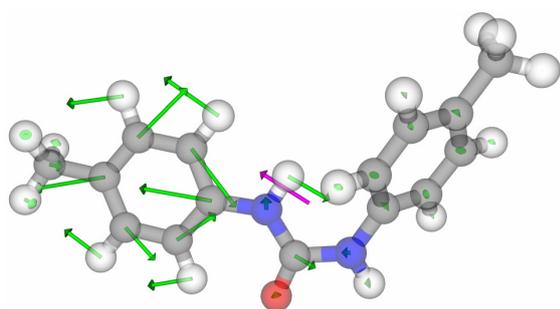
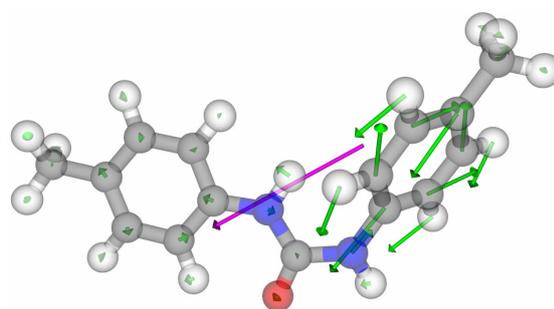
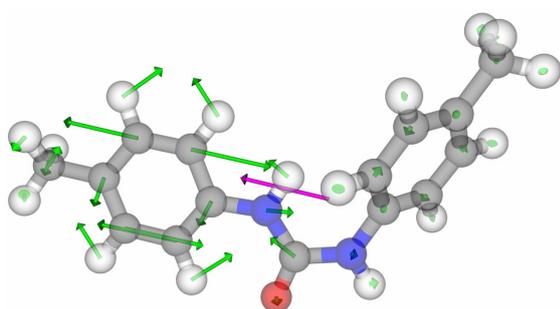
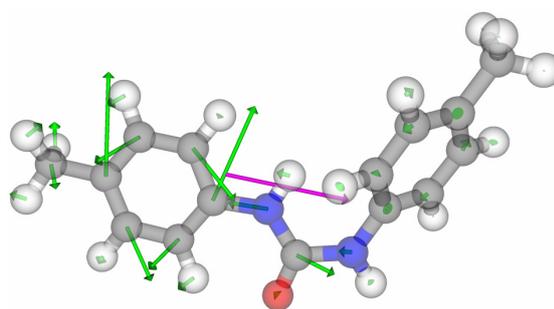
(60) $\tilde{\nu} = 764,3 \text{ cm}^{-1}$, $A = 0,00 \text{ km/mol}$

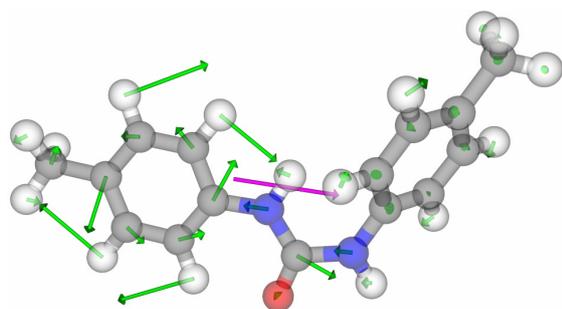
(59) $\tilde{\nu} = 749,7 \text{ cm}^{-1}$, $A = 6,58 \text{ km/mol}$

Abb. 10.4-8: Ausgewählte quantenmechanisch berechnete Normalschwingungsmoden der Modellsubstanz zu 4,4'-MDI-Isocyanurat (Trimer des 4,4'-MDIs); Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} und integrierte Bandenintensitäten A in km/mol

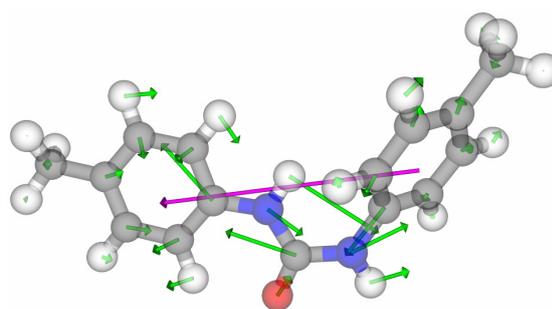
(**grau:** Kohlenstoff, **weiß:** Wasserstoff, **rot:** Sauerstoff, **blau:** Stickstoff, **magenta:** Übergangsdipolmoment x 10, **grün:** Schwingungsamplituden x 10).

10.4.9 Harnstoff-/Carbamidgruppe

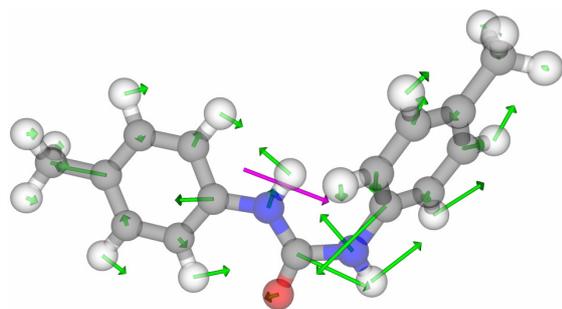
**(86)** $\tilde{\nu} = 1723,3 \text{ cm}^{-1}$, $A = 453,8 \text{ km/mol}$ **(84)** $\tilde{\nu} = 1613,0 \text{ cm}^{-1}$, $A = 12,06 \text{ km/mol}$ **(83)** $\tilde{\nu} = 1597,0 \text{ cm}^{-1}$, $A = 136,91 \text{ km/mol}$ **(81)** $\tilde{\nu} = 1535,5 \text{ cm}^{-1}$, $A = 615,03 \text{ km/mol}$ **(80)** $\tilde{\nu} = 1513,9 \text{ cm}^{-1}$, $A = 20,56 \text{ km/mol}$ **(79)** $\tilde{\nu} = 1503,6 \text{ cm}^{-1}$, $A = 186,33 \text{ km/mol}$ **(73)** $\tilde{\nu} = 1412,4 \text{ cm}^{-1}$, $A = 50,04 \text{ km/mol}$ **(69)** $\tilde{\nu} = 1352,3 \text{ cm}^{-1}$, $A = 98,53 \text{ km/mol}$



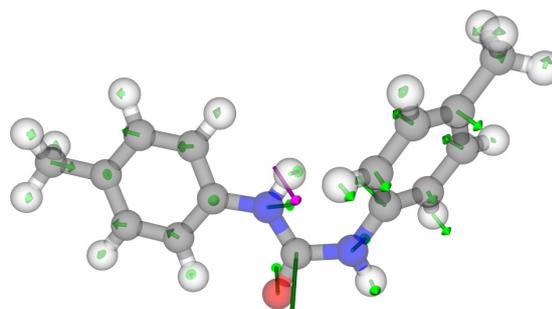
(67) $\tilde{\nu} = 1308,3 \text{ cm}^{-1}$, $A = 68,56 \text{ km/mol}$



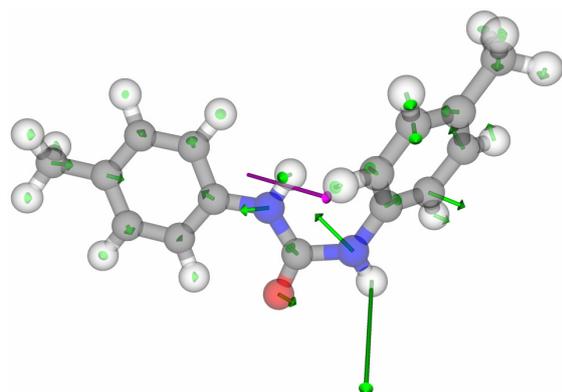
(64) $\tilde{\nu} = 1244,4 \text{ cm}^{-1}$, $A = 421,24 \text{ km/mol}$



(63) $\tilde{\nu} = 1217,7 \text{ cm}^{-1}$, $A = 50,38 \text{ km/mol}$



(37) $\tilde{\nu} = 728,7 \text{ cm}^{-1}$, $A = 26,8 \text{ km/mol}$



(26) $\tilde{\nu} = 432,1 \text{ cm}^{-1}$, $A = 115,55 \text{ km/mol}$

Abb. 10.4-9: Ausgewählte quantenmechanisch berechnete Normalschwingungsmoden der Modellsubstanz zum Harnstoff aus 4,4'-MDI und Wasser (4,4'-MDI-Carbamid); Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} und integrierte Bandenintensitäten A in km/mol (**grau:** Kohlenstoff, **weiß:** Wasserstoff, **rot:** Sauerstoff, **blau:** Stickstoff, **magenta:** Übergangsdipolmoment x 10, **grün:** Schwingungsamplituden x 10).

10.4.10 Carbodiimidgruppe

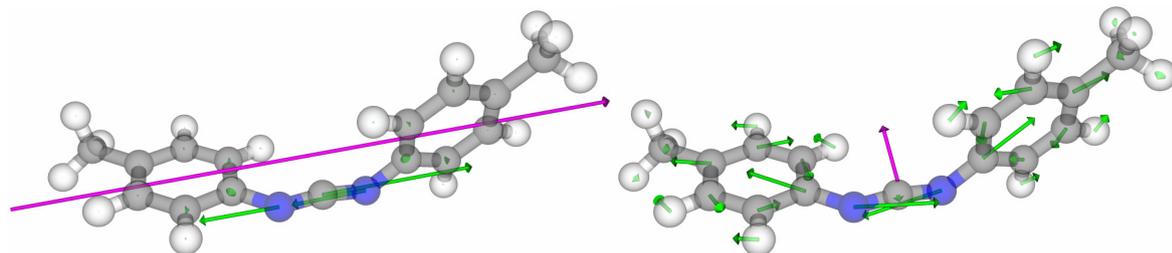
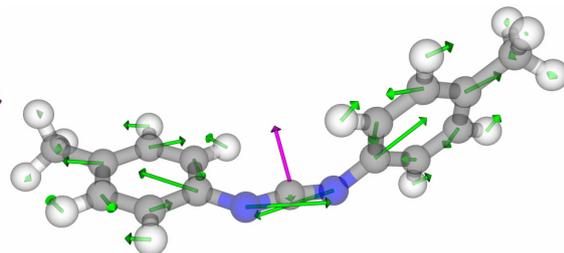
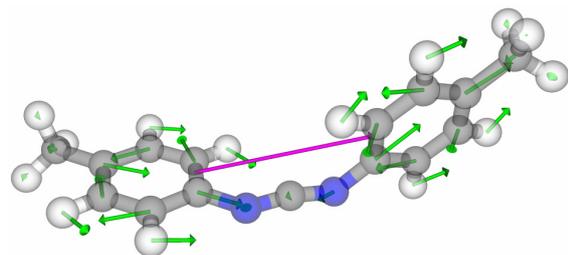
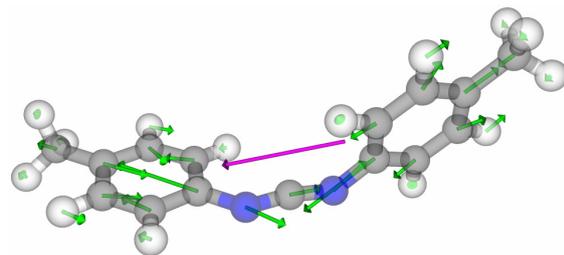
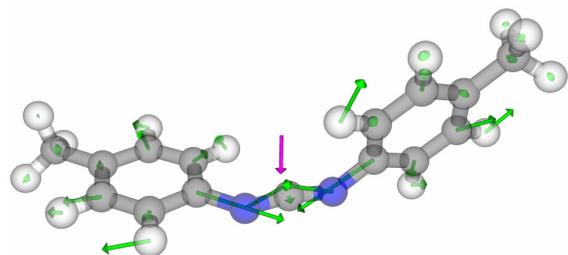
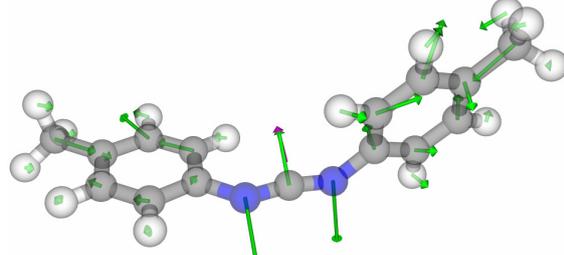
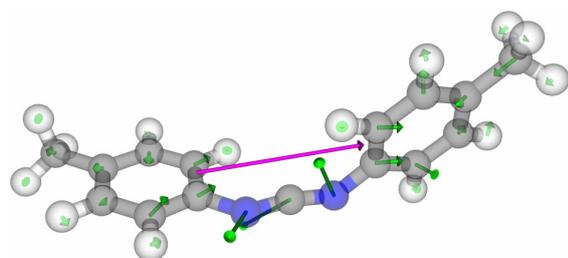
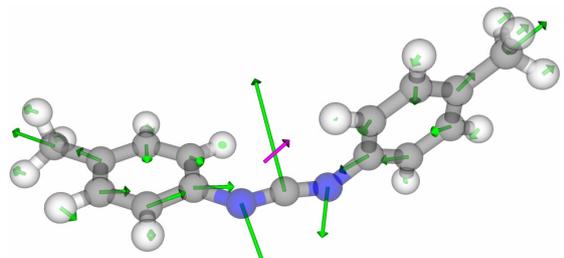
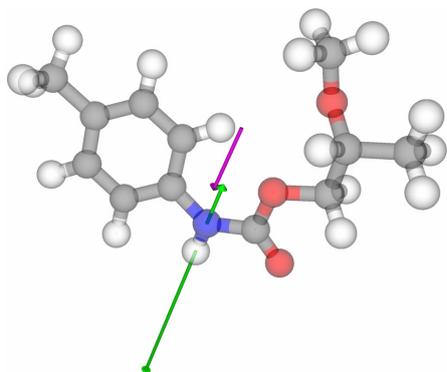
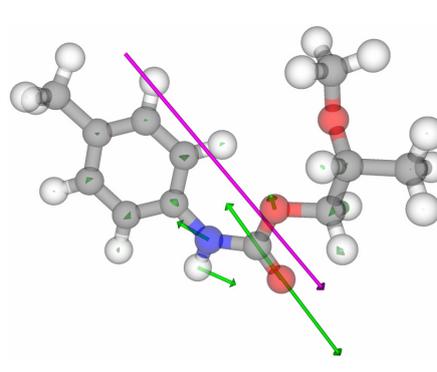
(79) $\tilde{\nu} = 2192,7 \text{ cm}^{-1}$, $A = 2540,31 \text{ km/mol}$ (74) $\tilde{\nu} = 1539,1 \text{ cm}^{-1}$, $A = 22,97 \text{ km/mol}$ (73) $\tilde{\nu} = 1508,2 \text{ cm}^{-1}$, $A = 235,05 \text{ km/mol}$ (59) $\tilde{\nu} = 1222,4 \text{ cm}^{-1}$, $A = 111,08 \text{ km/mol}$ (52) $\tilde{\nu} = 1097,8 \text{ cm}^{-1}$, $A = 10,66 \text{ km/mol}$ (32) $\tilde{\nu} = 690,7 \text{ cm}^{-1}$, $A = 9,40 \text{ km/mol}$ (29) $\tilde{\nu} = 578,8 \text{ cm}^{-1}$, $A = 196,17 \text{ km/mol}$ (28) $\tilde{\nu} = 570,0 \text{ cm}^{-1}$, $A = 8,12 \text{ km/mol}$

Abb. 10.4-10: Ausgewählte quantenmechanisch berechnete Normalschwingungsmoden der Modellsubstanz zu 4,4'-MDI-Carbodiimid (Dimer des 4,4'-MDIs); Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} und integrierte Bandenintensitäten A in km/mol
 (**grau:** Kohlenstoff, **weiß:** Wasserstoff, **blau:** Stickstoff, **magenta:** Übergangsdipolmoment $\times 10$, **grün:** Schwingungsamplituden $\times 10$).

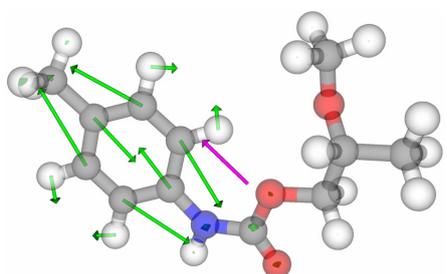
10.4.11 Urethan-/Carbamatgruppe



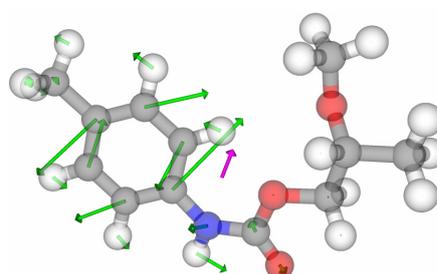
(99) $\tilde{\nu} = 3546,6 \text{ cm}^{-1}$, $A = 42,98 \text{ km/mol}$



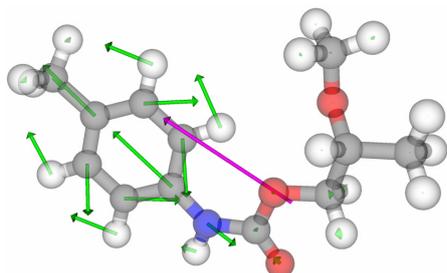
(82) $\tilde{\nu} = 1724,7 \text{ cm}^{-1}$, $A = 690,01 \text{ km/mol}$



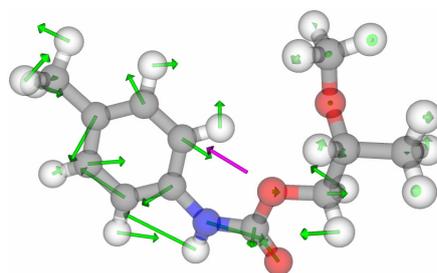
(81) $\tilde{\nu} = 1631,6 \text{ cm}^{-1}$, $A = 28,36 \text{ km/mol}$



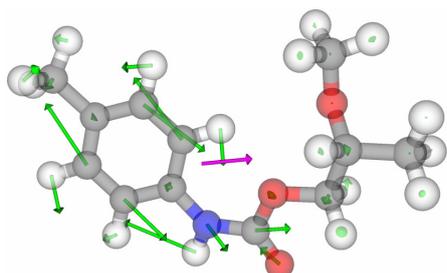
(80) $\tilde{\nu} = 1590,8 \text{ cm}^{-1}$, $A = 7,51 \text{ km/mol}$



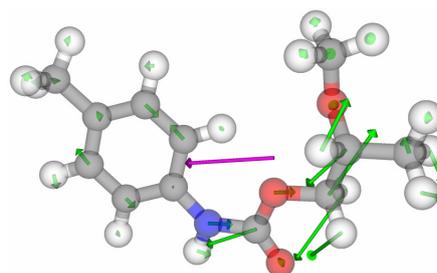
(79) $\tilde{\nu} = 1510,2 \text{ cm}^{-1}$, $A = 160,79 \text{ km/mol}$



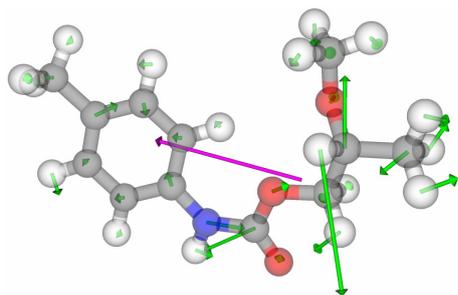
(78) $\tilde{\nu} = 1474,6 \text{ cm}^{-1}$, $A = 16,62 \text{ km/mol}$



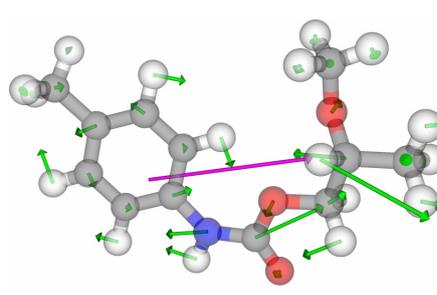
(69) $\tilde{\nu} = 1410,5 \text{ cm}^{-1}$, $A = 19,38 \text{ km/mol}$



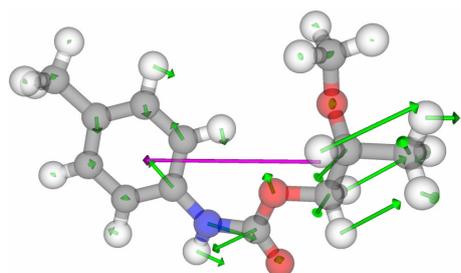
(68) $\tilde{\nu} = 1390,7 \text{ cm}^{-1}$, $A = 65,00 \text{ km/mol}$



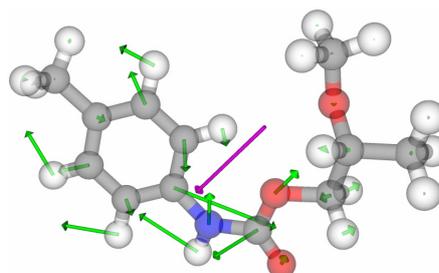
(64) $\tilde{\nu} = 1342,0 \text{ cm}^{-1}$, $A = 166,98 \text{ km/mol}$



