

Technische Universität München

Physik Department E13

Strukturuntersuchungen an Haftklebstoffen  
beim mechanischen Tack-Test auf  
makroskopischer und mikroskopischer  
Längenskala

Edith Maurer

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik  
der Technischen Universität München zur Erlangung  
des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. M. Kleber

Prüfer der Dissertation:

1. Priv.-Doz. Dr. P. Müller-Buschbaum
2. Univ.-Prof. Dr. P. K. Böni

Die Dissertation wurde am 21.12.2005 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 15.03.2006 angenommen.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Allgemeiner Hintergrund zum Tack-Test</b>	<b>9</b>
2.1	Versagensmechanismen . . . . .	9
2.1.1	Konkurrenz der Versagensmechanismen . . . . .	9
2.1.2	Kavitätswachstum . . . . .	12
2.2	Kavitätsbildung und Stadien des Tack-Tests . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Haftklebstoffsysteme</b>	<b>17</b>
3.1	Polymere . . . . .	17
3.1.1	Physikalische Eigenschaften . . . . .	21
3.2	Präparation von Filmen . . . . .	25
<b>4</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>27</b>
4.1	Mechanischer Klebstofftest . . . . .	27
4.1.1	Das Konzept des Tack-Tests . . . . .	28
4.1.2	Spezifikation des Tack-Geräts . . . . .	29
4.2	Optische Beobachtung . . . . .	32
4.2.1	Aufbau . . . . .	32
4.2.2	Semiautomatische Analyse des Videomaterials . . . . .	35
4.3	Röntgenstreuung . . . . .	42
4.3.1	Theoretischer Hintergrund . . . . .	42
4.3.2	Experimentelle Aufbauten . . . . .	55
<b>5</b>	<b>Charakterisierung von Haftklebstofffilmen</b>	<b>59</b>
5.1	Röntgenreflexionsmessungen . . . . .	59
5.1.1	Experiment & Justage . . . . .	60
5.2	Ultra-Kleinwinkelröntgenstreuung unter streifendem Einfall . . . . .	65
5.2.1	Justage & Durchführung . . . . .	65
5.2.2	Datenanalyse & Ergebnisse . . . . .	66

5.3	Zusammenfassung . . . . .	71
<b>6</b>	<b>Makroskopische Strukturbildung beim Enthaften</b>	<b>73</b>
6.1	Adhäsion beim Tack-Test . . . . .	73
6.1.1	Der dreistufige Tack-Test . . . . .	73
6.1.2	Spannungs-Dehnungskurven . . . . .	74
6.2	Enthaftungsmechanismen . . . . .	78
6.3	Kavitätsbildung und Wachstum . . . . .	80
6.3.1	Korrelation mit der Spannungs-Dehnungskurve . . . . .	81
6.3.2	Quantitative Auswertung . . . . .	83
6.4	Zusammenfassung . . . . .	103
<b>7</b>	<b>Mikroskopische Strukturbildung beim Enthaften</b>	<b>107</b>
7.1	In-situ Ultra-Kleinwinkelröntgenstreuung . . . . .	107
7.1.1	Justage & Durchführung . . . . .	108
7.1.2	Qualitative Ergebnisse . . . . .	111
7.1.3	Materialabhängigkeit . . . . .	115
7.1.4	Weiterführende Tests . . . . .	120
7.1.5	Quantitative Auswertung . . . . .	123
7.1.6	Abzugsphase . . . . .	126
7.1.7	Physikalische Ursache für Mikrostrukturierung . . . . .	132
7.1.8	Diskussion der Asymmetrie . . . . .	137
7.2	Röntgenkleinwinkelstreuung mit kleinem Strahldurchmesser . . . . .	153
7.2.1	Justage & Durchführung . . . . .	153
7.2.2	Ergebnisse . . . . .	154
7.3	Zusammenfassung . . . . .	158
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>161</b>
<b>A</b>	<b>Formfaktoren von gedrehten und verzerrten Zylindern</b>	<b>165</b>
A.1	Drehung . . . . .	167
A.2	Lineare Verzerrung . . . . .	170
A.3	Nicht-lineare Verzerrung . . . . .	171

# Kapitel 1

## Einleitung

Zur Herstellung einer festen Klebeverbindung zwischen zwei Fügeteilen bedarf es *Adhäsion* an den Grenzflächen und *Kohäsion* im Inneren der Klebstoffschicht. Beides beruht auf interatomaren und intermolekularen Kräften. Für den Fall, dass in den Klebstoffen keine chemische Reaktion zur Adhäsionsausbildung stattfindet, werden die verklebten Grenzflächen durch van-der-Waals-Bindungen oder Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten.

Um Adhäsionskräfte ausbilden zu können, muss der Klebstoff einen ausreichend engen Kontakt zu dem Werkstück herstellen. Dazu muss er erstens ausreichend niederviskos sein, um sich der Oberflächenmorphologie des Fügeteils anzupassen. Zweitens müssen die energetischen Verhältnisse derart gestaltet sein, dass der Klebstoff die Oberfläche benetzt. Das heißt, für die Oberflächenspannungen an den Grenzflächen Feststoff-Luft  $\gamma_{FL}$ , Feststoff-Klebstoff  $\gamma_{FK}$  und Klebstoff-Luft  $\gamma_{KL}$  muss gelten:

$$\gamma_{FL} > \gamma_{FK} + \gamma_{KL} \quad (1.1)$$

Ist die Adhäsionsverbindung hergestellt, ist Fluss auf makroskopischer Ebene der Qualität eines Klebstoffs abträglich. Die Klebeverbindung muss gegenüber einem gewissen Maß an Scherkräften resistent sein. Generell muss sie Enthaftungskräften aller Art innere Festigkeit entgegensetzen können.

Die beschriebenen Anforderungen an Klebstoffe sind zwiespältig. In den meisten Klebstoffanwendungen werden sie zeitlich nacheinander realisiert. Der Klebstoff geht von einer niederviskosen Phase in eine hochviskose Phase durch den Prozess des Aushärtens über. Als geeignetste Stoffgruppe für Klebstoffe aller Art haben sich Polymere erwiesen [Cre03a]. Eine mögliche Klassifizierung aller Klebstoffe orientiert sich an der Natur des Aushärtungsprozesses [Hab97]:

- **Reaktionsklebstoffe** gehen von einem flüssigen Zustand zu einem festen Zustand

durch eine chemische Reaktion über. Darunter gibt es Systeme die durch Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation aushärten.

- **Kontaktklebstoffe** härten durch Kristallisation aus. Als Lösung werden sie auf beide Werkstücke getrennt aufgetragen und angetrocknet. Bei noch vorhandener Beweglichkeit werden die Werkstücke zusammengefügt und der Kleber kann durchkristallisieren.
- **Lösungsmittelklebstoffe** werden von einer niederviskosen Phase zu einer hochviskosen Phase durch das Verdampfen des organischen Lösungsmittels übergeführt.
- **Dispersionsklebstoffe** bestehen aus polymeren Partikeln in wässrigem Dispersionsmittel. Ähnlich wie die Lösungsmittelklebstoffe härten sie durch Verdunsten aus.
- **Schmelzklebstoffe** bestehen aus Thermoplasten, die reversibel durch Erhitzen in einen flüssigen Zustand gebracht werden können, in dem sie auf die Werkstücke aufgetragen werden. Eine anschließende Abkühlung führt das System wieder in einen festen Zustand über.
- **Haftklebstoffe** nehmen eine Sonderstellung ein [Cre03b]. Diese Klebstoffart härtet nicht aus. Ihnen gelingt ein geeigneter Kompromiss aus flüssigen Eigenschaften zum Auffließen und festen Eigenschaften zur Gewährleistung der Dauerhaftigkeit der eingegangenen Klebeverbindung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich Haftklebstoffe untersucht. Die Motivation zum Studium dieses Systems entstammt den interessanten Aspekten der Materialphysik, die den Balanceakt aus flüssigen und festen Eigenschaften ermöglicht. Geleistet werden diese Anforderungen von der Materialeigenschaft der Viskoelastizität. Die Materialantwort auf eine von außen einwirkende Kraft ist auf kurzen Zeitskalen elastisch dominiert, wohingegen auf langen Zeitskalen viskoser Fluss stattfinden kann. Der Übergang wird durch die Deborahzahl  $D_e$  parametrisiert.

$$D_e = \tau \frac{d\epsilon}{dt} \quad (1.2)$$

Sie ist das Produkt aus einer im Polymer relevanten Relaxationszeit  $\tau$  und der von außen induzierten Dehnungsrate  $d\epsilon/dt$ . Einführende Übersichtsartikel zu diesem Thema sind unter [Gay02, Gay03, GL99a] zu finden.

Auch aus Sicht der technischen Anwendung sind Haftklebstoffe höchst relevant. Zunächst ermöglicht eine Verarbeitung bei Raumtemperatur und die fehlende Notwendigkeit eines Aushärtungsprozess eine sehr einfache und sichere Handhabung. Auch die permanente Klebrigkeit von Haftklebstoffen, sowie die Möglichkeit einer mehrmaligen Verwendung

bieten Anwendungsmöglichkeiten. Üblicherweise werden die Anwendungen der Haftklebstoffe entsprechend ihrer Dauerhaftigkeit eingeteilt:

- **Nicht permanente** Anwendungen von Haftklebstoffen zielen vor allem auf die Möglichkeit der rückstandslosen Entfernung ab. Ein typisches Beispiel sind Folien zum Schutz von Oberflächen, wie sie in der Automobilindustrie verwendet werden. Im alltäglichen Leben weit verbreitet sind auch selbstklebende Notizzettel. Generell erfordern diese Anwendungen eine höhere Kohäsion als Adhäsion.
- **Bedingt permanente** Anwendungen mittlerer Festigkeit stellen zum Beispiel Aufkleber oder Klebebänder dar. In der Anfangsphase der Klebeverbindung sind sie abtrennbar mit der Zeit wird die Verbindung jedoch dauerhaft.
- **Permanente** Verbindungen aus Haftklebstoffen können auch Reaktionsklebstoffe ersetzen. Ihnen wird ein hoher Grad von Festigkeit abverlangt.

Die in dieser Arbeit untersuchten Haftklebstoffe gehören aus chemischer Sicht der Stoffgruppe der Polyacrylate an. Diese Gruppe zeichnet sich dadurch aus, dass sie für einen großen Molekulargewichtsbereich ohne das Beimischen von Zusatzstoffen inhärent klebrig ist. Dies steht im Gegensatz zu anderen Haftklebstofftypen, die aus einem Basispolymer, das für die innere Kohäsion sorgt und einem weiteren Zusatzstoff, der die Anhaftung nach außen dominiert, bestehen. Im Fall der Polyacrylate kann dies durch eine breite Molekulargewichtsverteilung ein und desselben Polymers aufgefangen werden.

Die untersuchten Polymere dieser Arbeit wurden im Rahmen einer Industriekooperation von der BASF AG zur Verfügung gestellt. Eine genauere Beschreibung der verwendeten Polymere und die rheologische Charakterisierung ist in Kapitel 3 ausgeführt. In der industriellen Praxis stellen typische Anwendungen der untersuchten Systeme zum Beispiel Klebebänder oder Pflaster dar. Allerdings wurde in dieser Arbeit lediglich das den Anwendungen zugrunde liegende Polymer und nicht das fertige Produkt untersucht.

In der Polymergruppe Müller-Buschbaum wurden die Untersuchungen an Haftklebstoffen von einem Vorgänger am Beispiel des Homopolymers Poly-n-butylacrylat (PbBA)[Itt00] begonnen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zu dem statistischen Copolymer Poly(2-Ethylhexylacrylat-co-methylmethacrylat) P(EHA-co-MMA) übergegangen. Aus Sicht der chemischen Architektur der Polymerkette wurde somit die nächst kompliziertere Form gewählt. Die Homopolymere PEHA und PMMA sind nicht mischbar. Dies lässt im polymeren Material Spielraum für Selbstorganisationsphänomene, die wie in Kapitel 5 dargestellt, auch nachgewiesen werden konnten.

In der wissenschaftlichen Literatur finden sich sowohl Arbeiten zum Haftklebstoffsystem PnBA [LC01a, JCD01], als auch zu EHA- basierten Systemen [CG00, LSC99, Zos85, Chi03, CDC05]. Häufig wurden in den zitierten Publikationen das Homopolymersystem PEHA sowie ein statistisches Copolymer mit dem Comonomer Acrylsäure studiert. Ein Beispiel aus der Literatur für eine Untersuchung des Systems P(EHA-co-MMA) ist uns nicht bekannt. Folglich wurde für die Messungen in dieser Arbeit ein System verwendet, das mit den in der Literatur untersuchten Systemen verwandt, aber nicht identisch ist.

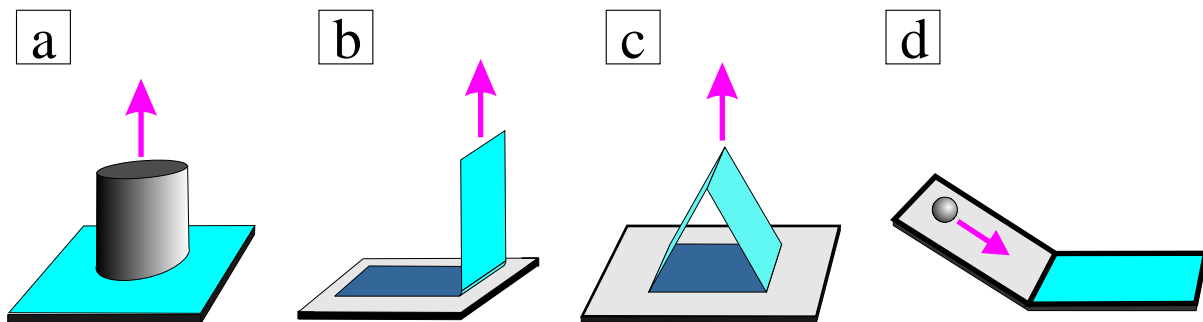


Abbildung 1.1: *Verschiedene Geometrien des mechanischen Klebstofftests. Mit Klebstoff beschichtete Flächen wurden in blau eingetragen. a) Beim Tack-Test wird der Klebstoff durch Enthftung eines festen Stempels untersucht. b) Beim Peel-Test wird ein flexibles Klebstoffband von einer stabilen Unterlage abgeschält. c) Beim Loop-Tack-Test werden die verbundenen Endstücke eines Klebstoffbandes gleichzeitig von einem Substrat abgezogen d) Der Rolling-Ball-Test quantifiziert die Klebewirkung anhand der Laufstrecke einer Kugel auf einem Klebstofffilm. Beschleunigt wird diese durch eine schiefe Ebene.*

**Klebstofftests:** Grundlage der Klebstoffforschung sind Klebstofftests. Primäres Ziel eines Klebstofftests ist eine empirische Aussage über die Qualität des getesteten Klebstoffes. In einem nächsten Schritt kann ein Test auch als ein definiertes Versuchsprotokoll verwendet werden, das ein Studium der Vorgänge beim Enthften ermöglicht. In Abbildung 1.1 sind mehrere Möglichkeiten zur Realisierung eines Klebstofftests abgebildet.

Prinzipiell wird zunächst in allen Varianten die Adhäsionsverbindung kontrolliert eingegangen. Erst auf dieser Grundlage kann im Anschluss der Enthftungsmechanismus untersucht werden. Welche Geometrie gewählt wird, hängt entscheidend davon ab, ob sich der Klebstofffilm auf einem festen oder flexiblen Trägermaterial befindet. Klebstoffschichten auf flexiblen Bändern können vom Gegenstück abgeschält werden. Aus anwendungstechnischer Sicht bringt dies den Vorteil einer realitätsnahen Enthftungsgeometrie, aus grund-



lagenorientierter Sicht allerdings birgt dies den Nachteil, dass der Grad der Flexibilität des Trägermaterials die Ergebnisse beeinflusst. Beispiele für Tests unter Verwendung von Klebstoffbändern stellen der *Peel-Test* (siehe Abbildung 1.1b, [Kae59, LHW02, PFB03]) und der *Loop-Tack-Test* (siehe Abbildung 1.1c, [Woo02]) dar. Feste Substrate kommen unter anderem beim *Rolling-Ball-Test* zum Einsatz (vergleiche Abbildung 1.1d). In Abbildung 1.1 unaufgeführt bleiben der Pendel-Test [DNN<sup>+</sup>00] und die in kleinen Längenskalen durchgeführten Klebstofftests mittels Rasterkraftmikroskopie [PSF00, Doe01].

In dieser Arbeit werden ausschließlich Daten vorgestellt, die mit der klassischen Methode des Tack-Tests (Abbildung 1.1a) gemessen wurden. Grundsätzlich wird ein Klebstofffilm auf einem festen Substrat getestet, indem ein fester Stempel auf die Filmoberfläche gepresst, der Kontakt eine gewisse Zeit aufrechterhalten bleibt und im Anschluss mit kontrollierter Rate wieder abgezogen wird. Während des Prozesses wird die Kraft auf den Stempel als Funktion des Weges gemessen. Etabliert wurde diese Testmethode maßgeblich von Zosel [Zos85]. Seither wurde eine Reihe von experimentellen Untersuchungen angestellt, um polymer- und testspezifische Einflüsse auszuloten. Der Einfluss der molekularen Architektur von acrylatbasierten Haftklebstoffen wurde von Lakroun und Creton [LC01a] untersucht. Die Abhängigkeit der Ergebnisse des Tack-Tests von der Molekulargewichtsverteilung und der Temperatur waren zum Beispiel Gegenstand der Untersuchungen von O'Connor und Willenbacher [OW02]. Roos und Mitarbeiter korrelierten rheologische Eigenschaften mit den Ergebnissen des Tack-Tests.

Darüber hinaus wurden testspezifische Einflüsse wie die Oberflächenrauigkeit des Stempels [CPC00] oder der Einfluss von Andruckkraft und Dauer [CL96] untersucht. Studien über den Einfluss der Abzugsgeschwindigkeit wurden unter anderem in [Chi03, LSC99] durchgeführt. In der Polymergruppe Müller-Buschbaum wurden testspezifische Abhängigkeiten an PnBA mit dem auch im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Tack-Gerät vermessen [Itt00]. Detaillierte Informationen über den in dieser Arbeit durchgeführten Tack-Test sind in Kapitel 4.1 ausgeführt.

**Enthaftungsmechanismen:** Ein Vorteil des Tack-Tests liegt in der Tatsache, dass die Enthaftungszone räumlich fest ist. Dies ermöglicht das Studium der Enthaftung mit Hilfe optischer Mikroskopie. Drei verschiedene Enthaftungsmechanismen werden experimentell beobachtet:

1. **Kavitätsbildung im Volumen:** Die Grenzfläche Klebstoff-Festkörper bleibt erhalten. Im Inneren des Films entstehen Hohlräume.
2. **Internes Risswachstum:** Die Kontaktfläche Klebstoff-Festkörper wird verringert. Der Bruch beginnt im Inneren der Klebeverbindung. Die Form der entstehenden

Hohlräume ist flach, so dass hauptsächlich die Grenzfläche betroffen ist.

3. **Externes Risswachstum:** Dieser Mechanismus ist bis auf den Punkt, dass das Risswachstum von Rand der Kontaktfläche beginnt, analog zum internen Risswachstum.

Das Auftreten aller drei Enthaftungsmechanismen wurde theoretisch studiert. Die Ergebnisse sind in Kapitel 2.1 zusammengefasst. Ein Überblick über diese Thematik ist auch in der Publikation [SC04] zusammengestellt.

Ein Teilziel der vorliegenden Arbeit war der Aufbau einer Optik, die ein Studium der Enthaftungsmechanismen beim Tack-Test ermöglicht. Aufgrund der kurzen Zeitskalen ( $< 1$  s) beim Tack-Test erfordert dies eine hohe zeitliche Auflösung.

Für das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte System ist die Kavitation der dominierende Enthaftungsmechanismus. Durch das Studium der Kavitation kann Einsicht in den Verlauf der Adhäsionskraft mit der Filmdehnung gewonnen werden. Fragen primären Interesses sind:

- In welcher Phase des Tack-Tests tritt Kavitation auf?
- Wie wachsen bestehende Kavitäten?
- Inwieweit ist die Nukleationsrate von Kavitäten von bereits bestehenden Kavitäten beeinflusst?
- Nukleieren Kavitäten an Defekten?

In der Literatur existieren für andere Haftklebstoffsysteme auf optischer Mikroskopie basierende Arbeiten über das Phänomen der Kavitation. Die Kavitätsnukleation wurde in der Veröffentlichung [LC01b] behandelt, die Arbeiten [LSC99, JPC00, CF02, Chi03, LC01a, BC02, CDC05] hatten das Kavitätswachstum zum Gegenstand.

Neu ist die durch die Entwicklung einer Software zur semi-automatischen Strukturerkennung ermöglichte quantitative und flächendeckende Auswertung der Nukleation und dem Wachstum von Kavitäten mit hoher zeitlicher Rate (100Hz) (vergleiche 4.2.2). Die Software ermöglicht den Zugang zu den über die Literaturergebnisse hinausgehenden Informationen:

- Einzelne Kavitäten können in der zeitlichen Entwicklung verfolgt werden.
- Das Wachstum kann mit dem Nukleationszeitpunkt korreliert werden.
- Es sind statistische Aussagen über das Ensemble aller Kavitäten möglich.

- Diverse Charakteristika von Kavitäten wie zum Beispiel Kavitätsschwerpunkt, Wachstumsgeschwindigkeit, Umfang und Verästelung sind zugänglich.

**Mikroskopische Enthafungsstrukturen:** Von den Untersuchungen auf makroskopischer Ebene mittels optischer Methoden bleibt unbeantwortet, ob auch auf kleinerer Längenskala Strukturbildung durch die Zugspannung induziert wird. Die zugänglichen Längenskalen für optische Mikroskopie sind nach unten durch die optische Auflösungsgrenze ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ) beschränkt. Alternative, abbildende Methoden mit kleinerer Auflösung (zum Beispiel Rasterkraftmikroskopie) sind für in-situ Untersuchungen des makroskopischen Tack-Tests ungeeignet, da die Enthafungszone praktisch nicht zugänglich ist.

Möglich wird eine Strukturuntersuchung auf einer Längenskala unterhalb der optischen Auflösungsgrenze der Enthafungszone durch Röntgenkleinwinkelstreuungsmethoden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Ultra-Kleinwinkelröntgenstreuung angewendet, um die Enthafung des Copolymers P(EHA-co-MMA) und weiterer Haftklebstoffe zu untersuchen (zugängliche Strukturen 25 – 1000 nm). Die Methode reiht sich ein in der Tradition in der Polymergruppe Müller-Buschbaum. Röntgenkleinwinkelstreuungsmethoden wurden verwendet, um Risswachstum innerhalb polymerer Feststoffe zu untersuchen [Lor03]. Auch erste Messungen zur Enthafung von Haftklebstoffen am Beispiel von Homopolymersystemen wurden durchgeführt [Itt00, MIP04].

Neu ist die Erweiterung der Streumethode zur Untersuchung sämtlicher Stadien des Tack-Tests:

- Experimentell besonders anspruchsvoll ist die Charakterisierung der Frühphase. Stempel und Substrat haben beim Tack-Test lediglich einen sehr kleinen Abstand zueinander, das zugängliche Streuvolumen ist extrem begrenzt.
- Für mittlere Enthafungsstadien konnten diverse Tests zum Einfluss des Haftklebstoffsystems, des mechanischen Tack-Tests genauso wie zu Aspekten des Streuexperiments selbst durchgeführt werden.
- Die Spätphase der Enthafung ist geprägt durch eine fibrillare Struktur. Von einander isolierte polymere Fäden verbinden nach dem Tack-Test lokal den Stempel und den Haftklebstofffilm. Sie konnten mittels einer Serie von Kleinwinkelstreuexperimenten mit speziell kleinem Strahldurchmesser charakterisiert werden.

Besonderes Augenmerk wird in den Diskussionen der Kapiteln 6 und 7 auf eine Verbindung zwischen Strukturbildung auf mikroskopischer und makroskopischer Ebene gelegt.



# Kapitel 2

## Allgemeiner Hintergrund zum Tack-Test

### 2.1 Versagensmechanismen

Bei der Trennung einer Klebeverbindung kann das Versagen entweder an der Grenzfläche Festkörper-Klebstoff oder im Klebstoffinneren auftreten. Nach [CF02] gibt es drei prinzipielle Mechanismen, die in Abbildung 2.1a skizziert sind:

1. Kavitäten bilden sich im polymeren Film.
2. Die Grenzfläche Klebstoff-Festkörper versagt beginnend im Inneren der Kontaktfläche.
3. Die Grenzfläche Klebstoff-Festkörper versagt beginnend am Rand der Kontaktfläche.

#### 2.1.1 Konkurrenz der Versagensmechanismen

Die Bedingungen für das Auftreten der drei Mechanismen wurden einzeln theoretisch untersucht. Kombiniert wurden die Ergebnisse von Crosby und Mitarbeitern [CSLC00]. Alle Mechanismen sind durch Stress im Material verursacht und lindern ihn nach dem Auftreten. In ihrem Auftreten stehen sie folglich in Konkurrenz zueinander.

Bei der Kavitation handelt es sich um ein Phänomen im Polymerfilm, bei dem die Grenzfläche erhalten bleibt. Die theoretische Beschreibung der Kavitation ist somit dominiert von den elastischen Eigenschaften des Materials. Das Auftreten der Kavitation in neo-hookeschen Materialien wurde in den Arbeiten [GW54, GL58] theoretisch behandelt .

