3. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1. Substratmaterialien und Herstellung

Für die im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchenden Kunststoffe wurden zwei unterschiedliche Typen der Cycloolefin-Copolymeren (Markenname Topas 8007 und Topas 6017 von der Firma Ticona GmbH) ausgewählt. Diese Comonomermaterialien sind aus Ethylen und 2-Norbornen durch Metallocen-Katalysatoren wie folgt polymerisiert worden (siehe Abb. 45):

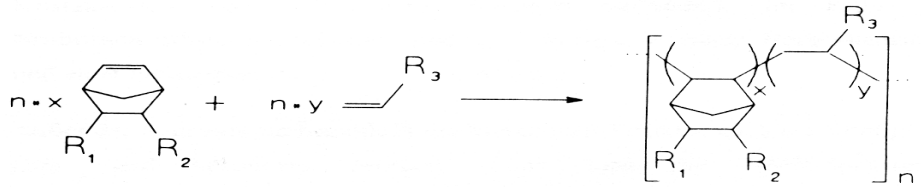


Abbildung 45 Polymerisation von COC [73]

Die Metallocen-Katalysatoren zeigen gegenüber den Cycloolefinen des Norbornen-Typs eine hohe Aktivität (besitzen einen offenen Keil, siehe Abb. 46). Die Struktur der Metallocene wirkt sich nicht nur auf die Zusammensetzung, sondern auch auf Konstitution der COC-Kette entscheidend aus.

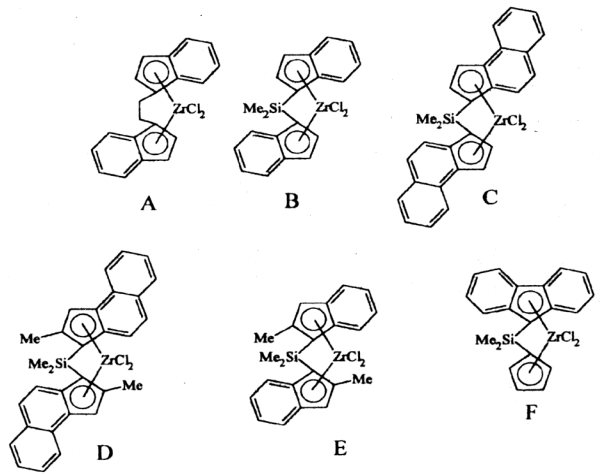


Abbildung 46 Struktur von neuen Metallocen-Katalysatoren [74]

Die hochtransparente Struktur dieses amorphen Kunststoffes ergibt sich aus der cycloaliphatischen Struktur, die in Abbildung 47 dargestellt ist.

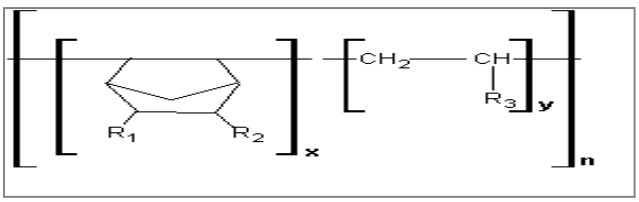


Abbildung 47 Molekulare Struktur der Cycloolefin-Copolymere (COC, Topas®, Ticona GmbH)

In der oben dargestellten Abbildung 47 der COC-Comonomer- Moleküle können R_1, R_2, R_3 gleich sein oder aus verschiedenen Wasserstoffatomen oder Kohlenstoffresten (C_1-C_{30}) bestehen [3].
Typische Voraussetzung für viele COC-Eigenschaften ist das Anteilverhältnis zwischen Ethylen (Hauptkette) und 2-Norbornen (Seitenkette). So unterscheiden sich die in dieser Arbeit angewandten Topas®-Typen 8007 und 6017 durch den Norbornen (NB)-Gehalt. Der Norbornengehalt bestimmt z. B. die Glassübergangstemperatur $\mathbf{T_g}$ im COC und beträgt 35% für den Typ COC 8007 und 75% für COC 6017 [75].
Der Norbornengehalt beeinflusst nicht nur die mögliche Glasübergangstemperatur, sondern auch den unterschiedlichen chemischen Kettenaufbau des COC's. Der erste Typ (Topas®8007) mit Norbornengehalten niedriger als 50% hat eine bessere Stereoregularität. Das Molekül besteht meistens aus alternierenden Norbornen-Ethylen-Spezies, die mit längeren und flexiblen Ethylen-Baugruppen verbunden sind. Im Gegensatz zu diesem Typ hat der zweite Typ von COC (Topas®6017) einen Norbornengehalt über 70 %, zeigt eine stark unterschiedliche Architektur und einen willkürlichen Kettenaufbau.
Das zu Vergleichzwecken parallel untersuchte Polycarbonat (Makrolon®3158, Bayer AG) ist ein amorpher transparente Thermoplast (Abb. 48), vereinigt verarbeitet zu Formteilen eine hohe Festigkeit, Steifigkeit und Härte mit Zähigkeit und Bruchfestigkeit. Die Glasübergangstemperatur für diesen Makrolon Typ 3158 beträgt 148°C.