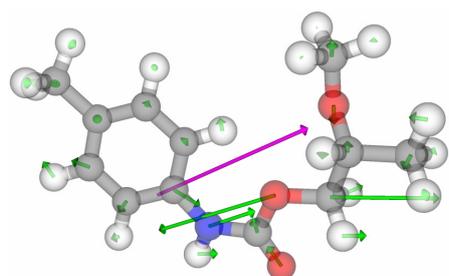
(63) $\tilde{\nu} = 1316,6 \text{ cm}^{-1}$, $A = 214,17 \text{ km/mol}$



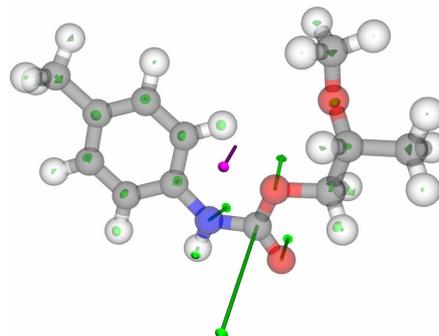
(61) $\tilde{\nu} = 1282,8 \text{ cm}^{-1}$, $A = 243,96 \text{ km/mol}$



(59) $\tilde{\nu} = 1217,4 \text{ cm}^{-1}$, $A = 91,29 \text{ km/mol}$



(49) $\tilde{\nu} = 1043,6 \text{ cm}^{-1}$, $A = 230,05 \text{ km/mol}$



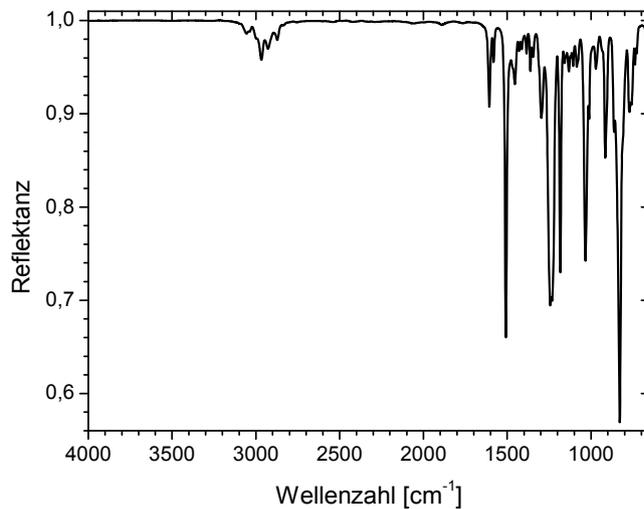
(35) $\tilde{\nu} = 730,3 \text{ cm}^{-1}$, $A = 27,89 \text{ km/mol}$

Abb. 10.4-11: Ausgewählte quantenmechanisch berechnete Normalschwingungsmoden der Modellsubstanz zum Urethan aus 4,4'-MDI und Polypropylenetheralkohol; Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} und integrierte Bandenintensitäten A in km/mol

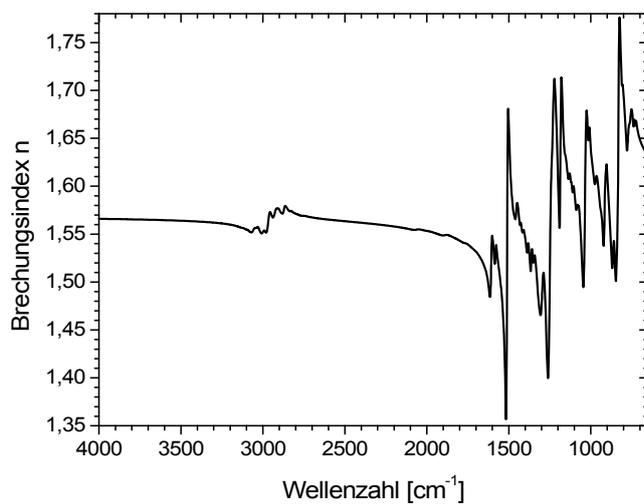
(*grau*: Kohlenstoff, *weiß*: Wasserstoff, *rot*: Sauerstoff, *blau*: Stickstoff, *magenta*: Übergangsdipolmoment x 10, *grün*: Schwingungsamplituden x 10).

10.5 Optische Funktionen der untersuchten Substanzen im Bulk

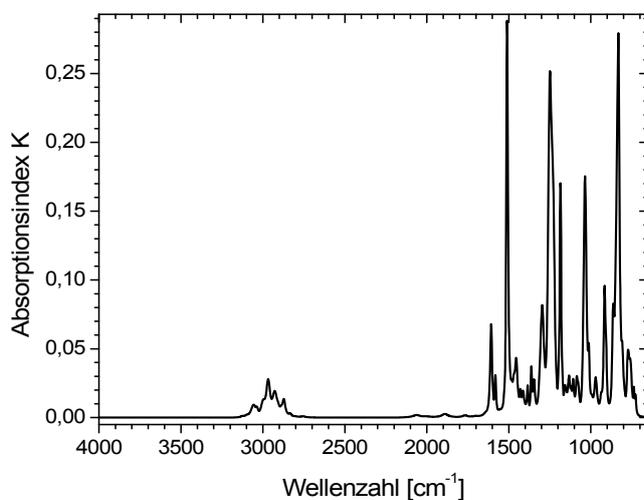
10.5.1 DGEBA



a) IR-ATR-Spektrum
(ZnSe, Einfallswinkel: 60°, s-Polarisation)



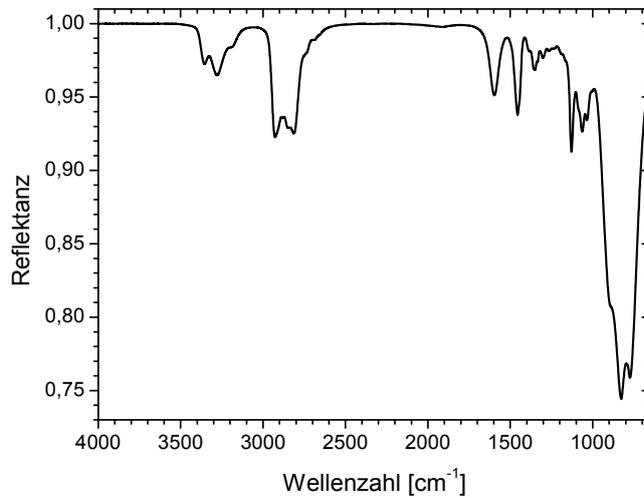
b) Brechungsindex
(Realteil der optischen Funktion)



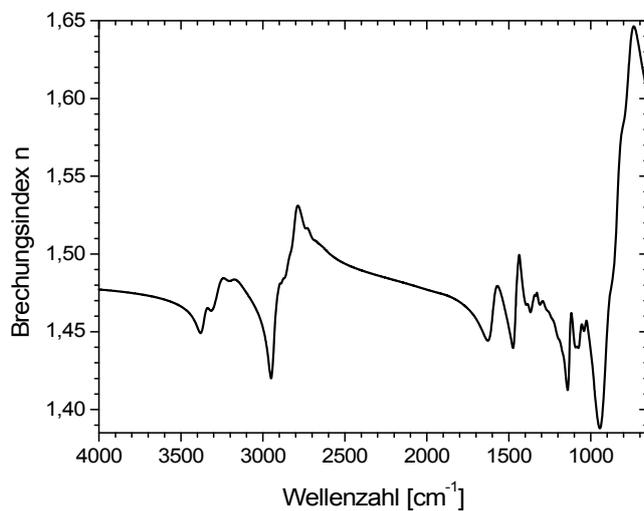
c) Absorptionsindex
(Imaginärteil der optischen Funktion)

Abb. 10.5-1: IR-ATR-Spektrum (ZnSe-Hemisphäre, Einfallswinkel: 60°, s-Polarisation) und optische Funktion (komplexer Brechungsindex) von DGEBA im Bulk.

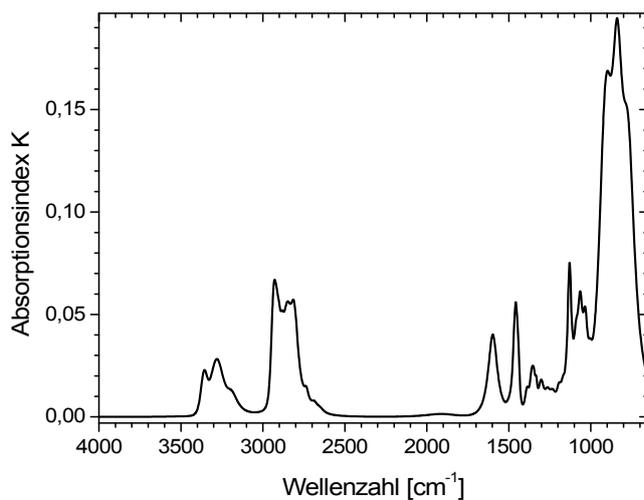
10.5.2 DETA



a) IR-ATR-Spektrum
(ZnSe, Einfallswinkel: 60°, s-Polarisation)



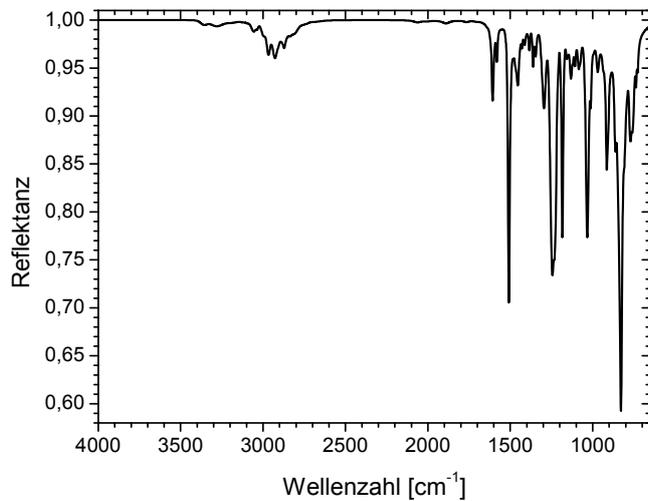
b) Brechungsindex
(Realteil der optischen Funktion)



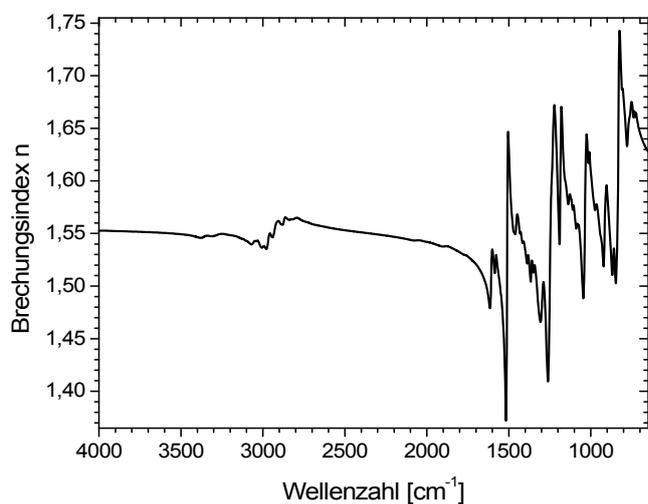
c) Absorptionsindex
(Imaginärteil der optischen Funktion)

Abb. 10.5-2: IR-ATR-Spektrum (ZnSe-Hemisphäre, Einfallswinkel: 60°, s-Polarisation) und optische Funktion (komplexer Brechungsindex) von DETA im Bulk.

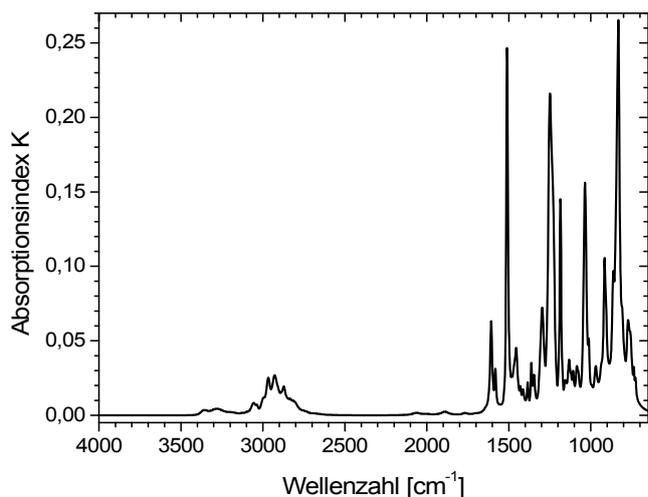
10.5.3 Berechnete Mischung aus DGEBA und DETA



a) IR-ATR-Spektrum
(ZnSe, Einfallswinkel: 60°, s-Polarisation)



b) Brechungsindex
(Realteil der optischen Funktion)



c) Absorptionsindex
(Imaginärteil der optischen Funktion)

Abb. 10.5-3: Optische Funktion (komplexer Brechungsindex) und daraus berechnetes IR-ATR-Spektrum (ZnSe, Einfallswinkel: 60°, s-Polarisation) der Mischung aus DGEBA und DETA (Masseverhältnis: 100:14) im Bulk (berechnet aus den optischen Funktionen der Bestandteile mit der Mischungsregel).

10.5.4 Vernetzung des Epoxidsystems bei Raumtemperatur

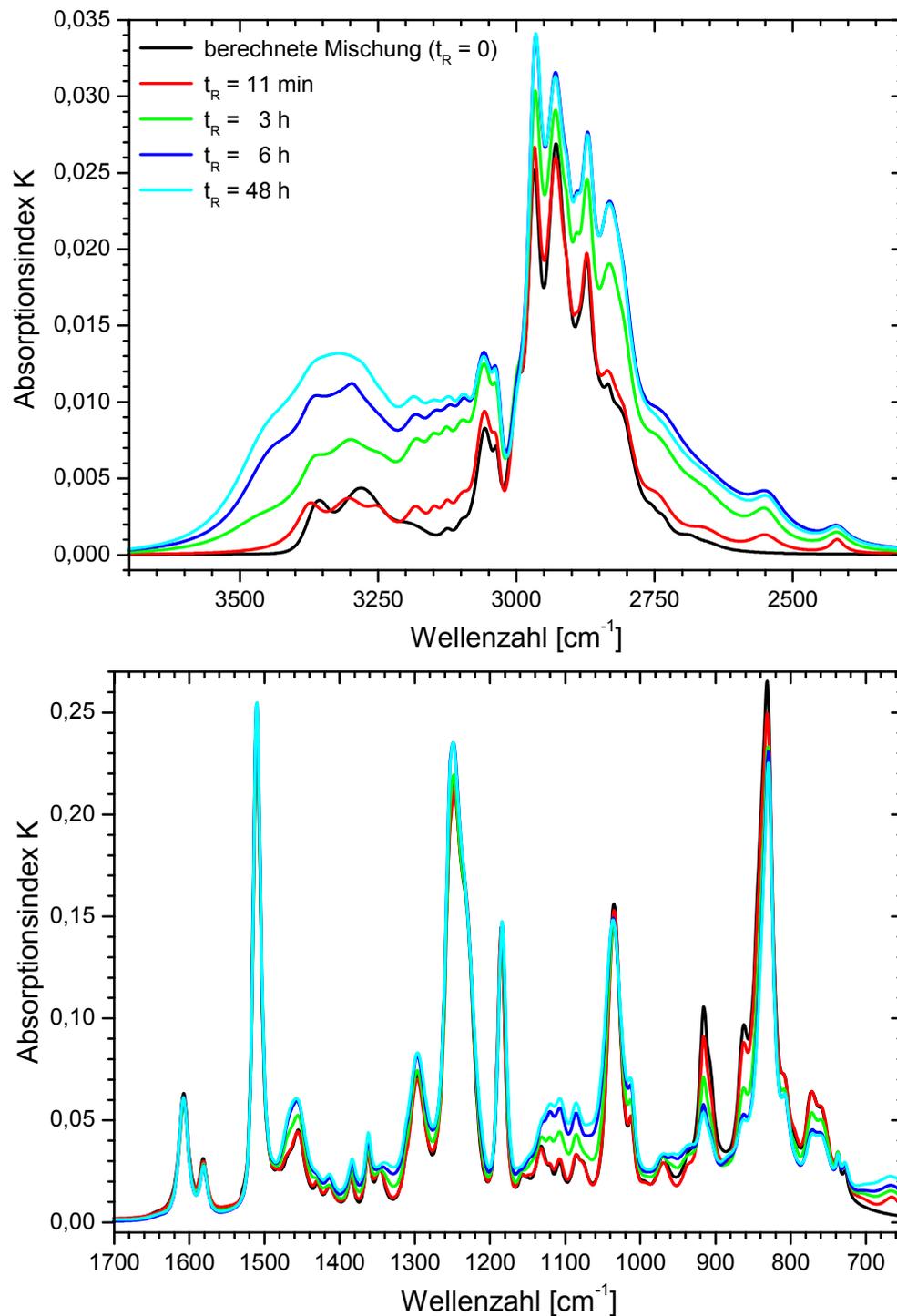
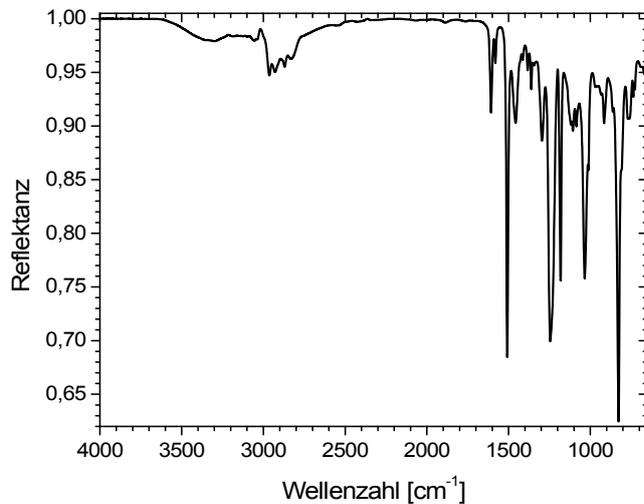
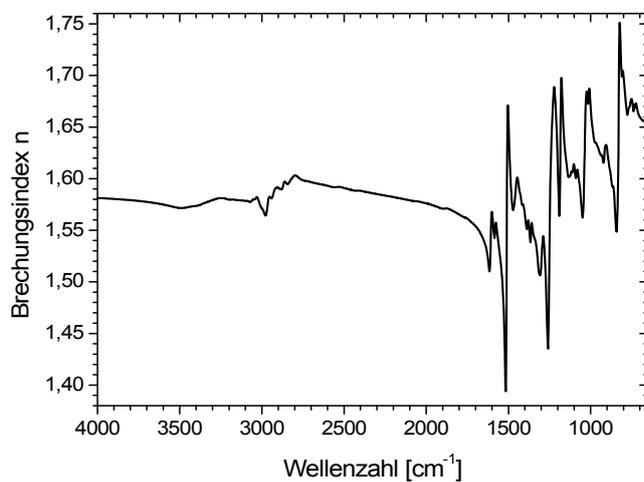


Abb. 10.5-4: Zeitliche Entwicklung (ausgewählte Reaktionszeiten t_R) des Absorptionsindex K während 48 h Vernetzung des Epoxidbulks bei RT in trockener Luft (berechnet aus IR-ATR-Spektren, ZnSe-Hemisphäre, Einfallswinkel: 60°, s-Polarisation).