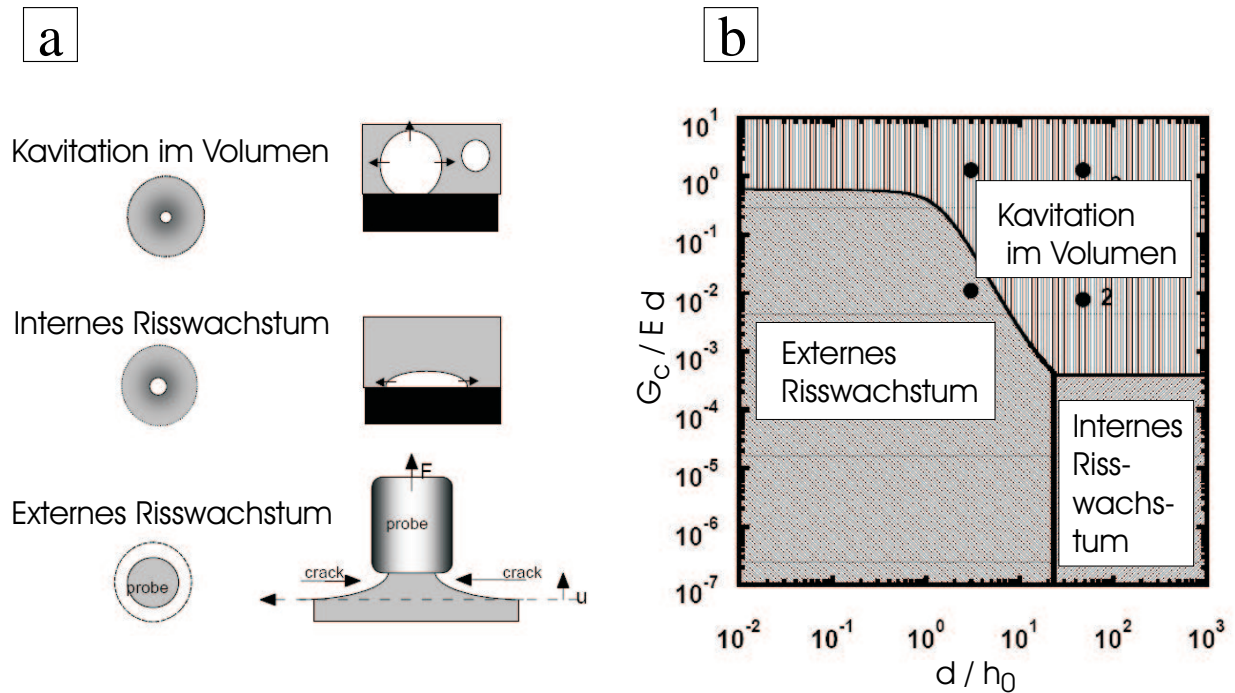


Abbildung 2.1: Mögliche Enthftungsszenarien. Abbildungen wurden [CF02] entnommen. a) Dargestellt sind schematisch im Querschnitt und in der Seitenansicht der beobachteten Mechanismen Kavitation, internes Risswachstum und externes Risswachstum. b) Das Auftreten der drei Mechanismen wird in einer Karte, aufgespannt durch die Achsen  $G_c/(E d)$  ( $G_c$  kritische Energiedissipationsrate,  $E$  Elastizitätsmodul,  $d$  Stempeldurchmesser) beziehungsweise  $d/h_0$  ( $h_0$  Filmdicke).

Demnach nimmt ein bereits vorliegender Defekt der ursprünglichen Größe  $r_0$  in Abhängigkeit der hydrostatischen Spannung  $\sigma_{hyd}$  die Größe  $\lambda r_0$  ein.

$$\sigma_{hyd} = E\{5 - 4\lambda^{-1} - \lambda^{-4}/6\} \quad (2.1)$$

$E$  bezeichnet den Youngschen Modul. Als Kriterium für die Nukleation von Kavitäten kann das insofern verstanden werden, als die Kavität unkontrolliert wächst ( $\lambda \rightarrow \infty$ ), wenn sich die hydrostatische Spannung dem Grenzwert ( $\sigma_{hyd} \rightarrow \frac{5}{6}E$ ) annähert. Im Vergleich zu den Enthftungsmechanismen 2 und 3 wird angenommen, dass Kavitation auftritt, wenn die äußere Zugspannung  $\sigma$  die Größe des Youngschen Moduls erreiche.

Bei den alternativen Enthftungsmechanismen, dem internen und externen Risswachstum, ist die Grenzfläche Klebstoff-Festkörper involviert. Die theoretische Beschreibung ist deshalb von Grenzflächeneigenschaften dominiert. Üblicherweise wird im Gegensatz zu Punkt 1 eine Energiebetrachtung vorgenommen: In Folge der äußeren Zuggeschichte,

dem Wirken der Kraft  $F$  über dem Weg  $s$  wird die elastische Energie  $U_E$  im Material gespeichert:

$$U_E = \int ds F \quad (2.2)$$

Diese kann durch Adhäsionsbruch, das heißt durch Verringerung der Kontaktfläche  $A$ , teilweise freigesetzt werden. Die Energiefreisetzungsrates ist definiert durch:

$$G_F \equiv \left. \frac{\partial U_E}{\partial A} \right|_s \quad (2.3)$$

Andererseits verlangt das Aufbrechen der Grenzfläche Energie. Shull und Mitarbeiter [SDW<sup>+</sup>98] haben diese Energie in Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Enthäftungsfront  $v$  in folgender Form angegeben:

$$G_A = \underbrace{W\{1 + \psi(v)\}}_{G_0} \{1 + \Phi(a_T v)\} \quad (2.4)$$

Risswachstum tritt auf, wenn  $G_F > G_0$  gilt, wobei  $G_0$  das statische Ermüdungslimit bei  $G_A(v = 0)$  genannt wird. Es übersteigt für Polymere die Dupre Arbeit  $W = \gamma_{FL} - \gamma_{FK} - \gamma_{KL}$ , die sich aus den Oberflächenenergien  $\gamma$  der beteiligten Grenzflächen ergibt. (Der Index F steht für Festkörper, K für Klebstoff und L für Luft.) Die zusätzliche Energie  $\psi(v = 0)$ , die für die Schaffung einer Grenzfläche aufzubringen ist, stammt aus der Beteiligung des Polymernetzwerks bei dem Aufbrechen von lokalen Bindungen [LT67, SDW<sup>+</sup>98]. Viskoelastische Dissipation, eingeführt über die Größe  $\Phi(a_T v)$  ( $a_T$ : Williams-Landel-Ferry-Faktor), spielen, da sie per Definition mit der Rate  $v$  verschwinden, keine Rolle für das Auftreten von Risswachstum, sondern ausschließlich für dessen Geschwindigkeit.

Sowohl für den Fall externen und internen Risswachstums kann die freiwerdende elastische Energie  $G_F$  mit Hilfe der linear elastischen Bruchtheorie, die auf Griffith [Gri20] zurückgeht, quantifiziert werden:

- Für externes Wachstum mit  $G_{Rext} = G_F$  gilt:

$$\frac{G_{Rext}}{Ed} = \frac{9\pi}{128} \left( \frac{\sigma}{E} \right)^2 \frac{0.75 + 2(d/h_0) + 4(d/h_0)^3}{(0.75 + (d/h_0) + (d/h_0)^3)^2} \quad (2.5)$$

Dieser Ausdruck wurde von Shull und Mitarbeitern [SDW<sup>+</sup>98] für den Fall inkompressibler Medien angegeben. Die Autoren stützen sich auf die Publikationen [GG95, GS96], die den Einfluss des geometrischen Konfinements, gegeben durch das Verhältnis des Durchmessers der nominellen Kontaktfläche  $d$  zur Filmdicke  $h_0$  zum Gegenstand hatten. Prinzipiell benachteiligt starkes Konfinement, ausgedrückt in großen

Werten von  $d/h_0 \gg 1$  das Ausbilden von externem Risswachstum, genauso wie ein großer Youngscher Modul  $E$  und kleine Durchmesser  $d$ . Bestätigt wurde dies in der Publikation [LHD02].

- Für internes Wachstum eines Bruchs des Radiuses  $a_c$  gilt im Fall  $a_c \ll d$  und  $a_c \ll h_0$  für  $G_{Rint} = G_F$ :

$$\frac{G_{Rint}}{Ed} = \frac{2(1 - \nu^2)}{\pi} \left(\frac{\sigma}{E}\right)^2 \left(\frac{a_c}{d}\right) \quad (2.6)$$

$\nu$  bezeichnet die Poissonzahl. Dieser Ausdruck wurde der Publikation [CSLC00] entnommen, die auf den Arbeiten [Sne46, Mur93] aufbaut.

Welcher Mechanismus, Kavitation, internes oder externes Risswachstum auftritt, hängt davon ab, ob zeitlich zuerst  $\sigma > E$ ,  $G_{Rext} > G_0$  oder  $G_{Rint} > G_0$  erfüllt ist. Wie in Abbildung 2.1b dargestellt, wurde dies von Crosby und Mitarbeitern in einer Landkarte, aufgespannt durch die Achsen  $G_0/(Ed)$  und  $d/h_0$  zusammengefasst [CSLC00]. Demnach tritt Kavitation bevorzugt auf bei großem Konfinement (großes  $d/h_0$ ), für weiche Materialien (kleiner Youngscher Modul  $E$ ) und für starke adhäsive Bindung an der Grenzfläche (großes  $G_0$ ). Internes Risswachstum, wird gegenüber externem für einen hohen Grad an Konfinement bevorzugt.

Das von den Grenzflächeneigenschaften und der Elastizität abhängige Auftreten verschiedener Enthäftungsmechanismen wurde von Creton und Hooker [CH01] experimentell überprüft. Getestet wurde der weiche Haftklebstoff (PEHA) gegenüber einem harten Haftklebstoff aus einem Styrol basierten Blockcopolymer (SIS). Die Adhäsion an der Oberfläche  $G_0$  konnte experimentell durch eine Beschichtung des Stempels mit einer Monolage von Polydimethylsiloxan herabgesetzt werden. Risswachstum wurde beobachtet für kleines  $G_0/E$ , also der Kombination aus beschichtetem Stempel und dem Haftklebstoff SIS. Kavitation trat auf für hohes  $G_0/E$ . Für mittlere  $G_0/E$  wurden Kavitäten an der Grenzfläche beobachtet, die sich an Grenzfläche und Volumen ausbreiten.

## 2.1.2 Kavitätswachstum

Im vorigen Abschnitt wurde das Auftreten der Enthäftungsmechanismen diskutiert. An dieser Stelle wird die weitere Evolution behandelt. Da in dieser Arbeit hauptsächlich Kavitation behandelt wird, beschränken wir uns auch im folgenden auf diesen Enthäftungsmechanismus.



Ziel der Beschreibung ist die Formulierung des Zusammenhangs aus Dehnung  $\lambda$  und der äußeren Zugspannung  $\sigma$  für bereits bestehende Kavitäten. Die Gleichung 2.1 wurde von Gent unter Einbeziehung der Oberflächenspannung verfeinert [GT69]. Dollhofer und Mitarbeiter berücksichtigten darüber hinaus *Finite-Size Effekte*. Sie teilten das polymere Material in endliche Zellen ein, die jeweils eine Kavität umgibt [DCM<sup>+</sup>04]. Das Ergebnis ist graphisch in Abbildung 2.2 dargestellt.

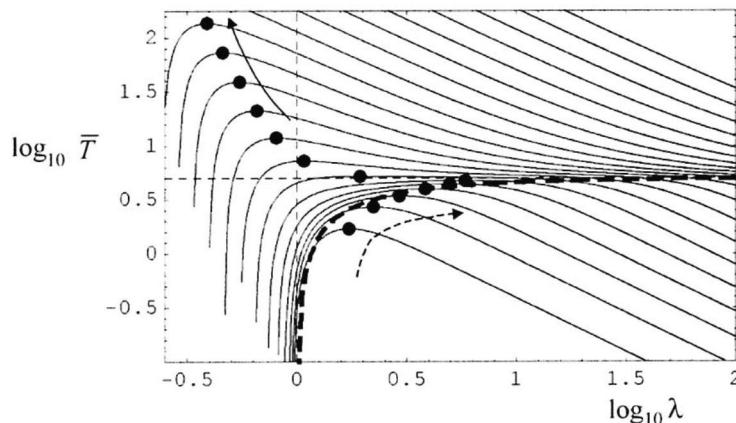


Abbildung 2.2: Abbildung wurde der Publikation [DCM<sup>+</sup>04] entnommen. Zusammenhang zwischen Kavitätsdehnung  $\lambda = r/r_0$  und an der Kavitätsrenzfläche angreifende, äußere, normierte Cauchy-Spannung  $\bar{T} = 6T/E$  für verschiedene ursprüngliche Kavitätsradien. Die von der ursprünglichen Kavitätsgröße unabhängige Lösung von Gleichung [GW54] ist durch die gestrichelte Kurve angezeigt. Pfeile zeigen generell in Richtung sinkender ursprünglicher Kavitätsgröße. Punkte beschreiben denjenigen Zustand der Kavität im Gleichgewicht, in der die maximale äußere Cauchy-Spannung angreift. Ursprüngliche Kavitätsgrößen, die im Bereich des durchgezogenen Pfeils angezeigt werden, schrumpfen bei maximaler Cauchy-Spannung  $\lambda < 1$ . Der unterbrochene Pfeil beschreibt Kavitäten die bei der maximalen Cauchy-Spannung wachsen  $\lambda > 1$ .

Abbildung 2.2 zeigt die Dehnung einer vorliegenden Kavität  $\lambda$  als Funktion der an der Grenzfläche anliegenden Cauchy-Spannung  $T = \sigma_{hyd}$  für verschiedene ursprüngliche Kavitätsradien  $r_0$ . Die Abhängigkeit des Zusammenhangs  $\lambda$  zu  $\sigma$  von der ursprünglichen Kavitätsgröße steht im Gegensatz zu Gleichung 2.1. In Abhängigkeit von der ursprünglichen Kavitätsgröße können sich Kavitäten im Gleichgewicht einer maximalen Cauchy-Spannung  $T_{max}$  widersetzen. Die zu der maximalen Cauchy-Spannung zugehörige Dehnung ist in Abbildung 2.2 für verschiedene ursprüngliche Kavitätsgrößen durch einen Punkt eingetragen.

Grundsätzlich gibt es zwei Klassen von Kavitäten, die durch ihre ursprüngliche Kavitätsgröße unterschieden werden können. Für den kritischen ursprünglichen Kavitätsradius gilt

$r_c = \frac{6\gamma}{E}$  ( $\gamma$ : Oberflächenspannung,  $E$ : Youngscher Modul).

$$\begin{aligned} T_{max} &> \frac{5}{6}E \quad \text{und} \quad \lambda < 1 \quad \text{für} \quad r < r_c \\ T_{max} &< \frac{5}{6}E \quad \text{und} \quad \lambda > 1 \quad \text{für} \quad r > r_c \end{aligned} \quad (2.7)$$

Wie Ausdruck 2.7 zeigt, weisen ursprünglich kleine Kavitäten einen hohen maximalen Wert der Cauchy-Spannung auf, gleichzeitig schrumpfen sie aufgrund der Oberflächenspannung  $\lambda < 1$ . Genau gegenteilig verhalten sich ursprünglich große Kavitäten. Sie weiten sich ( $\lambda > 1$ ) und ihre maximalen Cauchy-Spannungen liegen unter dem klassischen Ergebnis aus Gleichung 2.1.

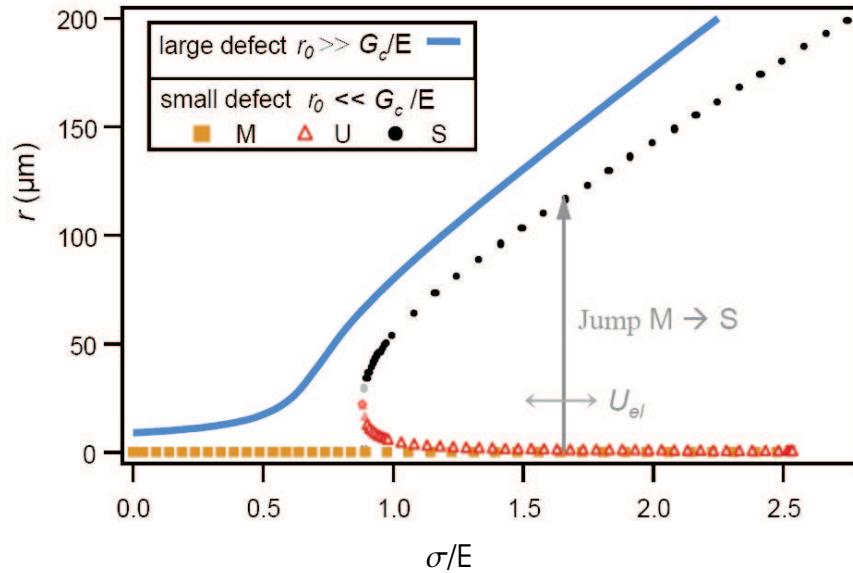


Abbildung 2.3: Stabile (S), metastabile (M) und instabile Extrema (U) der potentiellen Energie, aufgetragen in einer Karte aus der Zugspannung  $\sigma$  und dem gedehnten Kavitätsradius  $r$  (Abbildung aus [CDC05]). Für große ursprüngliche Kavitätsradien  $r_0 \gg G_c/E$  ergibt sich ein kontinuierliches Wachstum der Kavität  $r(\sigma)$  (blaue Linie). Hingegen kommt es für ursprüngliche Kavitätsradien  $r_0 \ll G_c/E$  abhängig von der verfügbaren elastischen Energie zu einem sprunghaften Wachstum der Kavitäten, was einem Übergang des kleinen, metastabilen Zustands zu einem großen, stabilen Zustand entspricht (vergleiche Kapitel 6). Die Größe  $G_c$  wird mit der Oberflächenenergie  $\gamma$  identifiziert.

Bei gegebener Cauchy-Spannung  $T < T_{max}$  kann es, wie in Abbildung 2.2 gezeigt, zwei Lösungen für  $\lambda$  geben. Dies gilt sowohl für kleine als auch für große Ursprungskavitäten. Die Situation ändert sich, wenn anstatt der Cauchy-Spannung  $T$  die äußere Zugspannung  $\sigma$  betrachtet wird. Die Verknüpfung beider Größen ist abhängig vom Radius der undefinierten Zelle  $B$  und der entsprechenden deformierten Größe  $b$  um die Kavität. Nach [DCM<sup>+</sup>04] gilt:

$$4\pi B^2\sigma = 4\pi b^2T \quad (2.8)$$

$B$  und  $b$  sind ihrerseits über  $\lambda$  verknüpft.

Abbildung 2.3 zeigt den Zusammenhang zwischen der Dehnung  $\lambda$  und der äußeren Zugspannung  $\sigma$  exemplarisch für eine große und eine kleine Kavität. Für große Kavitäten gibt es zu gegebener Spannung  $\sigma$  genau einen Dehnungszustand. Die Kavität wächst kontinuierlich mit der Zugspannung.

Für kleine Kavitäten gibt es in einem Spannungsbereich zwei Lösungen für  $\lambda$ . Eine von Dollhofer und Mitarbeitern durchgeführte Energieanalyse zeigte, dass der durch die Oberflächenspannung limitierte Zustand (kleines  $\lambda$ ) der meta-stabilen und der ausgedehnte Zustand (großes  $\lambda$ ) der stabilen Lösung entspricht [DCM<sup>+</sup>04]. Ein Übergang von der meta-stabilen Form zum stabilen Zustand ist durch die Bereitstellung von Aktivierungsenergie möglich. Bei einem solchen Übergang dehnt sich die Kavität sprunghaft aus.

In den Kapiteln 6 und 7 wird auf den vorgestellten theoretischen Ansatz zur Interpretation der Ergebnisse zurückgegriffen.

## 2.2 Kavitätsbildung und Stadien des Tack-Tests

Beim Tack-Test weist der funktionale Verlauf der Adhäsionskraft mit der Zeit eine typische Form auf. Zuerst steigt die Kraft bis zum Erreichen eines Maximums an. Dann bricht sie ein, stabilisiert sich aber bei einem positiven Kraftwert. Es folgt die Phase des sogenannten Kraftplateaus. An deren Ende verschwindet die Kraft und die Enthftung ist beendet.

Creton und Mitarbeiter konnten den Verlauf der gemessenen Kraft mit der Kavitätsentwicklung in einen ursächlichen Zusammenhang bringen (vergleiche Abbildung 2.4, [CL00]).

1. Der Film wird homogen deformiert, die Kraft steigt an.
2. Erste Kavitäten nukleieren vor dem Kraftmaximum.

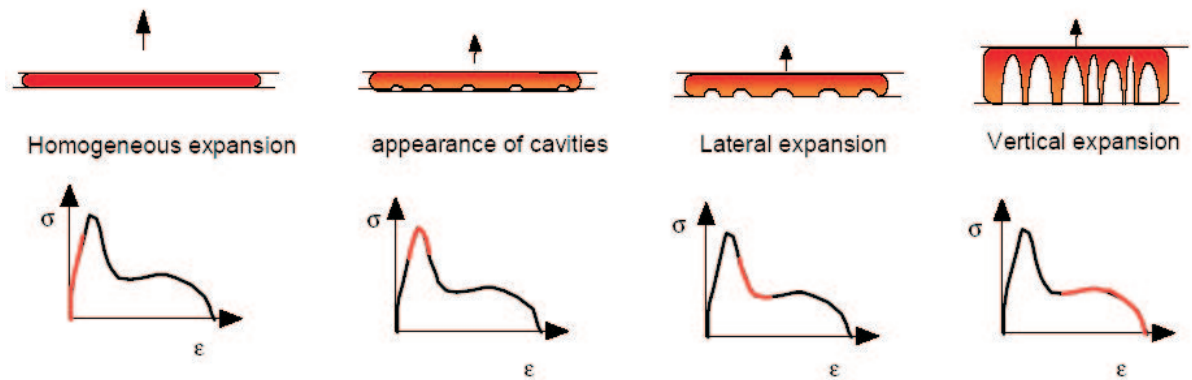


Abbildung 2.4: Einteilung der Phasen des Tack-Tests. Die Abbildung wurde der Publikation [Cre02] entnommen. Skizziert ist jeweils die Seitenansicht der Enthäftungszone, die das Entwicklungsstadium der Kavitäten erkennen lässt. Darunterliegend befinden sich Kraftkurven, der jeweils relevante Ausschnitt ist rot hervorgehoben.

3. Die Kavitäten wachsen während des Kraftabfalls lateral.
4. In der Plateauphase werden die Stege zwischen den Kavitäten gedehnt. Die Kavitäten wachsen vertikal.
5. Das Verschwinden der Adhäsionskraft geht einher mit dem Bruch der Wände, die die Kavitäten voneinander trennen. Dies ist mit dem Lufteintritt in das Netzwerk aus polymerem Material und Kavitäten verbunden. Übrig bleibt eine Struktur aus polymeren Fäden, die nur noch eine lokale Verbindung aufrechterhalten.

Letzteres ist in Abbildung 2.4 nicht graphisch dargestellt.

Oben aufgeführte Einteilung fußt auf experimentellen Beobachtungen der Kavitätsbildung beim Tack-Test. Eine theoretische Beschreibung der Form der Kraftkurve wurde in der Publikation [GL99b] dargestellt.

# Kapitel 3

## Haftklebstoffsysteme

### 3.1 Polymere

Die in dieser Arbeit verwendeten Haftklebstoffe wurden von der BASF AG aus Ludwigs-hafen freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Dabei handelt es sich um Basisstoffe für industriell relevante Klebstoffe, aber nicht um fertige Produkte. Alle verwendeten Haftklebstoffe sind auf dem Lösungsmittel Isobutanol basiert.

Ferner handelt es sich bei allen Systemen um statistische Copolymere. Dies bedeutet, dass

- verschiedene Monomere in einer Kette zusammen polymerisiert sind,
- die Wahrscheinlichkeit für die Präsenz einer Monomersorte an einer Stelle in der Kette unabhängig von der chemischen Natur der Nachbarmonomere ist.

Der zentrale Haftklebstoff dieser Arbeit ist ein Copolymer aus zwei Monomersorten. Genauer besteht die Polymerkette aus 80% Monomeranteil 2-Ethylhexylacrylat (EHA) und 20% Monomeranteil Methylmethacrylat (MMA). Die chemischen Strukturformeln beider Monomere sind in Abbildung 3.1 abgebildet. BASF-intern trägt dieser Stoff die Kennung ZK 2643/195. Des Weiteren stand ein leicht modifizierter Klebstoff mit einem einprozentigen Zusatz des funktionalem Comonomers Acrylsäure (AS) zur Verfügung (vgl. Abbildung 3.1). Die restlichen Monomeranteile diese statistischen Copolymers sind aus 79% EHA und 20% MMA zusammengesetzt. Dieser Stoff wird BASF intern mit ZK 2643/186 bezeichnet. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden beide erwähnten Stoffe mit P(EHA-co-MMA) beziehungsweise mit P(EHA-co-MMA-co-AS) abgekürzt.

Wie in Kapitel 1 erläutert, liegt die Besonderheit von Haftklebstoffen in dem Kompromiss aus ausreichender Festigkeit bei zugleich vorhandener Beweglichkeit. Diese Anforderungen finden ihre Entsprechungen in der molekularen Struktur der Klebstoffe. Langkettige Seitengruppen wie im Monomer 2-Ethylhexylacrylat erniedrigen die Glasübergangstem-

peratur  $T_g$  und gewährleisten die Möglichkeit der Oberflächenanpassung. Kurzkettige Seitengruppen wie in Methylmethacrylat erhöhen die Glasübergangstemperatur und sorgen somit für gute Kohäsion. [Cre03b]. Die Zugabe von Acrylsäure erhöht die Polarität, was sowohl Adhäsion als auch die rheologischen Eigenschaften des Haftklebstoffes positiv beeinflusst [Cre03b].

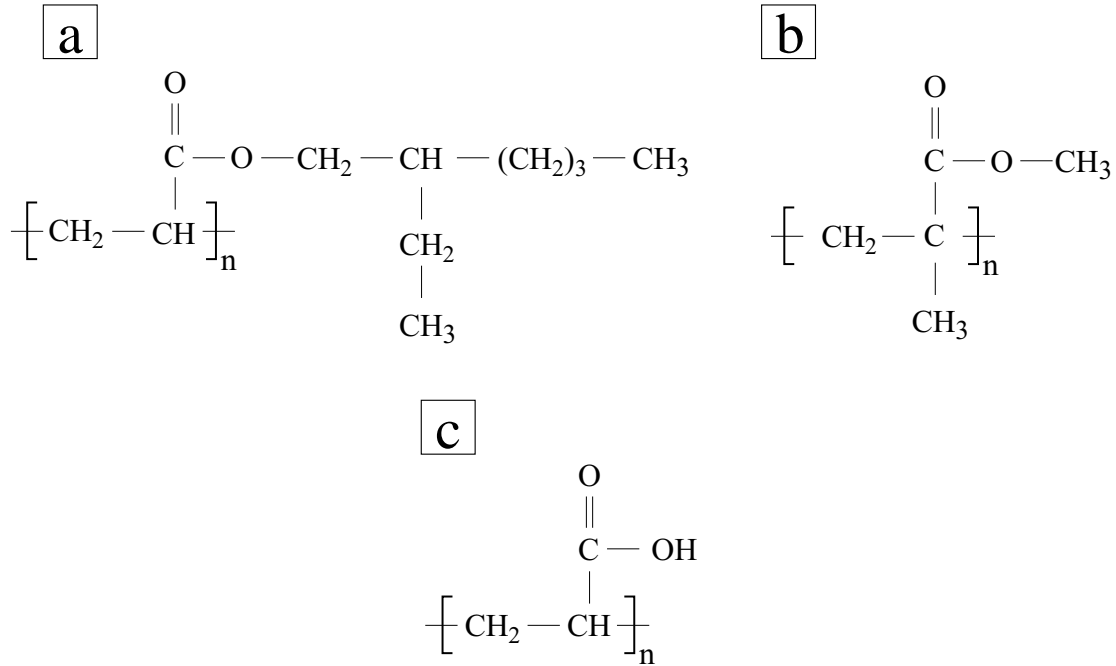


Abbildung 3.1: Chemische Strukturen basierend auf den Monomeren a) 2-Ethylhexylacrylat (EHA) b) Methylmethacrylat (MMA) c) Acrylsäure (AS).