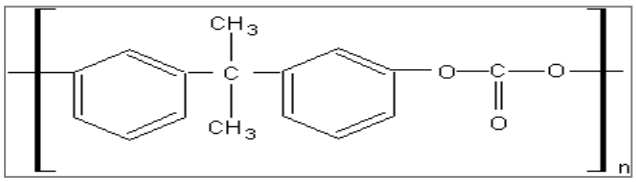


Abbildung 48 Molekulare Struktur des Polycarbonats (PC, Makrolon®, Bayer AG)

Das Spritzgussverfahren wurde in dieser Arbeit für die Substratherstellung ausgewählt. Als Probekörper wurden spritzgegossene Platten mit der Größe 60 x 60 x 4 mm aus COC-Topas®6017-, 8007 und PC-Makrolon®3158 hergestellt. Alle verwendeten Substratmaterialien werden mit dem gleichen Werkzeug geformt, um einen Einfluss unterschiedlicher Oberflächentopographie so gering wie möglich zu halten.
Für die Oberflächen- und Grenzflächenanalyse (z. B. XPS, AFM und FTIR-ATR-Untersuchung) wurden Folien (50-60µm dick) von Topas®6017 (Granulat) in einem Doppelschneckentextruder hergestellt. Aus den anderen beiden Materialien, Topas®8007 und PC, kamen gepresste Folien (50 µm dick) zum Einsatz.
Die genauen Kunststoffbezeichnungen, die Hersteller, sowie die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser drei Substrate sind in der folgenden Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8 Materialeigenschaften

Name	Hersteller	Typ	Dichte [g/cm³]	Tg [°C]	Zugfestigkeit [N/mm²]	Wasserdampf durch-lässigkeit [g x mm/m²d]	Licht-transmi-ssion [%]	Dielektrizitätszahl [1-10 Hz]	Thermischer Ausdehnungs-koeffizienten [K-1]
Topas COC	Ticona (GmbH)	6017	1.02	180	66	0.05	92	2.35	0.6×10^{-4}
Topas COC	Ticona (GmbH)	8007	1.02	80	66	0.02	92	2.35	0.6×10^{-4}
Makrolon PC	Bayer AG	3158	1.20	148	65	1.50	89	3.10	0.7×10^{-4}

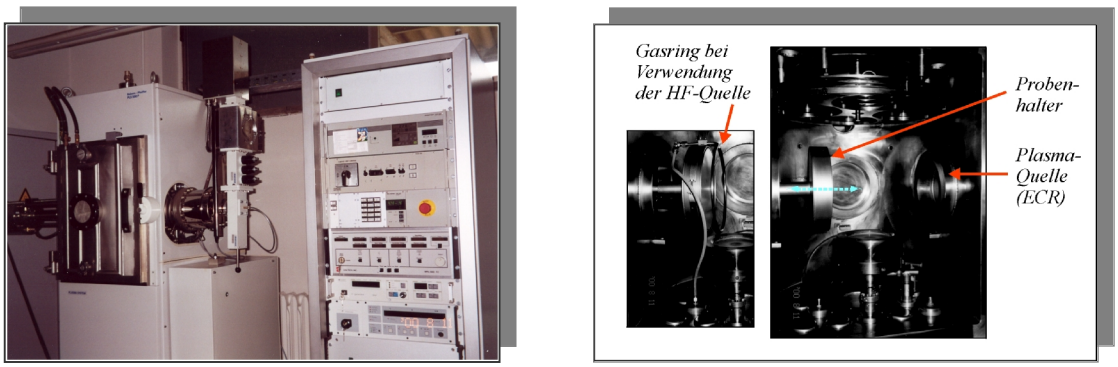
3.2. Probenpräparation

Alle Substratmaterialien wurden zunächst:

1. gereinigt im Ultraschallbad für 5 min in Aceton oder Isopropanol
2. getrocknet im Trockenschrank bei 60°C (COC 8007) und 80°C (COC6017, PC), 24 Stunden lang
3. darauf folgte die Behandlung im Niederdruckplasma
4. in-situ Plasmapolymerisation –in einer Schritt-Vorbehandlung im HF-Plasma (100 W-Leistung) mit einem O_2-Plasmagas-60 s lang und Abscheidung (60 s) und gleich danach Abschidung einen haftvermittelnde Zwischenschicht aus 2-Hydroxyethylmethacrylate (HEMA) oder Acrylsäure (AA)
5. als eine weitere Haftvermittlerschicht diente auch eine SiO_2-Schicht, die durch Plasma-ionengestützte Vakuumbedampfung (PIAD) auf das Substrat (nur für das COC) aufgebracht wurde
6. im letzten Schritt erfolgte die Metallisierung mit Kupfer entweder durch Vakuum-bedampfen oder Sputtern

3.2.1. Niederdruckplasmabehandlung (ND-Plasmabehandlung)

Die Plasmabehandlung im ND-Plasma erfolgte in der Plasmaanlage PLS 500P der Firma Pfeiffer/Roth & Rau (Abbildung 49).