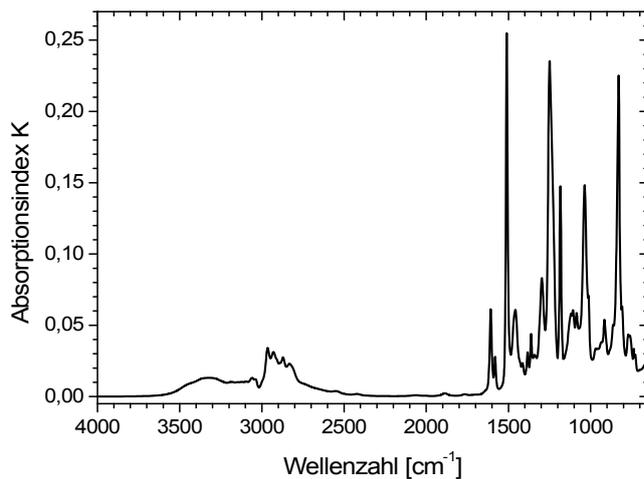
10.5.5 RT-vernetztes Epoxid



a) IR-ATR-Spektrum
(ZnSe, Einfallswinkel: 60°, s-Polarisation)



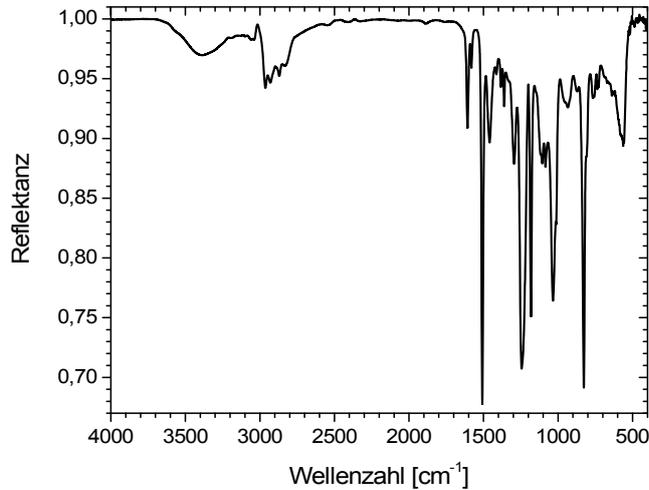
b) Brechungsindex
(Realteil der optischen Funktion)



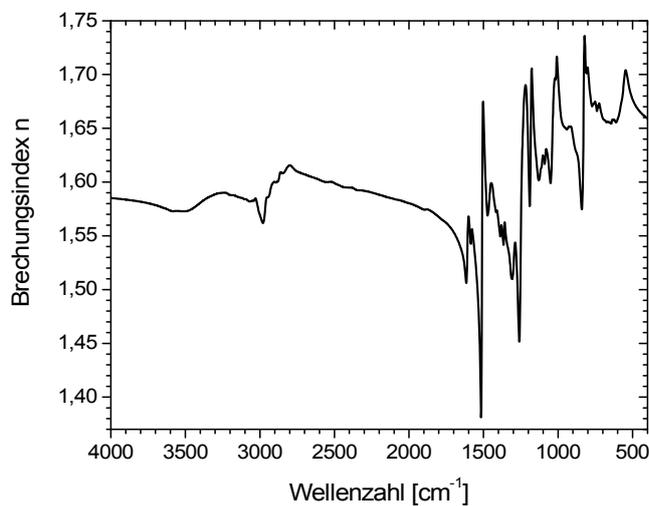
c) Absorptionsindex
(Imaginärteil der optischen Funktion)

Abb. 10.5-5: IR-ATR-Spektrum (ZnSe-Hemisphäre, Einfallswinkel: 60°, s-Polarisation) und optische Funktion (komplexer Brechungsindex) des RT-vernetzten Epoxidbulks (72 h in trockener Luft).

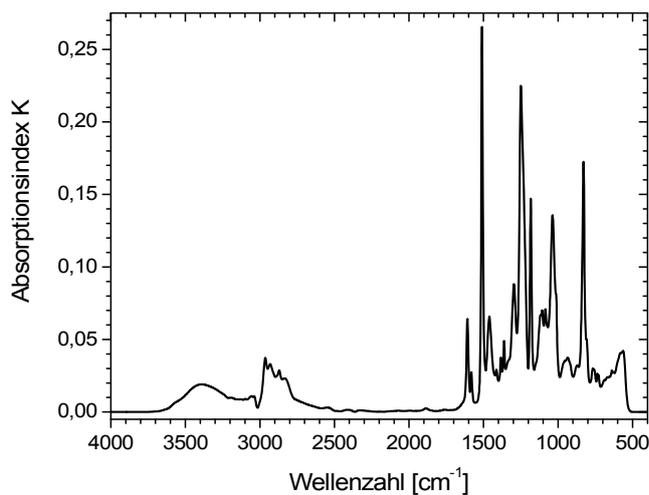
10.5.6 Nachvernetztes Epoxid



a) IR-ATR-Spektrum
(ZnSe, Einfallswinkel: 60°, s-Polarisation)



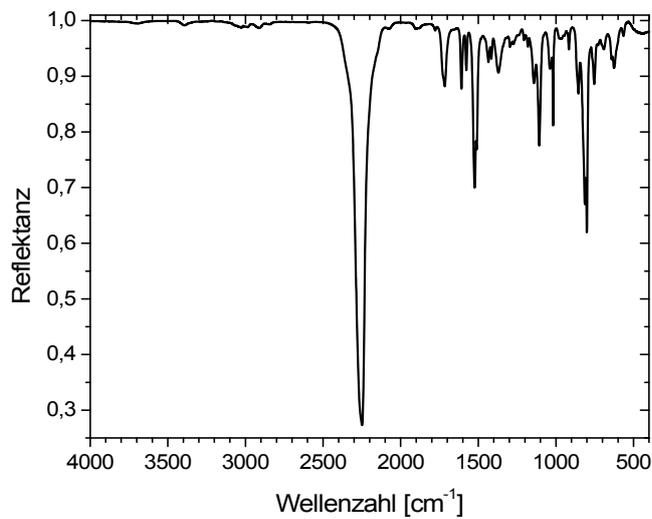
b) Brechungsindex
(Realteil der optischen Funktion)



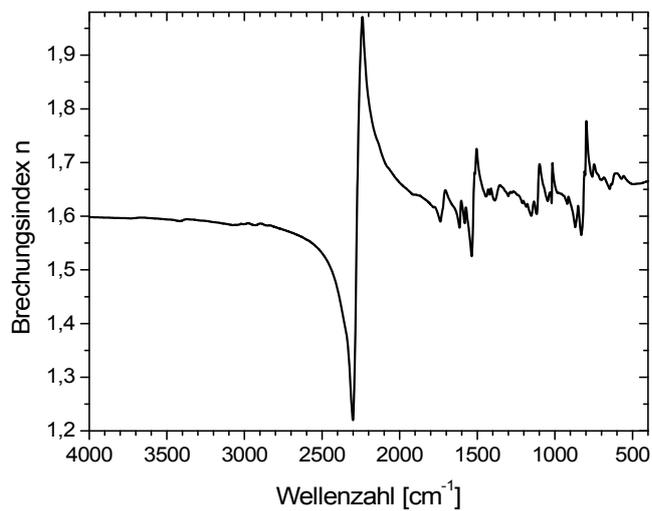
c) Absorptionsindex
(Imaginärteil der optischen Funktion)

Abb. 10.5-6: IR-ATR-Spektrum (ZnSe-Hemisphäre, Einfallswinkel: 60°, s-Polarisation) und optische Funktion (komplexer Brechungsindex) des nachvernetzten Epoxidbulks (RT-vernetzt + 1 h bei 120 °C in Argon).

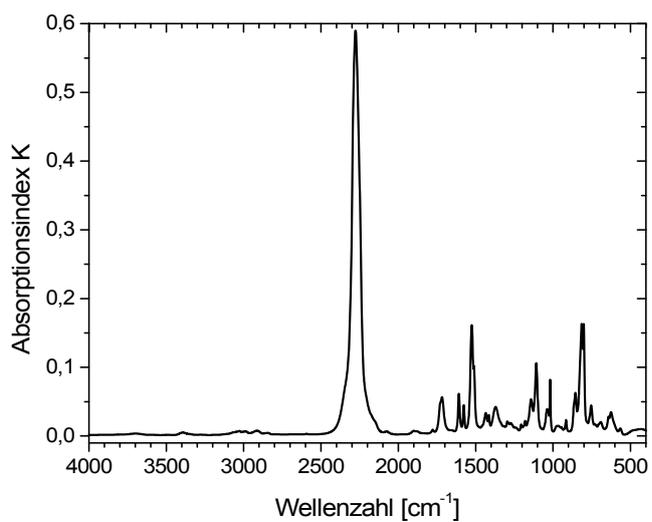
10.5.7 Desmodur[®] CD



a) IR-ATR-Spektrum
(ZnSe, Einfallswinkel: 65°, p-Polarisation)



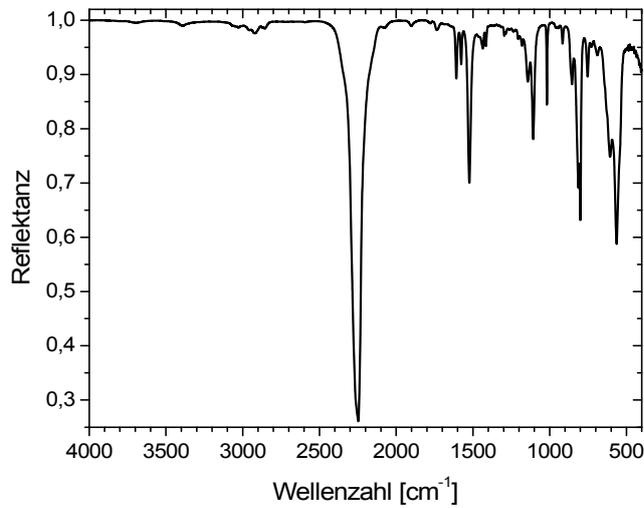
b) Brechungsindex
(Realteil der optischen Funktion)



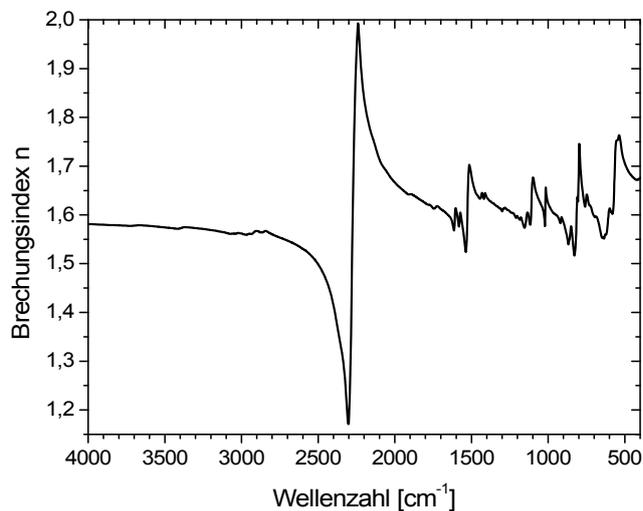
c) Absorptionsindex
(Imaginärteil der optischen Funktion)

Abb. 10.5-7: IR-ATR-Spektrum (ZnSe-Hemisphäre, Einfallswinkel: 65°, p-Polarisation) und optische Funktion (komplexer Brechungsindex) von Desmodur[®] CD im Bulk.

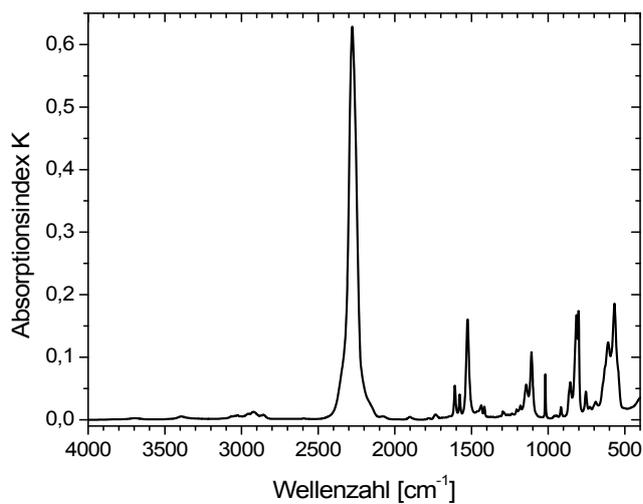
10.5.8 4,4'-MDI



a) IR-ATR-Spektrum
(ZnSe, Einfallswinkel: 65°, p-Polarisation)



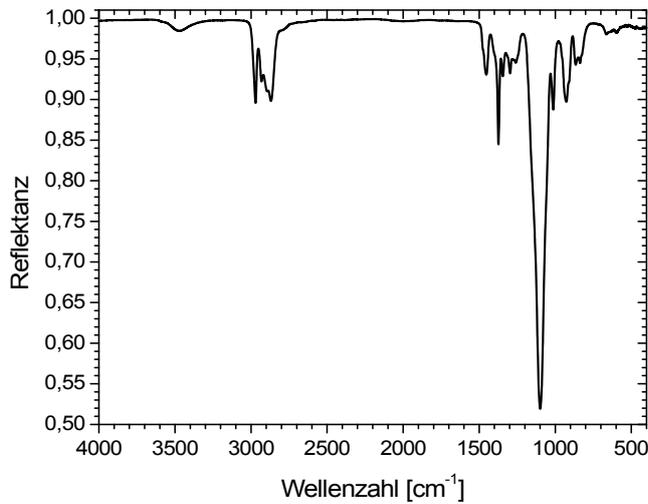
b) Brechungsindex
(Realteil der optischen Funktion)



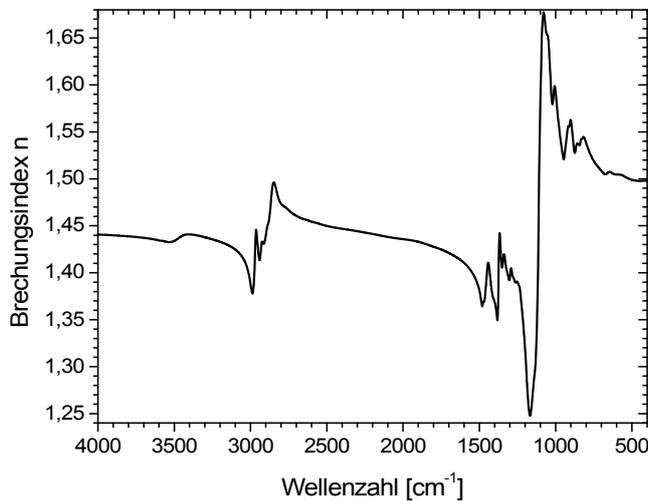
c) Absorptionsindex
(Imaginärteil der optischen Funktion)

Abb. 10.5-8: IR-ATR-Spektrum (ZnSe-Hemisphäre, Einfallswinkel: 65°, p-Polarisation) und optische Funktion (komplexer Brechungsindex) von 4,4'-MDI im Bulk (Messung der Schmelze bei einer Temperatur von 50 °C).

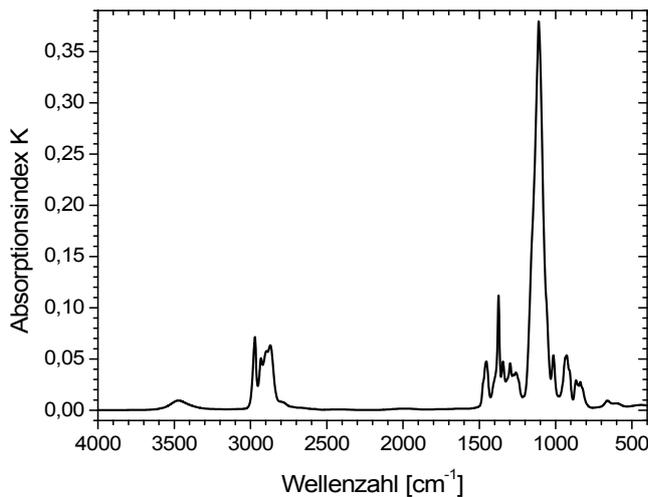
10.5.9 Desmophen[®] 2060 BD (Diol)



a) IR-ATR-Spektrum
(ZnSe, Einfallswinkel: 65°, p-Polarisation)



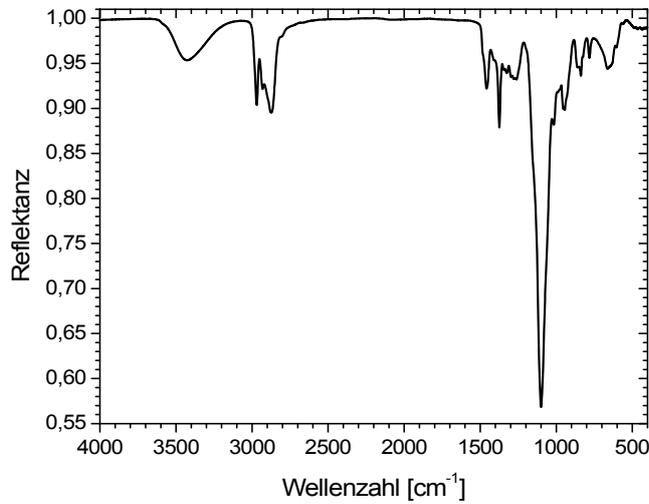
b) Brechungsindex
(Realteil der optischen Funktion)



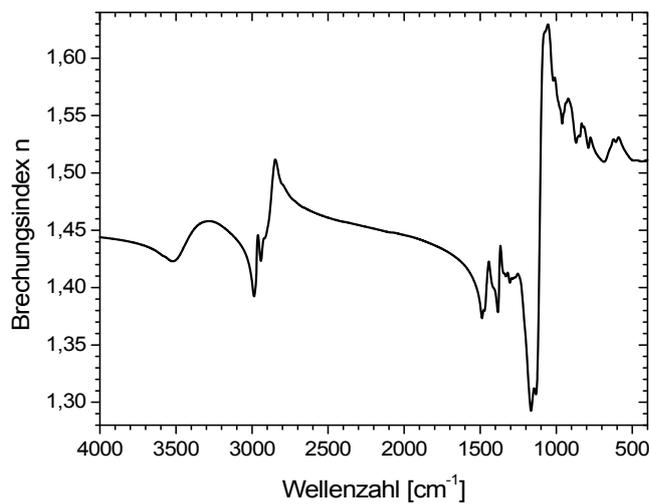
c) Absorptionsindex
(Imaginärteil der optischen Funktion)

Abb. 10.5-9: IR-ATR-Spektrum (ZnSe-Hemisphäre, Einfallswinkel: 65°, p-Polarisation) und optische Funktion (komplexer Brechungsindex) von Desmophen[®] 2060 BD (Diol) im Bulk.

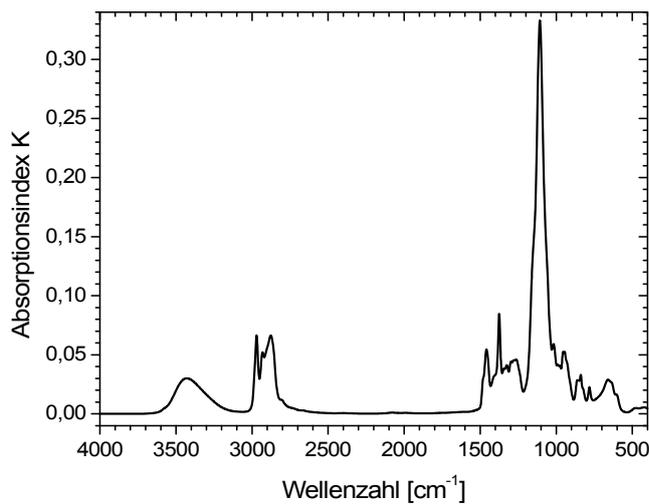
10.5.10 Desmophen[®] 1380 BT (Triol)



a) IR-ATR-Spektrum
(ZnSe, Einfallswinkel: 65°, p-Polarisation)



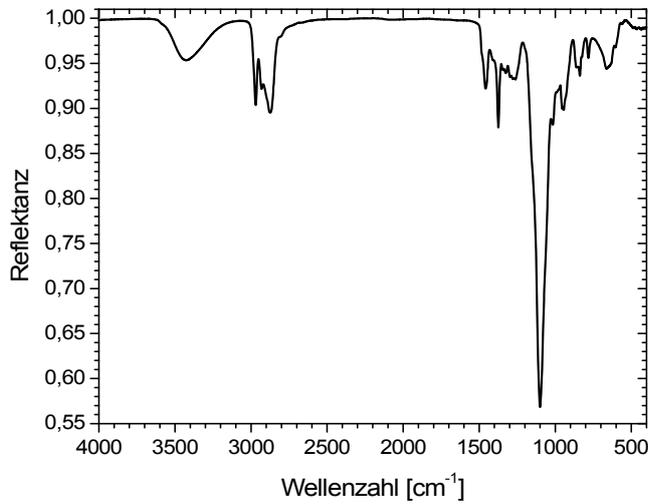
b) Brechungsindex
(Realteil der optischen Funktion)



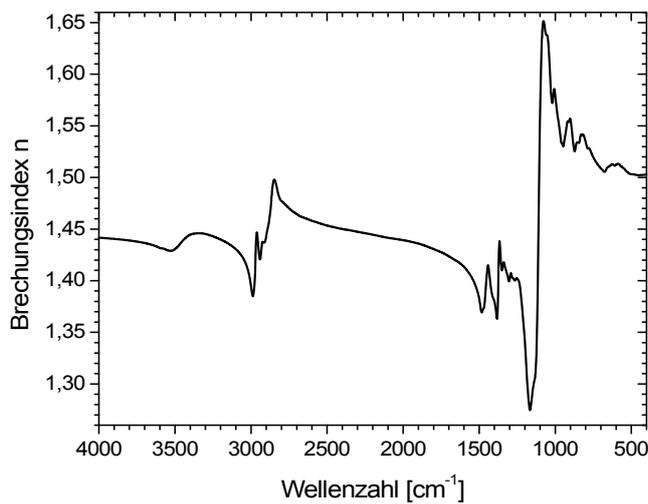
c) Absorptionsindex
(Imaginärteil der optischen Funktion)

Abb. 10.5-10: IR-ATR-Spektrum (ZnSe-Hemisphäre, Einfallswinkel: 65°, p-Polarisation) und optische Funktion (komplexer Brechungsindex) von Desmophen[®] 1380 BT (Triol) im Bulk.