Neben den bereits erwähnten beiden Haftklebstoffsystemen wurden weitere statistische Copolymere untersucht. In Tabelle 3.1 ist ein Überblick über alle vorkommenden Monomere gegeben. Die aus den verschiedenen Monomeren zusammengesetzten Klebstoffe werden schließlich in Tabelle 3.2 aufgelistet. Die Monomere betreffend wurden die angegebenen, physikalischen Größen, Glasübergangstemperatur  $T_g$  und Massendichte  $\rho$  (in Tabelle 3.1) der Literatur entnommen. Für die Haftklebstoffe, die aus den Monomeren zusammengesetzt sind, wurden die entsprechenden Größen errechnet.

Die Dichte von Copolymeren  $\rho$ , zusammengesetzt aus  $k$  Monomeren kann bei Kenntnis der Monomeranteile  $\kappa_m$  durch die Dichten  $\rho_k$  der Homopolymere abgeschätzt werden<sup>1</sup>:

$$\frac{1}{\rho} = \sum_m \kappa_m \frac{1}{\rho_k} \quad \text{mit} \quad \sum_m \kappa_m = 1 \quad (3.1)$$

<sup>1</sup>persönliche Kommunikation mit Dr. Dirk Wulff, BASF AG

Name	chemische Bezeichnung	Summenformel	$M_W$ [g/mol]	Dichte [kg/l]	$T_G$ [°C]
EHA	2-Ethylhexylacrylat	$C_{11}H_{20}O_2$	184.28	0.98 <sup>(a)</sup>	-50 <sup>(c)</sup>
MMA	Methylmethacrylat	$C_5H_8O_2$	100.12	1.21 <sup>(a)</sup>	105 <sup>(c)</sup>
AS	Acrylsäure	$C_3H_4O_2$	72.06	1.05 <sup>(b)</sup>	87 <sup>(c)</sup>
S	Styrol	$C_8H_8$	104.13	1.05 <sup>(c)</sup>	~100 <sup>(c)</sup>
MSA	cis-Ethylendicarbonsäure	$C_4H_2O_3$	98.06	1.32 <sup>(b)</sup>	> 0
GMA	Glycidylmethacrylat	$C_7H_{10}O_3$	142.15	1.07 <sup>(b)</sup>	46 <sup>(c)</sup>

Tabelle 3.1: Zusammenstellung von Bezeichnungen und physikalischen Konstanten der in dieser Arbeit verwendeten Monomere. Das Molekulargewicht bezieht sich auf ein Monomer, wohingegen Dichte und Glasübergangstemperatur  $T_G$  auf ein aus dem entsprechenden Monomer aufgebautes Homopolymer bezogen sind. Als Quellen wurden verwendet: (a) Angaben BASF AG, (b) *www.chemexper.com* (c) [BI89]

Name	Monomer 1	Monomer 2	Monomer 3	$M_N$ [g/mol]	Dichte [kg/l]	$T_G$ [°C]
A	80% EHA	20% MMA		248 k	1.02	-39
B	79% EHA	20% MMA	1% AS	248 k	1.02	-38
C	90% EHA	10% MMA		165 k	1.00	-45
D	90% EHA	10% GMA		168 k	0.99	-48
E	90% EHA	10% S		187 k	0.99	-45
F	90% EHA	10% MSA		182 k	1.01	

Tabelle 3.2: Die Haftklebstoffsysteme wurden mit den Buchstaben A-F bezeichnet. Es handelt sich um statistische Copolymere, zusammengesetzt aus zwei, beziehungsweise drei Monomeranteilen. Die Monomeranteile sind zusammen mit der Abkürzung des Monomernamens aus Tabelle 3.1 spezifiziert. Die Molekulargewichte  $M_N$  sind einem Datenblatt der BASF AG entnommen. Die Glasübergangstemperatur wurde basierend auf Ausdruck 3.2 und den Daten aus Tabelle 3.1 berechnet. Für die Angabe der Dichte wurde Formel 3.1 benutzt.

Die Glasübergangstemperatur kann für Polymermischungen und statistische Copolymere durch einen zu Ausdruck 3.1 formal ähnlichen Ausdruck, die sogenannte *Fox Formel* abgeschätzt werden [Fox56]:

$$\frac{1}{T_g} = \sum_m \frac{W_m}{T_{g,m}} \quad \text{mit} \quad \sum_m W_m = 1 \quad (3.2)$$

$W_k$  bezeichnet den Anteil des Monomers am Molekulargewicht der gesamten Kette.

**Wechselwirkung mit Röntgenstrahlung** An dieser Stelle soll aus Gründen der Vollständigkeit auch der komplexe Brechungsindex, sowie der kritische Winkel für eine Wellenlänge im Röntgenbereich angegeben werden. Dabei handelt es sich um die Wellenlänge, die am Messplatz BW4 am HASYLAB Hamburg für die dort ausgeführten Streuversuche verwendet wurde. In Tabelle 3.3 wurde der komplexe Brechungsindex  $n = 1 - \beta + i\delta$  und der kritische Winkel  $\alpha_c = \sqrt{2\delta}$  für alle verwendeten Monomere tabelliert.  $\delta$  und  $\beta$  skalieren mit dem Quadrat der Wellenlänge. Damit sind auch die entsprechenden Werte für andere Wellenlängen zugänglich.

Name	$\delta$	$\beta$	$\alpha_c [^\circ]$
EHA	$2.6 \cdot 10^{-6}$	$4.1 \cdot 10^{-9}$	0.130
MMA	$3.4 \cdot 10^{-6}$	$6.7 \cdot 10^{-9}$	0.148
AS	$2.9 \cdot 10^{-6}$	$6.8 \cdot 10^{-9}$	0.137
S	$2.9 \cdot 10^{-6}$	$3.7 \cdot 10^{-9}$	0.138
MSA	$3.5 \cdot 10^{-6}$	$9.1 \cdot 10^{-9}$	0.151
GMA	$3.0 \cdot 10^{-6}$	$6.1 \cdot 10^{-9}$	0.139

Tabelle 3.3: Optische Materialeigenschaften für die Wellenlänge  $\lambda = 0.138$  nm. Die Werte wurden unter Verwendung der Einträge aus Tabelle 3.1 nach Gleichung 4.22 aus Kapitel 4.3.1 berechnet.

In erster Näherung können  $\delta$  und  $\beta$  für die Copolymere durch eine gewichtete Mittelung über die einzelnen Comonomere berechnet werden.

$$\delta = \frac{e^2 \lambda^2}{8\pi^2 m_e c^2 \epsilon_0} \rho \frac{\sum_m \kappa_m (\sum_k [f_k^0 + f_k'])}{\sum_m \kappa_m (\sum_k M_k)} \quad \beta = \frac{e^2 \lambda^2}{8\pi^2 m_e c^2 \epsilon_0} \rho \frac{\sum_m \kappa_m (\sum_k f_k'')}{\sum_m \kappa_m (\sum_k M_k)} \quad (3.3)$$

Für das Standardpolymer P(EHA-co-MMA) (Klebstoff A) ergibt sich bei  $\lambda = 0.138$  nm ein Brechungsindex von  $n = 1 - 2.9 \cdot 10^{-6} + i 4.76 \cdot 10^{-9}$  beziehungsweise ein kritischer Winkel von  $\alpha_c = 0.130^\circ$ .



### 3.1.1 Physikalische Eigenschaften

Für das hauptsächlich in dieser Arbeit charakterisierte Haftklebstoffsystem P(EHA-co-MMA) werden im Folgenden die Molekulargewichtsverteilung sowie die rheologischen Eigenschaften vorgestellt.

#### 3.1.1.1 Molekulargewichtsverteilung

Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung wurde durch die BASF AG mit Hilfe der Methode der *Größenausschlusschromatographie* oder *Size Exclusion Chromatography* vorgenommen [RR03]. Basierend auf der Abhängigkeit der Flussgeschwindigkeit von Polymeren in Lösung durch ein poröses Medium von ihrem hydrodynamischen Volumen kann die Molekulargewichtsverteilung in der Lösung bestimmt werden. In Abbildung 3.2 wurden die normierte Verteilungsfunktion für das logarithmische Molekulargewicht  $\frac{dN}{d(\log M)}$  dargestellt. Ergänzend wurde in Tabelle 3.4 das Zahlenmittel  $M_n = \int dM \frac{dN}{d(\log M)} \frac{1}{\ln(10)}$  und das Gewichtsmittel  $M_w = \frac{1}{M_n} \int dM \frac{dN}{d(\log M)} \frac{M}{\ln(10)}$  sowie die daraus resultierende Polydispersität  $P = M_w/M_n$  zusammengefasst.

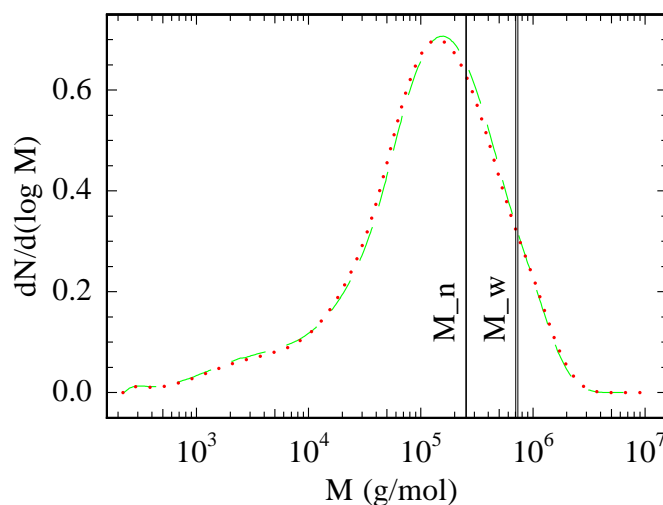


Abbildung 3.2: Verteilung des logarithmischen Molekulargewichts für die Polymere P(EHA-co-MMA) (Klebstoff A, gestrichelte Linie) und P(EHA-co-MMA-co-AS) (Klebstoff B, gepunktete Linie). Zusätzlich wurden das Zahlenmittel  $M_n$  und das Gewichtsmittel  $M_w$  eingetragen. Aufgrund der geringen Abweichung der Werte fallen die Linien für beide Klebstoffe zusammen.

Wie aus Abbildung 3.2 ersichtlich, ähneln sich die Verteilungen für beide Systeme. Beide weisen eine sehr breite Molekulargewichtsverteilung auf. In Anwendungen von Haftklebstoffen wird damit erreicht, dass langkettige Anteile vor allem die innere Kohäsion des Systems gewährleisten und kürzere Ketten das Auffließen und Benetzen der Oberflächen erleichtern [Hab97].

	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$U$
P(EHA-co-MMA)	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$7.1 \cdot 10^{-5}$	$\sim 3$
P(EHA-co-MMA-co-As)	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$7.3 \cdot 10^{-5}$	$\sim 3$

Tabelle 3.4: Zusammenstellung von Zahlenmittel  $M_n$ , Gewichtsmittel  $M_w$  und Uneinheitlichkeit  $U$  beider polymerer Systeme.

### 3.1.1.2 Rheologie

Die rheologischen Eigenschaften der verwendeten Polymersysteme wurden seitens der BASF AG bestimmt. Verwendet wurde ein Rheometersystem names *ARES/RDAII* mit Parallel-Platte Geometrie. Der Durchmesser der Platten beträgt 8.16 mm der Abstand der Platten 1 mm. Mit einer Frequenz von  $\omega = 1$  Hz wurde an das Polymer periodisch eine sinusförmige Scherdeformation  $\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$  angelegt. Gemessen wird der zeitliche, im Falle linearer Viskoelastizität ebenfalls periodische, aber phasenverschobene Verlauf der Kraft als Polymerantwort auf die Deformation. Amplitude  $\tau_0$  und Phasenverschiebung  $\delta$  der Kraft wurden für den Temperaturbereich von  $-50$  bis  $150^\circ\text{C}$  gemessen. Unter der Annahme, dass Beiträge des polymeren Verhaltens, die elastischer Natur sind, instantan der Deformation folgen, gilt für den *Speichermodul*  $G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \cos \delta$ . Im Gegensatz dazu sind viskose Verhaltensanteile in Phase mit der zeitlichen Änderung der Deformation und damit bei sinusförmiger Anregung um  $90^\circ$  phasenverschoben zur Deformation. Der *Verlustmodul*, Kenngröße für viskose Verhaltensanteile, berechnet sich in diesem Sinne durch  $G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \sin \delta$ .

Abbildung 3.3 zeigt den Temperaturverlauf der Speicher- und Verlustmoduln. Die Kurven können durch den prinzipiellen Verlauf des Speichermoduls  $G'$  sowie über die relative Lage von  $G''$  und  $G'$ , repräsentiert durch die Größe  $\tan \delta$ , interpretiert werden. Für Temperaturen unterhalb des Glasübergangs ist das Material starr, der Speichermodul hoch und über den Verlustmodul dominierend. Im Bereich des Glasübergangs (siehe Tabelle 3.2) sinkt der Wert des Speichermoduls drastisch. Hier sind Verlust- und Speichermodul von vergleichbarer Größe. Der Abfall des Speichermoduls stabilisiert sich in der Plateauphase der Gummielastizität. Hier liegt auch wieder der Speichermodul über dem Verlustmodul. Auf molekularer Ebene betrachtet, wird der hohe Grad an Elastizität oberhalb der Glasübergangstemperatur durch die Verschlaufung von langen Polymerketten erreicht. Wie in Abbildung 3.3 ersichtlich, wird für das untersuchte System nur andeutungsweise ein Plateau erreicht. Der Abfall des Speichermoduls verlangsamt sich in diesem Bereich, und der Speichermodul liegt über dem Verlustmodul. Für noch höhere Temperaturen sinkt der Speichermodul wieder deutlicher. Hier liegt viskoses Verhalten vor, in dem der Verlustmodul dominiert.

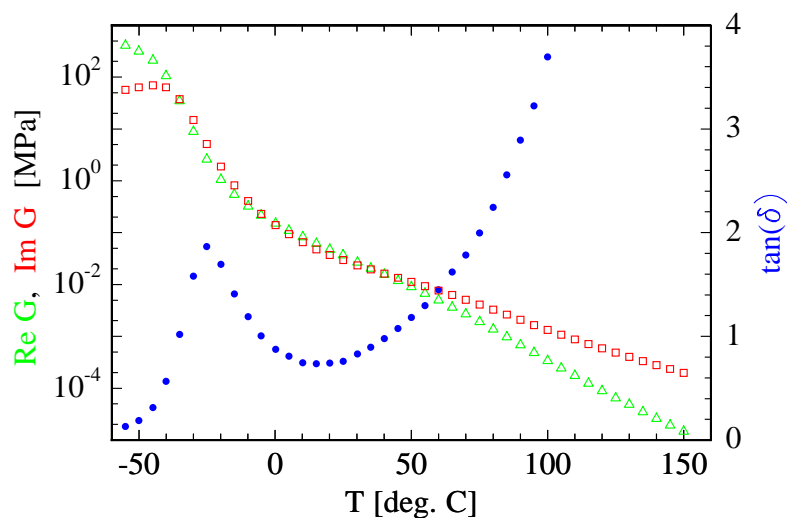


Abbildung 3.3: Speichermodul  $G' = \text{Re}(G)$  und Verlustmodul  $G'' = \text{Im}(G)$ , sowie  $\tan \delta = \frac{G''}{G'}$  für das System  $P(\text{EHA-co-MMA})$ , aufgetragen als Funktion der Temperatur bei konstanter angelegter Frequenz von  $f = 1 \text{ Hz}$ .

**Bezug zum mechanischen Experiment:** Ziel der Untersuchung ist es, den gemessenen Schermodul mit dem elastischen Verhalten eines Klebstoffes bei dem Trennvorgang einer Klebeverbindung mit einer Geschwindigkeit  $v$  zu vergleichen. Dazu müssen mehrere Schritte überbrückt werden.

1. Der Speichermodul der Scherbewegung muss in den Youngschen Modul  $E$  durch folgenden Zusammenhang umgerechnet werden.

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (3.4)$$

$\nu$  ist der Poisson Koeffizient. Er liegt für die fast inkompressiblen Haftklebstoffe näherungsweise bei  $\nu = 0.5$ .

2. Verlust- und Speichermodul müssen als Funktion der Frequenz dargestellt werden.
3. Einer bestimmten Anregungsfrequenz  $f$  muss eine Trenngeschwindigkeit zugeordnet werden. In der Literatur [LSC99] geschieht dies durch  $f \Leftrightarrow \frac{d\epsilon}{dt}$ , wobei  $\epsilon$  die relative Dehnung eines Klebstofffilms zu seiner ursprünglichen Dicke  $h_0$  ist. Damit kann die Zuordnung durch  $f \Leftrightarrow \frac{v}{h_0}$  erfolgen.

Punkt 2 kann durch eine frequenzabhängige Messung des komplexen Schermoduls bzw. durch die Anwendung des Zeit-Temperatur Superpositionsprinzips [Fer61, Tob60] erfolgen. Danach entspricht die bei einer Temperatur  $T_{mess}$  tatsächlich angelegte Frequenz

$f_{mess}$  bezogen auf eine andere Referenztemperatur  $T_{ref}$  einer effektiven Frequenz  $f_{ref}$  [WLF55]:

$$f_{ref} = a_T^{ref} f_{mess} \quad \text{mit} \quad \ln a_T^{ref} = -\frac{c_1^{ref}(T_{mess} - T_{ref})}{c_2^{ref} + T_{mess} - T_{ref}} \quad (3.5)$$

$c_1$  und  $c_2$  sind in obigem Ausdruck bezogen auf die Referenztemperatur. Ist  $T_{ref} < T_{mess}$  gilt auch  $f_{ref} < f_{mess}$ . Die gleichen Werte für Speicher- und Verlustmodul würden also, wenn bei einer niedrigeren Temperatur  $T_{ref}$  untersucht werden würde, schon bei einer niedrigeren angelegten äußeren Frequenz  $f_{ref}$  gemessen. Physikalisch kann dies damit begründet werden, dass für niedrigere Temperaturen sich die Relaxationszeiten im Material, die die Materialantwort auf eine äußere Störung bestimmen, verlangsamen. Mit diese Zeiten wird die äußere Frequenz verglichen, sie erscheint also schon bei niedrigeren Frequenzen vergleichsweise groß.

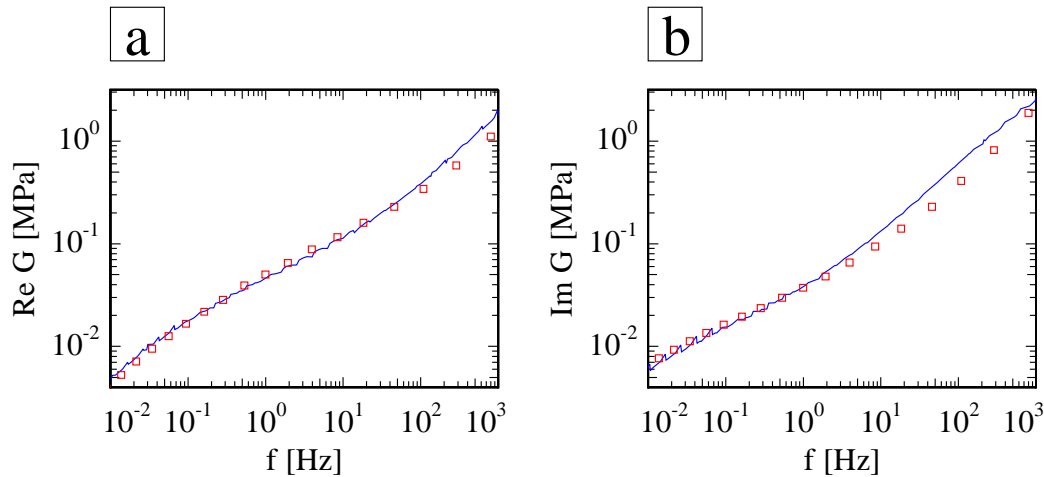


Abbildung 3.4: Auf Raumtemperatur ( $T = 20^\circ\text{C}$ ) bezogene, aus den frequenzabhängigen Referenzdaten bei  $T_{ref} = -60^\circ\text{C}$  berechnete, rheologische Daten (blaue, durchgezogene Linie), überlagert von vergleichbaren, ebenfalls berechneten Daten, die auf der temperaturabhängigen Messung basieren (rote Quadrate). **a)** Dargestellt ist der Speichermodul  $G' = \text{Re}(G)$  aus Funktion der Frequenz  $f$ . **b)** Aufgetragen wurde die Abhängigkeit des Verlustmoduls  $G'' = \text{Im}(G)$  als Funktion der Frequenz  $f$ .

Die rheologischen Daten als Funktion der Temperatur aus Abbildung 3.3 konnten durch Gleichung 3.5 in die entsprechende Frequenzabhängigkeit umgerechnet werden. Die Bestimmung der Koeffizienten  $c_1$  und  $c_2$  aus Gleichung 3.5 konnte durch einen Vergleich mit einer frequenzabhängigen Messung, durchgeführt am *Institut für Polymerforschung* in Mainz, erhalten werden. Die Referenztemperatur für letztere Messung wurde seitens des Instituts als  $-60^\circ\text{C}$  angegeben. Das heißt, es konnten nur die auf diese Referenztemperatur bezogenen Größen  $c_1$  und  $c_2$  bestimmt werden. Mit ihrer Hilfe konnte im Anschluss

auch der frequenzabhängige Speicher- und Verlustmodul bei Raumtemperatur (Index RT für  $T = 20\text{ °C}$ ) berechnet werden:

$$f_{RT} = \frac{f_{ref}}{a_T^{ref}(T_{RT} - T_{ref})} \quad (3.6)$$

Der für das spätere mechanische Experiment relevante Frequenzbereich ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Dabei wurden die Daten der temperaturabhängigen Messung seitens der BASF AG den frequenzabhängigen Daten seitens des Instituts für Polymerforschung in Mainz überlagert. Für die Auswahl des relevanten Frequenzbereiches, der in Abbildung 3.4 gezeigt wird, wurde eine Filmdicke von  $h_0 = 30\text{ }\mu\text{m}$  veranschlagt. Der Geschwindigkeitsbereich wurde nach unten durch die kleinste Trennungsgeschwindigkeit, die in dieser Arbeit untersucht wurde, und nach oben durch die Möglichkeiten des Tack-Geräts beschränkt (siehe Punkt 3 obiger Aufzählung).

Für den Frequenzbereich bis zu ungefähr  $10\text{ s}^{-1}$  entsprechen die Daten dem sogenannten *Dahlquist Kriterium* [Dah69] für Klebrigkeit. Demnach sollten der Elastizitätsmodul  $E$  von Haftklebstoffe unter  $0.1\text{ MPa}$  liegen.

## 3.2 Präparation von Filmen

Die Filme wurden im allgemeinen gegossen, das bedeutet, es wurde die Methode des *solution castings* angewendet. Prinzipiell werden dabei die Polymere in Form einer Lösung auf ein horizontal gelagertes Substrat aufgetragen. Durch Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein polymerer Film auf dem Substrat zurück.

Konkret wurden zur Herstellung der Proben die in Abschnitt 3.1 aufgeführten Polymere in einem ersten Schritt in Isobutanol beziehungsweise Toluol gelöst. Typische Konzentrationen lagen zwischen  $25\text{--}200\text{ mg/ml}$ . Um sicherzustellen, dass sich die gesamte Polymermenge vollständig löst, wurde die angesetzte Lösung unter Verwendung von Magnetstäbchen gerührt. Die Rührdauer lag je nach verwendeter Polymermenge zwischen einem halben Tag bis hin zu 3 Tagen. Im Anschluss wurde ein definiertes Volumen der Lösung auf einen Objektträger aus Glas mit Hilfe einer Pipette aufgetragen. Typische Volumina lagen bei ca.  $0.8\text{ ml}$ , die Abmessungen der Objektträger betragen  $76\text{ mm} \times 26\text{ mm}$ . Als Unterlage für die Objektträger diente eine optische, und damit hochgradig ebene Platte. Diese wurde mit einer sehr präzisen Wasserwaage horizontal ausgerichtet. Anschließend konnte die Ausrichtung anhand der Form von Trocknungsrändern einer Testpolymerlösung geprüft werden. Die Dauer der Trocknungsphase für die Herstellung der Haftklebstofffilme lag, abhängig vom Dampfdruck des verwendeten Lösungsmittels, bei  $2\text{--}3\text{ Stunden}$  (Toluol) bis zu  $20\text{ Stunden}$  (Isobutanol).

Eine Kontrolle der Dicke der erhaltenen Filme erfolgte über den Massenvergleich des leeren Substrats gegenüber dem Substrat mit Polymerfilm. Unter der Annahme, dass das gesamte Lösungsmittel verdampft sei, und die Filmdicke homogen über der gesamten Substratoberfläche sei, kann unter Kenntnis der Dichte der Polymere  $\rho$  und der Oberfläche  $A$  der Substrate die Filmdicke  $h_0$  aus der Massendifferenz  $m$  abgeschätzt werden.

$$h_0 = \frac{m}{\rho A} \quad (3.7)$$

Typischerweise ergeben sich Filmdicken in der Größenordnung von 5 – 150  $\mu\text{m}$ .