a) **b)**

Abbildung 49 Plasmaanlage PLS 500P: **a)** Übersicht; **b)** Plasmakammer

Die Plasmabehandlung läuft unter Verwendung eines reaktiven Sauerstoffgases und eines Edelgases (Argon), sowie einer Mischung von beiden in der oben dargestellten Anlage (abb. 49) mit Hilfe einer ECR-Quelle (Mikrowelleanregung 2.45 GHz) bzw. einer HF-Quelle (Radiofrequenz-13.56 MHz) bei der Plasmapolymerisation.
Die Leistung der ECR-Quelle bleibt konstant und beträgt 300 W für beide Gase. In diesem Leistungsbereich konnte eine minimale Reflexion erreicht werden [8]. Die Durchflussrate beschränkt sich auf 50 ml/min für Sauerstoff und Argon, da anlagentechnische Grenzen gesetzt sind [4, 8].
Die COC - bzw. PC- Proben werden auf einen Substrathalter in der Plasmakammer befestigt, der seitlich verschiebbar ist und im Durchmesser dem der ECR-Quelle entspricht. Der Abstand zwischen dem Substrat und der Quelle wurde ebenfalls konstant auf 130 mm gehalten (siehe Bild 49b).
Neben der Plasmabehandlung mit den einzelnen Gasen erfolgte auch eine mit einem Gemisch aus Argon- und Sauerstoff. Hierbei wurde zuerst die Edelgasbehandlung und dann die Reaktivgasbehandlung durchgeführt.

Nach erfolgter Plasmabehandlung wurde der Rezipient belüftet und die Proben wurden aus der Plasmakammer entnommen.
Die endgültigen Versuchsparameter sind in Tabelle 9 aufgelistet.

Tabelle 9 Parameter für die Plasmabehandlung

Mikrowellenanregung (MW)	2.45 GHz
Leistung (P)	300 W
Durchfußrate	50 ml/min
Druck (p)	3-5 x 10^{-3} mbar
Prozesszeit (t)	6, 30, 60, 300, 60+10* und 60+60* s
Prozeßgase	O_2, Ar, Ar + O_2

* *Behandlungszeit nur für Gaskombinationen*

3.2.2. Plasmapolymerisation

Zur Vorbehandlung (mit Sauerstoff) sowie bei der Plasmapolymerisation kam eine Hochfrequenz (HF)-Quelle zum Einsatz. So wird ein Belüften des Rezipienten zwischen den beide Behandlungen vermieden. Als Monomere wurden flüssige Acrylsäure (AA) und 2-Hydoxyethylmethacrylat (HEMA) verwendet, die folgende chemische Summenformel und Eigenschaften besitzen:

Tabelle 10 Einige Eigenschaften der verwendeten Monomere bei der Plasmapolymerisation

CH_2=CH-COOH (AA)	ρ = 1.045 g/cm³	T_{Sm} = 13.5°C	$T_{S.p}$ = 141°C
CH_2=C(CH_3)-$COOCH_3$ (HEMA)	ρ = 1.451 g/cm³	T_{Sm} = -12°C	$T_{S.p.}$ = 95°C

Nach Erzeugung eines Ausgangsvakuums von 2-3 x 10^{-5} mbar wurde das eingewogene Monomer (AA oder HEMA) im Glaskolben erhitzt und mit Durchflussraten bis zu 2.5 ml/min in die Plasmakammer eingelassen. Danach wird ein HF-Plasma gezündet. Im Gegensatz zur ECR-Quelle lässt sich die HF-Quelle sehr gut mit Hilfe einer automatischen Anpassung auf minimale reflektierte Leistung einstellen, sie erzeugt eine niedrige Reflexion und ein sehr gleichmäßiges Plasma. Das Monomer gelangt in den sogenannten Gasring, der am Substrathalter (wo vorher die Plasmabehandlung stattfindet) befestigt wird (siehe Abb. 49b). Über ein Dosierventil wird die Durchflussrate des Monomers so variiert, dass der Arbeitsdruck im Bereich von 1-1.4 x 10^{-2} mbar während der gesamten Behandlungszeit konstant bleibt. Während der Plasmapolymerisation und anschließend für eine grundlegende Reinigung der Zuleitung wird in die Vakuumpumpen ein Sperrgas (N_2) eingelassen, um eine Kondensation der Monomers zu verhindern. Alle Versuchsparameter sind in Tabelle 11 aufgelistet.

Tabelle 11 Parameter für die Plasmapolymerisation

Hochfrequenzanregung (HF)	13.56 MHz
Monomertemperatur	90°C
Durchflussrate	2.5 ml/min
Prozessdruck (p)	1.0-1.4 x 10^{-2} mbar
HF-Leistung (P)	100 W
Prozesszeit (t)	60 s
Sperrgas	N_2-0.5 bar

Der Rezipient wurde im Anschluss belüftet und die Proben wurden entnommen.