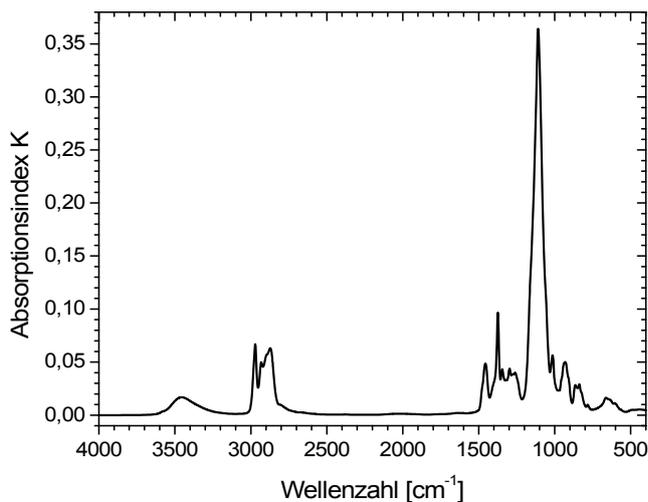
10.5.11 Mischung der Polyolkomponenten des Polyurethansystems



a) IR-ATR-Spektrum
(ZnSe, Einfallswinkel: 65°, p-Polarisation)



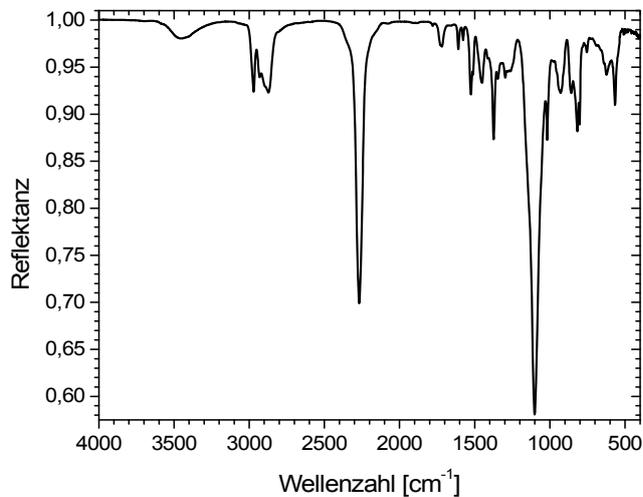
b) Brechungsindex
(Realteil der optischen Funktion)



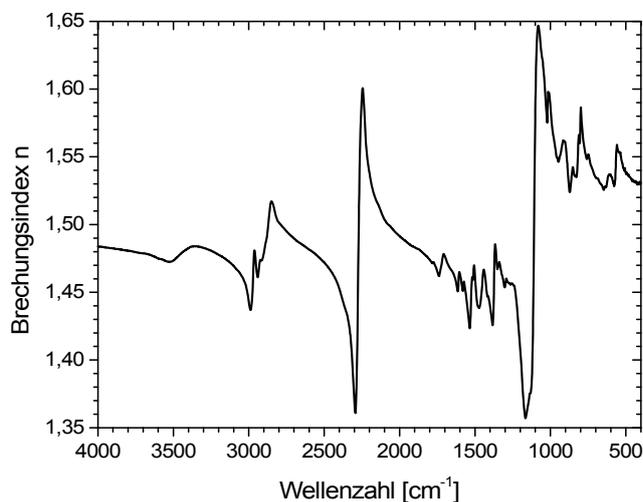
c) Absorptionsindex
(Imaginärteil der optischen Funktion)

Abb. 10.5-11: Optische Funktion (komplexer Brechungsindex) und daraus berechnetes IR-ATR-Spektrum (ZnSe-Hemisphäre, Einfallswinkel: 65°, p-Polarisation) des Polyolgemisches aus Desmophen® 1380 BT (Triol) und Desmophen® 2060 BD (Diol) im Bulk (Mischungsverhältnis: $\text{OH}_{\text{Triol}}:\text{OH}_{\text{Diol}} = 80:20$; berechnet aus den optischen Funktionen der Bestandteile mit der Mischungsregel).

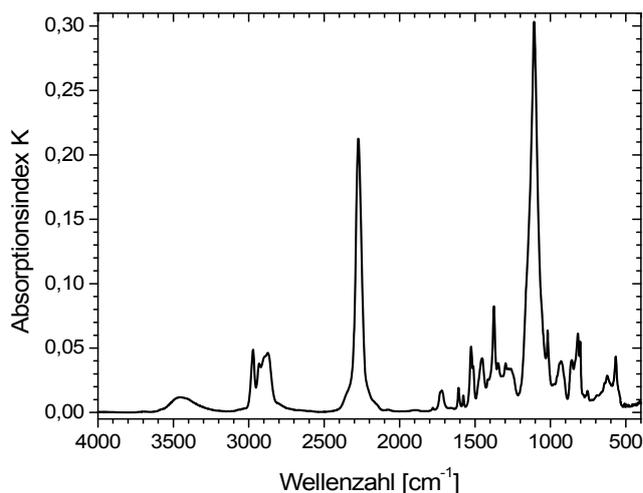
10.5.12 Berechnete Mischung der Polyurethankomponenten



a) IR-ATR-Spektrum
(ZnSe, Einfallswinkel: 65°, p-Polarisation)



b) Brechungsindex
(Realteil der optischen Funktion)



c) Absorptionsindex
(Imaginärteil der optischen Funktion)

Abb. 10.5-12: Optische Funktion (komplexer Brechungsindex) und daraus berechnetes IR-ATR-Spektrum (ZnSe, Einfallswinkel: 65°, p-Polarisation) des Gemisches aus Desmodur[®] CD und dem Polyolgemisch aus Desmophen[®] 1380 BT (Triol) und Desmophen[®] 2060 BD (Diol) im Bulk (Mischungsverhältnis: NCO:OH_{Triol}:OH_{Diol} = 100:80:20; berechnet aus den optischen Funktionen der Bestandteile mit der Mischungsregel).

10.5.13 Vernetzung des Polyurethansystems bei Raumtemperatur

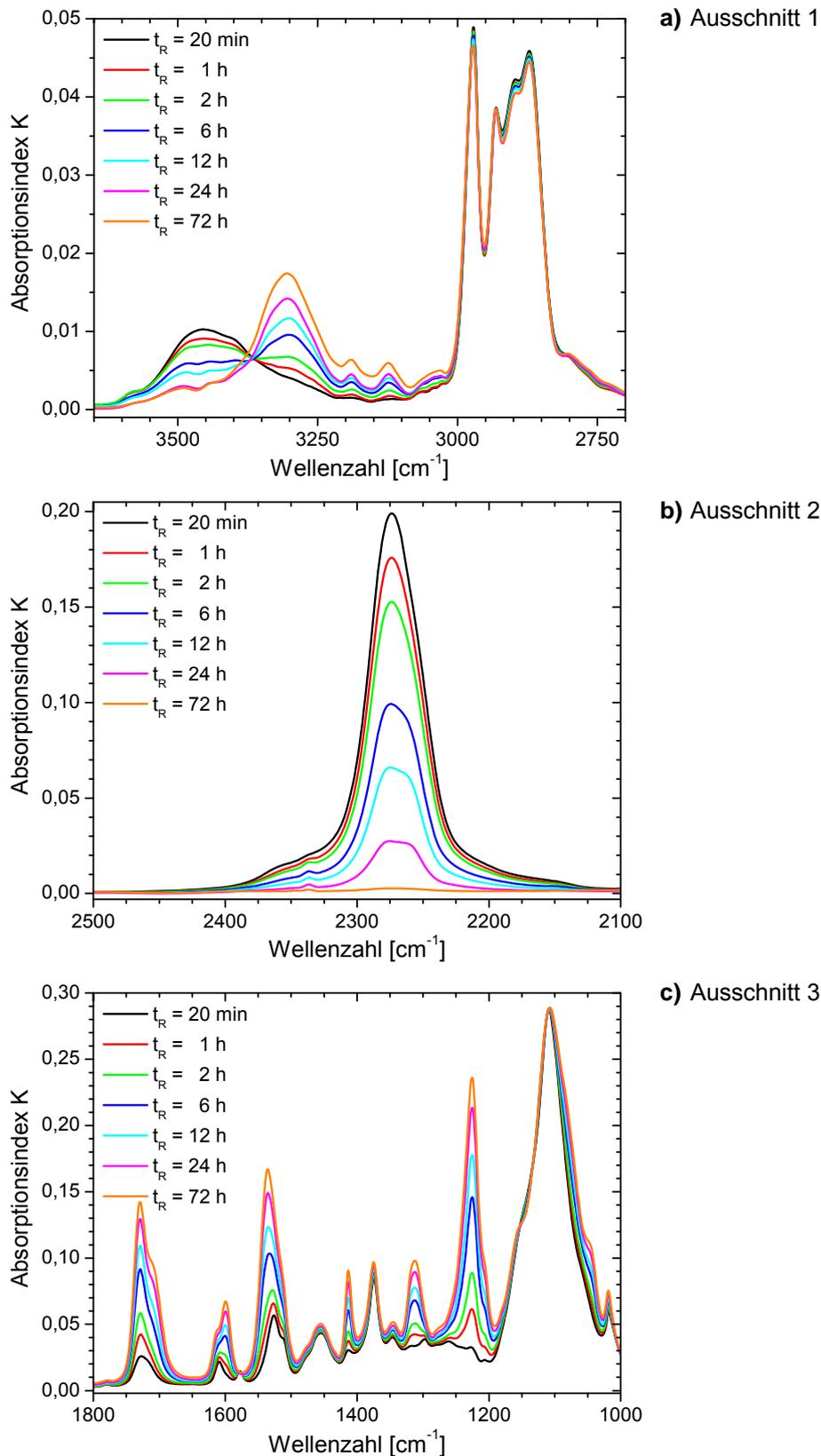
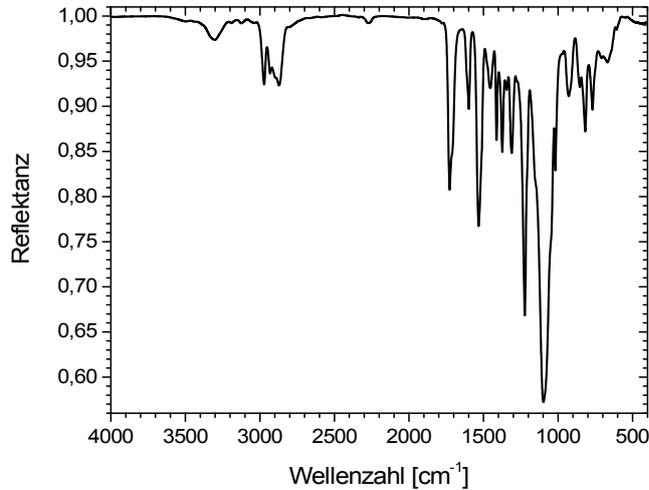
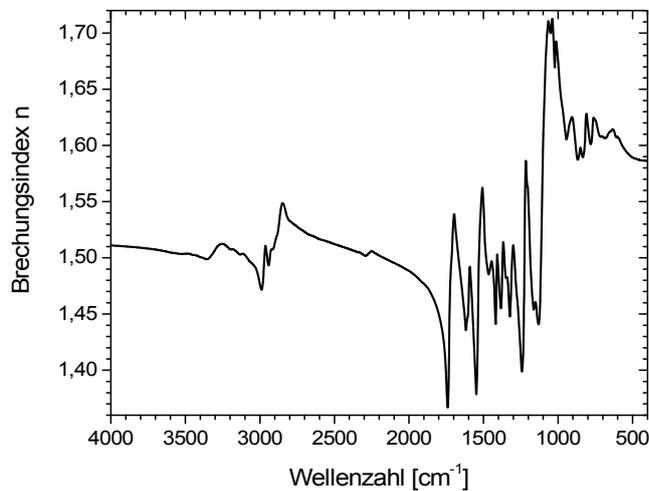


Abb. 10.5-13: Zeitliche Entwicklung (ausgewählte Reaktionszeiten t_R) des Absorptionsindex K während 72 h Vernetzung des Polyurethanbuls bei RT in trockener Luft (berechnet aus IR-ATR-Spektren, ZnSe, Einfallswinkel: 65°, p-Polarisation).

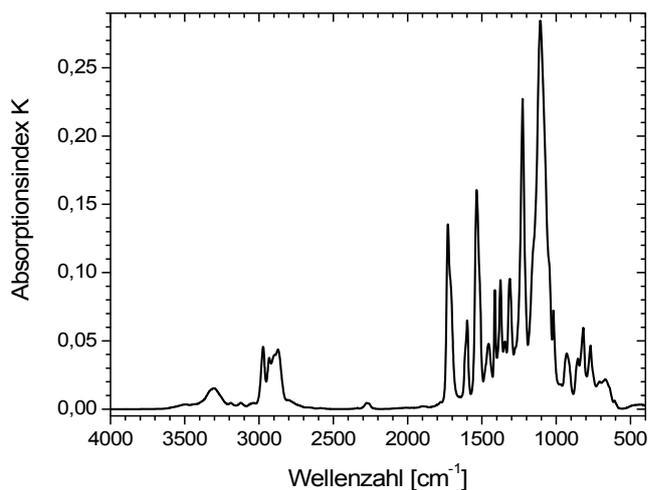
10.5.14 RT-vernetztes Polyurethan



a) IR-ATR-Spektrum
(ZnSe, Einfallswinkel: 65°, p-Polarisation)



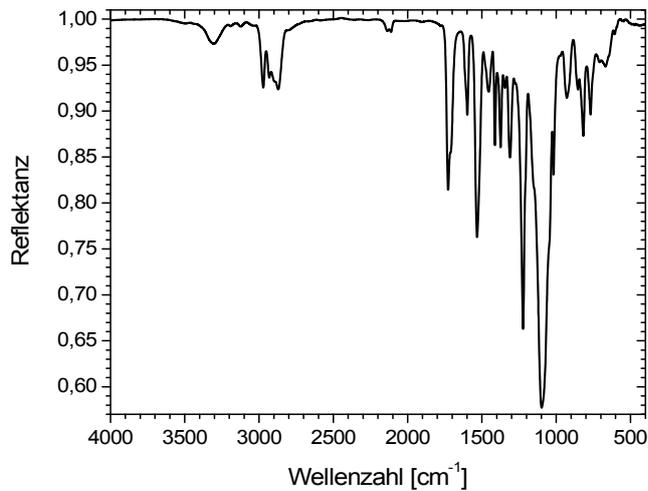
b) Brechungsindex
(Realteil der optischen Funktion)



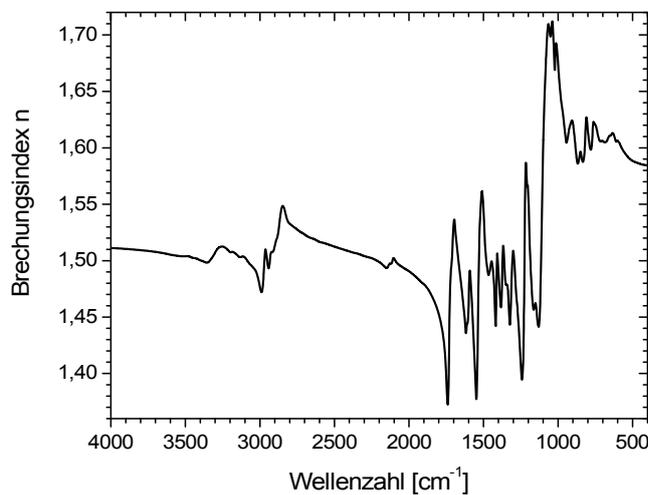
c) Absorptionsindex
(Imaginärteil der optischen Funktion)

Abb. 10.5-14: IR-ATR-Spektrum (ZnSe-Hemisphäre, Einfallswinkel: 65°, p-Polarisation) und optische Funktion (komplexer Brechungsindex) des RT-vernetzten Polyurethanbulks (72 h in trockener Luft).

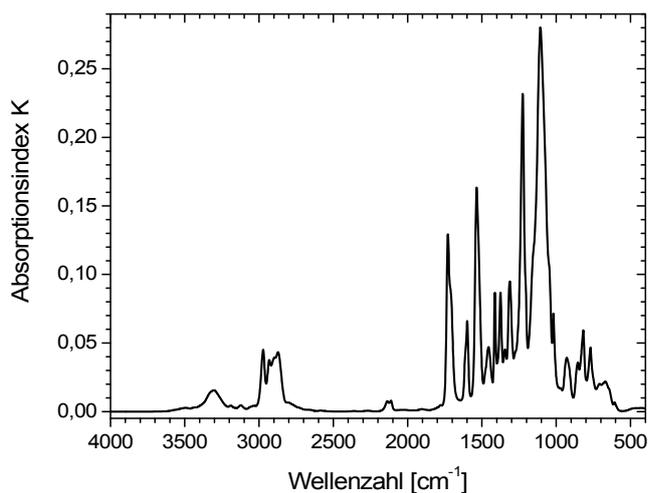
10.5.15 Nachvernetztes Polyurethan



a) IR-ATR-Spektrum
(ZnSe, Einfallswinkel: 65°, p-Polarisation)



b) Brechungsindex
(Realteil der optischen Funktion)



c) Absorptionsindex
(Imaginärteil der optischen Funktion)

Abb. 10.5-15: IR-ATR-Spektrum (ZnSe-Hemisphäre, Einfallswinkel: 65°, p-Polarisation) und optische Funktion (komplexer Brechungsindex) des nachvernetzten Polyurethanbuls (RT-vernetzt + 4 h bei 90 °C in Argon) im Bulk.