**Reinigung der verwendeten Materialien** Aufgrund der Sensibilität der Haftung auf Defekte an der Filmoberfläche muss diese möglichst sauber gehalten werden. Dies stellt besondere Anforderungen sowohl an die Sauberkeit bei der Filmherstellung als auch an die Lagerung der Filme. Zur Vermeidung von Einbau von Defekten aus der Lösung werden die zur Herstellung verwendeten Schnappdeckelgläser vorher mit Toluol unter Rühren gereinigt. Außerdem werden alle Hilfsmittel, wie Pipetten, Spatel usw. mit der nachher als Lösungsmittel verwendeten Chemikalie gespült. Bei der Herstellung der Filme wurden stets Handschuhe getragen. Was die Reinheit der als Träger verwendeten Glassubstrate betrifft, wurden verschiedene Ansätze gewählt. Meistens wurde lediglich auf die Staubfreiheit der Objektträger geachtet. Gegebenenfalls wurden sie mit einem Lösungsmittel (Ethanol, Isobutanol oder Toluol) gespült und anschließend mit Stickstoff getrocknet. Im Falle einer frisch geöffneten Packung erwiesen sich die Objektträger ohne Behandlung allerdings unter dem optischen Mikroskop als mindestens ebenso sauber wie nach oben beschriebener Prozedur. In Einzelfällen wurden die Objektträger auch in einem sauren Bad gereinigt. Dazu wurden sie 15 min lang bei 80° C in ein Gemisch aus 35 ml Wasserstoffperoxid, 100 ml Schwefelsäure und 35 ml destilliertem Wasser gegeben. Anschließend mit reichlich destilliertem Wasser abgespült und mit Stickstoff getrocknet[Mül03b]. Diese Reinigungsmethode entfernt nicht nur weitreichend alle Verunreinigungen der Oberfläche sondern, und dort liegt in anderen Anwendungen ihre eigentliche Stärke, verändert die Polarität an der Substratoberfläche. Dies hat Folgen auf die Benetzungseigenschaften des Objektträgers. Allerdings sind bei Filmen der Dicke, im Bereich von mehreren 10  $\mu\text{m}$ , wie es bei den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Klebstofffilmen der Fall ist, die Benetzungseigenschaften des Trägers unerheblich für die Eigenschaften der Filmoberfläche. Als bloße Reinigungsmethode zur Staubvermeidung wurde der Aufwand einer sauren Reinigung als unangemessen eingestuft und auf Proben die am Synchrotron vermessen wurden beschränkt.

# Kapitel 4

## Experimentelle Methoden

Die experimentellen Methoden, die in dieser Arbeit verwendet wurden, beruhen auf drei Säulen. Daran orientiert sich die Aufteilung dieses Kapitels.

- **Mechanische Charakterisierung von Klebstoffen:** Dies erfolgte mit einer bereits bestehenden Apparatur [Itt00], die im Laufe dieser Arbeit verwendet und in einzelnen Details verbessert wurde (vergleiche Abschnitt 4.1).
- **Optische Beobachtung des mechanischen Tests:** Dazu wurde eine neue Optik aufgebaut und auf das mechanische Experiment abgestimmt (siehe Abschnitt 4.2). Deren Spezifikationen werden im Abschnitt 4.2.1 erläutert. Ein ganz zentraler Punkt in dieser Arbeit, dem Abschnitt 4.2.2 gewidmet ist, war die Entwicklung von Konzepten zur automatischen Bildauswertung. Sie wurden während dieser Arbeit entworfen und in der Programmiersprache C realisiert.
- **Röntgenstreuversuche an Haftklebstoffen:** In-situ Röntgenstreuversuche zur Charakterisierung von Enthaftungsstrukturen stellen einen wichtigen Punkt in dieser Arbeit dar (vergleiche Abschnitt 4.3). In den entsprechenden Abschnitten dieses Kapitels werden sowohl die den Experimenten zugrunde liegende Theorie (Abschnitt 4.3.1), als auch die Messplätze, an denen die Experimente durchgeführt wurden, vorgestellt (Abschnitt 4.3.2).

### 4.1 Mechanischer Klebstofftest

Im industriellen Sinn liegt das ursprüngliche Ziel eines mechanischen Klebstofftests in der Schaffung eines Standards, der den Vergleich verschiedener Klebstofftypen ermöglicht. Primär liegt das Augenmerk auf der Bestimmung signifikanter Größen, die die Güte eines Klebstoffes quantifizieren. Als Größen der ersten Wahl gelten dabei die pro Flächeneinheit benötigte Kraft, um eine Klebeverbindung zu trennen, oder die Energie, die, ebenfalls

bezogen auf eine Referenzfläche, beim Trennvorgang dissipiert wird. Der Test muss ferner, um dem Anspruch eines Standards zu genügen, objektiv und reproduzierbar sein. Im Falle eines Klebstofftests für Haftklebstoffe bedeutet dies konkret, dass die Klebeverbindung nicht nur unter kontrollierten Bedingungen getrennt werden muss, sondern auch im Vorfeld unter ebensolchen Bedingungen hergestellt wurde. Außerdem soll der Klebstoff in anwendungsnaher Form, d.h. in der Gestalt eines Filmes getestet werden.

Über den Zweck eines bloßen Vergleichs oder Qualitätsurteils hinaus kann ein mechanischer Test im wissenschaftlichen Sinn als definiertes Versuchsprotokoll betrachtet werden, das ein detailliertes Studium der Enthaftung ermöglicht. Beginnend bei der genauen Bestimmung der Kraftentwicklung bei Andruck und Trennvorgang bis hin zur Verwendung des Tests zur *in situ* Untersuchung der mikroskopischen Prozesse bei der Enthaftung mit optischen- [LSC99, BC02, Cre02, MHD<sup>+</sup>04] oder Streumethoden [MIP04].

#### 4.1.1 Das Konzept des Tack-Tests

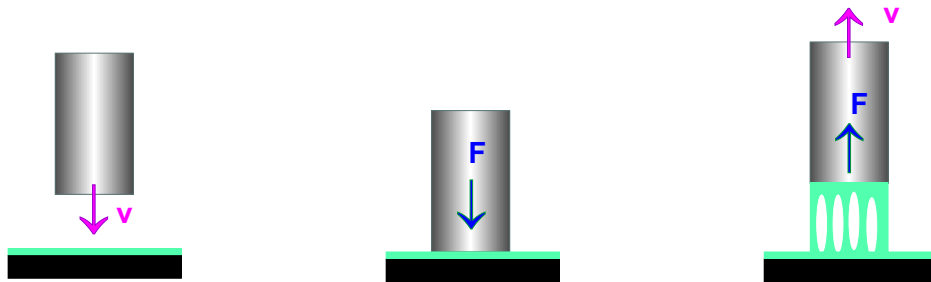


Abbildung 4.1: Schematischer, dreistufiger Tack-Test bestehend aus Andruck, Haltephase und Abzug. Als Stempelgeometrie wurde, wie in den in dieser Arbeit dargelegten Experimenten, die Zylinderform gewählt.

Beim sogenannten *Probe-Tack-Test* handelt es sich um einen standardisierten, dreistufigen Daumen Test [Zos85, CF02] (Die Klebrigkeit einer Oberfläche wird dann spürbar wenn zum Beispiel ein Daumen nach dem Kontakt mit der Oberfläche wieder entfernt wird). Der standardisierte Daumen besteht beim wissenschaftlichen Tack-Test aus einem Stempel, der mit einer definierten Kraft senkrecht auf eine Klebstoffoberfläche gedrückt wird (siehe Abbildung 4.1). Im Anschluss bleibt der Kontakt für einen definierten Zeitraum erhalten, bis der Stempel mit konstanter Geschwindigkeit vom Film, ebenfalls in senkrechter Richtung, wieder entfernt wird. Eine entscheidende Rolle kommt beim Tack-Test Form, Material und Oberfläche des Stempels zu. Üblicherweise handelt es sich um feste Materialien, wie z.B. Glas oder Metalle. Die Geometrie des Stempels betreffend gibt es zwei verschiedene Ansätze. Zum einen werden Zylinder benutzt, deren Grundfläche auf den Film



gedrückt wird oder eine Kugelform wird für den Stempel bevorzugt [SDW<sup>+</sup>98, Yan02]. Die Vorteile der Zylinderform sind die genaue Kenntnis der Kontaktfläche und die Homogenität von Andruckkraft beziehungsweise Dehnung auf der gesamten Kontaktfläche. Wird im Gegensatz dazu eine Kugel benutzt, ist die Kontaktfläche unbekannt und der Enthaltungsprozess findet inhomogen, nämlich radial von außen nach innen, statt. Dafür löst die Verwendung einer Kugel ein Justageproblem der Zylindergeometrie. Dort nämlich muss sichergestellt werden, dass die Grundfläche des Zylinders zum einen parallel zur Filmoberfläche ist, und zum anderen, dass die Richtung der Stempelbewegung bei Andruck und Abzug senkrecht dazu steht. In der Kugelgeometrie ist zumindest die erste Anforderung per Definition gegeben. Die Oberflächenbeschaffenheit des Stempels kann durch Polieren beziehungsweise künstliches Aufrauen beeinflusst werden. Charakterisiert werden können erhaltene Oberflächenstrukturen an Stempeln z.B. durch *Atomic Force Mikroskopie*, oder durch *optische Profilometrie* [Chi03].

Historisch wurde der erste Test von Hammond, der sogenannte *Polyken probe tack test* entwickelt [Ham64]. Dabei wird ein Klebstofffilm unterhalb eines festen Trägers der durch ein Gewicht beschwert wird durch einen Stempel nach oben gedrückt. Die Gewichtskraft der Masse kontrolliert die Kraft, die für den Andruck aufgewendet wird. Bei der anschließenden Umkehrung der Bewegung wird die Kraft gemessen, die aufgewendet werden muss, um den Stempel wieder vom Klebstofffilm zu trennen. Die Beschränkung auf die Messung eines einzigen Wertes, nämlich der Kraft, die zur Enthaltung aufgewendet werden muss, geschieht in der Absicht eines simplen Klebstoffvergleichs. Detailliertere Information waren bei dem von Zosel realisierten Tack-Apparat zugänglich. Es wurde erstmal der gesamte Verlauf der Kraft mit der Zeit, das heißt als Funktion des Abstandes zwischen Film und Stempel betrachtet [Zos85].

#### 4.1.2 Spezifikation des Tack-Geräts

Zur Durchführung des mechanischen Tack-Tests wurde ein in der Arbeitsgruppe Müller-Buschbaum konstruiertes Gerät verwendet. (Technische Details können in der Diplomarbeit von Thilo Ittner nachgelesen werden [Itt00].) Konzeptionell ist das Gerät dazu ausgelegt, sowohl den Ansprüchen eines mechanischen Tack-Tests zu genügen, als auch die Rahmenbedingungen für ein Streuexperiment am Synchrotron zu erfüllen. Zuerst muss die Geometrie des Geräts den freien Ein- und Ausfall des Strahls ermöglichen. Alle elektronischen Bestandteile wie Sensoren sollen möglichst weit vom Strahl entfernt liegen, um deren mögliche Beschädigung zu vermeiden. Unabdinglich ist auch eine im Vergleich zu kommerziell erhältlichen Geräten geringe Masse (ca. 1 kg) und Handlichkeit. Somit ist die Platzierung des gesamten Tack-Apparats relativ zum Strahl mit Hilfe von am Synchrotron üblichen Goniometern möglich.

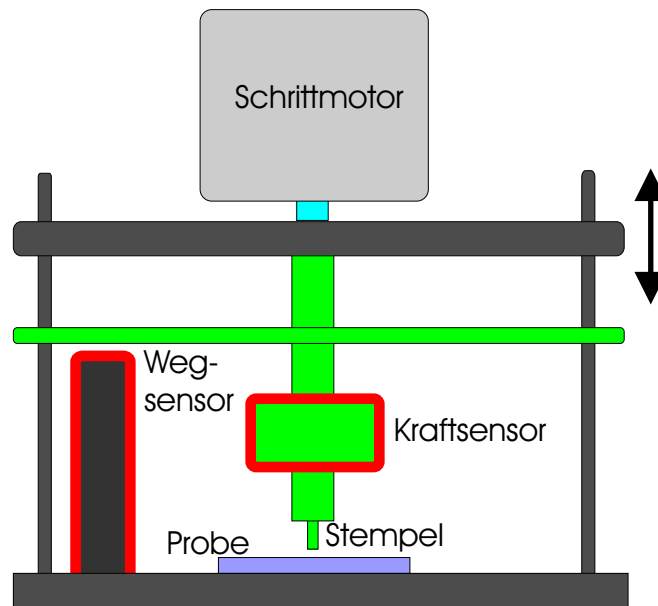


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau des Tack-Apparats bestehend aus einem Schrittmotor, einem Kraft- und einem Wegsensor (rot umrandet). Grau eingezeichnete Bestandteile bleiben beim Tack-Test raumfest, grün eingezeichnete Teile bewegen sich linear (Stempel, Kraftsensor, Zwischenebene), blau rotieren (Motorwelle). In der Farbe Lila ist die Position der Probe eingezeichnet. Die Pfeile kennzeichnen den Ort der Justagemöglichkeit des Winkels zwischen Stempeloberfläche und Probe.

**Aufbau:** Der prinzipielle Aufbau des Tack-Apparats ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Der zu untersuchende Klebstofffilm mit Trägermaterial wird mit der klebrigen Seite nach oben durch vier Klammern an der Tack-Grundplatte montiert. Beim Tack-Test wird der Stempel bewegt, Film und Substrat bleiben raumfest. Damit ist der Ort der Enthftung im Raum fixiert, was eine Beobachtung durch Mikroskopie oder durch ein Streuexperiment möglich macht. Als Stempelgeometrie wurde die Zylinderform gewählt. Wahlweise stehen verschiedene Materialien nämlich Glas, Edelstahl, Messing, Kupfer, Plexiglas und Teflon zur Verfügung. Sämtliche Stempeloberflächen wurden poliert. Im Falle von Glas wurde die Stirnfläche auch mit Pasten (Körnchengrößen von 3, 6, 9, 15  $\mu\text{m}$ ) aufgeraut. Justiert wird die Stempelstirnfläche relativ zur Filmoberfläche durch die Längeneinstellung der drei Trägerbeine. (In Abbildung 4.2 sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nur zwei Trägerbeine eingezeichnet.) Die Trägerbeine sind relativ zueinander in einem  $120^\circ$  Winkel angeordnet, was die beliebige Ankippung der Trägerplatte des Tack-Apparats im Raum ermöglicht. In der Trägerplatte wiederum ist mittels eines Kugellagers die Motorwelle integriert. Eine Ankippung der Trägerplatte wird über Welle direkt auf den Stempel übertragen. Kontrolliert wird die Qualität der Justage durch die optische Beobachtung

der Kontaktfläche durch das transparente Substrat. Ziel einer ersten gröberen Justage ist das Erreichen einer vollständigen Kontaktfläche beim Andruck, in einer anschließenden Feinjustage wird dann darauf geachtet, dass in der Abzugsphase die entstehenden Strukturen homogen über die Stempelfläche verteilt sind.

Die Kräfte, die auf den Stempel wirken, werden von einem Kraftsensor (Firma *Entran*, Produktbezeichnung ELPM-T1M-25N) erfasst. Die Funktionsweise des Sensors beruht auf einem Metalldehnungsstreifen. Der zugängliche Kraftbereich ist  $\pm 12.5$  N. Laut Herstellerangaben ist die Kraftmessung mit einer Unsicherheit von  $\pm 0.0375$  N behaftet. Als weiterer Sensor ist im Tack-Gerät ein berührungsloser Distanzsensor (Firma *Althen*, Produktbezeichnung KD-2440) integriert. Er liefert den Abstand von seiner aktiven Fläche zu einer metallischen Zwischenebene im Tack-Apparat, die sich synchron zum Stempel mitbewegt. Damit ist die relative Bewegung des Stempels jederzeit ablesbar. Der zugängliche Messbereich hängt vom verwendeten metallischen Gegenstück zum Sensor ab. Für die aus Aluminium gefertigte Zwischenplatte in der Tack-Apparatur ergibt sich ein Messbereich von 0 – 2 mm. Die Genauigkeit ist nach Herstellerangaben, bezogen allerdings auf ein Gegenstück aus Stahl, als  $< 1 \mu\text{m}$  angegeben.

Angetrieben werden alle beweglichen Teile der Tack-Apparatur von einem Zweiphasen Schrittmotor (Firma *Telemeter*, Produktbezeichnung 103H548-0444). Die Rotationsbewegung des Motors wird von einem in der internen Werkstatt angefertigten Gewinde der Steigung 1.0 mm pro Umdrehung in eine Translationsbewegung umgesetzt. Der Motor wird im Halbschrittbetrieb angesteuert. Damit entspricht ein Schritt des Motors, bei der er um die Hälfte des Vollschritts von  $1.8^\circ$  weiterdreht einer Translation  $2.5 \mu\text{m}$ . Der Motor kann weiterhin in zwei Modi betrieben werden.

- Start und Stop Betrieb
- kontinuierlicher Betrieb

Im Start und Stop Betrieb bewegt sich der Motor ruckartig von einem Schritt zum nächsten. Der grundlegende Vorteil liegt im Fehlen eines unteren Geschwindigkeitlimits, da die Wartezeit zwischen zwei Schritten beliebig verlängert werden kann. Außerdem können nach Beendigung eines Schritts alle Sensorwerte ausgelesen werden. Damit ist eine genaue Zuordnung zum konkreten Schritt möglich. Der Nachteil liegt in der ungleichmäßigen Bewegungsart. Sie entspricht kurzzeitig nicht einem Zug mit konstanter Geschwindigkeit. Bei einem kontinuierlichen Betrieb hingegen ist die Bewegung gleichmässig. Allerdings ist eine Zuordnung der Sensorwerte hier nur indirekt möglich. Auch sind der zugänglichen Geschwindigkeit nach unten Grenzen gesetzt. In der zur Steuerung des Tack-Apparats verwendeten Software **mov** entspricht der Start und Stop Betrieb dem Motorbefehl **ms** oder **ma**, der kontinuierliche Betrieb hingegen dem Befehl **mk**.

## 4.2 Optische Beobachtung

Die optische Beobachtung dient neben dem bereits erwähnten Zweck zur Justage des Stempels, vor allem der Beobachtung der während der Enthafungsphase sich entwickelnden Strukturen. Die erhaltenen optischen Daten werden in Form von Filmen gespeichert, mit der Kraftkurve zeitlich korreliert und im Anschluss quantitativ ausgewertet.

### 4.2.1 Aufbau

Die Beobachtung des Enthafungsprozesses durch ein transparentes Substrat stellt vielfältige Anforderungen an die verwendete Optik und Kamera:

- Der Arbeitsabstand des Mikroskops, das heißt der Abstand zwischen der vordersten Komponente der Optik und der Objektebene, muss mindestens der Dicke des Substrats entsprechen. Tatsächlich sind aber größere Abstände von Vorteil, da weitere Komponenten, wie die Grundplatte der Tack-Apparatur und ähnliche Elemente geometrisch einfacher platziert werden können.
- Es sollen sich entwickelnde Strukturen über die gesamte Dicke des Polymerfilms betrachtet werden. Wünschenswert ist, dass sie in ihrer Gesamtheit scharf abgebildet werden und nicht von unscharfen Bildbeiträgen überlagert werden. Dazu ist eine Tiefenschärfe in der Größenordnung der Filmdicke erforderlich.
- Um statistische Aussagen über Enthafungsstrukturen treffen zu können, muss das Sichtfeld in der Größenordnung des Stempeldurchmessers möglich sein. Das Sichtfeld ist neben der Vergrößerung auch von der Chipgröße der CCD Kamera abhängig.
- Zur Quantifizierung von lateralen Ausmaßen der beobachteten Strukturen sind gleich geartete Kontrastverhältnisse über das gesamte Sichtfeld unerlässlich. Aus diesem Grund muss eine koaxiale Beleuchtung realisiert werden.
- Die Bildrate der Aufnahme muss an die zeitliche Größenordnung des Tack-Tests angepasst sein. Dies stellt zum einen Anforderungen an das Ensemble Beleuchtungsintensität, Lichtstärke der Optik und Lichtempfindlichkeit der Kamera und auf der anderen Seite an die Geschwindigkeit der Datenspeicherung im PC.

Ein für diese Zwecke adäquate Optik wurde in dem Produkt Zoom 70 XL der Firma *Optem*, bezogen über die Firma *Klughammer*, gefunden. Der Aufbau ist in Abbildung 4.3 dargestellt, die Spezifikationen sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Das System besteht beginnend von der Objektseite aus einer Vorsatzlinse der Vergrößerung  $1.5\times$  und einer Komponente zur manuellen Scharfstellung mit gleichzeitigem Eingang

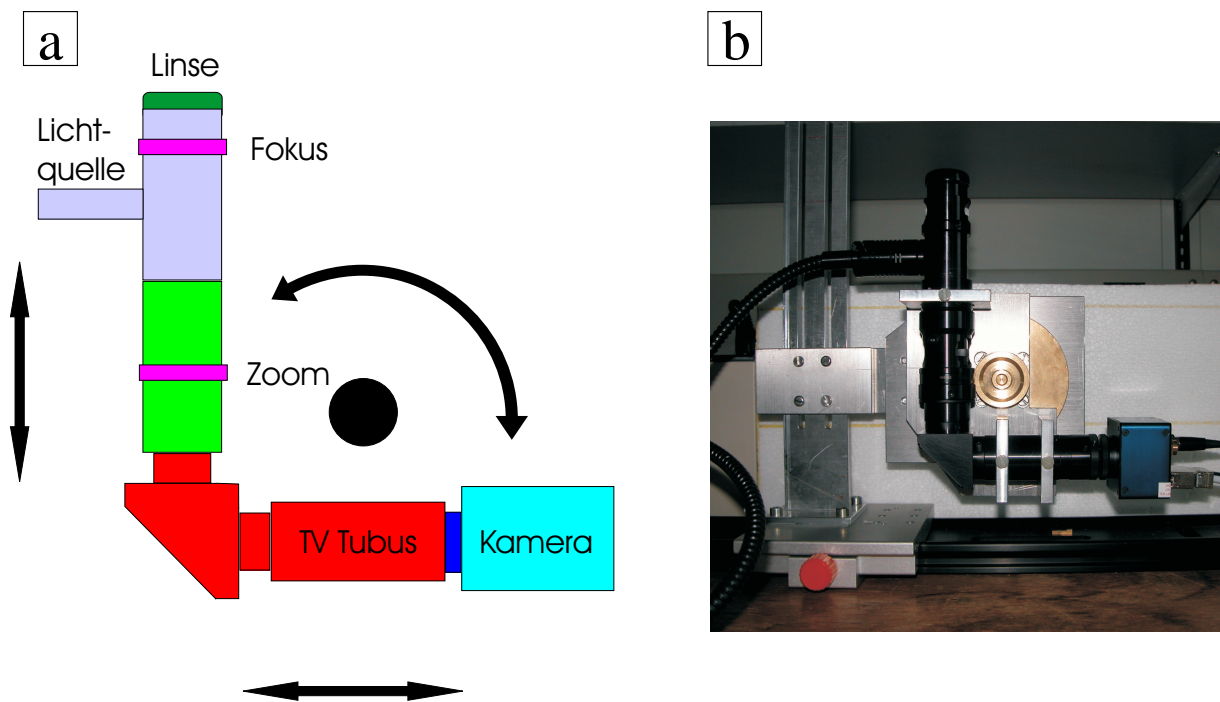


Abbildung 4.3: Aufbau der Optik: **a)** Das Mikroskop besteht aus Vorsatzlinse (grün), Modul zur Scharfstellung mit Eingang der Beleuchtung (lila), Zoom (grün), TV Tubus (rot) und Kamera (blau). Der Adapter (dunkelblau) zum Anschluss an die Kamera entspricht dem C-Mount Standard. Die schwarzen Pfeile illustrieren, dass der Aufbau horizontal und vertikal verschoben werden kann, sowie um den eingezeichneten Punkt gedreht werden kann. **b)** In dem Bild des Mikroskopie-Aufbaus ist neben Optik und Kamera vor allem die Aufhängung zu erkennen. Bei der Firma *Lin*os erworbene Schiene mit dazugehörigem Reiter (Produktbezeichnungen FLS 95-750-M, 50 X 95-120) ermöglicht die horizontale Translation. Alle weiteren Bestandteile der Aufhängung, wie vertikale Translationsschiene und Drehscheibe wurden von der hausinternen Werkstatt angefertigt.

für die Lichtquelle (Produktbezeichnung 296591-310, lila in Schema). Nachgeschaltet ist das eigentliche Zoom System mit stufenloser Einstellung der Vergrößerung (Zoom 70 XL, grün im Schema). An das Zoom Element schließt sich ein TV Tubus (Produktbezeichnung 29-90-74, rot im Schema) an, dessen Länge den Abstand zur Kamera bestimmt, und dessen rechtwinkelige Form den Strahlengang umlenkt. Letzteres dient dazu, den Platzbedarf unterhalb der Tack-Apparatur zu minimieren, um eine gute Handhabung des Versuchsaufbaus im Gesamten zu erreichen. Zur Aufnahme der optischen Daten stehen zwei verschiedene Systeme, bestehend jeweils aus CCD Kamera und Frame Grabber Karte zur Verfügung. Die jeweiligen Spezifikationen der Kameras sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.

Kenngröße	niedrige Vergrößerung	hohe Vergrößerung
Sichtfeld	$3.2 \times 4.2 \text{ mm}^2$	$0.45 \times 0.61 \text{ mm}^2$
Numerische Apertur	0.036	0.12
Vergrößerung	1.1	7.9
Tiefenschärfe	0.42 mm	0.038 mm
Auflösung	108 lp/mm	360 lp/mm

Tabelle 4.1: Spezifikationen der zur Beobachtung des Tack-Tests verwendeten Optik. Die Einheit der Auflösung lp/mm steht für *line pairs* oder Strichpaare pro Millimeter.

	Kamera 1	Kamera 2
Bezeichnung	KamPro04	SVS242MFCP
Firma	<i>Klughammer</i>	<i>SVS-Vistek</i>
Bildrate	25/s (tats. 10/s)	111/s
CCD Größe	1/2 " (opt. 1/3")	1/3"
Farben	Farbe	Graustufen
Auflösung	480 TV Linien	480x640 pixel <sup>2</sup>

Tabelle 4.2: Spezifikationen beider verwendeten Kameratypen.

Kamera 1 wurde mit der Frame Grabber Karte FlashPoint 3DxLite (Firma *Klughammer*, Produktbezeichnung IT3280) kombiniert. Die erwartete Bildrate von 25/s konnte mit dieser Kombination nicht erreicht werden. Die tatsächlich erreichte Bildrate lag mit 10/s deutlich darunter. Angesteuert wurde die Kamera mit der Software VirtualDub.

Die Bildrate des Systems um Kamera 2 liegt um einen Faktor 10 höher. Die erhaltenen Bilder sind allerdings nicht farbig. Als zu Kamera 2 dazugehörige Frame Grabber Karte wurde eine Karte namens GrabLink Value (Firma *SVS-Vistek*, Produktbezeichnung 1191) ausgewählt. Um eine Bildrate von 100Hz erreichen zu können, wurde zusätzlich von der PC Seite eine sehr schnelle Festplatte benötigt. Angesteuert wird dieses System von der Software *Open Box*, die von der Firma *Informationssysteme Schilling* bezogen wurde. Diese Software ist in der Lage, gleichzeitig zu dem Bild eine analoge Information, im vorliegenden Fall den Kraftwert, mit dem dazugehörigen Bild und der Systemzeit abzuspeichern. Dies ermöglicht die exakte zeitliche Korrelation (Auslesezeit der Karte  $\sim 8 \mu\text{s}$ ) der Kraftabstandskurve mit dem Film der Enthaftung.