3.2.3. Plasmaionengestützte Vakuumbedampfung (PIAD)

Das SiO_2-Schicht wurde mit Variation in der Schichtdicke (1 und 2 µm) mittels ionengestützter Vakuumbedampfung (IAD, mit Elektronenstrahlverdampfer-ESV) auf das Topas®6017 aufgebracht. Dazu wurde eine Vakuumaufdampfanlage *APS 904* der Firma *Leybold Optics GmbH* im Fraunhofer Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik (Jena) verwendet. Der in der Anlage angewandte Transvers-Elektronenstrahlverdampfer arbeitet mit einer beheizbaren Wolframkathode und einer Lochanode, zwischen denen die von der Kathode emittierten Elektronen mit einer Spannung von ~ 8 kV beschleunigt werden. Nach dem Durchtreten der Anode werden die Elektronen durch ein Magnetfeld abgelenkt und fokussiert. Dieser gebündelte Elektronenstrahl wird auf einen Drehtiegel mit dem Quarz gelenkt und führt aufgrund der sehr hohen lokalen Energiedichte zu einer Verdampfung des Quarzes.
Bei der Abscheidung der für diese Arbeit verwendeten Siliziumoxidschichten wurden die in Tabelle 12 aufgeführten Prozessparameter benutzt.

Tabelle 12 Prozessparameter bei der Abscheidung von SiO_2 mit Hilfe einen Elektronenstrahlverdampfer (ESV)

Transvers- Elektronenstrahlverdampfer	
Aufdampfrate	0.05-1.2 nm/s
Ionenenergien	80-120 V (BIAS) (80-120 eV)
Prozessgas	0-40 sccm O_2

3.2.4. Metallisierung

Es wurde zwei physikalische Dampfabscheidungsverfahren (PVD) für die modifizierten Substratmaterialien *Vakuumbedampfen* und *Kathodenzerstäubung (Sputtern)* mit Kupfer zur Beschichtung verwendet. Zur Durchführung dieser beiden Prozesse wurde die Plasma- und Beschichtungsanlage *PLS 500P* eingesetzt (siehe Abb. 50).
Dabei wurde beim Vakuumbedampfen Kupfer (Cu) aus einem Verdampfungsschiffchen (aus Wolfram) erhitzt, in die Dampfphase überführt und auf der Probe abgeschieden.
Beim Kathodenzerstäuben (Sputtern) wurde Kupfer aus einem Cu-Target (Durchmesser 102 mm) abgeschieden. Als Prozessgas wurde Argon gewählt, das in der Plasmakammer mit Durchflussraten von 150 ml/min eingelassen wurde. Der Abstand zwischen dem Substrathalter und dem Target beträgt 100 mm. Die Schichtdicke der abgeschiedenen Schichten wird durch die Prozesszeit geändert (60 oder 120 s) und beträgt 50-(60 s Sputterzeit) und -100 nm (120 s Sputterzeit) wie nachträglich durch die TEM bestimmt wird.
Die Prozessbedingungen sind in den folgenden Tabellen 13 und 13.1 zusammengefasst.

Tabelle 13 Prozessparameter beim Vakuumbedampfen

Widerstandsverdampfer	2 kVA
Verdampfungsmaterial	m_{Cu}= 0.05g
Prozessdruck	$\leq 2.5 \times 10^{-5}$ mbar
Abstand zwischen Substrat und Quelle	200 mm
Schichtdicke (mittels TEM)	100 nm

Tabelle 13.1 Prozessparameter beim Kathodenzerstäuben (Sputtern)

Sputteranlage AJA 340, Cu- Target	Durchmesser 102 mm
Prozessgas	Argon
Durchflussrate	150 ml/min
Argonprozessdruck	~ 10^{-2} mbar
Prozessbedingungen	400 V/0.36 A/0.25 kW
Behandlungszeit	60 und 120 s
Abstand Substrat-Quelle	100 mm
Schichtdicke (mittels TEM)	50 und 100 nm

3.3. Verfahren zur Charakterisierung der modifizierten Oberflächen

3.3.1. Bestimmung der Oberflächenenergie durch Randwinkelmessung

Ein entscheidendes Kriterium der thermodynamischen Adhäsionstheorie ist die Höhe der Oberflächenenergie des Kunststoffsubstrats. Zur Ermittlung der Oberflächenenergie wurden die Randwinkelmessungen nur mit einer polaren Flüssigkeit (bidestilliertes Wasser) durchgeführt.
Zur Bewertung der Randwinkelmessungen wurden die unbehandelten, plasmabehandelten und zwischenschichtenbesitzenden Proben aufgenommen.
Die Vorbereitung der Proben geschah in folgenden Schritten:

Probekörper:	Spritzgegossene Platten 4 mm dick, 60 x 20 mm groß
Reinigung:	Ultraschallbad (destilliertes Wasser), 5 min
Trocknung:	Trockenschrank 24 Stunden bei 80°C, bzw. 60°C (für Topas®8007)
Oberflächenbenadlung:	ND-Plasma/Plasmapolymerisation (mit Vorbehandlung 60 s O_2-in-situ)
Auslagerung:	24 Stunden in Exsikkator (Raumtemperatur)

Anschließend erfolgte die Randwinkelmessung am *Optical Contact Angle Measuring System OCA 20* durch die Methode des liegenden Tropfens. Als Flüssigkeit wurde bidestilliertes Wasser (3-5 µl je Tropfen) durch eine Mikrolitersprize auf die Probenoberfläche gebracht. Durch die verfügbare Software (Auswertungssoftware SCA 20) werden die linken und rechten Vorzugswinkel ausgemessen. Pro Oberflächenmodifizierung wurden an 6-8 Tropfen insgesamt ca. 200 Messwerte genommen und ausgewertet, wobei die Bestimmung der Oberflächenspannung nach der Iteration nach Neumann erfolgte (Gleichung 25).