10.6 Feldintensitätsverteilung und quantitative Umsatzauswertung

10.6.1 Epoxidsystem

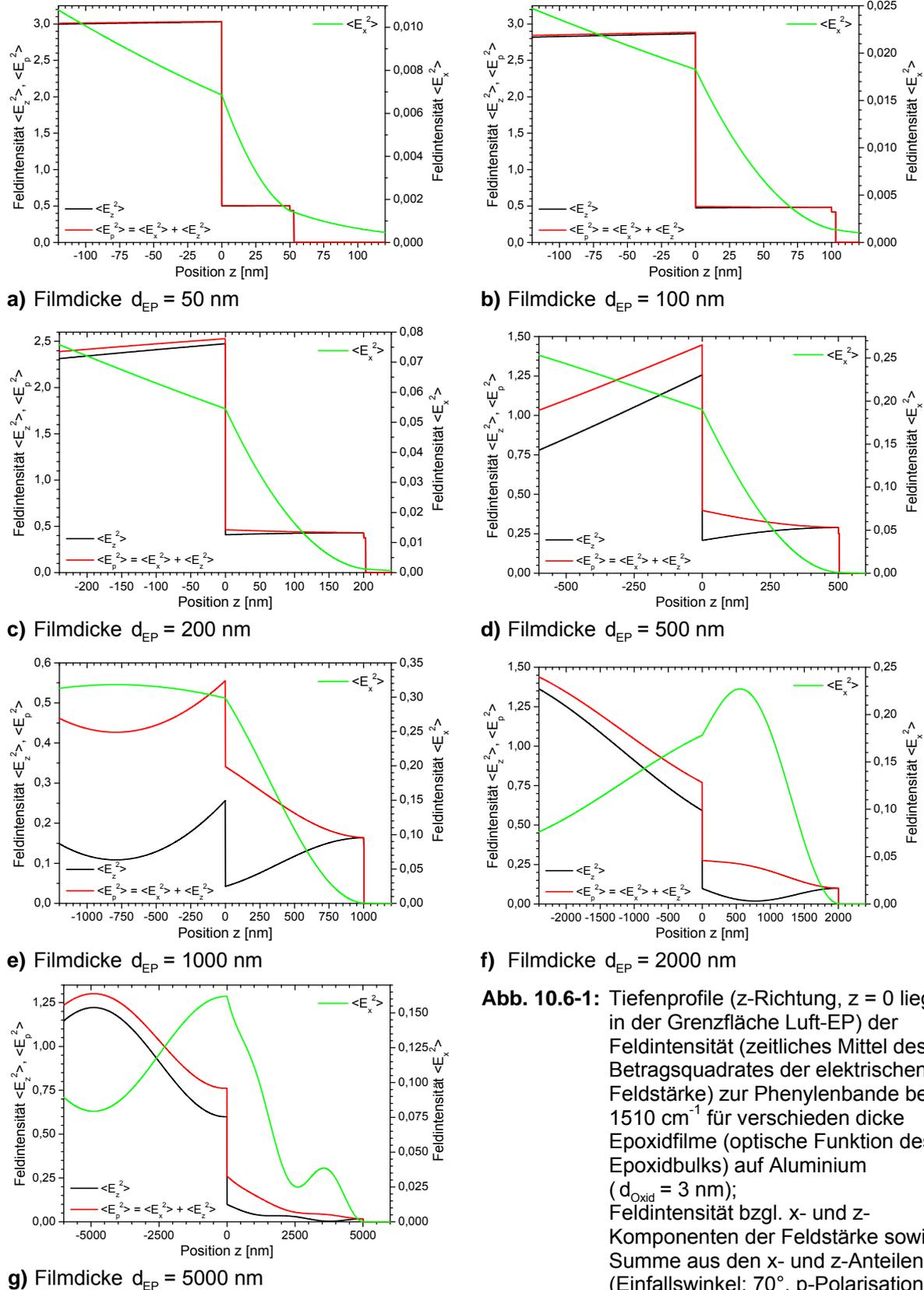
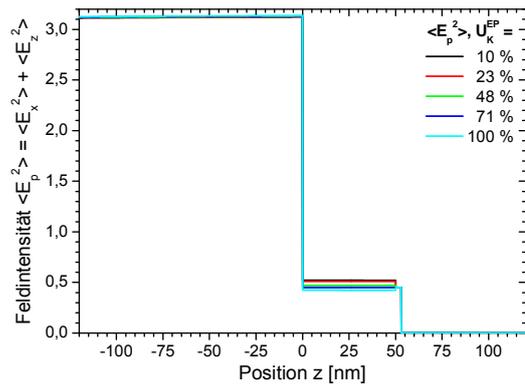
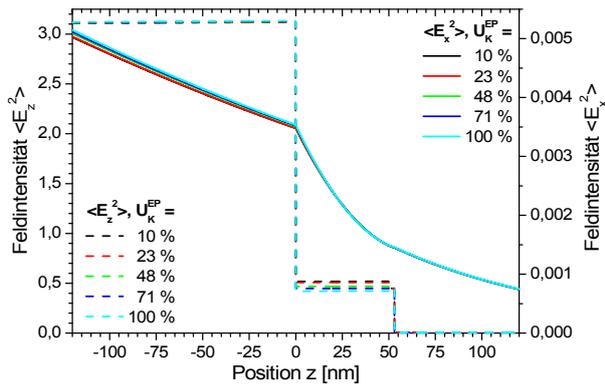
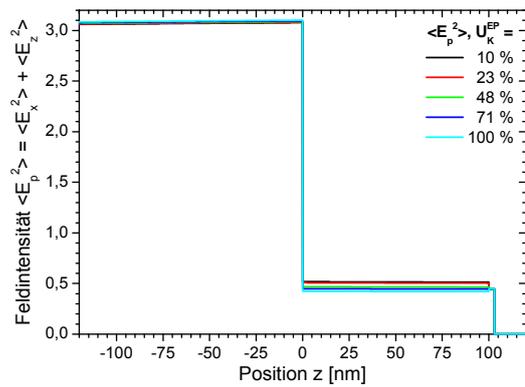
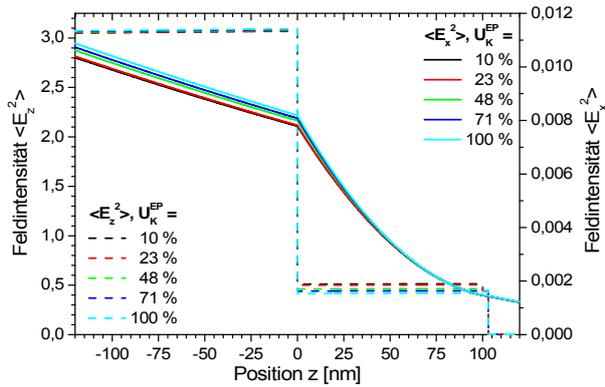


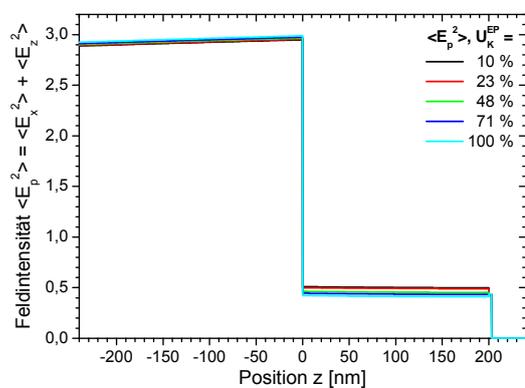
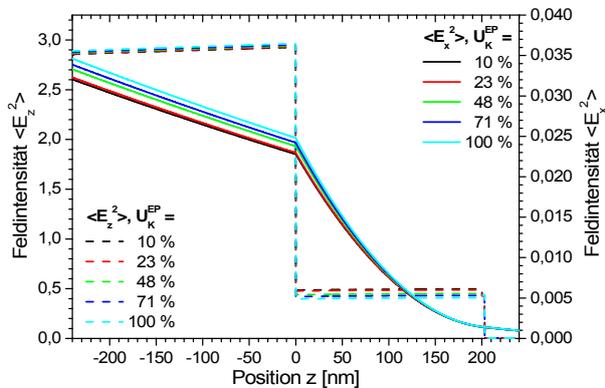
Abb. 10.6-1: Tiefenprofile (z-Richtung, $z = 0$ liegt in der Grenzfläche Luft-EP) der Feldintensität (zeitliches Mittel des Betragsquadrates der elektrischen Feldstärke) zur Phenylenbande bei 1510 cm^{-1} für verschieden dicke Epoxidfilme (optische Funktion des Epoxidbulks) auf Aluminium ($d_{\text{Oxid}} = 3 \text{ nm}$); Feldintensität bzgl. x- und z-Komponenten der Feldstärke sowie Summe aus den x- und z-Anteilen (Einfallswinkel: 70° , p-Polarisation).



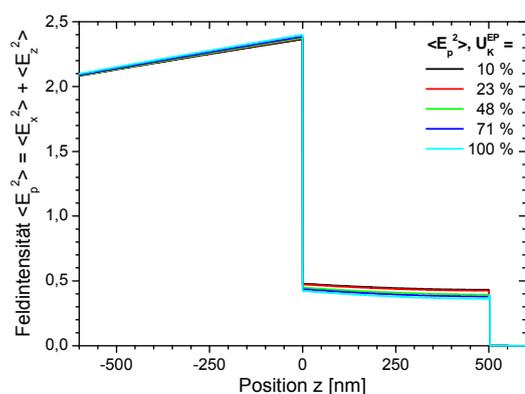
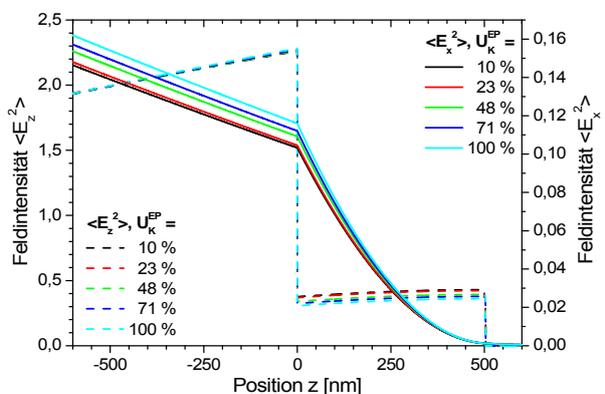
a) Filmdicke $d_{EP} = 50$ nm



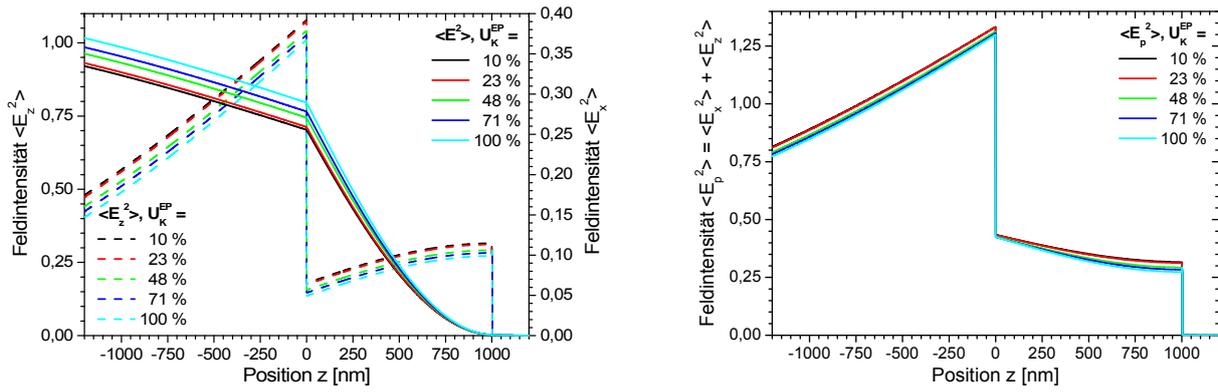
b) Filmdicke $d_{EP} = 100$ nm



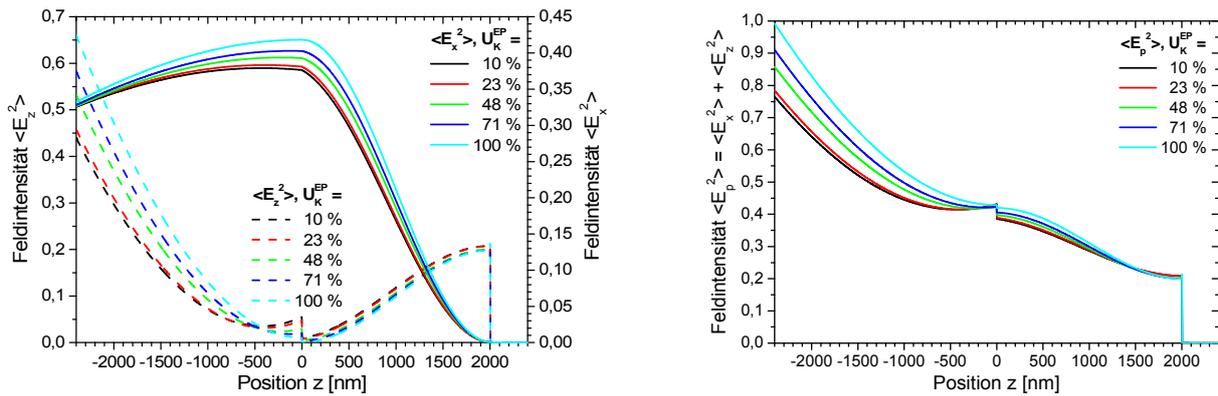
c) Filmdicke $d_{EP} = 200$ nm



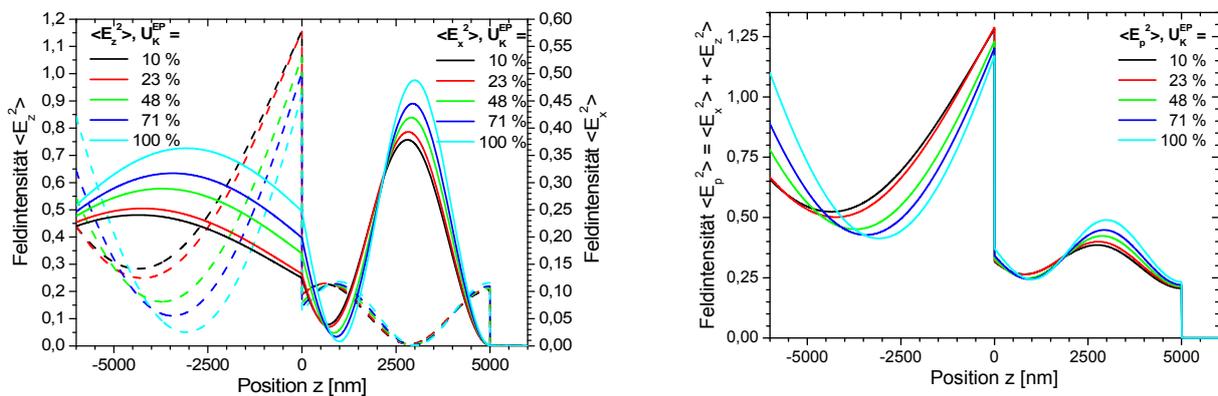
d) Filmdicke $d_{EP} = 500$ nm



e) Filmdicke $d_{EP} = 1000$ nm

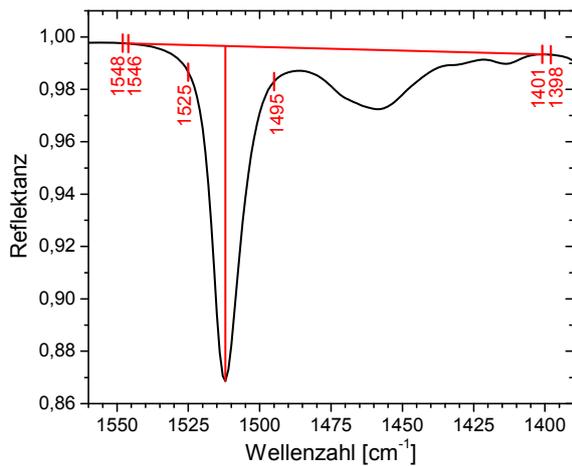


f) Filmdicke $d_{EP} = 2000$ nm

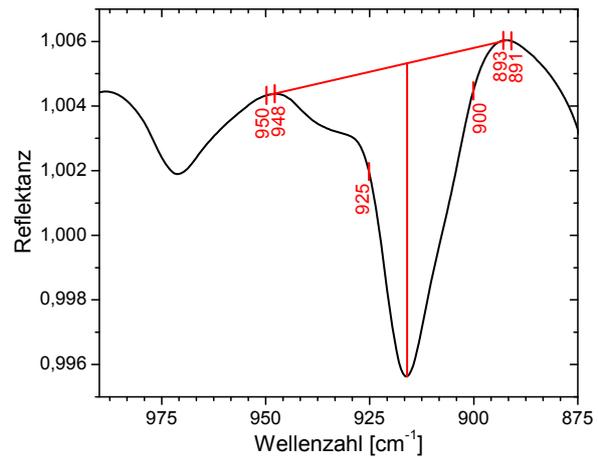


g) Filmdicke $d_{EP} = 5000$ nm

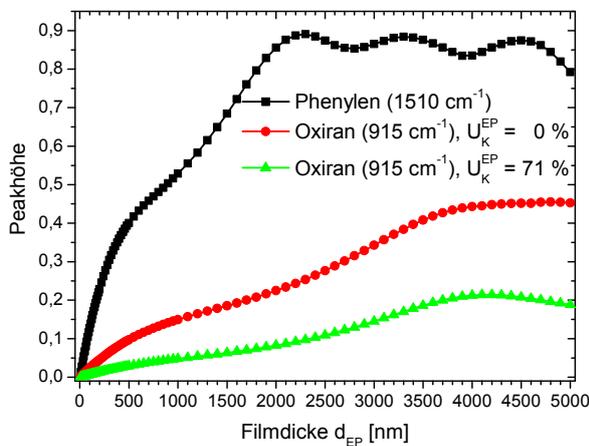
Abb. 10.6-2: Tiefenprofile (z-Richtung) der Feldintensität (zeitliches Mittel des Betragsquadrates der elektrischen Feldstärke) für verschieden dicke Epoxidfilme (optische Funktion des Epoxidbulks) auf Aluminium ($d_{Oxid} = 3$ nm) bei jeweils verschiedenen Intensitäten bzw. Umsätzen U_K^{EP} der Oxiranbande bei 915 cm^{-1} (Einfallswinkel: 70° , p-Polarisation);
linke Seite: Feldintensität bzgl. x- und z-Komponenten der Feldstärke,
rechte Seite: Summe aus x- und z-Anteilen der Feldintensität (für p-Polarisation).



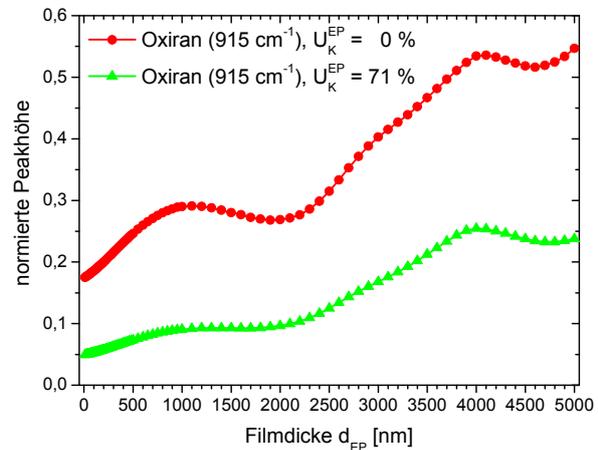
a) Definition der Basislinie zur quantitativen Auswertung (Peakhöhe) der Phenylenbande bei 1510 cm⁻¹



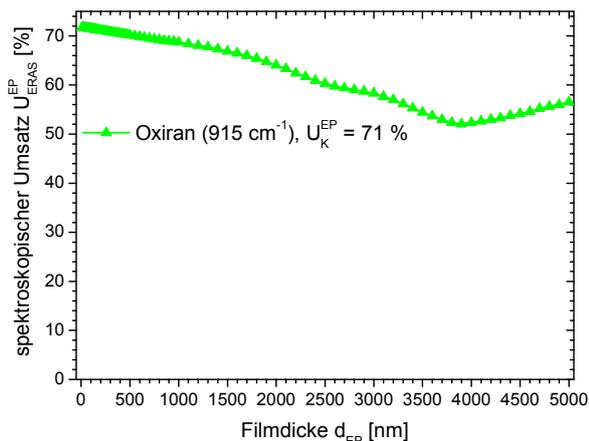
b) Definition der Basislinie zur quantitativen Auswertung (Peakhöhe) der Oxiranbande bei 915 cm⁻¹



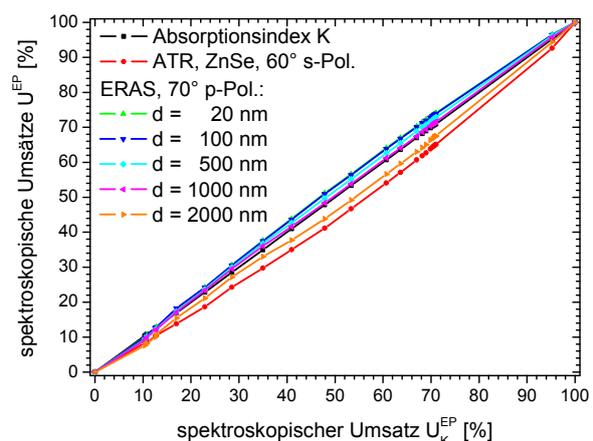
c) Intensität (Peakhöhe) der Phenylenbande und der Oxiranbande für verschiedene Oxiranumsätze als Funktion der Filmdicke d_{EP}



d) normierte Intensität der Oxiranbande (bzgl. Phenylenbande) für verschiedene Oxiranumsätze als Funktion der Filmdicke d_{EP}



e) spektroskopischer Oxiranumsatz U_{ERAS}^{EP} (71 % bzgl. Absorptionsindex K) als Funktion der Filmdicke d_{EP}



f) Masterkurvenschar zur Normierung der spektroskopischen Oxiranumsätze U_{ATR}^{EP} und U_{ERAS}^{EP} auf den Absorptionsindex K

Abb. 10.6-3: Graphen zur quantitativen Auswertung des Oxiranumsatzes in Epoxidproben (IR-ERAS: Aluminiumsubstrat, Einfallswinkel: 70°, p-Polarisation; IR-ATR: ZnSe-Kristall, Einfallswinkel: 60°, s-Polarisation).