Als Lichtquelle dient eine Kaltlichtquelle der maximalen Leistung von 150 W (Produktbezeichnung PL 3000, Firma *Klughammer*). Das Licht wird durch einen flexiblen Schwa-

nenhalslichtleiter zur Optik geleitet und in diese koaxial eingekoppelt. Dies ermöglicht die gleichmäßige Ausleuchtung der Enthftungszone.

Die Aufhängung des Mikroskopieaufbaus ist drehbar und translatierbar (siehe Abbildung 4.3). Dies dient vor allem dem Zweck, alternativ zur Beobachtung der Enthftungsstrukturen von unten durch das Substrat auch eine Beobachtung von der Seite möglich zu machen. Der Hauptfokus dieser Arbeit liegt aber auf der Beobachtung der Enthftungszone von unten.

### 4.2.2 Semiautomatische Analyse des Videomaterials

Während der Enthftungsphase beim Tack-Test entwickeln sich in dem polymeren Film Hohlräume, deren physikalische Ursache in dem Kaptiel 6 näher diskutiert wird. Im folgenden werden diese Hohlräume als Kavitäten bezeichnet. Primäre Ziele einer Auswertung der beim Tack-Test erstellten Filme über die Enthftungszone sind:

- Wieviele Kavitäten gibt es zu einem bestimmten Zeitpunkt im polymeren Material?
- Wie groß sind die Kavitäten zu einem bestimmten Zeitpunkt?
- Wie wächst eine beliebige Kavität mit der Zeit?

Die große Menge an Datenmaterial, die schon bei einem einzelnen Tack-Versuch anfällt, erfordert eine Automatisierung der Auswertung. Allerdings konnte zur Vermeidung ungewollter Artefakte nicht gänzlich auf eine manuelle Auswertung verzichtet werden. Sie beschränkt sich jedoch auf eine manuelle Nachbearbeitung des letzten und damit auf ein einziges Bild, das für die weitere Auswertung als Maske dient (siehe Konzept der Maske).

#### 4.2.2.1 Auswertung eines Bildes

**Der Kontrast:** Das System Glassubstrat, polymeres Material mit Kavitäten und Stempel wird durch das Mikroskop koaxial mit einer Kaltlichtquelle beleuchtet. Eine seitliche Beleuchtung des Versuchs wurde vermieden, um eine symmetrische Ausleuchtung der ganzen Stempelfläche zu garantieren. Ein Teil des Lichtes wird an der Stempelunterseite reflektiert und gelangt zurück in Optik und Kamera. Dies bedeutet, dass die Lichtverhältnisse stark mit dem Stempelmaterial und dessen Rauigkeit variieren. In Bereichen eines homogenen, polymeren Films wird vergleichsweise wenig Licht absorbiert und gebrochen, so dass diese Bereiche hell auf den erhaltenen Bildern erscheinen. Ähnliches gilt für das Kavitätensinnere. Die Grenzfläche polymeres Material-Kavität steht dort näherungsweise senkrecht zum Strahlengang und wird folglich wenig beeinflusst. Als Konsequenz erscheinen auch diese Bereiche auf den erhaltenen Bildern hell. Im Gegensatz dazu wird am

Kavitätsrand viel Licht aus dem direkten Strahlengang heraus gebrochen und diese Bereiche erscheinen dunkel (siehe Abbildung 4.4a).

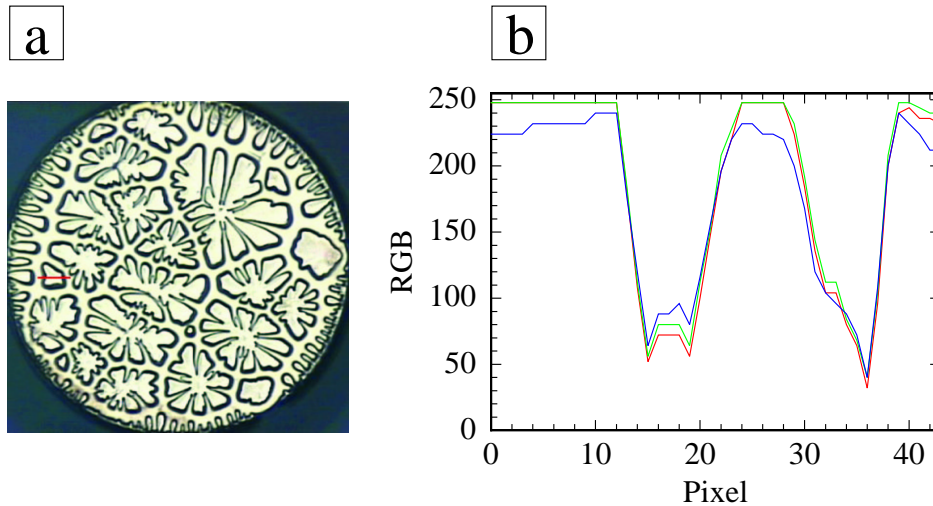


Abbildung 4.4: **a)** *Typisches Bild der Abzugsfläche nach dem Kraftmaximum. Zu erkennen sind dunkel umrandete Kavitäten mit hellen, polymeren Stegen zwischen den Kavitäten und ebenfalls hellen Kavitätsinneren. In Rot ist ein Schnitt durch eine Kavität markiert. Bildgröße:  $2 \times 2 \text{ mm}^2$*   
**b)** *Verlauf des roten, grünen und blauen Farbanteils entlang des in Teilbild a eingetragenen Schnittes der zum linken Schnittende relativen Pixelnummer.*

Je nach verwendetem Kamertyp liegen die optischen Daten aufgeschlüsselt in den drei Farbkanälen RGB (Kamera 1) oder in Graustufen (Kamera 2) vor. Für farbige Bilder sind die Verläufe der drei Farbkanäle qualitativ ähnlich (siehe Abbildung 4.4b). Für die weitere Auswertung wird der kontrastreichste Kanal, in diesem konkreten Fall der rote Farbkanal, herangezogen. Im Falle einer Kodierung des Bildes in Graustufen stellt sich letztere Frage nicht. Durch die Wahl eines geeigneten Schwellenwertes wird binär zwischen hell und dunkel unterschieden. Dabei wird zur späteren Bestimmung der Kavitätsgröße der innere, helle Bereich und zusätzlich der umgebende, dunkle Bereich zugrunde gelegt. In dem konkreten Fall des obigen Bildes kann der Schwellenwert bei 200 gelegt werden. Natürlich beeinflusst die Wahl des Schwellenwertes die detektierte Kavitätsgröße. Der eingegangene Fehler kann durch die Steigung der Flanke am Kavitätsrand abgeschätzt werden. Großer Wert muss ferner bei der Wahl des Schwellenwertes darauf gelegt werden, dass jede Kavität ein vollständiger, als dunkler Bereich eingestuftes Rand der Mindestbreite 1 Pixel umgibt. Sollte dies nicht der Fall sein, wird die entsprechende Kavität im Sinne einer späteren automatischen Erkennung übersehen.

**Automatische Vorauswahl des Kavitätsinneren:** Ziel ist es, die Gesamtheit aller Bereiche, die einem Kavitätsinneren entsprechen, auszuwählen. Wie bereits erwähnt,



werden aber sowohl polymere Stege als auch das Kavitätsinnere hell abgebildet. Da sie aber physikalisch qualitativ unterschiedliche Bereiche darstellen, muss ein empirisches Kriterium zu deren Unterscheidung gefunden werden. Zunächst werden automatisch zusammenhängend als hell eingestufte Bereiche ab einer gewissen Größe detektiert. Zusammenhängend bedeutet hierbei, dass eine Kette aus hellen untereinander direkt benachbarten Pixeln gefunden werden kann, die das Gebiet ausfüllen. Über Ecken verbundene Pixel gelten dabei nicht als direkt benachbart. Für jedes Gebiet werden Ferret-Durchmesser  $F$  (maximale Entfernung zweier Pixel im gleichen Gebiet) und die Gebietsgröße  $S$  bestimmt. Zur Charakterisierung der Geometrie jedes Gebietes wird folgendermaßen die Größe der Circularität  $C$  bestimmt:

$$C = \frac{4}{\pi} \frac{S}{F^2} \quad (4.1)$$

Dabei gilt  $C \leq 1$ , wobei das Gleichheitszeichen für den Grenzfall des idealen Kreises gilt. Das Maß der Circularität eignet sich zur Unterscheidung von polymeren Stegen (kleiner Circularitätswert) und Kavitäten (großer Circularitätswert). Durch geeignete Wahl eines kritischen Wertes für die Circularität  $C_k$  kann eine Voreinteilung der hellen Bereiche erfolgen (siehe Abbildung 4.5).

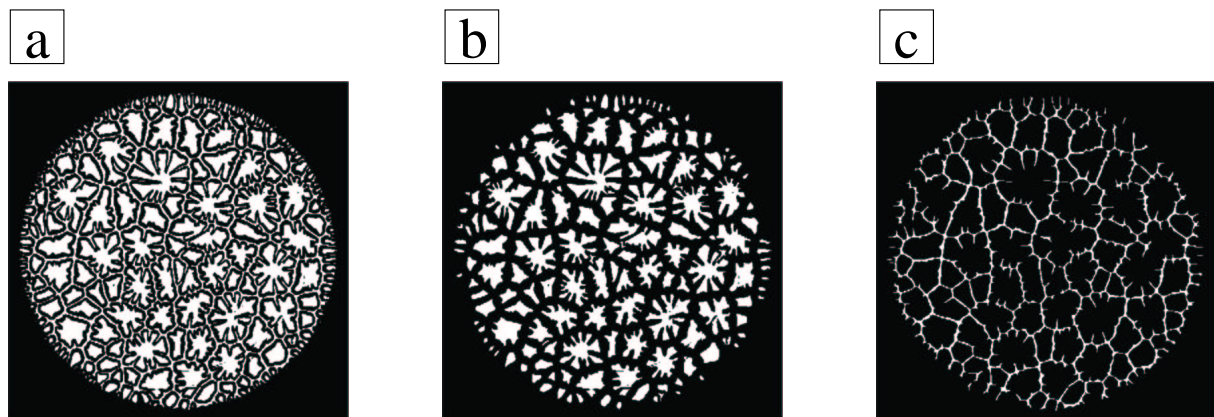


Abbildung 4.5: Veranschaulichung der automatischen Vorbearbeitungen eines Bildes. a) Bild nach Anwendung eines Schwellenwertes (190 im roten Farbkanal) zur Hell-Dunkel Unterscheidung. b) Automatische Auswahl aller zusammenhängenden, hellen Bereiche mit einem Circularitätswert von  $C > 0.21$ . c) Alle, basierend auf einem Circularitätswert von  $C \leq 0.21$ , als polymere Stege eingestuft zusammenhängenden, hellen Bereiche. Bildgrößen:  $2.3 \times 2.3 \text{ mm}^2$

Praktisch wird zur Auswertung eines Bildes der kritische Wert  $C_k$  solange angehoben bis eben gerade noch nicht die erste Kavität aus dem ausgewählten Bildbereich verschwindet.

**Manuelle Nachbearbeitung der automatischen Vorauswahl:** Es gibt zwei Fehlerquellen für eine nicht ganz korrekte Vorauswahl des Ensembles aller Kavitätsinneren.

- Ein Kavitätsinneres wird fälschlicherweise als mehrere, separate erkannt. Dies geschieht typischerweise bei verästelten Kavitäten mit langen, dünnen Fingern.
- Vereinzelte Reste polymerer Stege passieren den Circularitätstest. Dies geschieht vor allem bei kleinen Resten, die dann durchaus auch eine rundliche Form aufweisen können.

Aus den oben genannten Gründen wird die automatische Vorauswahl im BMP Format abgespeichert und mit einem Bildbearbeitungsprogramm manuell nachbearbeitet. Reste polymerer Stege werden entfernt und fälschlicherweise getrennte Kavitäten werden manuell verbunden. Bei letzterem ist darauf zu achten, dass die eingefügte Verbindung nicht den dunklen Kavitätsrand überschreitet. Damit würde bei einer späteren Ausarbeitung die Kavität künstlich vergrößert.

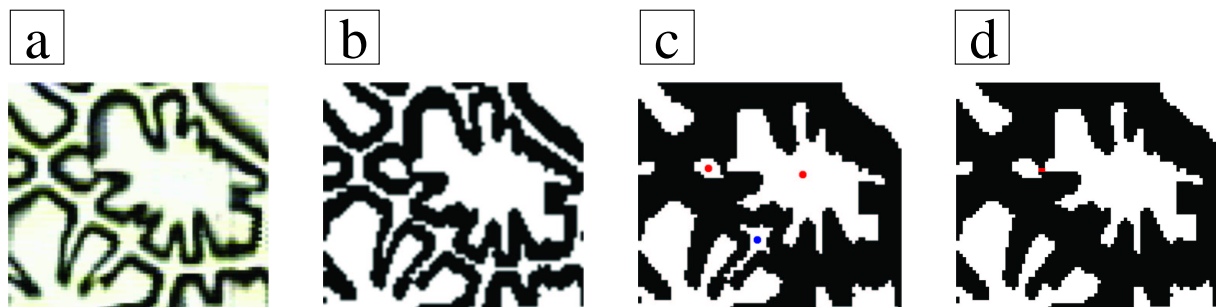


Abbildung 4.6: Methodik der manuellen Fehlerbehebung. a) Originalbild bei dem in der zentral abgebildeten Kavität ein dunkler Kratzer unterlegt ist. b) Bild nach Unterteilung des Bildes mittels eines Schwellenwertes in dunkle und helle Bereiche. c) Ausgewählte helle Bereiche mit zwei zu korrigierenden Mängeln: Ein Teil des polymeren Stegnetzwerks wurde fälschlicherweise ausgewählt (durch blauen Punkt gekennzeichnet). Physikalisch zusammenhängende Kavität wurde durch die Abbildung des Kratzers fälschlicherweise in zwei Einzelteile getrennt. (Beide Teile sind durch einen roten Punkt gekennzeichnet.) d) Getrennte Kavität wurde in einem Bildbearbeitungsprogramm durch dünnen Strich verbunden (in rot hervorgehoben). Rest des polymeren Stegs wurde entfernt. Bildgrößen:  $39 \times 34 \mu\text{m}^2$

**Abgleich der manuellen Vorlage mit dem Originalbild:** Neben dem hellen Kavitätsinneren soll zur Auswertung der Kavitätsfläche auch der dunkle Kavitätsrand herangezogen werden. In dem lediglich in hell und dunkel eingeteilten *Originalbild* werden zusammenhängende schwarze Bereiche, die direkt an ein helles Pixel im *nachbearbeiteten*

*Bild* angrenzen, der entsprechenden Kavität des bearbeiteten Bildes zugeordnet. Werden dunkle Pixel gleichzeitig als mehreren Kavitätsinneren angrenzend erkannt, so wird jedes einzelne Pixel demjenigen Kavitätsinneren zugeteilt, das das nächstliegende helle Pixel aufweist. Die zusätzlich zugeteilten Pixel werden genauso wie die Pixel des Kavitätsinneren für die Flächenberechnung und ähnliches zugrunde gelegt.



Abbildung 4.7: Ergebnis des Abgleichs mit dem Originalbild. Die Einzelkavität aus Abbildung 4.6, die fälschlicherweise durch einen Kratzer in zwei Teile getrennt wurde, wird nun als Ganzes erkannt. Für Form und Fläche wird nicht das manuell bearbeitete Bild herangezogen, sondern das Originalbild. Das nachbearbeitete Bild dient lediglich zur Identifizierung als Kavität. Bildgröße:  $39 \times 34 \mu\text{m}^2$

**Entfernen der Finger am Stempelrand:** Am Rand des Stempels dringen während des Abzugs des Stempels luftgefüllte Finger in Richtung Stempelinneres ein. Sie repräsentieren ein physikalisch unterschiedliches Phänomen und sollen in einer Statistik, die innere Kavitäten zur Grundlage hat, nicht auftauchen. Dazu wird folgendermaßen vorgegangen: Bei der ohnehin vorgenommenen Nachbearbeitung werden die detektierten, hellen Bereiche der äußeren Finger künstlich am äußeren Rand verbunden. Damit werden sie als eine zusammenhängende Kavität erkannt und können automatisch nachträglich aus dem bearbeiteten Bild entfernt werden. Zuvor werden die hellen Bereiche der Finger aber noch bei der Zuteilung der dunklen Kavitätsränder an das Kavitätsinnere berücksichtigt.

#### 4.2.2.2 Auswertung von Filmen

**Die Maske:** Da die Methode, die für die Ausarbeitung eines Bildes entwickelt wurde einen manuellen Zwischenschritt verlangt, kann sie aus Zeitgründen nicht für eine große Anzahl von Bildern, das heißt für Filme, angewendet werden. Zusätzlich soll nun neben der korrekten Erkennung der Kavitäten, auch die in jedem Einzelbild enthaltene Information zeitlich korreliert werden. Kavitäten sollen von einem Bild zum nächsten *wiedererkannt* werden, so dass ihr erstes Auftreten und das folgende Wachstum mit der Zeit vermessen werden können. Zur systematischen Auswertung werden folgende Annahmen gemacht:

- Kavitäten verschwinden nicht mit fortschreitendem Abzug.

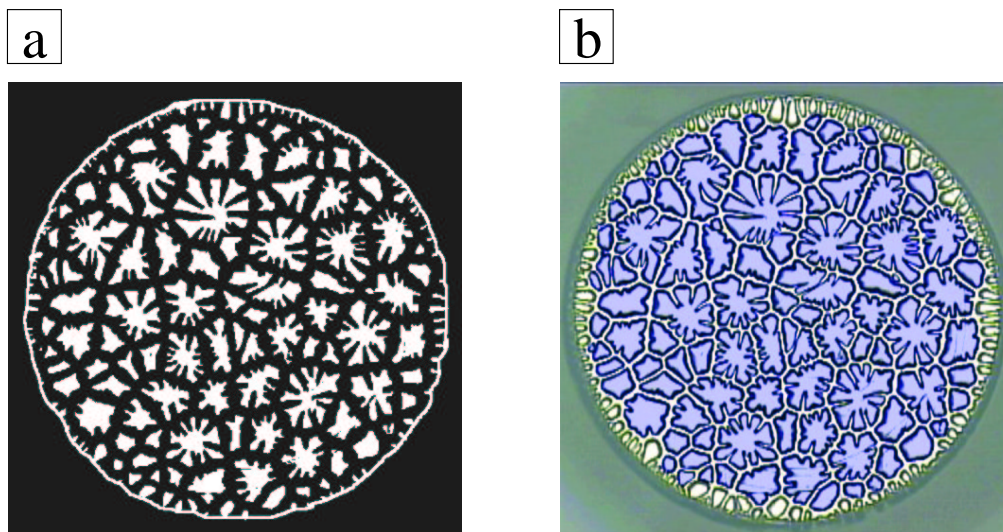


Abbildung 4.8: a) Manuell bearbeitetes Bild. Die Finger am Stempelrand wurden künstlich verbunden. b) Ergebnis (in blau) nach dem Abgleich der manuellen Vorlage mit dem Originalbild und dem automatischen Entfernen der Finger. Unterlegt wurde zum Vergleich das Originalbild. Bildgrößen:  $2.3 \times 2.3 \text{ mm}^2$

- Kavitäten wachsen in der Art, dass jede Vorstufe immer räumlich in der Endform eingebettet ist.

Unter diesen Annahmen kann das letzte Bild, das das gesamte Ensemble aller Kavitäten enthält, nach dem Schema zur Auswertung eines Einzelbildes bearbeitet und für alle früheren Bilder als Maske verwendet werden. Zunächst wird jeder Kavität in der Maske eine Nummer zugeordnet. Dann werden alle Bilder früherer Stadien, wie unter 4.2.2.1 beschrieben, automatisch vorbearbeitet. Dies bedeutet, dass helle Kavitätsinnere, sowohl unter Berücksichtigung des Circularitätstests als auch eines Größenausschlusstests ausgewählt werden. Zusätzlich werden nun an diese Stelle auch dunkle Kavitätsränder automatisch angefügt. Das Ergebnis wird dann mit der Maske verglichen. Das heißt, es werden nur diejenigen Pixel als einer Kavität zugehörig betrachtet, die in der Maske vertreten waren. Außerdem erfolgt auf diese Weise eine Zuteilung der Kavitätsnummern. Dies behebt folgende Probleme, die bei der Behandlung von Einzelbildern angesprochen wurden:

- Kavitäten die fälschlicherweise in zwei getrennt wurden, werden der gleichen Kavität in der Maske zugeteilt und damit als zusammengehörig erkannt.
- Reste polymerer Stege werden verworfen, weil an diesen Stellen sich in der Maske keine Kavität befindet.

Zum letzten Punkt ist hinzuzufügen, dass sich in früheren Abzugsstadien theoretisch Reste polymerer Stege auch auf Gebieten befinden könnten, die später von einer Kavität

eingenommen werden. Somit würden sie, sofern sie den Circularitätstest passieren, fälschlicherweise einer Kavität zugeordnet. In der Praxis wird dieses Phänomen jedoch nicht beobachtet, da in denjenigen Stadien kleinerer Kavitäten die polymeren Stege hochgradig verbunden sind und damit erfahrungsgemäß durch den Circularitätstest entfernt werden. Dies wird aber im Einzelfall durch die grafische Darstellung der Ergebnisse ausgeschlossen.

**Standardeinstellung und Fehlerbetrachtung:** Üblicherweise wurde im Rahmen dieser Arbeit die Vergrößerung der Optik so gewählt, dass die gesamte Enthafungszone innerhalb des Sichtfelds lag. Letzteres hatte eine Ausdehnung von  $2.3 \times 3.1 \text{ mm}^2$ , der Durchmesser des Standardstempels beträgt 2 mm. Die entsprechende Vergrößerung der Optik lag bei 1.5.

- **Optik:** Die optische Auflösung ist für die niedrigste, einstellbare Vergrößerung und die höchste bekannt (vergleiche Tabelle 4.1). Durch Interpolation kann die optische Auflösung für mittlere Werte abgeschätzt werden. Für eine Vergrößerung von 1.5 ergibt sich eine optische Auflösung von 123 lp/mm.
- **Kamera:** Die physikalische Größe eines Pixels auf dem CCD Chip liegt bei  $7.4 \times 7.4 \mu\text{m}^2$ . Gegenstände der Ausdehnung  $4.9 \times 4.9 \mu\text{m}^2$  werden durch die Optik auf ein Pixel abgebildet.
- **Software:** Die detektierte Ausdehnung einer Kavität hängt von der Wahl des Schwellenwertes ab. Abbildung 4.4b zeigt einen typischen Helligkeitsverlauf durch den Schnitt einer Kavität. Als Begrenzung der Kavität wird die dunkle Umrandung der Kavität herangezogen. Der Übergang zwischen dunklem Kavitätsrand und hellem, umgebenden Material ist, wie Abbildung 4.4b belegt, steil. Für den linken und rechten Rand des in Abbildung 4.4a hervorgehobenen Schnitts durch eine Kavität, wechselt das Signal von maximal hell auf maximal dunkel innerhalb von 3 Pixeln. Typischerweise wird als Schwellenwert ein mittlerer bis höherer Wert gewählt. Der Fehler liegt somit in der Größenordnung von einem Pixel. Damit alle Kavitäten von von geschlossenen dunklen Umrandungen umgeben sind, wird tendenziell ein hoher Schwellenwert gewählt und damit die Kavitätsausdehnung eher überschätzt.

Zusammenfassend wird der gesamte Fehler der drei Komponenten auf  $\pm 1.5$  Pixel oder  $\pm 7 \mu\text{m}$  geschätzt.

## 4.3 Röntgenstreuung

Die Röntgenstreuung ist neben dem mechanischen Tack-Test und dessen optischer Beobachtung die dritte zentrale Messmethode der vorliegenden Arbeit. Auch sie wurde angewendet, um Strukturen bei der Enthftung von Haftklebstoffen zu charakterisieren, in ihrem Fall aber auf wesentlich kleinerer, optisch nicht mehr zugänglicher Längenskala. Zunächst werden die Grundlagen der Röntgenstreuung erläutert, dann wird auf die verschiedenen verwendeten Streugeometrien eingegangen. Diese wurden benötigt, um verschiedene Stadien des Tack-Tests, vom bloßen Film bis zum Endstadium der Enthftung, zu untersuchen. Im letzten Teil werden die verwendeten Messapparaturen vorgestellt.

### 4.3.1 Theoretischer Hintergrund

#### 4.3.1.1 Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie

**Streuung am Elektron:** Dieses Kapitel orientiert sich weitgehend an der Quelle [For92b]. Röntgenstrahlung kann durch eine ebene, elektromagnetische Welle beschrieben werden, für deren elektrisches Feld  $\vec{E}$  in Abhängigkeit von Ort  $\vec{r}$  und Zeit  $t$  gelte:

$$\vec{E}_{ext}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad (4.2)$$

Der Index *ext* stehe für eine extern eingestrahle Welle.  $\lambda$  bezeichnet die Wellenlänge und  $\omega$  stehe für die Winkelgeschwindigkeit. Der Vektor  $\vec{e}_k$  zeige die Ausbreitungsrichtung der Welle an. Für die Wellenzahl gilt  $\vec{k} = k\vec{e}_k = \frac{2\pi}{\lambda}\vec{e}_k$ . Die Polarisationsrichtung der Welle sei durch  $\vec{e}_0 = \frac{\vec{E}_0}{E_0}$  gegeben. Da  $\vec{e}_0 \perp \vec{e}_k$  gilt, handelt es sich um eine transversale Welle.

Wechselwirkt elektromagnetische Strahlung mit Materie, so beschleunigen die Felder geladene Materiebausteine. Aufgrund ihrer kleineren Masse ist die Wirkung auf Elektronen wesentlich stärker als auf Atomkerne. In Gleichung 4.2 wurde nur das elektrische Feld berücksichtigt, da für nicht relativistische Teilchen mit der Geschwindigkeit  $v$  die Kraftwirkung des magnetischen Feldes um den Faktor  $\frac{v}{c}$  (Lichtgeschwindigkeit  $c$ ) gegenüber der Kraftwirkung des elektrischen Feldes unterdrückt ist. Im Festkörper sind Elektronen am Kern gebunden. Die beschleunigenden Felder regen, klassisch betrachtet, eine erzwungene, gedämpfte Schwingung des Elektrons an.