3.3.2. ATR-FTIR-Messung

Die ATR-FTIR-Untersuchungen wurden an mit Acrylsäure oder HEMA beschichteten COC und PC-Folien durchgeführt. Eine Änderung nach der Plasmabehandlung wurde aufgrund Oberflächensensivität nur für lange Zeiten (300 s) an sauerstoffbehandelten COC-Proben festgestellt.
Zum Einsatz kam das Gerät von *Perkin-Elmer Spektrometer 2000* mit *Single ATR-Zelle (Golden Gate, Firma LOT Oriel).*
Für die jeweils unbehandelten und behandelten Proben COC und PC wurden die Transmissionsspektren an 50 µm dicken gepressten Folien ermittelt. Es wurden die Wellenzahlen zwischen 450-4000 cm^{-1} gemessen. Von besonderem Interesse sind dabei der eventuelle Säurerest, bzw. –C=O-Schwingungen (für AA bevorzugt) und OH-Schwingungen (für HEMA).

3.3.3. XPS (ESCA)- Untersuchungen

Für diese Messungen wurde die *XPS (AES)-Multiprobe-Anlage der Firma Omicron* eingesetzt, wobei die Anregung mit MgK_{α}-Strahlung (300 W) erfolgte. Der Arbeitsdruck während der Messung liegt im Bereich von 10^{-8} mbar.

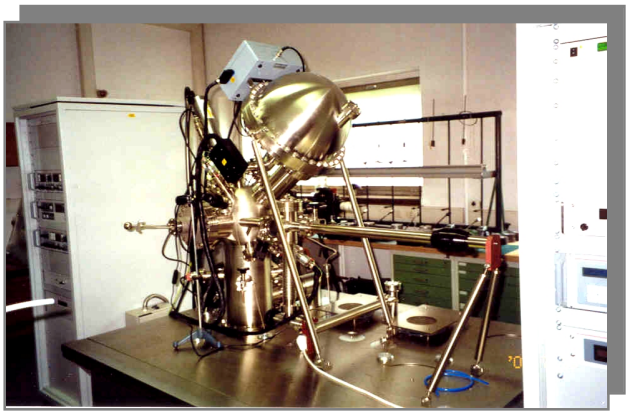


Abbildung 50 XPS/AES-Anlage MXPS, *Omicron*

Es wurde Übersichtspektren von 600 bis 200 eV aufgenommen. Die Messung hochaufgelöster Spektren erfolgte für die C1s und O1s-Peaks. Zur Fittung der C1s-Unterpeaks der Proben wurden die von *Beamson* und *Briggs* [71] angebenen Bindungsenergien benutzt. Dies ermöglichte die Bestimmung der Lage und des Anteils der vorhandenen sauerstoff-funktionellen Gruppen an der Oberfläche.
Durch die Software *Multipak* wurde die Fittung der **C1s**-Spektren nach den unterschiedlichen Modifizierungsverfahren durchgeführt. Die Berechnung erfolgt nach der *Gauss-Lorentz*-Funktion, die mit folgender Gleichung beschrieben werden kann:

$$F(E) / H = m.\exp[-4\ln(2x^2)] + (1-m)/(1 + 4x^2) \quad (35)$$

$$x = (E - E_0)^2 / (FWHM)^2 \quad (36)$$

wobei **F(E)** die Intensität bei der Bindungsenergie **E**, **H**-Höhe des Peaks, $\mathbf{E_0}$-das Peakzentrum, **FWHM**-Halbwertbreite (siehe Kap.2.8.4.), **m**-Mischungsrate (1=*Gauss* und 0=rein *Lorentz*) sind.
Die Asymmetrie wurde durch die Teilfunktion gegeben wie folgt:

$$T(E) = \exp[((-k) / A).\left| E - E_0 \right|] \quad (37)$$

Darin ist **A** der sogenannte asymmetrische Parameter und **k=a** eine Konstante, die mit Hilfe von **A** und **FWHM** bestimmt werden kann.
Es gibt insgesamt fünf Parameter- **H**, $\mathbf{E_0}$, **FWHM**, **m** und **A,** die jede Komponente im XPS-Spektrum beschreiben und zwei, die nur für den Hintergrund verantwortlich sind [71].