10.6.2 Polyurethansystem

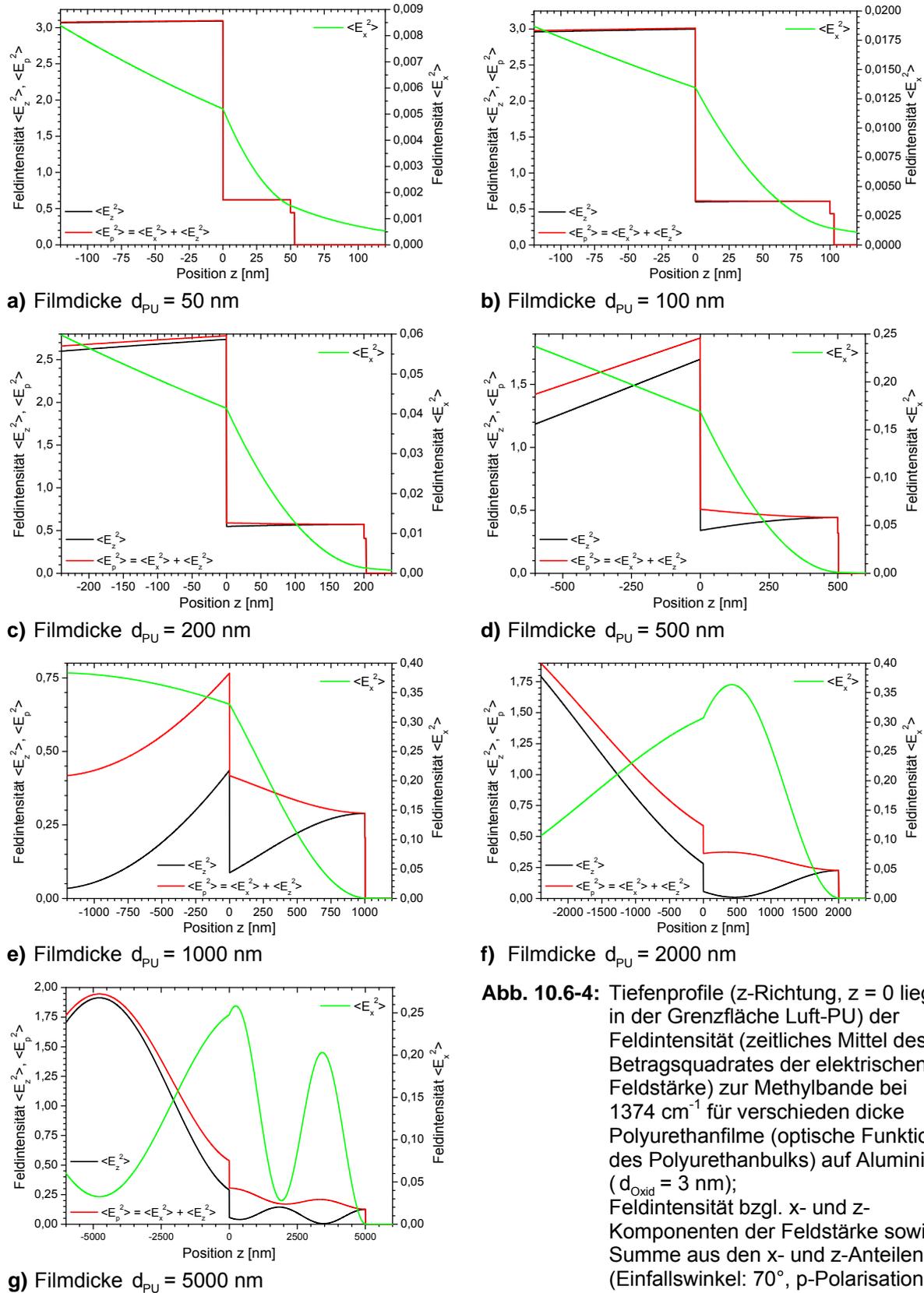
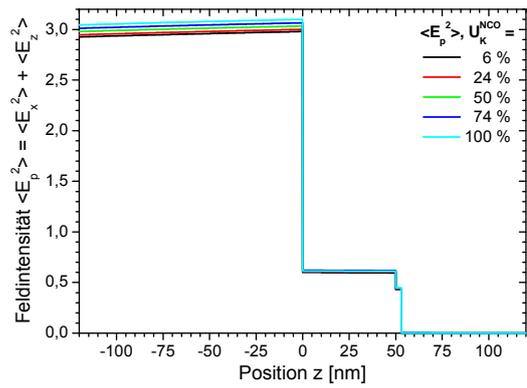
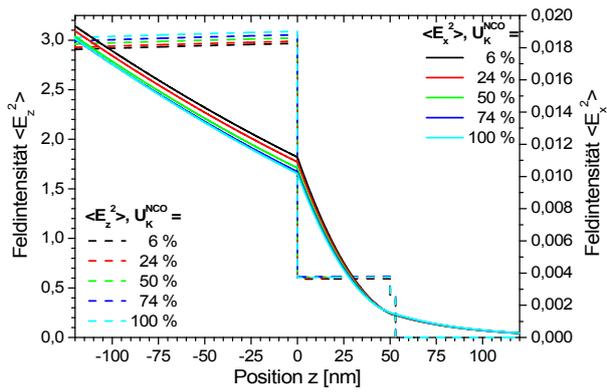
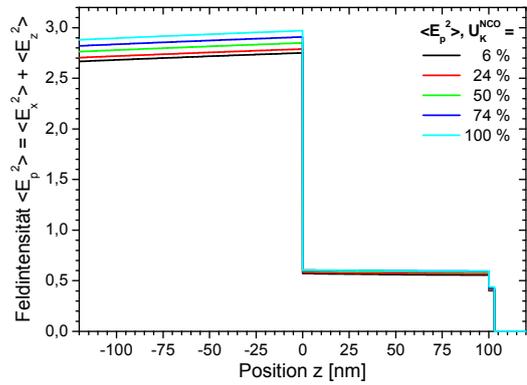
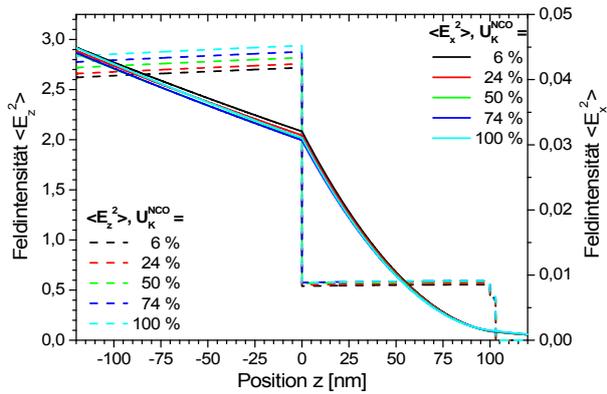


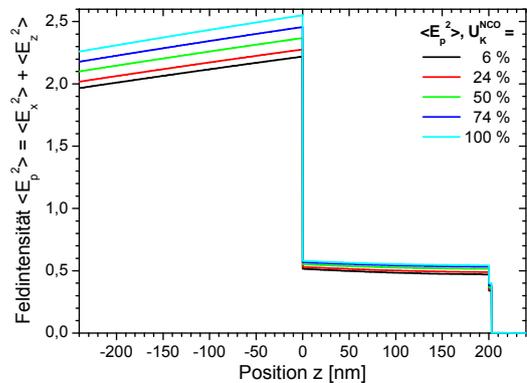
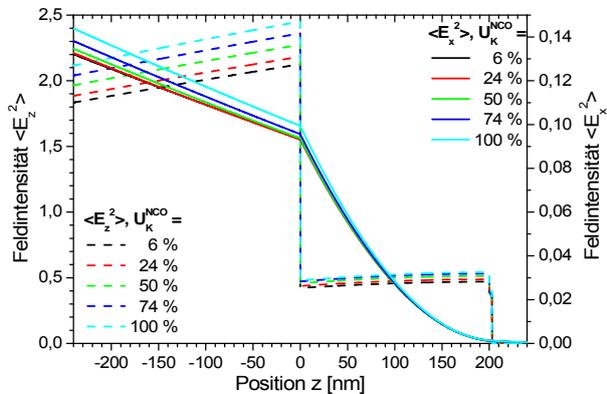
Abb. 10.6-4: Tiefenprofile (z-Richtung, $z = 0$ liegt in der Grenzfläche Luft-PU) der Feldintensität (zeitliches Mittel des Betragsquadrates der elektrischen Feldstärke) zur Methylbande bei 1374 cm^{-1} für verschieden dicke Polyurethanfilme (optische Funktion des Polyurethanbulks) auf Aluminium ($d_{Oxid} = 3 \text{ nm}$); Feldintensität bzgl. x- und z-Komponenten der Feldstärke sowie Summe aus den x- und z-Anteilen (Einfallswinkel: 70° , p-Polarisation).



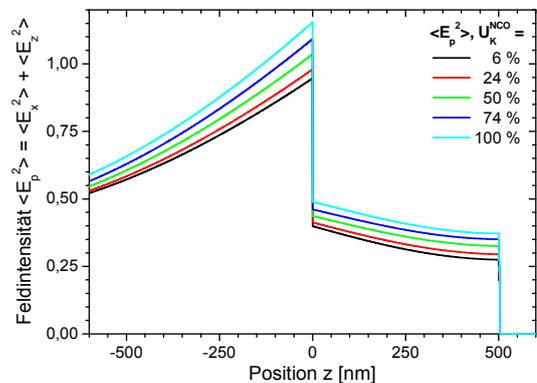
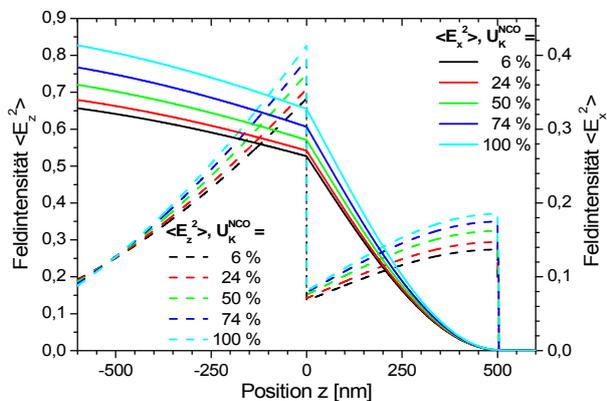
a) Filmdicke $d_{PU} = 50$ nm



b) Filmdicke $d_{PU} = 100$ nm



c) Filmdicke $d_{PU} = 200$ nm



d) Filmdicke $d_{PU} = 500$ nm

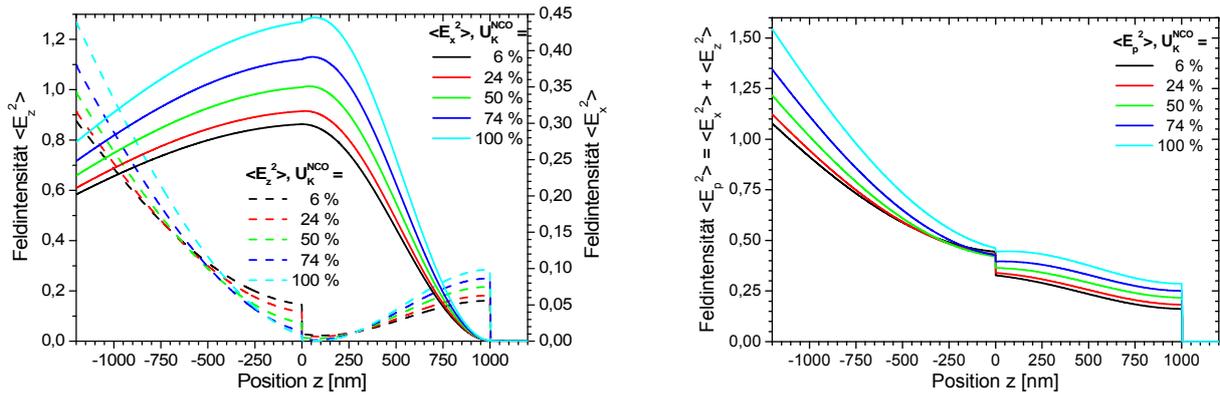
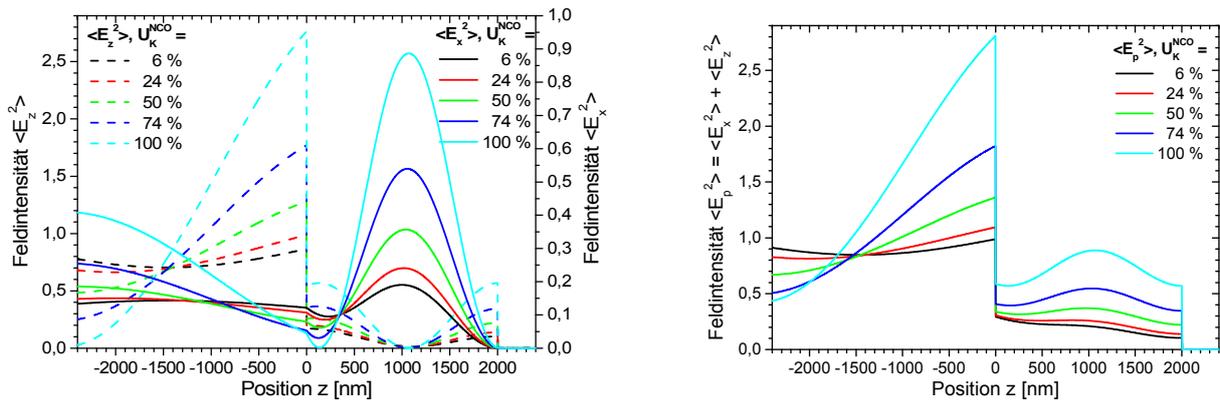
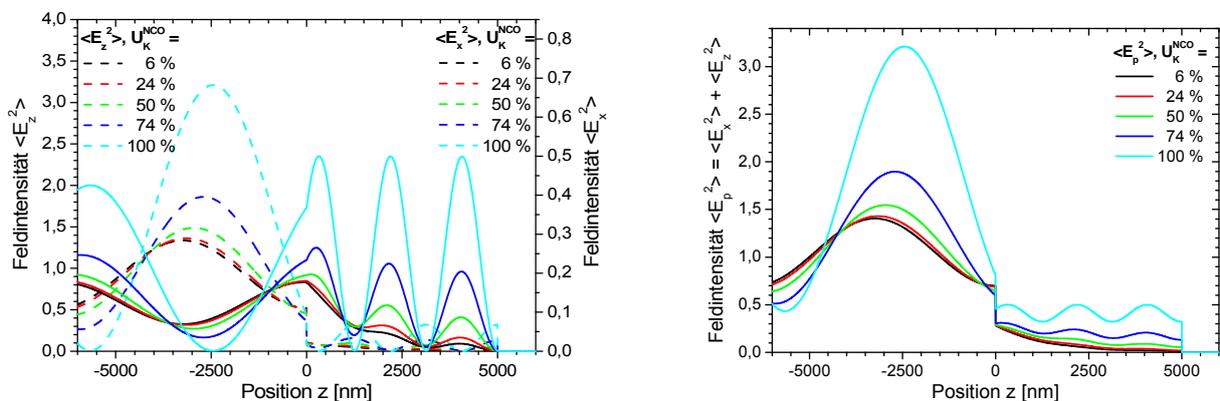
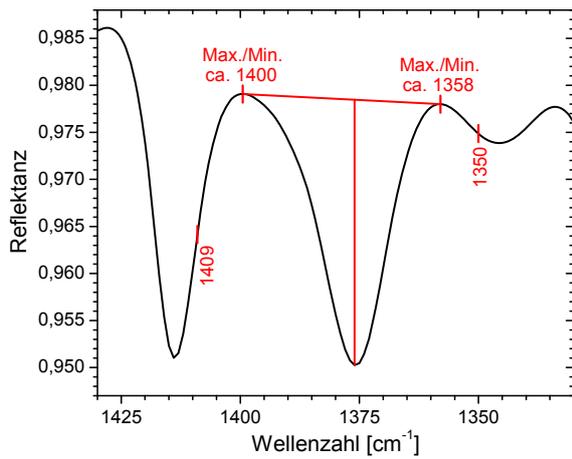
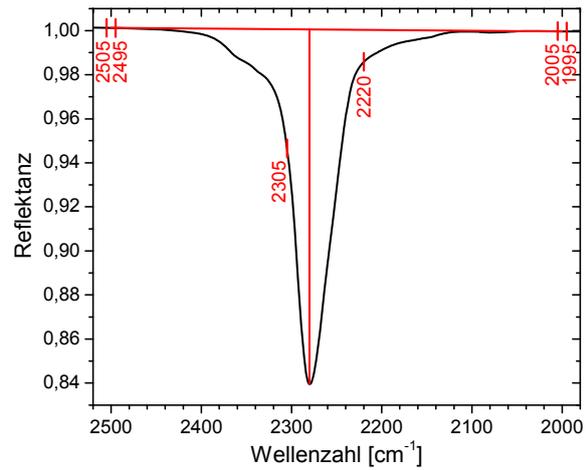
e) Filmdicke $d_{pU} = 1000$ nmf) Filmdicke $d_{pU} = 2000$ nmg) Filmdicke $d_{pU} = 5000$ nm

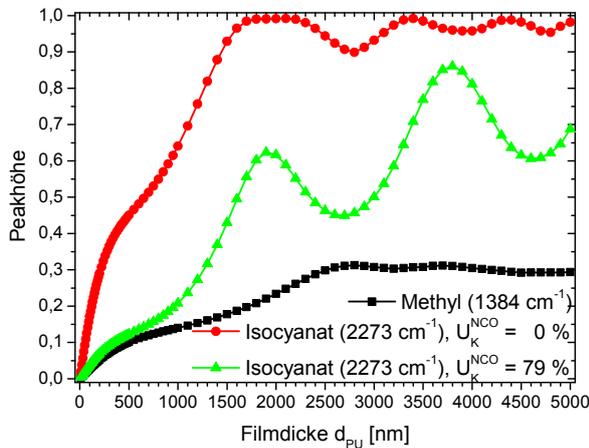
Abb. 10.6-5: Tiefenprofile (z-Richtung) der Feldintensität (zeitliches Mittel des Betragsquadrates der elektrischen Feldstärke) für verschieden dicke Polyurethanfilme (optische Funktion des Polyurethanbulks) auf Aluminium ($d_{Oxid} = 3$ nm) bei jeweils verschiedenen Intensitäten bzw. Umsätzen U_K^{NCO} der Isocyanatbande bei 2273 cm^{-1} (Einfallswinkel: 70° , p-Pol.); **linke Seite:** Feldintensität bzgl. x- und z-Komponenten der Feldstärke, **rechte Seite:** Summe aus x- und z-Anteilen der Feldintensität (für p-Polarisation).



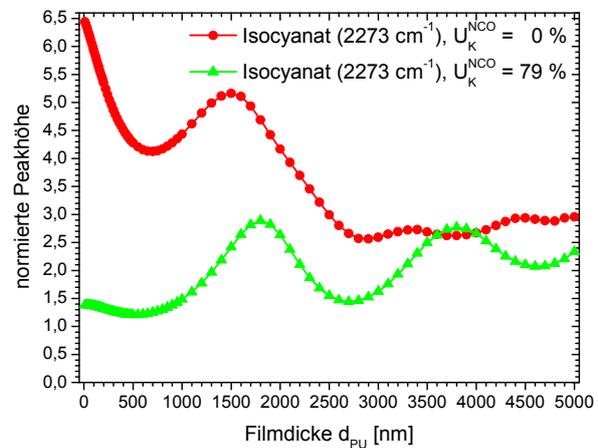
a) Definition der Basislinie zur quantitativen Auswertung (Peakhöhe) der Methylbande bei 1374 cm^{-1}



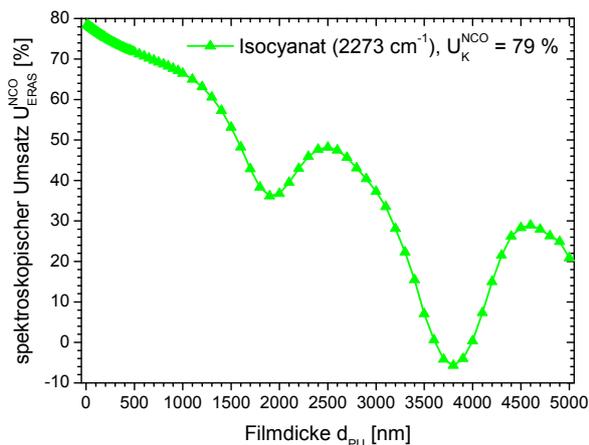
b) Definition der Basislinie zur quantitativen Auswertung (Peakhöhe) der Isocyanatbande bei 2273 cm^{-1}



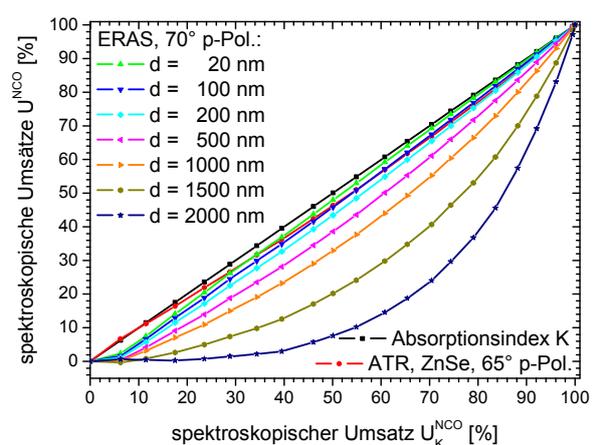
c) Intensität (Peakhöhe) der Methylbande und der Isocyanatbande für verschiedene NCO-Umsätze als Funktion der Filmdicke d_{PU}



d) normierte Intensität der Isocyanatbande (bzgl. Methylbande) für verschiedene NCO-Umsätze als Funktion der Filmdicke d_{PU}