Im sogenannten Oszillatormodell für ein elastisch gebundenes Elektron mit Eigenfrequenz  $\omega_0$  und Dämpfungskonstante  $\Gamma$  kann die Elektronenbewegung als Hertzscher Dipol beschrieben werden:

$$\vec{p}(t) = \alpha(\omega) E_{ext}(t) \quad \text{mit} \quad \alpha(\omega) = \frac{e^2/m_e}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \quad (4.3)$$

Der Dipol schwingt mit gleicher Frequenz wie das einfallende E-Feld. Die Proportionalitätskonstante  $\alpha(\omega)$  heißt atomare Polarisierbarkeit. Deren komplexe Natur ist Ausdruck einer möglichen Phasenverschiebung zwischen Anregung und Dipol.

Der oszillierende Dipol ist selbst Quelle einer elektromagnetischen Welle. Diese ausgesendete Strahlung ist gegenüber der eingestrahnten Strahlung abgelenkt und wird infolge dessen als gestreute Strahlung betrachtet. Das gestreute Feld  $\vec{E}_{str}(\vec{r}', t)$  oszilliert mit gleicher Frequenz wie Dipol und dessen Anregung. Aus diesem Grund handelt es sich also um einen *elastischen Streuprozess*. Ist die räumliche Ausdehnung des Dipols  $R_0$  klein gegenüber der Wellenlänge  $R_0 \ll \lambda$  (Langwellennäherung) nimmt das elektrische Feld im Fernfeld  $r \gg \lambda$  folgende Form an:

$$\begin{aligned}\vec{E}_{str}(\vec{r}', t) &= \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 (\vec{e}_{k'} \times \vec{p}(t)) \times \vec{e}_{k'} \frac{e^{i\vec{k}'\vec{r}'}}{r'} \\ E_{str}(\vec{r}', t) &= f(\Omega) \cdot e^{i\omega t} \cdot \frac{e^{i\vec{k}'\vec{r}'}}{r'}\end{aligned}\quad (4.4)$$

Dabei handelt es sich um eine Kugelwelle dessen Polarisation und Intensität im Raumwinkel  $\Omega$  von der relativen Lage der Beobachtungsrichtung  $\vec{e}_{k'}$  zu der Polarisationsrichtung  $\vec{e}_0$  des eingestrahnten, elektrischen Feldes anhängt.  $f(\Omega)$  wird allgemein als Streuamplitude bezeichnet. Des Weiteren bezeichnet  $\vec{r}'$  den Abstand des Beobachtungsortes von der Dipolquelle. Für  $k'$ , den Betrag der Wellenzahl des gestreuten Feldes gilt:

$$k' = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c} \quad (4.5)$$

Der Streuwinkel  $\theta$  ist definiert durch die Abweichung einer Ausbreitungsrichtung  $\vec{e}_{k'}$  von der Einfallrichtung  $\vec{e}_k$ :

$$\cos \theta = \vec{e}_k \cdot \vec{e}_{k'} \quad (4.6)$$

Mit der Ablenkung verbunden ist der Wellenvektorübertrag  $\vec{q}$  gegeben durch:

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}' \quad \text{mit } |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (4.7)$$

Das Verhältnis der Intensitäten von einfallendem und gestreutem elektrischem Feld definiert den differentiellen Wirkungsquerschnitt  $d\sigma$  in einem Raumwinkelelement  $d\Omega$ :

$$\left|\frac{E_{str}}{E_{ext}}\right|^2 = \frac{1}{r^2} |f(\Omega)|^2 = \frac{1}{r^2} \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{r^2} \frac{\omega^4}{c^4} |\alpha(\omega)|^2 (1 - \cos^2 \chi) \quad (4.8)$$

In obigem Ausdruck bezeichnet  $\chi$  den Winkel zwischen  $\vec{e}_0$  und  $\vec{e}_{k'}$ . Der winkelabhängige Teil in Gleichung 4.8 kann in Abhängigkeit des Streuwinkel  $\theta$  ausgedrückt werden durch:

$$1 - \cos^2 \chi = 1 - \sin^2 \theta \cos^2(\phi_0 - \phi_{k'}) \quad (4.9)$$

$\phi_0 - \phi_{k'}$  bezeichnet den Winkel zwischen den jeweiligen Projektionen von  $\vec{e}_{k'}$  und  $\vec{e}_0$  in die Ebene senkrecht zur Einfallsrichtung  $\vec{e}_k$ . Für unpolarisierte Strahlung, was aber für Synchrotronquellen nicht der Fall ist, kann über alle  $\phi_0$  und damit über alle Differenzen  $\phi_0 - \phi_{k'}$  gemittelt werden. Damit ergibt sich:

$$1 - \cos^2 \chi = 1 - \frac{\sin^2 \theta}{2} = \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \quad (4.10)$$

Die Streuamplitude  $f$  ist aufgrund der Abhängigkeiten 4.3 und 4.4 komplex und frequenzabhängig. Sie setzt sich zusammen aus:

$$f(\omega) = f_0 + f'(\omega) + if''(\omega) \quad (4.11)$$

$f_0$  bezeichnet den reellen und frequenzunabhängigen Grenzfall für  $\omega \gg \omega_0$ , der als Thomson Streuung bezeichnet wird. Der Beitrag  $f'(\omega) + if''(\omega)$  wird als komplexe, anomale (frequenzabhängige) Streuamplitude bezeichnet. Der Verlauf des Betragsquadrats der Streuamplitude, des differentiellen Wirkungsquerschnitts  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  in Einheiten des Quadrats des klassischen Elektronenradius  $r_0^2 = \frac{e^4}{m_e^2 c^2}$  mit der Anregungsfrequenz  $\omega$  ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Praktisch können die Beträge zur Berechnung der Streuamplitude einem Tabellenwerk [The92] entnommen werden. Im Röntgenbereich sind die anomalen Korrekturen klein gegenüber dem Beitrag der Thomsonstreuung.

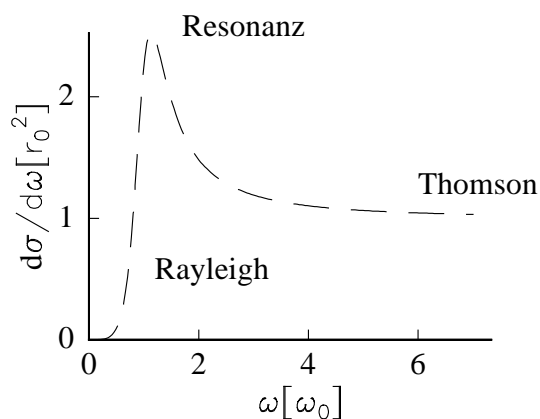


Abbildung 4.9: Verlauf des differentiellen Wirkungsquerschnitts  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  in Einheiten des Quadrats des klassischen Elektronenradius  $r_0^2 = \frac{e^4}{m_e^2 c^2}$  mit der Anregungsfrequenz  $\omega$ . Letztere wurde mit der Resonanzfrequenz  $\omega_0$  skaliert. Als konkretes Beispiel wurde für die Dämpfung  $\Gamma = \frac{2}{3}\omega_0$  gewählt.

**Kohärente Überlagerung und Interferenz:** Die Prinzipien dieses Abschnitts sind in [GF55, GK82] beziehungsweise in [For92b, For92a] nachzulesen.

In einem Festkörper gibt es viele Elektronen, deren Dichte beschrieben wird durch  $\rho(\vec{r})$ . Jedes angeregte Elektron fungiert als Streuzentrum. Werden die Zentren durch einen kohärenten Strahl angeregt, so besteht eine feste Phasenbeziehung zwischen der emittierten



Strahlung. Es kommt zu Interferenz. In diesem Fall werden die Amplituden  $F$  unter Berücksichtigung der Phasendifferenz  $\Delta\phi$ , die aus der verschiedenen örtlichen Lage der Zentren resultiert, aufaddiert.

$$F = \int d^3r \rho(\vec{r}) e^{-i\Delta\phi(r)} \quad (4.12)$$

Die Intensität ist proportional dem Betragsquadrat der Amplituden:

$$I = FF^* \quad (4.13)$$

Werden alle Elektronen gleichermaßen angeregt, so ist die Phasendifferenz  $\Delta\phi$  zwischen zwei Streuzentren bestimmt durch die relative Lage der beiden im Raum und der sich ergebenden Wegdifferenz  $\Delta s$ .

$$\Delta\phi = k\Delta s = \frac{2\pi}{\lambda}\Delta s \quad (4.14)$$

Die Wegdifferenz berechnet sich aus dem Weg, den die Strahlung länger zurücklegen muss, um Streuzentrum 1 anzuregen  $\vec{r}\vec{e}_k$  abzüglich der Strecke, die die an Streuzentrum 2 emittierte Strahlung weniger für den Ausfall zurücklegen muss  $\vec{r}\vec{e}_{k'}$  (siehe Abbildung 4.10). Damit ergibt sich:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{e}_k - \vec{e}_{k'}) \cdot \vec{r} = -\vec{q} \cdot \vec{r} \quad (4.15)$$

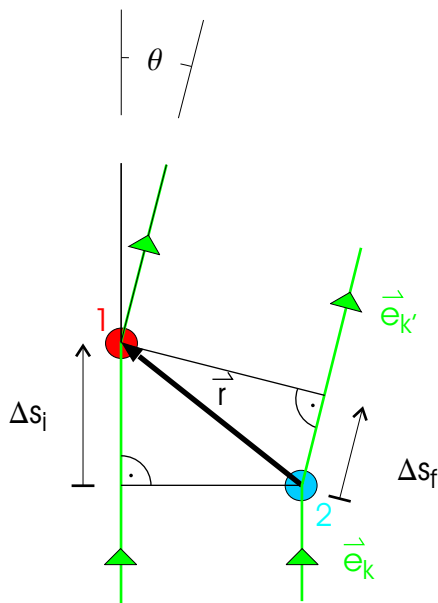


Abbildung 4.10: Pfadunterschied zwischen zwei Strahlen, die zwei Streuzentren 1 (rot) und 2 (blau) anregen und dessen Interferenzmuster in dem Winkel  $\theta$  beobachtet wird. Der Vektor  $\vec{r}$  (schwarzer Pfeil) gibt die relative Lage der beiden Streuzentren an. Der Pfadunterschied setzt sich zusammen aus dem Wegunterschied der einfallenden Strahlung  $\Delta s_i$  und dem Wegunterschied der ausfallenden Strahlung  $\Delta s_f$ . Sie stellen jeweils die Projektion von  $\vec{r}$  auf die Einfallrichtung  $\vec{e}_k$  beziehungsweise die Ausfallrichtung  $\vec{e}_{k'}$  dar. Die Richtung des ein- und ausfallenden Strahls ist durch grüne Dreiecke illustriert.

Die gesamte Streuamplitude ist also gegeben durch die Fouriertransformierte der Elektronendichte  $\rho(\vec{r})$ :

$$F(\vec{q}) = \int d^3r \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} \quad (4.16)$$

Die Intensität kann dargestellt werden als:

$$I(\vec{q}) = \int \int d^3r_1 d^3r_2 \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2) e^{i\vec{q}\vec{r}} = \int d^3r \tilde{\rho}^2(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} \quad (4.17)$$

$$\text{mit } \tilde{\rho}^2(\vec{r}) = \int d^3r' \rho(\vec{r}') \rho(\vec{r}' - \vec{r})$$

$\tilde{\rho}^2(\vec{r})$  ist die Autokorrelationsfunktion der Elektronendichte oder die *Patterson* Funktion. Anschaulich repräsentiert sie die Dichte der relativen Abstände  $r_1 - r_2$ . Da jedes Elektronenpaar zweimal gezählt wird, mit  $r_1 - r_2$  genauso wie mit  $r_2 - r_1$ , ist die Korrelationsfunktion immer punktsymmetrisch unabhängig von den Symmetrieverhältnissen im Realraum. Die Intensität ist als Fouriertransformierte der Korrelationsfunktion damit naturgemäß reell und auch punktsymmetrisch.

**Form und Strukturfaktor:** Besteht ein Festkörper aus Partikeln gleicher Form, die in einer bestimmten Struktur relativ angeordnet sind, so kann für den Fall fehlender Korrelation zwischen Struktur und Form die Elektronendichte folgendermaßen geschrieben werden:

$$\rho(\vec{r}) = f_p(\vec{r}) \otimes s_p(\vec{r}) \quad (4.18)$$

$\otimes$  symbolisiert die Faltungsoperation. Die Amplitude faktorisiert dann in einen Strukturfaktorbeitrag  $S_f(\vec{r})$  und einen Formfaktorbeitrag  $F_f(\vec{r})$ :

$$F(\vec{q}) = S_f(\vec{q}) \cdot F_f(\vec{q}) \quad (4.19)$$

mit

$$F_f(\vec{q}) = \int d^3r f_p(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} \quad S_f(\vec{q}) = \int d^3r s_p(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} \quad (4.20)$$

**Materialkonstanten:** In den Abschnitten über Kleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall beziehungsweise über Röntgenreflexion wird die Antwort von Materie auf Strahlung vor allem durch den Brechungsindex  $n$  beschrieben. Für Röntgenstrahlung gilt nach [Jam62]:

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (4.21)$$

Wird der Festkörper in Untereinheiten aufgeteilt, im Fall von Polymeren zum Beispiel in Monomere, so können die Beträge durch Summation über alle beteiligten Atome  $k$  im

Monomer errechnet werden:

$$\delta = \frac{e^2 \lambda^2}{8\pi^2 m_e c^2 \epsilon_0} \rho_m \frac{\sum_k [f_k^0 + f_k']}{\sum_k M_k} \quad \beta = \frac{e^2 \lambda^2}{8\pi^2 m_e c^2 \epsilon_0} \rho_m \frac{\sum_k f_k''}{\sum_k M_k} \quad (4.22)$$

$e$  ist die Elementarladung,  $\lambda$  die Wellenlänge,  $m_e$  die Elektronenmasse,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $\rho_m$  die Massendichte des Polymers und  $M_k$  die Atomgewichte der beteiligten Atome. Für  $f_0$  wurde die Zahl der Elektronen  $Z_k$  im Atom  $k$  eingesetzt. Die Dispersionskorrekturen  $f'$  und  $f''$  wurden der Quelle [The92] entnommen. Eine Tabelle der optischen Konstanten der verwendeten Materialien findet sich in Kapitel 3.1.

Wie aus Gleichung 4.21 ersichtlich ist, liegt der Wert des Brechungsindex niedriger als derjenige von Luft ( $n < 1$ ). Damit kann es bei ausreichend flachem Einfallswinkel beim Übergang von Luft in Materie zu Totalreflexion kommen. Näheres dazu ist in Kapitel 4.3.1.3 zu finden.

#### 4.3.1.2 Röntgenkleinwinkelstreuung

Kleinwinkelstreuung ist eine weitverbreitete Methode zur Bestimmung von Strukturen deren Längenskala groß gegenüber der Wellenlänge der einfallenden Strahlung sind. Ein genereller Überblick über diese Methode ist in [GF55, GK82] zu finden. Darüber hinaus sind in der Literatur zahlreiche Artikel über Anwendung von Röntgenkleinwinkelstreuung vertreten (für einen kleinen Ausschnitt siehe [Hos39b, Hos39a, GK82, Bal98, RBF<sup>+</sup>03]). Generell werden kleine Winkel deshalb gewählt, um die Phasendifferenz auch bei großen Abständen der Streuzentren nach Gleichung 4.15 klein zu halten. Sollen sehr große Strukturen untersucht werden, kann auch zur sogenannten Ultrakleinwinkelstreuung übergegangen werden.

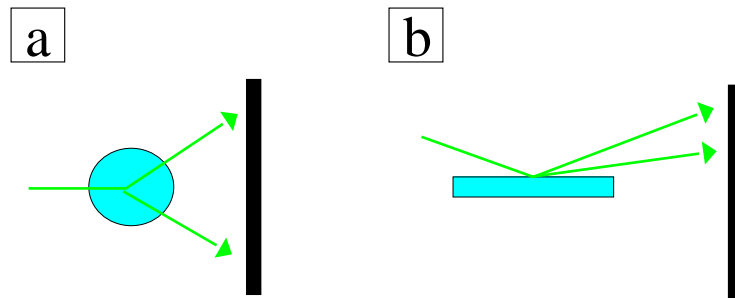


Abbildung 4.11: Verschiedene Streugeometrien. Die gestreute Strahlung wird jeweils von einem zweidimensionalen Detektor aufgefangen. a) In der Transmissionsgeometrie wird eine Probe beliebiger Form durchstrahlt. b) Ebene Proben, wie zum Beispiel Filme, können in der Reflexionsgeometrie untersucht werden.

Innerhalb der Kleinwinkelstreuung gibt es variierende Geometrien, je nachdem wie die Probe relativ zum Strahl platziert ist. In Abbildung 4.11 sind die beiden in dieser Arbeit

angewendeten Geometrien *Transmissionsgeometrie* und *Reflexionsgeometrie* schematisch aufgezeichnet.

**Transmissionsgeometrie:** In der Transmissionsgeometrie durchleuchtet der Strahl die Probe als Ganzes. Die in kleinem Winkel gestreute Strahlung verlässt die Probe durch die zur Eintrittsseite entgegengesetzte Oberfläche und wird zum Beispiel von einem zweidimensionalen Detektor aufgefangen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde diese Methode für die *in-situ* Untersuchung der Enthaltungszone während des mechanischen Tack-Experiments angewendet. Anwendungsbeispiele für ähnliche Untersuchungen in anderen Systemen können zum Beispiel in [SFA<sup>+</sup>03, LMI<sup>+</sup>03] nachgelesen werden.

**Reflexionsgeometrie:** In der Reflexionsgeometrie wird eine ebene Probenoberfläche in einem sehr kleinen Einfallswinkel beleuchtet. Diese Methode wird als Kleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall bezeichnet. Im Rahmen dieser Arbeit diente sie zusammen mit der Röntgenreflexion (vergleiche Abschnitt 4.3.1.3) zur Charakterisierung der Haftklebstofffilme vor dem Tack-Test. Grundsätzlich können damit laterale Strukturen in der Filmoberfläche, beziehungsweise Schichtstrukturen in der Probentiefe vermessen werden. Beispiele für Anwendung der Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall sind unter [SMB<sup>+</sup>95, Mül03a, GMW<sup>+</sup>04, PBP04, RRA<sup>+</sup>05] zu finden.

Aufgrund der üblichen kleinen Einfallswinkel in der Nähe des kritischen Winkels, müssen zur theoretischen Behandlung Brechungseffekte berücksichtigt werden. Der einfallende Strahl wird, bevor der eigentliche Streuprozess stattfindet, in die Probe hineingebrochen und die emittierte Strahlung im Anschluss wieder aus der Probe herausgebrochen.

Die Streuintensität, die in einem zweidimensionalen Detektor gemessen wird, kann in einen *spekulären* und in einen *diffusen* Anteil aufgeteilt werden. Für den differentiellen Wirkungsquerschnitt gilt demnach:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[ \frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{spek} + \left[ \frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{diff} \quad (4.23)$$

Als spekulär werden diejenigen Anteile bezeichnet, deren Ausfallswinkel relativ zur Probenoberfläche dem Einfallswinkel entsprechen  $\left[ \frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{spek} \propto \delta(q_x)\delta(q_y)$ .

Für die Auswertung von primärem Interesse ist die diffuse Streuung. In der sogenannten *Distorted Wave Born Approximation*, einer Störungsrechnung erster Ordnung, kann der differentielle Wirkungsquerschnitt der diffusen Streuung genähert werden zu [SSGS88]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \propto |T_i|^2 |T_f|^2 S(\vec{q}_i) \quad \text{mit } T_j = \frac{2k_{j,z}}{k_{j,z} + k_{j_m,z}} \quad j = i, f \quad (4.24)$$

$T$  heißt Transmissionsfunktion. Sie ist bestimmt durch die zur Probenoberfläche senkrechten Komponenten (bezeichnet durch den Index  $z$ ) der Wellenzahlen  $k$  des einfallenden Strahles (Index  $i$ ) und des ausfallenden Strahles (Index  $f$ ). Des weiteren besteht eine Abhängigkeit von den Wellenzahlen im Medium vor dem Streuprozess (Index  $i_m$ ) und nach dem Streuprozess (Index  $f_m$ ). Aus Symmetriegründen der Ausdrücke für  $T_i$  und  $T_f$  wurden die beiden Indizes durch  $j$  parametrisiert. Die Winkelabhängigkeit der Transmissionsfunktion stammt aus den entsprechenden Abhängigkeiten der Wellenzahlen von Ein- und Ausfallwinkel  $\alpha_i$  und  $\alpha_f$ .

$$k_{j_m,z} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{(n^2 - \cos^2(\alpha_j))} \quad k_{j,z} = \frac{2\pi}{\lambda} \sin(\alpha_j) \quad j = i, f \quad (4.25)$$

$n$  bezeichnet den Brechungsindex. Die Transmissionsfunktionen skalieren die beobachtete Intensität. Der funktionale Verlauf der Transmissionsfunktion ist in Abbildung 4.13 aus dem Kapitel 4.3.1.3 dargestellt. Die Transmissionsfunktion verstärkt die Intensität der Streuung an der Stelle des kritischen Winkels. Dieser Beitrag wird als *Yoneda Peak* bezeichnet [Yon63].

Der Term, der den eigentlichen Streubeitrag, und damit die Information über die Probe, beschreibt ist  $S(\vec{q}_t)$ . Er hängt ab von dem durch die Streuung im Medium übertragenen Wellenvektor  $\vec{q}_m = \vec{k}_{f_m} - \vec{k}_{i_m}$ :

$$S(\vec{q}_m) = \frac{\exp\{-(q_{z,m}^2 + (q_z^{m*})^2)\sigma^2/2\}}{|q_{z,m}|^2} \iint_{S_0} dx dy \left( e^{|q_{z,m}|^2 C(x,y)} - 1 \right) e^{i(q_x x + q_y y)} \quad (4.26)$$

Für ein halbunendliches bis auf die Gegenwart der Oberfläche homogenes System, wird der Streubeitrag ausschließlic durch die Oberflächencharakteristika, Oberflächenrauigkeit  $\sigma$  und der Höhen-Höhenkorrelationsfunktion  $C(x, y)$  in der Probenoberfläche bestimmt. Dabei ist die Höhen-Höhenkorrelationsfunktion gegeben durch das Höhenprofil  $z(x, y)$ :

$$C(x, y) = \langle [z(x', y') - z(x, y)]^2 \rangle \quad \sigma^2 = \langle (z(x, y) - z_0)^2 \rangle \quad (4.27)$$

$z_0$  bezeichnet den Mittelwert von  $z$ . Für  $|q_{z,m}|^2 C(x, y) \ll 1$  kann der Integrand in 4.26 entwickelt werden. Damit ist das Streusignal, bei festen  $q_z$ , proportional zur Fouriertransformierten der Korrelationsfunktion  $C(x, y)$  oder dem Betragsquadrat der Fouriertransformierten der Höhenfunktion  $z(x, y)$ :

$$S \propto \left| \iint_{S_0} dx dy C(x, y) e^{i(q_x x + q_y y)} \right|^2 = \left| \iint_{S_0} dx dy z(x, y) e^{i(q_x x + q_y y)} \right|^2 \quad (4.28)$$

Somit können wie in Kapitel 5 vorgestellt, statistisch gemittelte Aussagen über häufig wiederkehrende Längenskalen in der Oberfläche der untersuchten Filme getroffen werden.

### 4.3.1.3 Röntgenreflexion

Im Gegensatz zur Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall soll bei der Röntgenreflexion die Intensität der spekulären Streuung untersucht werden. Um spekuläre Streuung zu detektieren gilt für Einfallswinkel  $\alpha_i$  und den Ausfallwinkel  $\alpha_f$  das Reflexionsgesetz:

$$\alpha_i = \alpha_f \quad (4.29)$$

Das Experiment besteht darin, Einfalls- und Ausfallwinkel gleichermaßen zu variieren, und die Intensität der spekulär gestreuten Streuung als Funktion des Wellenvektorübertrags  $\vec{q}$  zu messen. Die Funktion der Intensität über dem Streuwinkel  $\theta = \alpha_i + \alpha_f = 2\alpha_i$  wird im folgenden Reflexionskurve genannt. Aufgrund 4.29 gilt:

$$\vec{q} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ q_z \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\alpha_i \quad (4.30)$$

Da bei spekulärer Streuung der Wellenvektorübertrag senkrecht zur Probenoberfläche steht, kann nur Information über das Tiefenprofil der Elektronendichte  $\rho_z$  erhalten werden. Sämtliche lateralen Abhängigkeiten werden über die beleuchtete Fläche  $A$  gemittelt.

$$\rho_z(z) = \frac{1}{A} \int \int_A dx dy \rho(\vec{r}) \quad (4.31)$$

Allerdings ist das Dichteprofil nicht direkt aus den Daten zugänglich. Üblicherweise wird bei der Interpretation der Daten folgendermaßen vorgegangen:

- Ein Dichteprofil wird angenommen.
- Die dazugehörige Reflektivität wird berechnet.
- Das Ergebnis wird mit den Daten verglichen.
- Das angenommene Modell wird verbessert.

Die Vorgehensweise wird solange wiederholt, bis die berechnete Intensität zu den Daten passt. Allerdings ist das Dichteprofil nicht eindeutig zu bestimmen, das heißt, mehrere verschiedene Profile können theoretisch zu identischen Reflektionskurven führen. Durch Berücksichtigung von anderweitig erworbenem Vorwissen über die Probe kann jedoch das tatsächliche Dichteprofil identifiziert werden.

**Berechnung der Reflektivität:** Der zentrale Schritt zur Datenauswertung ist die Berechnung der Reflektivität beruhend auf einer Annahme über das Tiefenprofil der Elektronendichte. Für die Auswertung der in dieser Arbeit vorgestellten Daten wurde die Software *Parrat32, Version 1.5.2* verwendet. Laut Beschreibung beruht die Berechnung der Reflektivität auf den Publikationen [Par54] und [NC80]. Im folgenden werden die Grundlagen zur Berechnung der Reflektivität in Anlehnung an [Mil97] erläutert.

Üblicherweise wird die Tiefenstruktur einer Probe durch einen Multischichtaufbau modelliert, wie in Abbildung 4.12a zu sehen ist. Die oberste Schicht ist eine halbunendliche Schicht der Luft, dann folgen die Schichten 2 mit  $N$  des zu untersuchenden Systems. Schließlich wird das System durch das Substrat abgeschlossen. Jede einzelne Schicht sei in sich homogen und sei durch den Brechungsindex  $n$  charakterisiert.

Streuung in diesem System sei von den Grenzflächen dominiert. Zunächst werden ideale, das heißt, unendlich scharfe und lateral homogene Grenzflächen betrachtet. Der Strahlengang wird idealerweise aufgeteilt in Transferprozesse zwischen den Schichten und einer ungestörte Propagation in den einzelnen Schichten.