3.3.4. Rasterkraftmikrokopie (AFM)

Zur Untersuchung wurde das Multimode-*Nanoscope IIIa Rasterkraftmikroskop (Fa. Digital Instruments)* verwendet. Eine Si_3N_4–Spitze mit der Resonanzfrequenz von 400 Hz tastet die Oberfläche ab, wobei als Abbildungsmodus der sogenannte *tapping mode* diente. Es wurden dabei ein Parallelhöhen- (engl. 3D Images) und Phasenprofil (engl. phase image) der unbehandelten, plasmamodifizierten (durch MW-Anregung) und plasmapolymerisierten COC- und PC- Substrate aufgenommen.
Zusätzlich nach der Anfertigung von Höhenprofilaufnahmen erfolgten Rauheitsmessungen durch die sogenannte Schnitt-Analyse (engl. Section Analysis). Dabei werden neben dem Rauheitsprofil auch die folgenden Kenngrößen ermittelt: der arithmetische Mittenrauwert $\mathbf{R_a}$,

die gemittelte Rautiefe $\mathbf{R_z}$ und die maximale Rautiefe $\mathbf{R_{max}}$, sowie der quadratische Mittelrauwert $\mathbf{R_q}$ (RMS).

$$R_q = RMS = \sqrt{\sum_i^N (Zi - Z_{Mitellwert})^2 / N} \quad (38)$$

$$R_z = 1 / L \int_0^L |f(x)|\, dx \quad (39)$$

wobei $\mathbf{Z_i}$ die Höhe in einer bestimmte Position und $\mathbf{Z_{Mittelwert}}$ die gemittelte Höhe in dem gemessenen Bereich sind. Mit **N** wird die Zahl der berücksichtigten Proben bezeichnet und **L** ist die Länge der sogenannten Rauheitskurve entfaltet zur Oberfläche und zum f(x) dem lokalen Wert der Rauheitskurve in bezug auf die Größe der gemittelten Höhe [76].

3.3.5. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die morphologische Untersuchung der haftvermittelnden Schichten (AA, bzw. HEMA) wurde mittels *Rasterelektronmikroskop 35C (Fa. JEOL)* durchgeführt. Da die Kunststoffsubstrate elektrisch nicht leitfähig sind, werden sie mit einer Goldschicht besputtert, um eine elektrische Aufladung zu vermeiden.

3.3.6. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Morphologische Untersuchungen der Grenzflächen zwischen dem Polymer und dem Metall sowie der Polymer-Zwischenschicht und einem Metall erfolgten mit dem *Transmissionselektronenmikroskop JEM 2010 (Fa.* JEOL*)* an Mikrotomschnitten, die mit dem jeweiligen PVD-Verfahren (Bedampfen oder Sputtern) beschichtet wurden.

3.3.7. Rasterelektronenmikroskopie unter Umgebungsbedingungen (engl. ESEM)

Die Untersuchungen fanden am *Philips ESEM XL30FEG* (Feldemission) statt, wobei die Rückstreuelektronenabbildung (die BSE-Methode) eingesetzt wurde. Die Messungen erfolgten an Querschnitten und zusätzlich mit dem *Mikrotom* geglätteten Proben, mit und ohne plasmapolymerisierter und anorganischer Zwischenschicht und mit unterschiedlich dicken Metallüberzügen.

3.4. Haftfestigkeitsbestimmung

3.4.1. Stirnabzugversuch (Abreißversuch)

Die Haftfestigkeitsmessungen erfolgten nach DIN EN 24624 (ISO 4624) mit der *Lack- und Farben-Prüfmaschine Modell 202 der Fa. Erichsen* (Abb. 51).

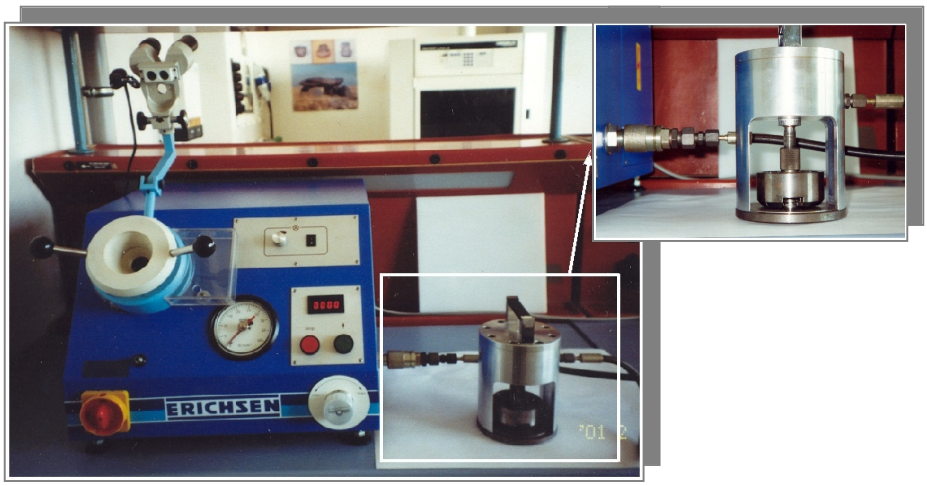


Abbildung 51 Lack- und Farben-Prüfmaschine Modell 202 der Fa. Erichsen und der Einspannungsvorrichtung für die Einstempel-Anordnung