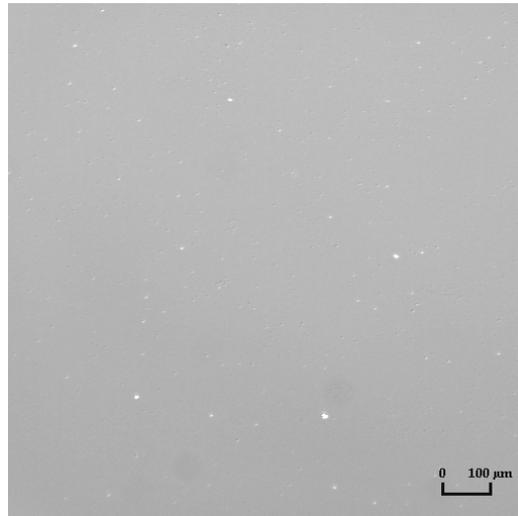
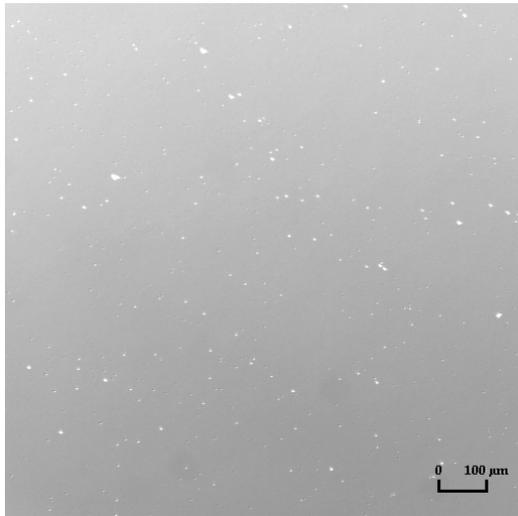
e) spektroskopischer NCO-Umsatz U_{ERAS}^{NCO} (79 % bzgl. Absorptionsindex K) als Funktion der Filmdicke d_{PU}



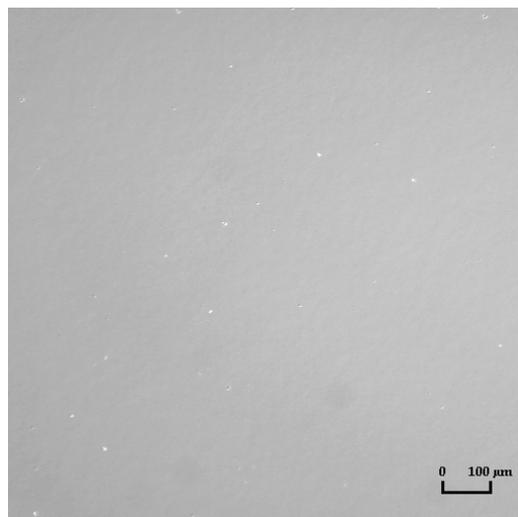
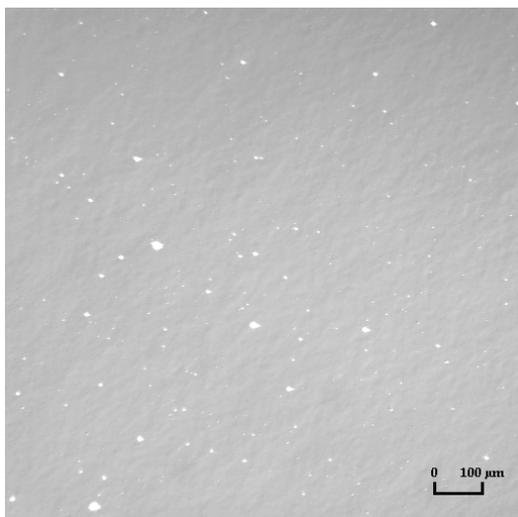
f) Masterkurvenschar zur Normierung der spektroskopischen Isocyanatumsätze U_{ATR}^{NCO} und U_{ERAS}^{NCO} auf den Absorptionsindex K

Abb. 10.6-6: Graphen zur quantitativen Auswertung des Isocyanatumsatzes in Polyurethanproben (IR-ERAS: Aluminiumsubstrat, Einfallswinkel: 70° , p-Polarisation; IR-ATR: ZnSe-Kristall, Einfallswinkel: 65° , p-Polarisation).

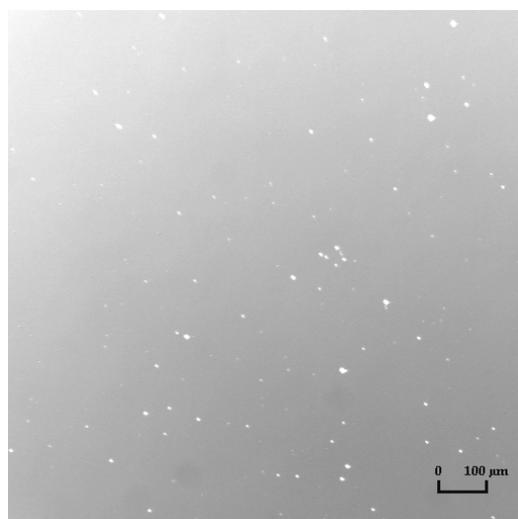
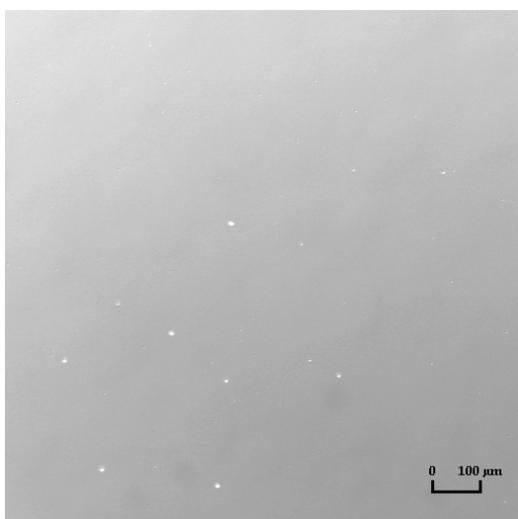
10.7 Lichtmikroskopie der Metallsubstratoberflächen



a) Goldsubstrate (zwei verschiedene Proben)



b) Aluminiumsubstrate (zwei verschiedene Proben)



c) Kupfersubstrate (zwei verschiedene Proben)

Abb. 10.7-1: Lichtmikroskopieaufnahmen der Metallsubstrate (DIK, 10-fach Objektiv).

10.8 NIR-Spektroskopie am Epoxidsystem

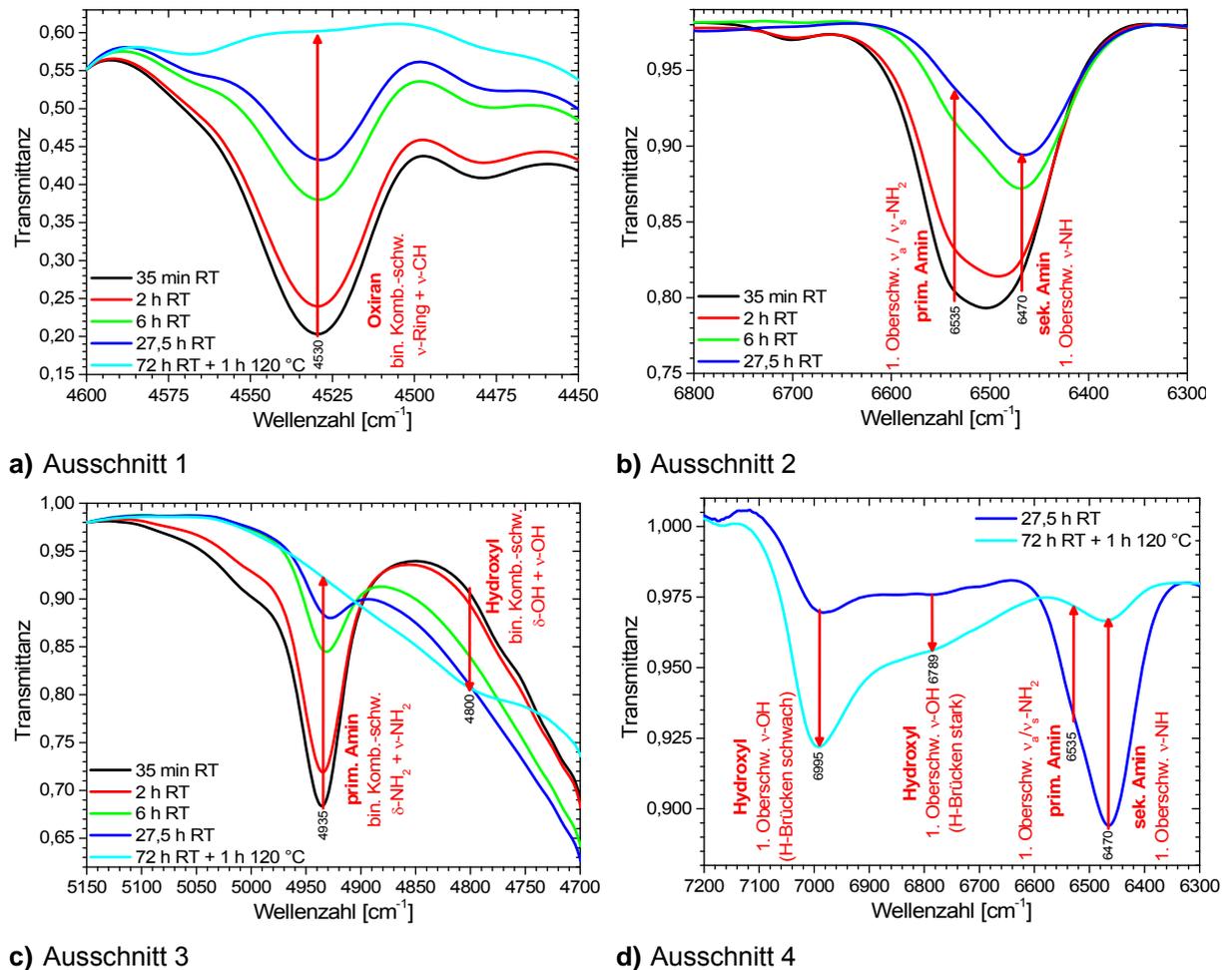


Abb. 10.8-1: NIR-Transmissionspektren (Ausschnitte) des Epoxidbulks zu ausgewählten Zeiten der Vernetzungsreaktion während 72 h bei RT sowie im nachvernetzten Zustand nach 1 h bei 120 °C in Argon (500 µm EP zwischen Glas).



Abb. 10.8-2: Versuchsaufbau zur Überprüfung des möglichen Abdampfens von DETA-Monomer während der Vernetzung von Epoxidschichten ($d_{EP} = 149 \mu m$) auf Gold: Spincoating nach 1 h Anpolymerisation gemäß Dünnschichtpräparation aus Abschnitt 5.4.1; eine Probe vernetzt offen (linke Seite), eine weitere Probe wird abgedeckt, um das Abdampfen des Härters zu behindern (rechte Seite).

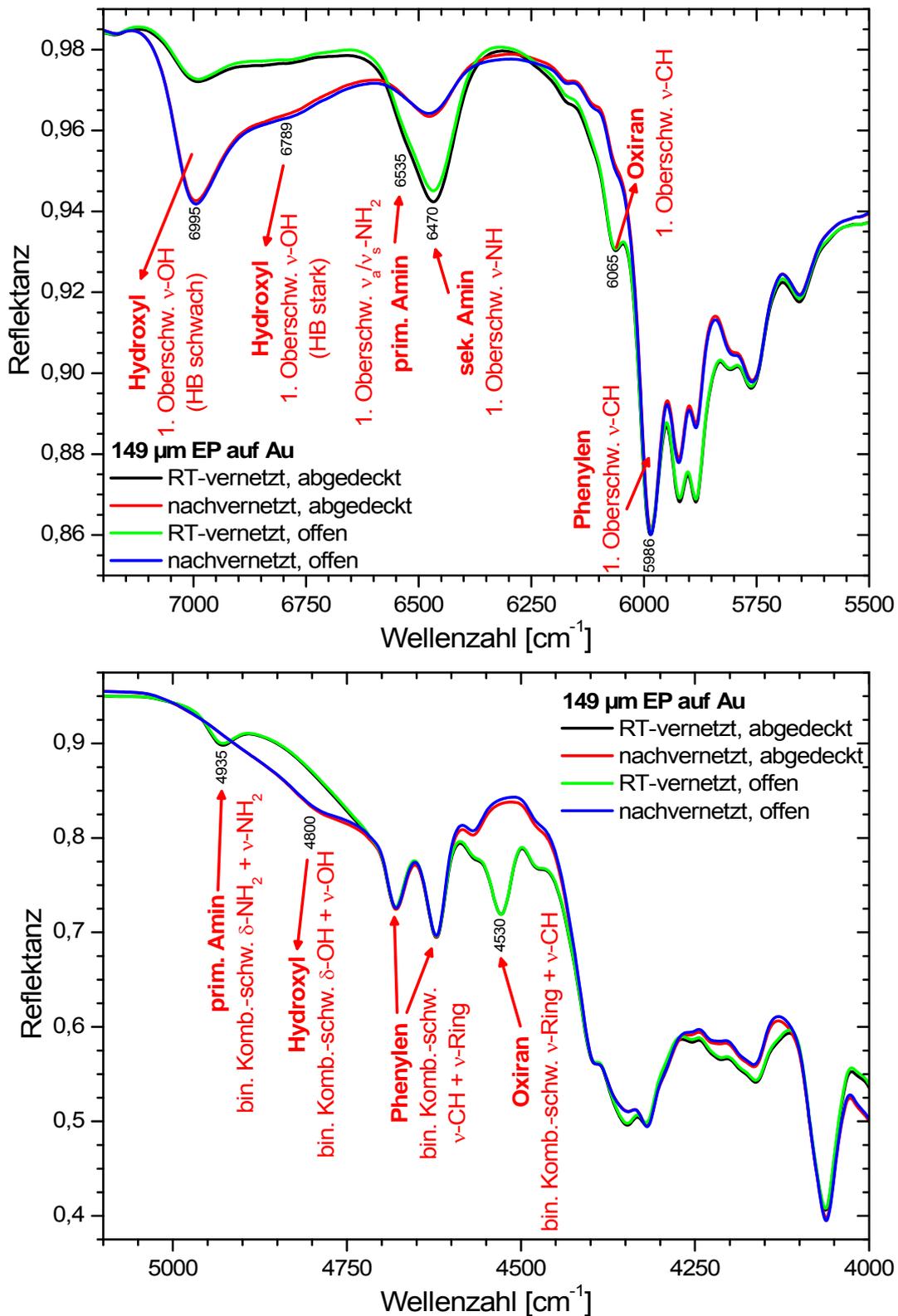


Abb. 10.8-3: NIR-Reflexionsspektren (Einfallswinkel: 58°, p-Polarisation) von 149-μm-Epoxidschichten auf Gold nach 72 h Vernetzung bei RT in trockener Luft sowie 1 h nachvernetzt bei 120 °C in Argon; dazu: Spincoating nach 1 h Anpolymerisation analog Dünnschichtpräparation, eine Probe vernetzt offen, eine weitere Probe wird abgedeckt, um das Abdampfen des Härter DETA zu behindern (vgl. Abb. 10.8-2).

10.9 Nachweis von Amingruppen mit Ninhydrin

Ninhydrin (1,2,3-Indantrion-Hydrat) reagiert nicht nur mit α -Aminosäuren (vgl. Abb. 10.9-1), sondern auch mit Aminen, Ammoniak und Proteinen, sofern sie freie NH_2 -Gruppen enthalten; eine Reaktion tritt dagegen nicht ein mit β - und γ -Aminosäuren, Harnstoff und mit sekundären und tertiären Aminen [264].

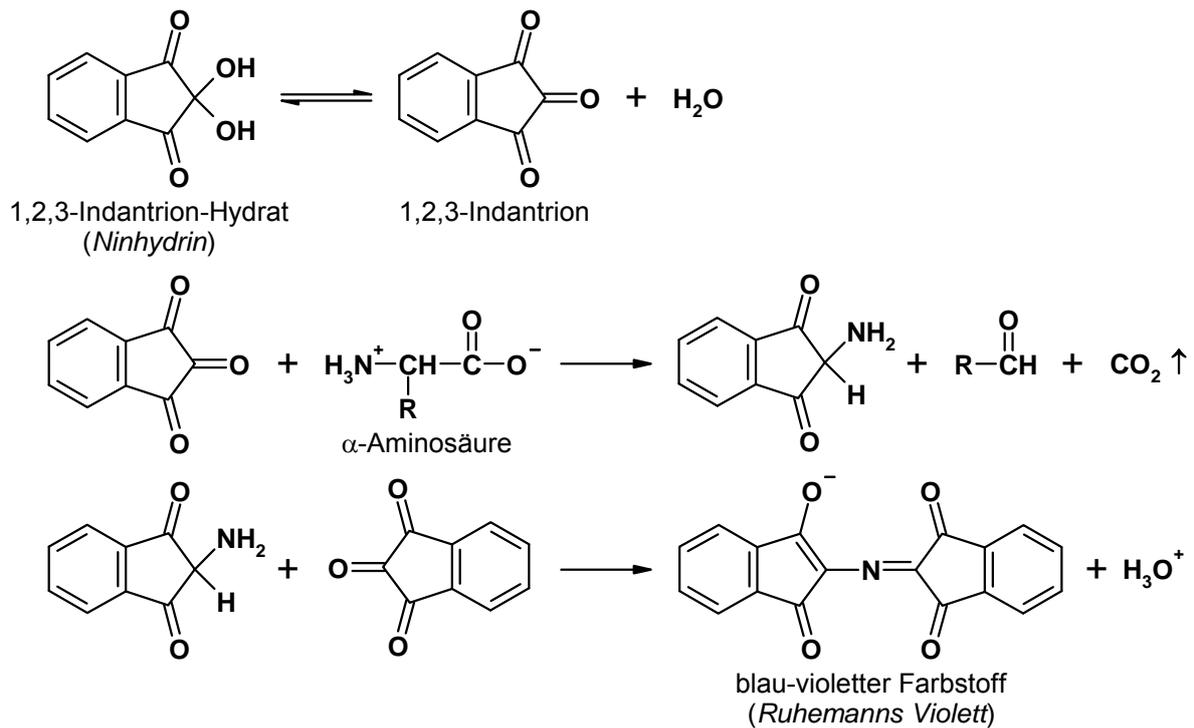


Abb. 10.9-1: Nachweis von Aminosäuren mithilfe der Ninhydrin-Farbreaktion (nach [300]).

10.10 Aufbau und Funktionsweise des verschließbaren IR-ERAS-Probenhalters

Dünne Epoxid- und Polyurethanschichten müssen in einer kontrollierten Atmosphäre aus trockener, CO₂-reduzierter Luft oder Argon vernetzt werden, um störende chemische Reaktionen und physikalische Wechselwirkungen mit natürlichen Bestandteilen der Luft wie Wasser und CO₂ zu vermeiden. Im Handschuhkasten, wo das Spincoating stattgefunden hat, und im FTIR-Spektrometer, wo die Vernetzungskinetik gemessen wird, ist diese Bedingung stets erfüllt. Lediglich für den maximal wenige Minuten dauernden Transport einer Probe vom Spincoater in die Reflexionseinheit des Spektrometers wird ein verschließbarer Behälter benötigt, der die dünne Schicht vor der Luft schützt. Dazu wird ein Probenhalter der Reflexionseinheit Harrick Seagull® (Skizzen in Abb. 10.10-1 und Abb. 10.10-2) geeignet modifiziert. Sein Aufbau und die Funktionsweise werden aus Abb. 10.10-3 ersichtlich.

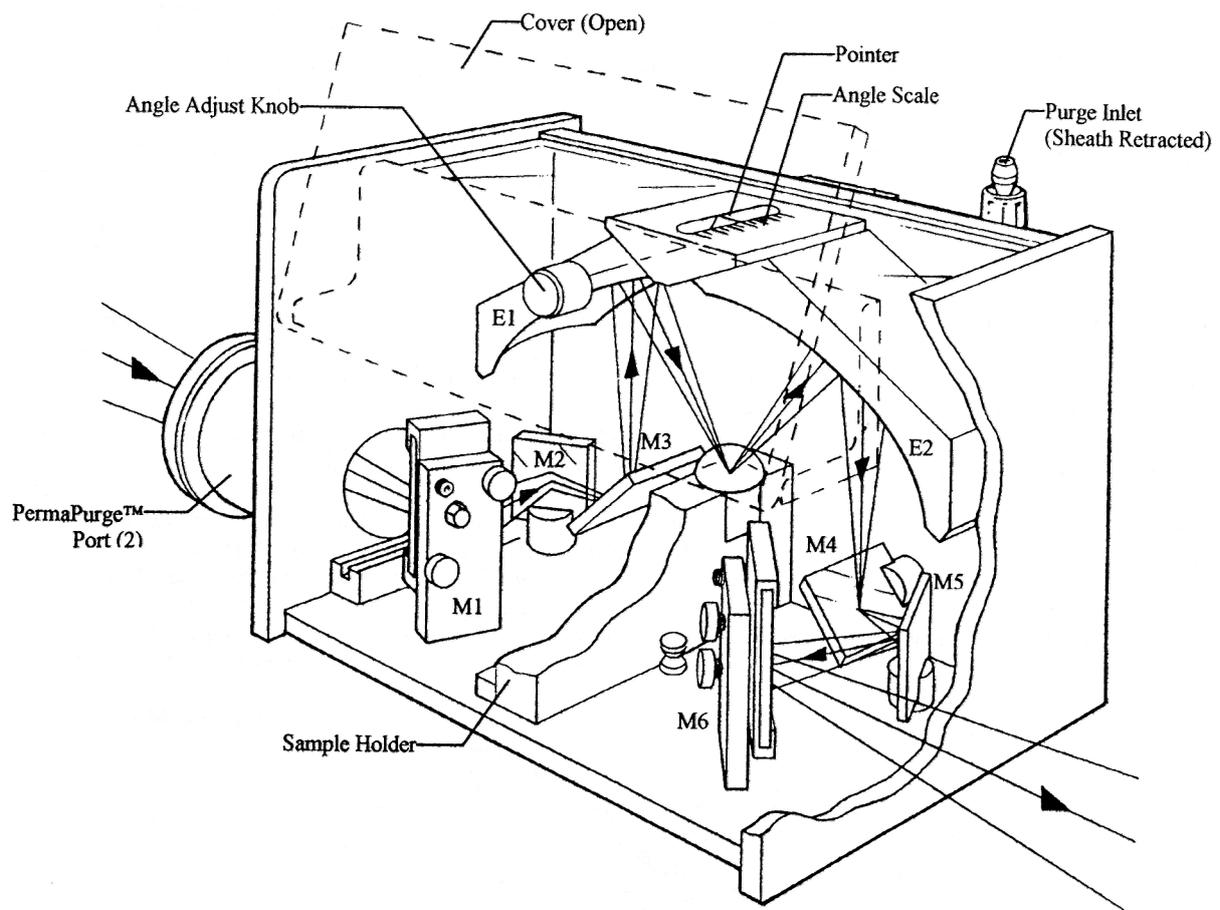


Abb. 10.10-1: Aufbau der Reflexionseinheit Harrick Seagull® (hier mit ATR-Probenhalter; aus [368]).