Zunächst soll der Übergang von einer Schicht  $j$  in die Schicht  $j + 1$  betrachtet werden (siehe Abbildung 4.12b). Dabei kann an der Grenzschicht, die den Index  $j$  trage, sowohl reflektiert als auch transmittiert werden. Transmittierte Wellen werden im folgenden mit  $E_t$  bezeichnet reflektierte durch  $E_r$ . Sowohl Amplituden als auch Ausbreitungsrichtung der Wellen sind schichtabhängig. Beide Größen werden durch den Index  $j$  markiert.

Beim Übergang an der Grenzschicht gilt:

$$k_{\parallel}^{(j)} = k_{\parallel}^{(j+1)} = k_{\parallel} = const \quad (4.32)$$

Der Betrag der Wellenzahl ändert sich nach  $k^{(j)} = n^{(j)} \frac{2\pi}{\lambda}$  schichtabhängig. Aus diesem Grund gilt für die zur Oberfläche senkrechte Komponente, die in z-Richtung liege:

$$k_{\perp}^{(j)} = k_z^{(j)} = \pm \sqrt{k^{(j)2} - k_{\parallel}^2} \quad (4.33)$$

Wie in Abbildung 4.12 dargestellt ist, laufen alle transmittierten Wellen in positiver z-Richtung sowie reflektierte Wellen in negativer z-Richtung. Der Beitrag  $E_r^{j+1}$  kommt von Reflektionsvorgängen in tieferliegenden Schichten.

Für die beteiligten Wellen gelten in der Grenzschicht  $j$ , das heißt am Ort  $z = z_j$ , folgende Randbedingungen:

$$E_t^{(j)} e^{ik_z^{(j)} z_j} + E_r^{(j)} e^{-ik_z^{(j)} z_j} = E_t^{(j+1)} e^{ik_z^{(j+1)} z_j} + E_r^{(j+1)} e^{-ik_z^{(j+1)} z_j} \quad (4.34)$$

$$k_z^{(j)} E_t^{(j)} e^{ik_z^{(j)} z_j} - k_z^{(j)} E_r^{(j)} e^{-ik_z^{(j)} z_j} = k_z^{(j+1)} E_t^{(j+1)} e^{ik_z^{(j+1)} z_j} - k_z^{(j+1)} E_r^{(j+1)} e^{-ik_z^{(j+1)} z_j} \quad (4.35)$$

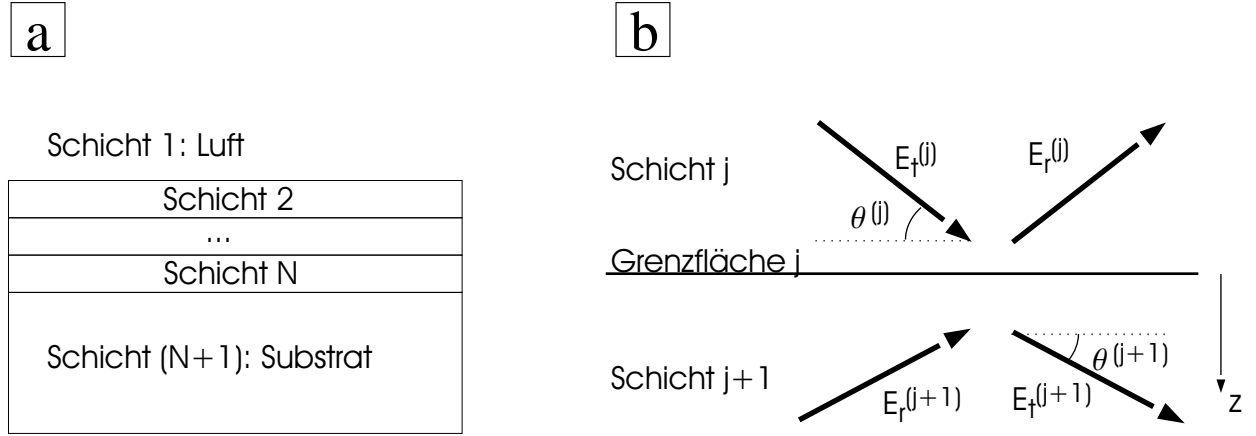


Abbildung 4.12: **a)** Schichtaufbau der Probe. **b)** Auf die Grenzfläche  $j$  laufen die Wellen der Beiträge  $E_t^{(j)}$  und  $E_r^{(j+1)}$  zu, wohingegen die Beiträge  $E_t^{(j+1)}$  und  $E_r^{(j)}$  sich von der Grenzfläche weg bewegen. Der seitliche Pfeil zeigt die positive  $z$ -Richtung an.

Diese können in Matrixschreibweise zusammengefasst und folgendermaßen dargestellt werden:

$$\begin{pmatrix} E_t^{(j)}(z_j) \\ E_r^{(j)}(z_j) \end{pmatrix} = P_{j,j+1} \begin{pmatrix} E_t^{(j+1)}(z_j) \\ E_r^{(j+1)}(z_j) \end{pmatrix} \quad \text{mit } P_{j,j+1} = \frac{1}{t_j} \begin{pmatrix} 1 & r_j \\ r_j & 1 \end{pmatrix} \quad (4.36)$$

$$r_j = \frac{k_z^{(j)} - k_z^{(j+1)}}{k_z^{(j)} + k_z^{(j+1)}} \quad t_j = \frac{2k_z^{(j)}}{k_z^{(j)} + k_z^{(j+1)}} \quad (4.37)$$

$E_t^{(j)}(z)$  stehe dabei für  $E_t^{(j)} e^{ik_z^{(j)}z}$  und  $E_r^{(j)}(z)$  für  $E_r^{(j)} e^{-ik_z^{(j)}z}$ . Die Einträge  $r_j$  und  $t_j$  in die *Randmatrix*  $P_{j,j+1}$  heißen *Fresnelkoeffizienten*. Für den Fall, dass für den Beitrag  $E_r^{(j+1)} = 0$  gilt, zum Beispiel weil keine tiefer gelegenen Schichten vorhanden sind, können  $E_t^{(j+1)}$  und  $E_r^{(j)}$  über die Fresnelkoeffizienten mit  $E_t^{(j)}$  verknüpft werden:

$$r_j = \left( \frac{E_r^{(j)}}{E_t^{(j)}} \right)_{E_r^{(j+1)}=0} \quad t_j = \left( \frac{E_t^{(j+1)}}{E_t^{(j)}} \right)_{E_r^{(j+1)}=0} \quad (4.38)$$

Im Allgemeinen sind aufgrund von Abhängigkeit 4.33 die Fresnelkoeffizienten komplex. In Abbildung 4.13 sind für eine Grenzschicht zwischen zwei halbumendlichen Schichten der Reflektionskoeffizient  $|R|^2 = r^{(1)}r^{(1)*} = rr^*$  und Transmissionskoeffizient  $|T|^2 = t^{(1)}t^{(1)*} = tt^*$  in Abhängigkeit des Winkels  $\alpha$  dargestellt. Die Schicht 1 sei dabei optisch dichter als Schicht 2 ( $n^{(1)} > n^{(2)}$ ). Dies ist bei Verwendung von Röntgenstrahlung zum Beispiel der Fall, wenn Medium 1 aus Luft besteht und Medium 2 aus einer dicken polymeren Schicht. Für kleine Einfallswinkel unterhalb des kritischen Winkels  $\alpha_c$  kommt es zur Totalreflexion. Dies bedeutet, dass die gesamte Intensität reflektiert wird. Oberhalb des kritischen



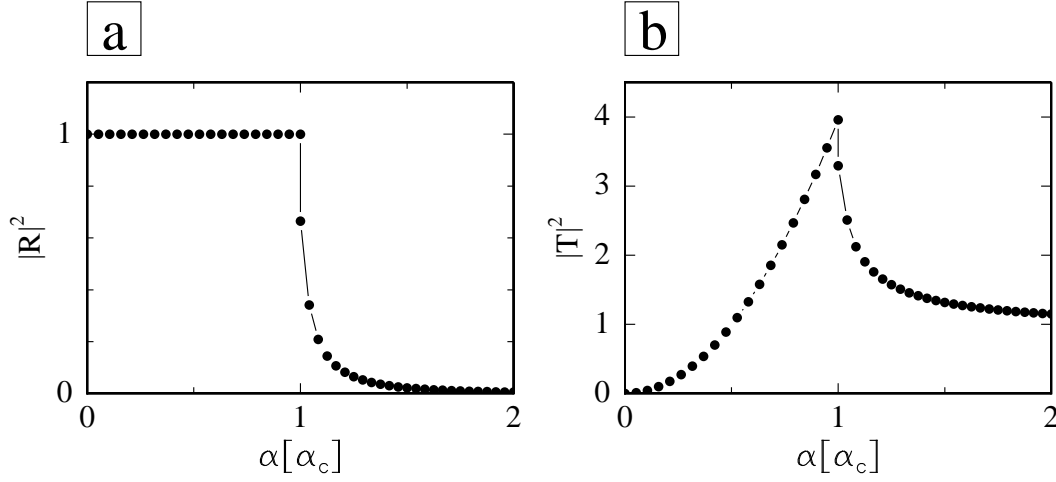


Abbildung 4.13: a) Reflektivität  $|R|^2$  in Abhängigkeit des Ein- und Ausfallswinkels  $\alpha$  in Einheiten des kritischen Winkels  $\alpha_c$ . b) Transmission  $|T|^2$  in Abhängigkeit des Ein- und Ausfallswinkels in Einheiten des kritischen Winkels.

Winkels fällt der Reflektionskoeffizient  $R^2$  stark ab. Für den Grenzfall von senkrechtem Einfall wird keine Intensität reflektiert. Die Transmissionsfunktion verschwindet für parallelen Einfall  $\alpha = 0$ . Dann steigt sie bis zu ihrem Maximum am kritischen Winkel  $\alpha_c$  an. Für den Grenzfall von senkrechtem Einfall wird die gesamte Intensität transmittiert. Im Zuge einer Verallgemeinerung auf ein Multischichtsystem soll nun die freie Propagation in einer Schicht  $j$  betrachtet werden. Dazu müssen die Felder an der oberen Grenzschicht, das heißt am Ort  $z = z_{j-1}$  mit den Feldern an der unteren Grenzschicht am Ort  $z = z_j$  verknüpft werden. Dies geschieht durch die Propagationsmatrix  $Q^{(j)}$ :

$$\begin{pmatrix} E_t^{(j)}(z_{j-1}) \\ E_r^{(j)}(z_{j-1}) \end{pmatrix} = Q^{(j)} \begin{pmatrix} E_t^{(j)}(z_j) \\ E_r^{(j)}(z_j) \end{pmatrix} \quad \text{mit } Q^{(j)} = \begin{pmatrix} e^{-ik_z^{(j)}t_j} & 0 \\ 0 & e^{ik_z^{(j)}t_j} \end{pmatrix} \quad (4.39)$$

Dabei gilt für die Schichtdicke  $t_j = z_j - z_{j-1}$ . Eine Hintereinanderschaltung von Randmatrix und Propagationsmatrix liefert die Verknüpfung der Felder an zwei aufeinander folgenden Grenzschichten  $j$  und  $j + 1$  durch die *Transfermatrix*  $N_j$ .

$$\begin{pmatrix} E_t^{(j)}(z_j) \\ E_r^{(j)}(z_j) \end{pmatrix} = N_j \begin{pmatrix} E_t^{(j+1)}(z_{j+1}) \\ E_r^{(j+1)}(z_{j+1}) \end{pmatrix} \quad \text{mit } N_j = P_{j,j+1}Q^{(j+1)} \quad (4.40)$$

Durch Multiplikation der Transfermatrizen kann der Zusammenhang zwischen den Feldern an der Oberfläche  $z = z_1$  und an der Unterseite des Substrats  $z = z_{N+1}$  hergestellt werden. Der reflektierte Anteil von außerhalb des Substrats kommend  $E_r^{(N+1)}$  verschwindet.

$$\begin{pmatrix} E_t^{(1)}(z_1) \\ E_r^{(1)}(z_1) \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} E_t^{(N+1)}(z_{N+1}) \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{mit } M = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} = \prod_{j=1}^N N_j \quad (4.41)$$

Damit kann durch Kenntnis aller senkrechten Komponenten der Wellenvektoren aus Gleichung 4.33 der gesamte Reflexionskoeffizient  $R$  vollständig berechnet werden. Außerdem ist auch noch die Transmission des gesamten Schichtsystems zugänglich:

$$R = \frac{M_{21}}{M_{11}}, \quad T = \frac{1}{M_{11}} \quad (4.42)$$

Der oben beschriebene Formalismus wird als *dynamisch* bezeichnet, weil er alle Brechungseffekte und alle Reflexionseffekte berücksichtigt. Allerdings ist der sogenannten *single reflection* Formalismus, vorgeschlagen von Parrat [Par54] einfacher rechnerisch handhabbar. Dabei wird die Matrix  $M$ , die das gesamte Verhalten des Multischichtsystems beschreibt, in Potenzen der Fresnelkoeffizienten entwickelt. Die Reihe wird abgebrochen bei linearen Termen in  $r_i$ . Aus diesem Grund wird diese Vorgehensweise auch *single reflection* Formalismus genannt. Für den Fall schwacher, reflektierter Intensitäten können Mehrfachreflexionen vernachlässigt werden. In diesem Sinn ergibt sich ein rekursiver Ausdruck für die Reflektivität  $R = \frac{E_r^{(j)}(z_j)}{E_t^{(j)}(z_j)}$  an jeder Grenze:

$$R = R^1, \quad R^{(j)} = r_j + R^{(j+1)} e^{-iq_z^{(j+1)} t_{j+1}}, \quad R^{(N)} = r_N \quad (4.43)$$

$q_z^j = -2k_z^{(j)}$ . Der Fresnelkoeffizient für die unterste Schicht kann nach 4.37 berechnet werden. Alle weiteren Schichten können dann schrittweise berechnet werden. Die Gesamtreflektivität ist durch  $R^{(1)}$  gegeben.

Für nicht ideale Grenzflächen wird der Begriff der Grenzflächenrauhigkeit eingeführt. Mathematisch bedeutet eine raue Grenzfläche, dass der Grenzort  $z_j(x, y) = z_{j,0} + \delta_z(x, y)$  von den lateralen Koordinaten  $x$  und  $y$  abhängig ist.

$$\sigma_j = \langle \delta_z(x, y) \rangle \quad (4.44)$$

Die Transfermatrix  $N$  wird über die laterale Variation der Schichtdicke beeinflusst. Um die Fresnelkoeffizienten zu erhalten, muss eine Annahme über eine Wahrscheinlichkeitsverteilung der Abweichung  $\delta_z(x, y)$  gemacht werden. Im Fall einer gaußschen Wahrscheinlichkeitsverteilung ergibt sich:

$$r_j = r_j^{id} e^{-2k_z^{(j)} k_z^{(j+1)} \sigma_j^2}, \quad t_j = t_j^{id} e^{(k_z^{(j)} - k_z^{(j+1)}) \sigma_j^2} \quad (4.45)$$

Der Index *id* stehe dabei für die auf eine ideale Grenzfläche bezogenen Ausdrücke in Gleichung 4.37.

### 4.3.2 Experimentelle Aufbauten

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Kleinwinkelstreuexperimente, in Transmissions- wie in Reflexionsgeometrie wurden am Synchrotron vorgenommen. Experimente, die einen großen Strahldurchmesser verlangten, wurden am Messplatz BW4 im HASYLAB (Hamburg) durchgeführt, Experimente, für die ein kleiner Strahldurchmesser nötig war, fanden am Messplatz ID13 an der ESRF (Grenoble) statt. Reflexionsmessungen wurden am Lehrstuhl E21 mit dem dort zur Verfügung stehenden Laborgerät vorgenommen.

#### 4.3.2.1 Messplatz BW4 am HASYLAB

Der Messplatz BW4 befindet sich an einer Wigglerquelle am Speicherring Doris im HASYLAB. Die Optik liefert monochromatische Röntgenstrahlung der Energie  $E = 8.9 \text{ keV}$ . Die Besonderheit der dortigen Optik ist eine niedrige Strahldivergenz (der Aufbau der Optik ist dargelegt in [Lor03]). Diese Besonderheit kann ausgeschöpft werden, da die räumliche Bauweise des Messplatzes sehr lange Abstände der Probe zum Detektor ermöglicht. Die Messreisen für diese Arbeit zum Messplatz dienten zwei Zwecken, deren Ansprüchen der Aufbau, jenseits der festinstallierten Optik, gleichzeitig genügen musste:

- Haftklebstofffilme sollten mittels Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall charakterisiert werden.
- In-situ zum Enthaftungsprozess sollte Röntgenkleinwinkelstreuung in Transmissionsgeometrie durchgeführt werden.

Für letzteren Zweck wurde die Tack-Apparatur nach Hamburg transportiert und mittels einer Adapterplatte auf dem dortigen Goniometer montiert. Für die Untersuchung der Probe in Reflexionsgeometrie ohne mechanisches Experiment wurde die Tack-Grundplatte lediglich als Probenhalter verwendet. Die Montage der Apparatur auf dem dortigen Goniometer ermöglichte eine Justage der Tack-Apparatur als Ganzes für die Transmissionsexperimente beziehungsweise der Grundplatte für die Reflexionsexperimente. Möglich sind Translationen entlang des Strahls (x-Achse) und senkrecht zum Strahl (vertikale z-Achse und horizontale y-Achse). Ferner waren um alle drei Raumachsen Drehungen möglich. Tack-Apparatur und Goniometer befanden sich an Luft. Um Streuung an Luft zu verhindern, wurde der Strahlengang vor und hinter der Tack-Apparatur evakuiert. Die Abgrenzung der evakuierten Rohre zur Tack-Apparatur hin erfolgte durch Kaptonfenster. Aus Justagegründen wurde des Weiteren unmittelbar vor und hinter der Tack-Apparatur eine Ionisationskammer angebracht, die die Bestimmung der Gesamtintensität des Strahls an beiden Orten ermöglichte. Als Detektor wurde in zwei Messzeiten ein Gabrieldetektor verwendet. Dabei handelt es sich um einen gasgefüllten Drahtzähler. Er liefert die

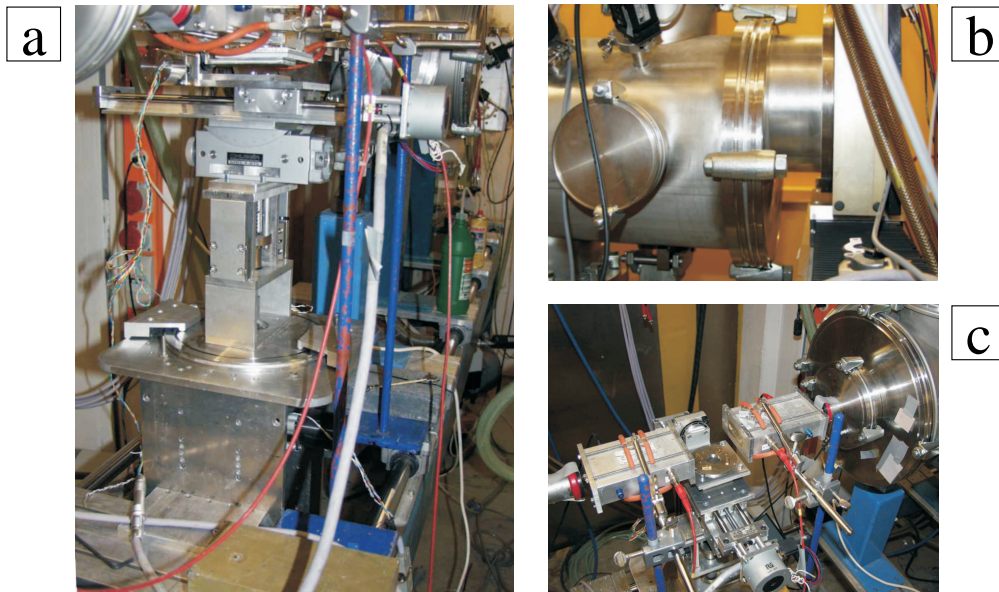


Abbildung 4.14: Bilder des experimentellen Aufbaus am Messplatz BW4 in Hamburg. **a)** Der vertikale Platzbedarf des Goniometerturms war so groß, dass der z-Hub in der optischen Bank versenkt werden musste. Dazu wurde er um  $90^\circ$  gedreht und mit zwei Füßen befestigt. **b)** Die Lage des zentralen Strahls auf dem Detektor wurde durch das asymmetrische Adapterstück bestimmt. **c)** Dargestellt sind die Tack-Grundplatte und die beiden Ionisationskammern zur Bestimmung der relativen Intensität vor und nach der Probe.

orts aufgelöste Information über die Intensität von Röntgenphotonen in seiner aktiven, runden Fläche. Die Ortsauflösung des Detektors entspricht dem relativen Abstand der Drähte. Diese betragen in horizontaler Richtung  $0.397\text{ mm}$  und in vertikaler Richtung  $0.405\text{ mm}$ . In einer Messzeit kam ein MarCCd Detektor zum Einsatz. Auch er liefert ein zweidimensionales Intensitätsbild, allerdings mit einer verbesserten Ortsauflösung von  $78\ \mu\text{m}$  in beiden Richtungen. In allen Fällen wurde der Detektor senkrecht zum Strahl gestellt. Der Abstand des Stempels vom Detektor lag in der Größenordnung von  $12\text{ m}$ . Die relative Höhe des Detektors zum Strahl wurde so gewählt, dass die Lage des direkten Strahls ungefähr die Höhe des Detektors im Verhältnis  $2:1$  teilt. Damit waren sowohl die für die Reflexionsgeometrie als auch für die Transmissionsgeometrie relevanten, kleinen Streuwinkel detektierbar. Praktisch realisiert wurde diese asymmetrische Stellung durch die Wahl eines asymmetrischen Adapterstückes, d.h demjenigen Werkstück, das den Strahlengang zum Detektor hin abschließt. An der Stelle des direkten Strahls wurde ein Strahlfänger montiert. Er schützt den Detektor vor Strahlenschäden. Die lateralen Ausmaße des Strahlfängers begrenzen aber auch den zugänglichen Winkelbereich der gestreuten

Strahlung hin zu kleinen Werten. Aus diesem Grund muss ein geeigneter Kompromiss für die lateralen Ausmaße des Strahlfängers gefunden werden. Für unsere Belange wurde ein Strahlfänger von 6 mm Größe gewählt. Die laterale Ausdehnung des Strahls wurde durch den letzten Spalt in der Optikhütte auf ca.  $400\ \mu\text{m}$  eingestellt. Dies entspricht der örtlichen Auslösung des Gabrieldetektors.

#### 4.3.2.2 Messplatz ID13 an der ESRF

Der Messplatz ID13 am Speicherring der ESRF wird von einer Undulatorquelle gespeist. In der nachgeschalteten Optik wird Strahlung der Energie  $12.7\ \text{keV}$  selektiert und der Strahldurchmesser auf  $5\ \mu\text{m}$  begrenzt (Aufbau der Optik siehe [Lor03]). Letztere Eigenschaft wurde für diese Arbeit genutzt um im Endstadium der Enthftung auftretende polymere Fäden zu charakterisieren. Dazu wurden eine Vielzahl von Kleinwinkelstreuexperimenten durchgeführt, wobei jeweils nur einen kleiner Ausschnitt der Fäden beleuchtet war. Auf diese Art und Weise wurde die Fäden teilweise abgerastert.

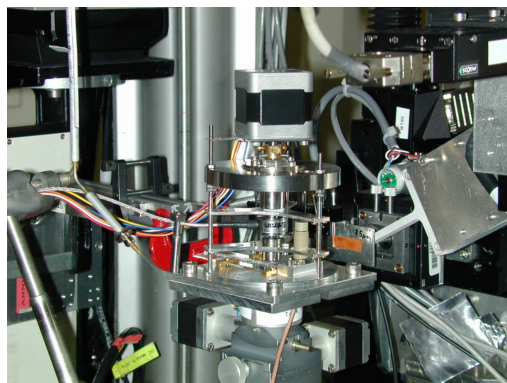


Abbildung 4.15: Aufbau am Messplatz ID13. Die Tack-Apparatur wurde auf dem vorhandenem Goniometer montiert. Unmittelbar vor (aus Sicht des Strahles, oben im rechten Bildteil) der Tack-Apparatur war eine Kupferfolie montiert, die in den Strahl gefahren werden konnte. Eine Ionisationskammer diente zur Bestimmung der einfallenden Intensität.

Die Durchführung des mechanischen Tack-Experimentes erfolgte auch an der ESRF mit der an die ESRF transportierten Tack-Apparatur. Ähnlich zu dem Aufbau am Messplatz BW4 wurde sie auf dortigen Goniometern befestigt, um eine beliebige Platzierung der Apparatur im Raum zu ermöglichen (siehe Abbildung 4.15). Als zweidimensionaler Detektor wurde eine MarCCD Kamera mit einer örtlichen Auflösung von  $64\ \mu\text{m}$  verwendet. Der Abstand Detektor-Probe war im Vergleich zu dem Aufbau am Messplatz BW4 mit  $0.49\ \text{m}$  vergleichsweise gering. Diese Tatsache ermöglichte auch die Arbeit mit einer nicht evakuierten Flugstrecke. Um die zu untersuchenden Fäden im Raum zu lokalisieren, wurde

eine Kupferfolie (siehe Abbildung) benötigt, die wahlweise vor die Tack-Apparatur in den Strahl gefahren werden konnte. Einmal im Strahl, wurde sie Quelle isotroper Röntgenstrahlung, die ein Schattenbild des Aufbaus mitsamt polymerer Fäden auf den Detektor warf. Daraus konnten die Koordinaten der Fäden berechnet werden.

#### 4.3.2.3 Siemens Diffraktometer

Reflexionsexperimente zur Filmcharakterisierung wurden am Siemensdiffraktometer des Lehrstuhles E21 des Physikdepartment an der Technischen Universität München durchgeführt. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 4.16 dargestellt.

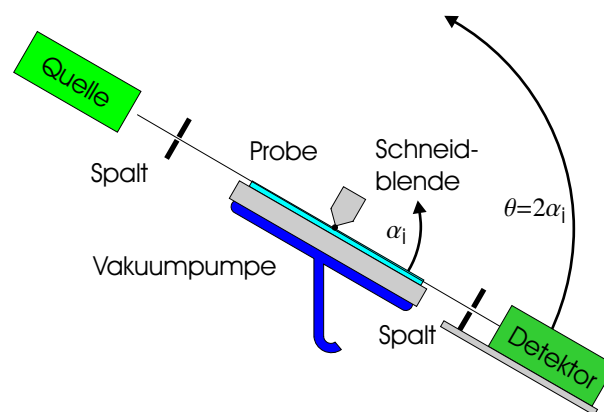


Abbildung 4.16: Aufbau des Siemensdiffraktometer am Lehrstuhl E21. Der Probenhalter ist zur Fixierung der Probe mit einer Vakuumpumpe verbunden. Direkt oberhalb der Probe befindet sich die Schneidblende zur Begrenzung des Strahldurchmessers. Gleichen Zweck dienen Spalte sowohl nach der Quelle als auch vor dem Detektor. Rotation von Probenhalter und Detektor finden um den gleichen Drehpunkt an der Unterkante der Schneidblende statt. Die Drehwinkel sind fest im Verhältnis 1:2 gekoppelt.