Für die Versuchsreihen wurde die Einstempelanordnung gewählt (beim Bedampfen und Sputtern mit Kupfer), da die Substrate nicht flexibel und 4 mm dick sind. Die metallisierten Substratmaterialien wurden mit einem Stahlstempel (Durchmesser 20 mm) verklebt. Eingesetzt wird dabei ein lösungsmittelfreier Cyanoacrylat-Klebstoff der Fa *E. Epple & Co. GmbH*, der eine Fixierung innerhalb von Sekunden ermöglicht. Die Endfestigkeit wird jedoch nach 24 Stunden unter Last bei Raumklima (T = 23°C, 60% Luftfeuchtigkeit) erreicht. Dann erfolgte die Belastung der Probenkörper im Abreißversuch, dazu wird die Abzugsspannung bis zum Bruch gesteigert mit einer konstanten Geschwindigkeit von 4 mm/min. Die Abreißfestigkeit wird direkt am Gerät abgelesen. Am Ende erfolgt eine Beurteilung der Bruchflächen.

3.4.2. Zugscherversuch

Dieser Versuch wurde in Anlehnung an DIN EN 1465 durchgeführt. Dabei wird das Prüfungsgerät *Zwicki 112* mit einer Einspannlänge von 50 mm und der Abzugsgeschwindigkeit 4 mm/min verwendet. Die Prüfmaschine wird so betrieben, dass die auf die Klebeverbindung wirkende Belastung stetig bis zum Versagen zunimmt. Die 20 mm breiten und 60 mm langen Substrate wurden nach der Modifizierung und Metallisierung auf 10 mm Überlappungslänge miteinander durch den Cyanoacrylatkleber verklebt und dann 24 Stunden bei Raumklima gelagert. Mit Hilfe der Software des Prüfgeräts wurde aus den ermittelten maximalen Kraftmesswerten und den Angaben zur Überlappungslänge und der Probenbreite die Zugscherfestigkeit berechnet.

3.4.3. Temperaturwechselprüfung

Diese Untersuchungsmethode wurde an allen modifizierten und metallisierten Proben nach DIN 53 496 durchgeführt. Dabei wurde der Klimaschrank *Climats/Sapratin EXCAL 221-H* in der *Beanspruchungsklasse C* genutzt. Es wurden insgesamt drei Zyklen gefahren wie folgt:

1. 24 Stunden Lagerung bei 60°C
2. Zwischenlagerung bei Raumtemperatur 23-25°C, 20 min
3. 24 Stunden Lagerung bei –20°C

Abbildung 52 Klimatest Anlage - *Climats/Sapratin* EXCAL 2221-H

3.4.4. Künstliche Bewitterung und Bestrahlen von Beschichtungen durch eine gefilterte Xenonbogenstrahlung (DIN 53231)

Es wird eine Simulation der Degradationsvorgänge durch Bewitterung und daraus resultierende Haftfestigkeitsveränderungen in den metallisierten Polymeren unter Laborbedingungen ermittelt. Dieses erfolgte mit Hilfe eines Geräts *Xenotest®Alpha LM der Fa. Heraeus Instruments*. Die Proben, die für den Zugscherversuch (60 x 20 x 4 mm) verwendet werden, kamen auch hier zur Einsatz. Diese werden an den Halterungen in der Prüfkammer befestigt und bestrahlt. Als optische Strahler wurde eine Xenonbogenlampe mit Filtersystem eingesetzt. Ein Maß für das Alterungsverhalten ist die Bestrahlung **H** im Wellenlängenbereich unterhalb 400 nm. Die Strahlung wurde so gewählt, dass die Bestrahlungsstärke **E** zwischen 290 und 800 nm Wellenlänge im Stunden-Mittel auf der Probenträgerebene vorzugsweise 55 W/m² beträgt.
Für die Versuche wurden folgende Parameter gurählt:

§ Xenochromes Filtersystem mit Suprax-Außenzylinder (Xenochrome 300), wobei die Simulation der Außenbewitterung erfolgt bei 300 nm Wellenlänge.
§ Bestrahlungsstärke E=60 W/m² (nach Benässungs- und Befeuchtungsverfahren A-DIN 53231)
§ Betriebsweise: Gleichlauf
§ Probenraumtemperatur: 20-70°C
§ Relative Feuchtigkeit: 30-60%
§ Dauer des Benässens: 18 min
§ Trockene Dauer: 102 min
§ Dauer: 50 Stunden
§ Gesamtdauer: 50 Stunden