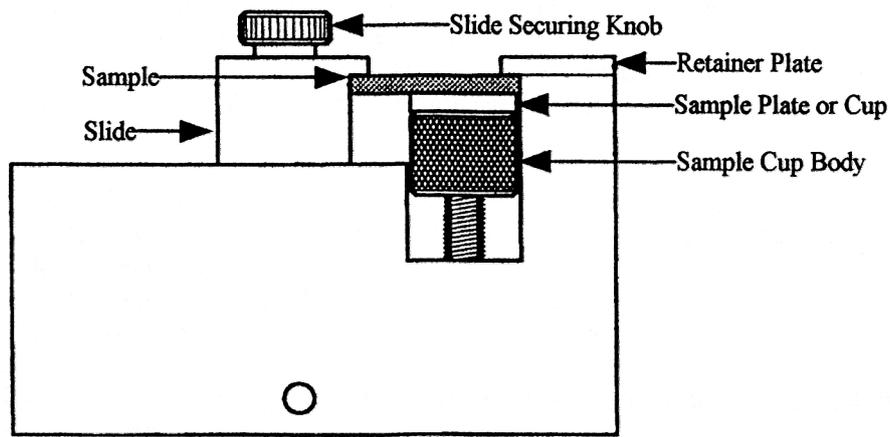
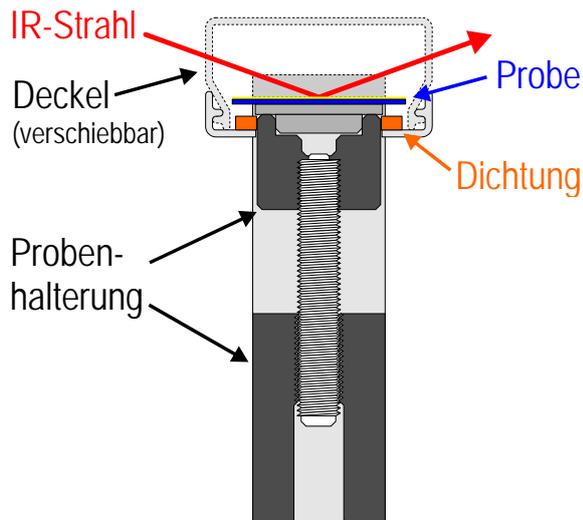
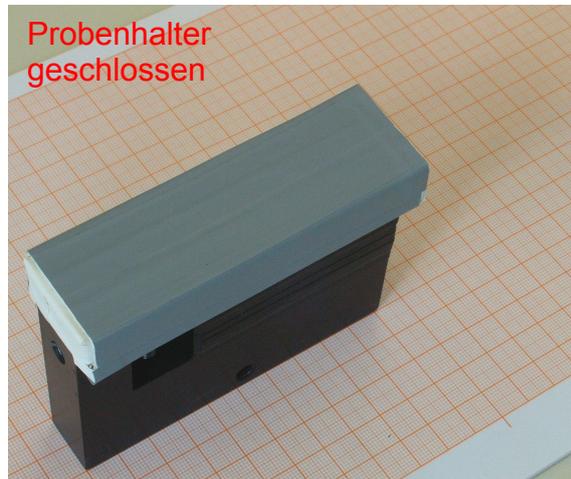


Abb. 10.10-2: Originaler Probenhalter zur Reflexionseinheit Harrick Seagull® für die Messung in gerichteter, externer Reflexion (aus [368]).



Probenhalter mit Deckel

Abb. 10.10-3: Aufbau und Funktionsprinzip des verschließbaren IR-ERAS-Probenhalters für die Aufrechterhaltung einer geschützten Atmosphäre während des Transportes von Proben aus der Glovebox des Spincoaters in die Messkammer des FTIR-Spektrometers.

Wesentlicher Bestandteil des Probenhalters ist eine abgedichtete Kammer, die durch einen verschiebbaren Deckel geöffnet und geschlossen werden kann. Das mit dem dünnen, reaktiven Polymerfilm beschichtete Substrat wird nach dem Spincoating im Probenhalter fixiert. Dieser wird anschließend verschlossen, um die Atmosphäre für den folgenden Transport der Probe zum Spektrometer zu konservieren. In der kontinuierlich gespülten Reflexionseinheit des Spektrometers wird der Deckel erst dann geöffnet, wenn eine geeignete Atmosphäre (trockene, CO₂-reduzierte Luft) herrscht.

Die gewählte Geometrie des Probenhalters trägt der Probengröße, der beschränkten Zugänglichkeit und dem verfügbaren Platz in der Messkammer Rechnung. Die Öffnung des Deckels gibt den Strahlengang für die ERAS-Messung frei und erlaubt Einfallswinkel bis maximal 82°. Zu beachten ist dabei jedoch die Winkeldivergenz des IR-Strahls, d. h., gegebenenfalls muss eine kleinere Blende verwendet werden, damit es nicht zu Abschattungen kommt.

10.11 Eigene und weitere Publikationen im Rahmen der Dissertation

Studienarbeit

C. Wehlack,
Möglichkeiten der Photoakustischen IR-Spektroskopie für die Charakterisierung von Epoxid-Klebstoffschichten auf oberflächenvorbehandelten Aluminium-Bleichen,
Studienarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, März **2001**.

Diplomarbeit

C. Wehlack,
Möglichkeiten von IR-Spektroskopie und Spektrensimulation für die Untersuchung dünner Epoxidklebstoffschichten auf Aluminium-Substraten,
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, August **2001**.

Artikel in Fachzeitschriften und Buchbeiträge

- C. Wehlack, W. Possart,
Characterization of the epoxy-metal interphase: FTIR-ERAS and spectra calculation for ultra-thin films, V. G. Gregoriou (Ed.), *Polymer Spectroscopy, Macromolecular Symposia* 205 (2004), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, ISBN 3-527-31038-X, p. 251-261.
- J. Kanzow, F. Faupel, C. Wehlack, W. Possart, L. Liskay, W. Egger, P. Sperr, G. Kögel,
Structural and dynamic properties and ageing mechanisms of thin epoxy network layers, *Verhandl. Dt. Phys. Ges.*, Reihe IV 39 (**2004**) 2, p. 55.
- J. Kanzow, P. Schulze-Horn, M. Kirschmann, V. Zaporozhchenko, K. Dolgner, F. Faupel, C. Wehlack, W. Possart,
Formation of a metal/epoxy resin interface, *Applied Surface Science* **2005**, 239, p. 227-236.
- C. Wehlack, W. Possart,
Chemical Structure Formation and Morphology in Ultrathin Polyurethane Films on Metals, W. Possart (Ed.), *Adhesion – Current Research and Applications*, Chapter 6, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, ISBN 3-527-31263-3, p. 71-88.
- J. K. Krüger, U. Müller, R. Bactavatchalou, D. Liebschner, M. Sander, W. Possart, C. Wehlack, J. Baller, D. Rouxel,
Mechanical Interphases in Epoxies as seen by Nondestructive High-Performance Brillouin Microscopy, W. Possart (Ed.), *Adhesion – Current Research and Applications*, Chapter 9, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, ISBN 3-527-31263-3, p. 125-142.
- A. Meiser, C. Wehlack, W. Possart,
Chemical Processes During Aging in Ultra-thin Epoxy Films on Metals, W. Possart (Ed.), *Adhesion – Current Research and Applications*, Chapter 28, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, ISBN 3-527-31263-3, p. 445-463.
- J. Kanzow, F. Faupel, W. Egger, P. Sperr, G. Kögel, C. Wehlack, A. Meiser, W. Possart,
Depth-Resolved Analysis of the Aging Behavior of Epoxy Thin Films by Positron Spectroscopy, W. Possart (Ed.), *Adhesion – Current Research and Applications*, Chapter 29, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, ISBN 3-527-31263-3, p. 465-477.
- W. Possart, J. K. Krüger, C. Wehlack, U. Müller, C. Petersen, R. Bactavatchalou, A. Meiser,
Formation and Structure of Epoxy Network Interphases at the Contact to Native Metal Surfaces, *Comptes Rendus Chimie* **2006**, 9 (1), p. 60-79.
- C. Wehlack, W. Possart, J. K. Krüger, U. Müller,
Epoxy and Polyurethane Networks in Thin Films on Metals – Formation, Structure, Properties, *Soft Materials* **2007**, 5 (2&3), p. 87-134.

Vorträge auf Fachtagungen

- C. Wehlack, B. Valeske, W. Possart,
IR-Spektroskopie an dünnen Epoxidschichten,
Vortrag, *Symposium BOB 2001*, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, Sept. 17-18, **2001**.
- C. Wehlack, C. Petersen, W. Possart,
IR-Spektroskopie an dünnen Epoxidklebstoffschichten,
Vortrag, *Symposium BOB 2002*, Fraunhofer IFAM, Bremen, September 24-25, **2002**.
- C. Wehlack, W. Possart,
Characterization of the epoxy-metal interphase: FTIR-ERAS and spectra calculation for ultrathin films, Proc., *15th European Symposium on Polymer Spectroscopy ESOPS 15*, Heraklion, Crete, Greece, June 8-12, **2003**, p. 36.
- J. Kanzow, F. Faupel, C. Wehlack, W. Possart, L. Liskay, W. Egger, P. Sperr, G. Kögel,
Structural and dynamic properties and ageing mechanisms of thin epoxy network layers,
Oral Pres., *Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik bei der Dt. Phys. Gesell.*, Regensburg, March 8-12, **2004**.
- C. Wehlack, A. Meiser, W. Possart,
Chemical processes in ultra-thin epoxy films on metals during ageing,
Proc. Oral Pres., *7th European Adhesion Conference EURADH 2004*, Freiburg im Breisgau, September 5-9, **2004**, p. 188-193.
- C. Wehlack, W. Possart,
Chemical structure formation and morphology in ultra-thin polyurethane films on metals,
Proc. Oral Pres., *7th European Adhesion Conference EURADH 2004*, Freiburg im Breisgau, September 5-9, **2004**, p. 49-54.
- J. Kanzow, F. Faupel, W. Egger, P. Sperr, G. Kögel, C. Wehlack, A. Meiser, W. Possart,
Depth-resolved analysis of the ageing behaviour of epoxy resin thin films by positron spectroscopy,
Proc. Oral Pres., *7th European Adhesion Conference EURADH 2004*, Freiburg im Breisgau, September 5-9, **2004**, p. 194-200.
- J. K. Krüger, U. Müller, R. Bactavatchalou, C. Wehlack, W. Possart, R. Sanctuary,
Mechanical interphases in epoxies as seen by high performance Brillouin-microscopy,
Proc. Oral Pres., *7th European Adhesion Conference EURADH 2004*, Freiburg im Breisgau, September 5-9, **2004**, p. 326-331.
- A. Meiser, C. Wehlack, W. Possart,
Chemische Alterungsprozesse in ultradünnen Epoxidschichten auf Metallen,
Vortrag, *Symposium BOB 2004*, Fraunhofer IFAM, Bremen, September 24-25, **2004**.
- C. Wehlack, W. Possart,
The influence of different metal surfaces on chemical structure formation and morphology in ultra-thin polyurethane films, Proc., *18th International Conference on Surface Modification Technologies SMT 18*, Dijon, France, November 15-17, **2004**.
- J. Gaukler, C. Wehlack, W. Possart,
Spektroskopische Charakterisierung von Epoxid-Amin-Klebstoffsystemen im nahen Infrarot (NIR),
Vortrag, *Symposium BOB 2005*, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, Sept. 13-14, **2005**.
- W. Possart, A. Meiser, C. Wehlack,
Influence of the Metal Substrate on the Ageing of Epoxy Adhesive Joints,
Proc. Oral Pres., *3rd World Congress on Adhesion and Related Phenomena (WCARP-III)*, Beijing, China, October 15-18, **2006**, p. 33-41.

Posterbeiträge auf Fachtagungen

- C. Bockenheimer, B. Valeske, C. Wehlack, H. Neurohr, W. Possart,
Network Structure in Epoxy Bonds of Mild Steel After Grit Blasting,
Proc. Poster Pres., *The 2nd World Congress on Adhesion and Related Phenomena (WCARP-II) and 25th Annual Meeting of The Adhesion Society*, Orlando, Florida, USA, February 10-14, **2002**, p. 75-77.

- B. Valeske, B. Schneider, C. Wehlack, W. Possart, *Improved IR-Band Assignment for Epoxy Adhesives by Quantum Mechanical Modeling - Consequences for the Evaluation of IR Spectra*, Proc. Poster Pres., *The 2nd World Congress on Adhesion and Related Phenomena (WCARP-II) and 25th Annual Meeting of The Adhesion Society*, Orlando, Florida, USA, February 10-14, **2002**, p. 148-150.
- C. Wehlack, B. Valeske, W. Possart, *Combining IR-ERAS and Spectra Simulation for the Study of the Curing Reaction in Ultra-thin Epoxy Films on Metals*, Proc. Poster Pres., *The 2nd World Congress on Adhesion and Related Phenomena (WCARP-II) and 25th Annual Meeting of The Adhesion Society*, Orlando, Florida, USA, February 10-14, **2002**, p. 154-156.
- C. Wehlack, B. Valeske, B. Schneider, W. Possart, *Quantum-mechanical modelling for IR-band assignment in epoxy adhesives – consequences for the evaluation of IR spectra*, Proc., *7th International Conference on Adhesion and Surface Analysis*, Loughborough University, England, March 26-27, **2002**.
- C. Wehlack, B. Valeske, W. Possart, *Combining IR-ERAS and Spectra Calculation for the Study of the Curing Reaction in Ultra-Thin Epoxy Films on Metals*, Proc., *6th European Adhesion Conference EURADH 2002 and 8th International Conference on the Science & Technology of Adhesion and Adhesives ADHESION '02*, The Institute of Materials UK, IOM Communications, Glasgow, Great Britain, September 10-13, **2002**, p. 125-128.
- C. Wehlack, B. Valeske, W. Possart, *Combining IR-ERAS and spectra calculation for the study of the curing reaction in ultra-thin epoxy films on metals*, Proc., *15th European Symposium on Polymer Spectroscopy ESOPS 15*, Heraklion, Crete, Greece, June 8-12, **2003**, p. 105.
- C. Wehlack, B. Valeske, B. Schneider, W. Possart, *Improved IR-Band Assignment for Epoxy Adhesives by Quantum Mechanical Modeling – Consequences for the Evaluation of IR Spectra*, Proc., *15th European Symposium on Polymer Spectroscopy ESOPS 15*, Heraklion, Crete, Greece, June 8-12, **2003**, p. 106.
- J. Kanzow, K. Günther-Schade, V. Zaporojtchenko, C. Wehlack, W. Possart, F. Faupel, *The epoxy resin system DGEBA-DETA: cross linking, glass transition and aging investigations by means of positron annihilation lifetime spectroscopy*, Poster Pres., *Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik bei der Dt. Phys. Gesell.*, Regensburg, March 8-12, **2004**.
- C. Wehlack, B. Schneider, M. Ott, W. Possart, *IR spectroscopy of the polyurethane cure: Band assignment assisted by quantum mechanical modelling*, Proc. Poster Pres., *7th European Adhesion Conference EURADH 2004*, Freiburg im Breisgau, September 5-9, **2004**, p. 405-410.
- C. Wehlack, R. Krämer, W. Possart, *Ageing of a polyurethane adhesive: Bulk versus ultra-thin films on metals*, Proc. Poster Pres., *7th European Adhesion Conference EURADH 2004*, Freiburg im Breisgau, September 5-9, **2004**, p. 411-416.
- J. Kanzow, V. Zaporojtchenko, P. Schulze-Horn, M. Kirschmann, F. Faupel, C. Wehlack, W. Possart, *Formation of a metal/epoxy interface by PVD metallization*, Proc. Poster Pres., *7th European Adhesion Conference EURADH 2004*, Freiburg im Breisgau, September 5-9, **2004**, p. 469.

Projekt- und Forschungsberichte

- W. Brockmann, W. Possart, Th. Neeb, St. Emrich, B. Valeske, C. Bockenheimer, C. Wehlack, H. Neurohr,
Grundlagen zum Verständnis der Wirkungsweise mechanischer Oberflächenvorbehandlungsverfahren auf Haftfestigkeit und Versagensmechanismen adhäsiver Verbindungen,
2. Zwischenbericht, **2000**, DFG-Projekt, Sachnr. Po 577/1-1/1-2, Br 435/17-1/17-2.
- W. Possart, C. Bockenheimer, B. Valeske, C. Wehlack, H. Neurohr, W. Brockmann, Th. Neeb, St. Emrich,
Grundlagen zum Verständnis der Wirkungsweise mechanischer Oberflächenvorbehandlungsverfahren auf Haftfestigkeit und Versagensmechanismen adhäsiver Verbindungen,
Abschlußbericht, März **2001**, DFG-Projekt, Sachnr. Po 577/1-1/1-2, Br 435/17-1(17-2).
- W. Possart, J. K. Krüger, S. Dieckhoff, T. Britz, H. Neurohr, B. Valeske, C. Wehlack, R. Wilken,
Adhäsion und Vernetzung eines Modell-Epoxids auf oxidierten Aluminium- und Magnesiumoberflächen,
Abschlußbericht, 1. Förderungsperiode, Juli **2002**,
DFG-Forschungsvorhaben, Sachnr. Po 577/3-1, Kr 653/9-1, Df 792/1-1.
- W. Possart, J. K. Krüger, S. Dieckhoff, J. Batal, A. Meiser, U. Müller, H. Neurohr, M. Noeske, C. Wehlack,
Adhäsion und Vernetzung eines Modell-Epoxids auf oxidierten Aluminium- und Magnesiumoberflächen,
Abschlußbericht, 2. Förderungsperiode, Dezember **2005**,
DFG-Forschungsvorhaben, Sachnr. Po 577/3-2, Kr 653/9-2, Df 792/1-2.
- S. Dieckhoff, W. Brockmann, F. Faupel, W. Possart, J. K. Krüger et al.,
Adhäsions- und Alterungsmechanismen in Polymer-Metall-Übergängen,
Abschlußbericht, **2004**, BMBF-Verbundprojekt, Förderkennzeichen 03D0074.

Vom Autor betreute Studien- und Diplomarbeiten

- C. Petersen,
Untersuchung von Grenzschichten in vernetzenden Epoxiden auf Aluminiumoberflächen,
Studienarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, April **2002**.
- C. Petersen,
Lichtmikroskopische und IR-spektroskopische Untersuchung von dünnen Epoxidschichten auf Metallen,
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, September **2002**.
- A. Meiser,
Alterung eines Epoxidklebstoffes in dünnen Schichten auf metallischen Oberflächen (Al, Cu, Au),
Studienarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, März **2003**.
- A. Sow,
Präparation und Charakterisierung eines Polyurethanklebstoffes im Bulk und in dünnen Schichten auf Al, Cu und Au,
Studienarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, April **2003**.
- A. Meiser,
Alterung eines Epoxidklebstoffs im Bulk und in dünnen Schichten auf metallischen Oberflächen,
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, Dezember **2003**.
- A. Sow,
Charakterisierung dünner Polyurethanschichten auf Al, Cu und Au,
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, März **2004**.
- R. Krämer,
Alterung eines Polyurethanklebstoffes im Bulk und in dünnen Schichten auf metallischen Oberflächen (Al, Cu, Au),
Studienarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, Mai **2004**.
- R. Krämer,
Morphologie von Polyurethan an der Grenzfläche zu Aluminium,
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, Dezember **2004**.