3.4.5. Nanoidentation

Bei der Quantifizierung der allgemein als Haftung bezeichneten Adhäsion zwischen Polymer und Metall in einem Stoffverbund ist zwischen der theoretischen und der experimentell bestimmbaren Haftfestigkeit zu unterscheiden.
Allerdings kann dem tatsächlichen Verhalten an der Grenzfläche Polymer-Metall eher Rechnung getragen werden, wenn man die Energie der gebildeten neuen Oberfläche als Maß für die Adhäsion nimmt. Diese Energie kann nur durch bruchmechanische Untersuchungen, bei denen ein Riss in die Grenzfläche eingebracht wird und auf Basis der aus seiner Ausbreitung gewonnenen mechanischen Kennwerte, ermittelt werden [37]. Besonders wichtig sind die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften für die Anwendung beschichteter Kunststoffe in der Mikro- und Optoelektronik [112-120,122-130].
Die Methode der Nanoindentierung bzw. des Nano-scratch-Tests erlaubt die experimentelle Bestimmung der Haftfestigkeit auch für sehr dünne Beschichtungen. Daher wurde diese Methode zur Bestimmung der Adhäsionsarbeit an der Grenzfläche zwischen Polymer und der dünnen Metallschicht verwendet.
Rats [86] hat gezeigt, dass nach dem *Griffith*-Gesetz bei der Ritz-Bildung auf der Beschichtung, die Spannung s die für den Grenzflächenbruch verantwortlich ist, proportional (gleich) der Adhäsionsarbeit **W** wird:

$$W = \frac{\sigma^2}{2E_f} t_f \qquad (40)$$

wobei $\mathbf{t_f}$ die Schichtdicke und $\mathbf{E_f}$ der Elastizitätsmodul sind.

Alle Eindruck- und Ritzexperimente wurden mit dem *Nanoindenter®II (MTS Systems Corporation, Oak Ridge, TN, USA)* bei Raumtemperatur durchgeführt. Dieses Gerät ist eine „Mikrosonde“, ausgerüstet mit einem Berkovich-Indenter zur Ermittlung mechanischer Kenngrößen fester Materialien mittels Penetrations- bzw. Ritztechnik bei sehr kleinen Indenterbelastungen und bei einer theoretischen Auflösung von 0,04 nm [190].
Es wurden mindestens 12 Eindrücke für die jeweilige Probe gemacht.
Die normalen Eindruckexperimente wurden bei konstanter Beanspruchung von $\mathbf{F_{max}}$=1mN und zugehöriger Eindringtiefe $\mathbf{h_{max}}$ ausgeführt, wobei die Rate dF/dt = 0,01 mN/s ist. Der Elastizitätsmodul $\mathbf{E_{OP}}$ und die plastische Härte $\mathbf{H_{OP}}$ sind nach der *Oliver-Pharr*-Methode und aus den Entlastungskurven ermittelt worden.
Die COC-Cu-Proben wurden auch im Ritz-Modus gemessen, entsprechend dem Format, das die Abb. 53 darstellt.
Um den Kontakt zwischen dem Indenter und der Probe zu veranschaulichen, wurde ein Profil an der unbeschädigten Oberfläche als Referenz ausgewählt. Seine Länge beträgt 150µm und ist bei einer Kontaktkraft von 20µN ermittelt worden (Abb. 53a). Nach einem Preprofil (von 25µm, Abb. 53b) wurde die Probe geritzt mit Ritzgeschwindigkeit von 1µm/s zu einer Ritzlänge, die 100µm beträgt. Dabei wird die normale Kraft $\mathbf{F_N}$ mit der zunehmenden Rate von 1mN/s bis zu $\mathbf{F_{Nmax}}$=100mN kontinuierlich erhöht (siehe Abb. 53c).
In der Position der Ritzende wird die normale Kraft der Profilkraft auf 20µN verringert, wobei der sogenannten Post-Ritz mit einer Länge von 25 µm entsteht (siehe Abb. 53d).
Dann wird das Profil der geritzten Oberfläche (siehe Abb. 53e) und die Ritztiefe in jeder Position detektiert.
Während der kompletten Messungen wurden die Normalkraft des Indenters $\mathbf{F_N}$, der Abstand des Indenters $\mathbf{h_N}$, die Tangentialkraft $\mathbf{F_T}$ in x- und y- Position, sowie die Testzeit simultan aufgezeichnet.

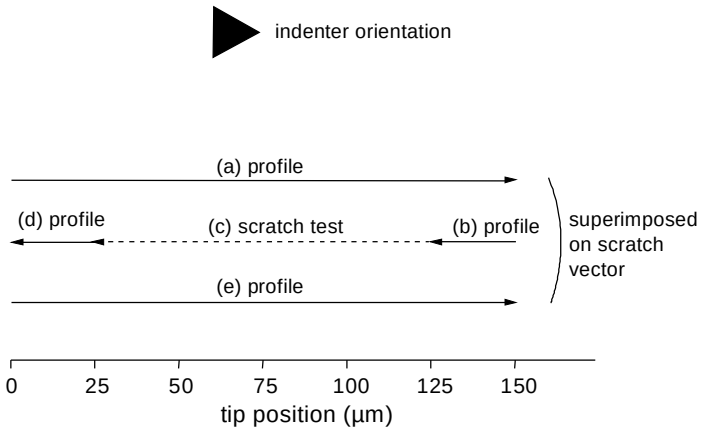


Abbildung 53 Format des Ritztests