Als Röntgenquelle dient eine Kupferanode. Die charakteristische Wellenlänge von Kupfer liegt bei 0.154 nm. Die Strahlbreite wird durch Spalte auf 0.1 mm begrenzt. Die Probe wird auf einem Probenhalter gelagert und an diesem mit Hilfe einer Vakuumpumpe festgesaugt. Die Ausmaße der Projektion des Strahles auf die Probenoberfläche werden durch eine knapp über der Probe gelagerte Schneidblende begrenzt. Der Detektor liefert integrierte Röntgenintensität auf einer Fläche, deren Breite durch die zweiten Spalte auf wahlweise 0.2, 0.005 und 2 mm eingestellt werden kann. Generell ist die Röntgenquelle raumfest, Probenhalter mit Schneidblende und Detektor sind drehbar gelagert. Der Drehpunkt beider Bewegungen liegt in der unteren Kante der Schneidblende. Während einer Messung werden die Drehwinkel von Probenhalter und Detektor im Verhältnis 1:2 gekoppelt.

# Kapitel 5

## Charakterisierung von Haftklebstofffilmen

Im Vorfeld der Untersuchung der Enthftungsvorgnge beim Tack-Test wurden die verwendeten Haftklebstofffilme charakterisiert. Dabei sind folgende Fragen von Interesse:

1. Ist der Film in der Tiefe homogen? Gibt es Anreicherungsschichten von Material an der Oberflche?
2. Wie groB ist die Oberflchenrauhigkeit?
3. Gibt es laterale Inhomogenitten?

Filmeigenschaften hngen naturgemB neben den Eigenschaften des Klebstoffes selbst (siehe Kapitel 3.1) ganz entscheidend vom Herstellungsprozess ab. Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, wurden alle untersuchten Film gegossen.

Fragen 1 und 2 konnten mit Hilfe der Methode der Rntgenreflexion untersucht werden (siehe Abschnitt 5.1). Rntgenstreuung unter streifendem Einfall konnte diese Ergebnisse verfeinern (siehe Abschnitt 5.2). Zusdtzlich waren bei letzterer Methode Informationen ber die Strukturierung in lateraler Richtung in der Probenoberflche (Punkt 3) zugnglich. Alle Eigenschaften wurden relativ zur Luft als angrenzendes Medium betrachtet.

### 5.1 Rntgenreflexionsmessungen

In der Methode der Rntgenreflexion wird der Reflexionskoeffizient fr Rntgenstrahlung einer bestimmten Wellenlnge (im vorliegenden Fall  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ) als Funktion des Einfallswinkels gemessen. Prinzipien dieser Methode sind in Kapitel 4.3.1.3 erlutert. Praktisch durchgefuhrt wurden die Reflexionsmessungen an Haftklebstofffilmen am Lehrstuhl E21 aus dem Physik Department der Technischen Universitt Mnchen. Der dortige

Aufbau (siehe Kapitel 4.3.2.3) verlangt, dass die Probe in einem  $30^\circ$  Winkel zur Horizontalen gelagert wird. Dies bringt praktisch die Schwierigkeit mit sich, dass niedrig viskose Filme aufgrund der Fließbewegung nicht gemessen werden können. Allerdings war im Fall des ausreichend viskosen Standardpolymers P(EHA-co-MMA) eine Messung möglich.

### 5.1.1 Experiment & Justage

Bei der Reflektionsmessung wird zeitlich nacheinander die Reflektivität von monochromatischer Röntgenstrahlung an der Probe bei verschiedenen Einfallswinkeln (mit jeweils identischem Ausfallswinkel) gemessen. Konkret wurde bei örtlich fixierter Quelle die Probe um den Winkel  $\alpha$  angekippt und das System aus Detektor und Spalten um den Winkel  $2\alpha$  gedreht. Um eine Messung durchzuführen, müssen drei Voraussetzungen erfüllt sein, die durch die Justage der Probe erreicht werden sollen:

- Der Drehpunkt für Probe- und Detektorrotation müssen in der Probenoberfläche liegen. Dies bedeutet, dass bei Rotation der Probe das Zentrum der Projektion des Strahls auf der Filmoberfläche nicht wandert.
- Die Projektion des Strahls auf die Probenoberfläche soll möglichst symmetrisch zum Probenmittelpunkt liegen. Dies minimiert den Winkel, bei dem es zu Überleuchtungseffekten kommt.
- Die Reflexionsbedingung soll während der ganzen Messung erfüllt sein. Das heißt, der Detektor muss bei jedem Messpunkt um den doppelten Winkel angekippt werden im Vergleich zur Probe.

Die Justage der Probe erfolgt in mehreren Schritten:

1. Zum Einbau der Probe wurde der Probentisch von der Schneidblende entfernt. Die Probe wurde angesaugt.
2. Quelle, Probentisch und Detektor wurden parallel gestellt.
3. Der Probentisch wurde soweit an die Schneidblende angenähert, bis Letztere die Probenoberfläche gerade noch nicht berührte. Aufgrund der Transparenz der Klebstofffilme im optischen Bereich ist dieses nicht einfach. Praktisch wurde dieser Schritt bewerkstelligt, indem das spiegelverkehrte Bild der Schneidblende durch Reflexion an der Filmoberfläche an die Schneidblende selbst angenähert wurde. Verwechslungsgefahr bestand mit demjenigen Spiegelbild, das durch Reflexion an der Filmunterseite an der Grenzschicht zum Substrat entsteht. Da die Geometrie des Siemens



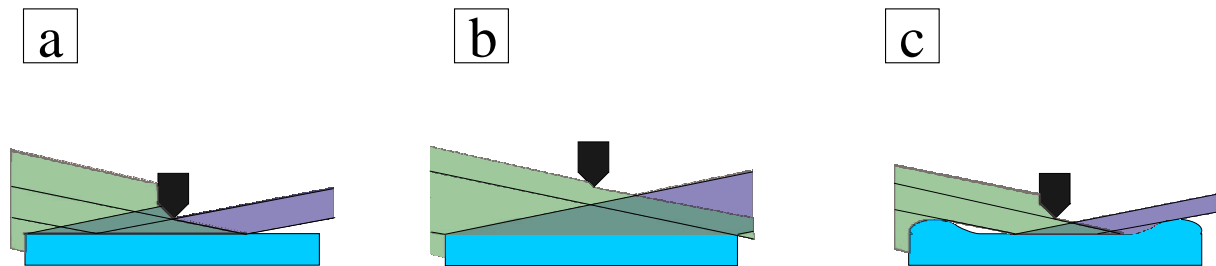


Abbildung 5.1: Justageprobleme bei der Reflexionsmessung **a)** Richtige Justage. Die beleuchtete Fläche ist kleiner als die Probenoberfläche. Die Änderungen der beleuchteten Fläche mit dem Einfallswinkel hebt die Winkelabhängigkeit des Röntgenflusses auf der Probenoberfläche auf. Die einfallende Intensität ist unabhängig vom Einfallswinkel. **b)** Die Schneidblende ist zu weit vom Film entfernt. Der Strahl überleuchtet die Probenfläche. Die einfallende Intensität sinkt mit dem Einfallswinkel. **c)** Ein Teil der Röntgenstrahlung wird bei Ein- und Ausfall von Erhöhungen am Filmrand abgeschirmt. Für kleine Einfallswinkel ist die Filmoberfläche nicht gleichmäßig zugänglich.

Diffraktometers garantiert, dass die untere Kante der Schneidblende mit dem Drehpunkt von sowohl dem Proben­tisch als auch des Detektorarms zusammenfällt, liegt der gewünschte Drehpunkt mit einer Genauigkeit im Bereich von  $\mu\text{m}$  damit knapp oberhalb der Probenoberfläche. Ein Berühren der Probe mit der Schneidblende sollte vermieden werden, da es zur Ausbildung einer Klebstoffverbindung, ähnlich wie beim Tack-Test, zwischen Probe und Schneidblende kommt, die bei Bestrahlung Ursache von störender Kleinwinkelstreuung werden könnte.

4. Die Winkel wurden kalibriert, um die Bewegung von Proben­tisch und Detektorarm aufeinander abzustimmen. Dazu wurde der Detektor nominell auf einen Winkel von  $0.4^\circ$  eingestellt. Die Lage der Probe wurde unter Bestrahlung in einem Winkelbereich zwischen  $0.15 - 0.25^\circ$  variiert (*rocking scan*). Für diese Messung war zur Schonung des Detektors ein Absorber nötig. Es wurde angenommen, dass an der Stelle des Maximums die Reflexionsbedingung erfüllt sei. Gleiches Verfahren wurde dann bei einem Winkelbereich von  $0.45 - 0.55^\circ$  am Proben­tisch und einem Winkel von  $1^\circ$  am Detektorarm wiederholt (ohne Absorber). Die Anpassung der Winkel erfolgte nach erfolgter Probemessung automatisch.
5. In der ersten Testmessung wurde primär auf Überleuchtungseffekte geachtet. Ziel ist es, dass Überleuchtungseffekte, die zwangsläufig im Grenzfall Einfallswinkel  $\alpha_i \rightarrow 0$  auftreten, erst unterhalb des kritischen Winkels von Bedeutung werden. Sollte al-

so in der Testmessung kein Plateau der Totalreflexion sichtbar sein, so wurde der Probenstisch noch näher an die Schneidblende herangefahren. Dies wurde solange in kleinen Schritten optimiert bis die Strahlbreite durch die Schneidblende soweit verringert wurde, dass beim kritischen Winkel die Projektionslänge des Strahls etwas geringer ist als die Probenlänge. Geometrische Justageprobleme sind auch in Abbildung 5.1 veranschaulicht.

Abbildung 5.2 zeigt die Messdaten an einem Film der Dicke  $28\ \mu\text{m}$  des Haftklebstoffes P(EHA-co-MMA). Die Daten wurden bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 0.154\ \text{nm}$  und mit einem Winkelabstand von  $1/100^\circ$  am Detektor gemessen. Damit ist die Filmdicke größer als die theoretisch maximal auflösbaren Strukturen von  $\approx 0.4\ \mu\text{m}$ . Die Auflösungsgrenze für kleine Strukturen ist durch den gemessenen Winkelbereich bestimmt. Sie liegt ungefähr bei  $1\ \text{nm}$ .

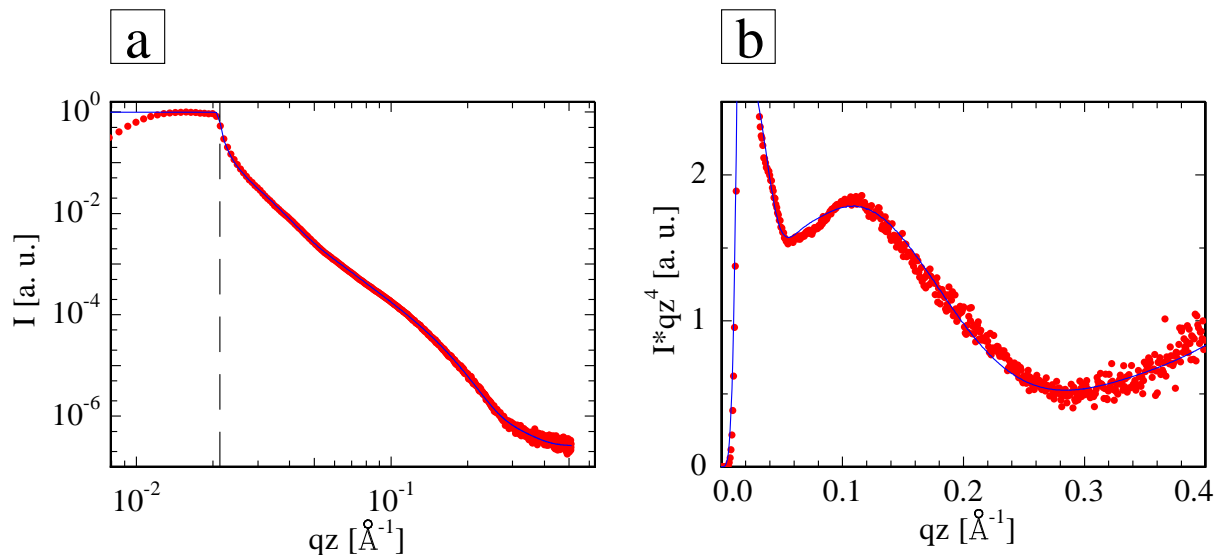


Abbildung 5.2: Reflektionsdaten (rote Punkte) mit Anpassung (durchgezogene, blaue Linie)  
 a) Die Intensität wurde in doppelt logarithmischer Auftragung über der zur Probenoberfläche senkrechten Komponente des Wellenvektorübertrags  $q_z$  aufgetragen. b) Die Daten aus Teilbild a) wurden mit linearer  $q_z$ -Achse und auf den für homogene Filme erwarteten  $q_z^{-4}$  Abfall normierten Intensität dargestellt.

Die gemessene Intensität über der senkrechten Komponente des Wellenvektorübertrags  $q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \alpha$  in Abbildung 5.2a zeigt für kleine Einfallswinkel einen Überleuchtungseffekt. Die Intensität steigt mit zunehmendem Winkel an. Dann ist die Plateauphase erreicht. Die beleuchtete Fläche ist kleiner als die Probenoberfläche, der Einfallswinkel liegt unter dem kritischen Winkel. Am kritischen Winkel fällt die Intensität ab. Der Abfall ist nicht homogen, sondern weist eine kleine Überhöhung auf. Der Film kann folglich in seiner

Tiefenstruktur nicht homogen sein. Diese Tatsache wurde in Abbildung 5.2b durch eine geänderte Auftragung verdeutlicht. Für die Reflektivität homogener Filme  $|R|^2$  gilt bei Einfallswinkeln  $\alpha$  über dem kritischen Winkel  $\sin \alpha > \sqrt{2\delta}$  ( $\delta$  Dispersion) nach Gleichung 4.37 näherungsweise:

$$\begin{aligned} |R|^2 &= \left| \frac{k_z^{(vac)} - k_z^{(pol)}}{k_z^{(vac)} + k_z^{(pol)}} \right|^2 = \left( \frac{\sin \alpha - \sqrt{n^2 - \cos^2 \alpha}}{\sin \alpha + \sqrt{n^2 - \cos^2 \alpha}} \right)^2 \\ &\approx \left( \frac{\sin \alpha - \sqrt{\sin^2 \alpha - 2\delta}}{\sin \alpha + \sqrt{\sin^2 \alpha - 2\delta}} \right)^2 \approx \left( \frac{1}{2 \sin \alpha} \frac{\delta}{\sin \alpha} \right)^2 = \frac{64\pi^4 \delta^2}{\lambda^4} q_z^{-4} \end{aligned} \quad (5.1)$$

In Abbildung 5.2b wurde die Intensität mit  $q_z^4$  multipliziert. Nach Gleichung 5.1 wird damit ein konstanter Verlauf für Winkel größer als der kritische Winkel erwartet. (Dies gilt natürlich nur solange die Intensität deutlich über dem Untergrund erhöht ist.) Eine Rauigkeit würde zu einem in dieser Auftragung linearen Intensitätsabfall jenseits des kritischen Winkels führen, wobei die Steigung mit wachsender Rauigkeit gewinnt. Stattdessen zeigt die gemessene Intensität eine deutliche Überhöhung in Folge einer inhomogenen Tiefenstruktur.

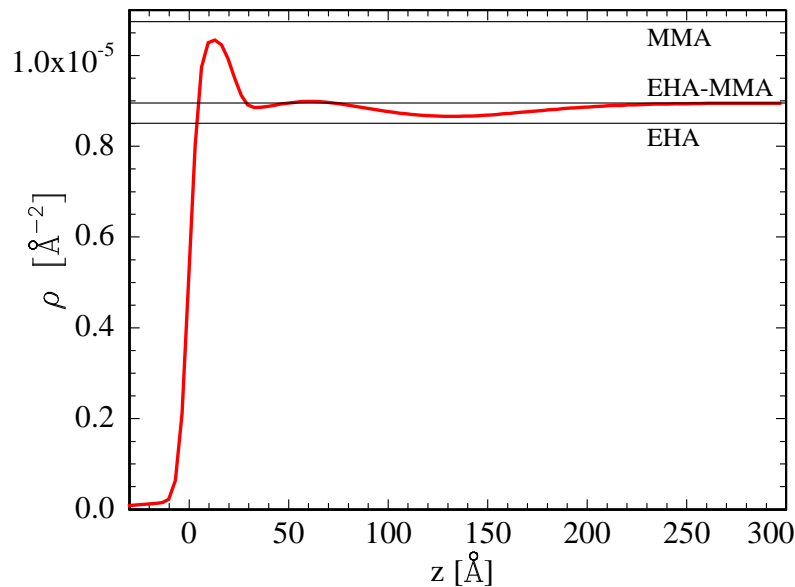


Abbildung 5.3: Streudichte  $\rho$  als Funktion der Probtiefe  $z$  die zur Erzeugung des Fits in Abbildung 5.2 angenommen wurde. Durch horizontale Linien sind die Streudichten der Homopolymere PMMA  $\rho_{MMA}$  und PEHA  $\rho_{EHA}$  sowie eine dem Monomeranteil entsprechende Mittel  $\rho_{EHA-MMA} = 0.2\rho_{MMA} + 0.8\rho_{EHA}$  eingetragen.

Ergebnis der Datenanpassung nach der in Kapitel 4.3.1.3 beschriebenen Methode ist das Streudichteprofil  $\rho(z) = \delta(z) \frac{2\pi}{\lambda}$ . Als Software wurde *Parratt 32, Version 1.5.2* verwendet. Da die Abweichung der Daten von einem homogenen Abfall vorallem in der auf den

$q_z^{-4}$ -Abfall normierten Auftragung zu Tage treten, konnte die von der Software angebotene automatische Anpassung auf reiner Intensitätsskala nicht benützt werden. In diesem Sinne wurde die Software Parratt nur verwendet, um für ein angenommenes Streudichteprofil, die Reflektivität zu errechnen. Das Streudichteprofil selbst wurde von Hand variiert. Abbildung 5.3 zeigt das Streudichteprofil, dessen berechnete Reflektivität am besten zu den gemessenen Daten (vergleiche Abbildung 5.2) passt. Angenommen wurde eine Oberflächenrauigkeit von  $4.1 \text{ \AA}$  an der Grenzfläche Luft-Polymer. Es folgt eine Anreicherungsschicht der Komponente MMA von circa  $30 \text{ \AA}$  Tiefe, die von einer Mischschicht der Tiefe  $60 \text{ \AA}$  mit der den Monomeranteilen entsprechenden Streudichte abgelöst wird. Schließlich wurde eine Anreicherungsschicht der Majoritätskomponente EHA der Ausdehnung  $100 \text{ \AA}$  angenommen, die dann in die gemittelte Streudichte der Homopolymere  $\rho_{EHA-MMA} = 0.2\rho_{MMA} + 0.8\rho_{EHA}$  übergeht.

Chemisch besteht, wie in Kapitel 3.1 dargelegt, der untersuchte Haftklebstoff aus einem statistischen Copolymer mit einem Monomeranteil von 20% MMA und 80% EHA. Als Homopolymere sind PEHA und PMMA nicht mischbar. Einer Entmischung auf makroskopischer Ebene wirkt die Tatsache entgegen, dass die Monomere in einer Kette chemisch verbunden sind. Trotzdem kommt es, wie die oben dargelegten Ergebnisse zeigen, zur Ausbildung von Schichten.

Offensichtlich lagern die Polymerketten an der Grenzfläche Polymer-Luft verstärkt Ketensequenzen, die aus dem Monomer MMA bestehen, an der Oberfläche ab. Als Konsequenz der chemischen Bindungen zwischen den Monomeren, muss dies unter der gemessenen Anreicherungs- zu einer Verarmungsschicht führen. Dies wurde auch experimentell beobachtet. Möglicherweise selektiert die Oberfläche sogar Polymerketten, die sich durch möglichst lange Sequenzen der Minoritätskomponente MMA in der Hauptkette auszeichnen. Zum Beispiel könnte dies bereits beim Herstellungsprozess aus der Polymerlösung erfolgen, die sich durch eine hohe Beweglichkeit der Ketten ausgezeichnet.

Der Auswahlmechanismus, der die Anreicherung der Monomerkomponente MMA an der Oberfläche steuert, folgt nicht dem Verhältnis der Oberflächenspannung der Komponenten im Volumen. Für die Oberflächenspannung des Homopolymers PMMA wurde in der Literatur  $\gamma_{PMMA} = 41 \text{ mN/m}$  angegeben [BI89] und im Fall des Homopolymers PEHA  $\gamma_{PEHA} = 30 \text{ mN/m}$  [dHJ99]. Generell wird im Gleichgewicht die Oberflächenenergie minimiert. Im Volumen gilt  $\gamma_{PMMA} > \gamma_{EHA}$ . Diese Größen sind, wie obige Messergebnisse zeigen, im Fall des statistischen Copolymers nicht für den Prozess der Oberflächenanreicherung bestimmend.

## 5.2 Ultra-Kleinwinkelröntgenstreuung unter streifen- dem Einfall

Ultra-Kleinwinkelröntgenstreuung unter streifen- dem Einfall (*grazing incidence ultra small angle X-ray scattering*, GIUSAX) an Haftklebstofffilmen wurde im Vorfeld der Untersuchungen zur Enthftung mit Röntgenstreuungsmethoden vorgenommen (vergleiche Kapitel 7), um eine mögliche Strukturierung der Filmoberfläche schon vor dem Tack-Test zu untersuchen.

### 5.2.1 Justage & Durchführung

Die Messungen fanden, wie die im Kapitel 7.1 beschriebene in-situ Ultra-Kleinwinkelröntgenstreuung, am Messplatz BW4 am HASYLAB (Hamburg) statt. Die Beschreibung des Messplatzes kann in Kapitel 4.3.2.1 nachgelesen werden. Abbildung 5.4 zeigt schematisch den Aufbau.

Untersucht wurde ein Haftklebstofffilm des Polymers P(EHA-co-MMA) der Dicke  $34 \mu\text{m}$ . Als fester Einfallswinkel relativ zur Probenoberfläche wurde  $\alpha_i = 0.3^\circ$  eingestellt. Bei einem Strahldurchmesser von  $d_S \approx 400 \mu\text{m}$  wird folglich auf der Filmoberfläche ein Gebiet der Breite  $d_S$  und der Länge  $L_S = \frac{d}{\sin \alpha_i} = 76 \text{ mm}$  illuminiert. Dies entspricht der Länge, der bei der Filmpräparation verwendeten Glassubstrate. Der Einfallswinkel  $\alpha_i$  lag oberhalb des kritischen Winkels  $\alpha_c$  des verwendeten Materials. Letzterer kann für das untersuchte Haftklebstoffsystem und der verwendeten Wellenlänge  $\lambda = 0.138 \text{ nm}$  Tabelle 5.1 entnommen werden (siehe auch Kapitel 3.1).

Monomer Name	Summenformel	Dichte [ $\text{kg l}^{-1}$ ]	kritischer Winkel [ $^\circ$ ]
EHA	$C_{11}H_{20}O_2$	0.98	0.130
MMA	$C_5H_8O_2$	1.205	0.148
EHA-co-MMA	$C_{98}H_{176}O_{20}$	1.018	0.138

Tabelle 5.1: Zusammenstellung der kritischen Winkel der beteiligten Monomere und des statistischen Copolymers (siehe auch Kapitel 3.1).

In Abbildung 5.5 ist ein zweidimensionales Detektorbild dargestellt. Der Detektor befand sich im Abstand von 12.556 m von der Probenmitte. An der nominellen Position des Primärstrahls befindet sich ein Strahlfänger, um den Detektor vor Strahlenschäden zu beschützen. Der Einfallswinkel wurde so gewählt, dass die spekuläre Reflexion (Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel,  $\alpha_i = \alpha_f$ ) oberhalb des Detektors liegt. Auch dies dient dem Schutz des Detektors.

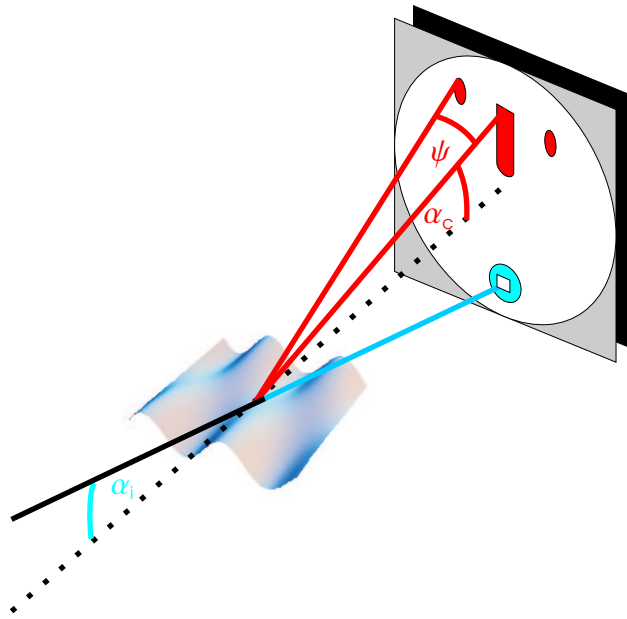


Abbildung 5.4: Aufbau des Ultra-Kleinwinkelröntgenstreuexperimentes unter streifendem Einfall. Röntgenstrahlung trifft im Einfallswinkel  $\alpha_i$  auf den Film (symbolisch gewellte, blaue Fläche), gestreute Strahlung wird durch einen zweidimensionalen, positionssensitiven Detektor registriert. Diffuse Streuung wird im kritischen Winkel oberhalb des Filmhorizonts (angedeutet durch die gestrichelte Linie) erwartet. Die Auslenkung aus der Streuebene, definiert durch Proben senkrechte und einfallendem Strahl, wird durch den Winkel  $\psi$  bezeichnet. Schematisch sind für  $\psi = 0$  die Streubeiträge nicht aufgelöster, großer Strukturen eingezeichnet (roter, mittlerer Balken). Falls die Filmoberfläche, wie zum Beispiel im Falle der schematisch eingezeichneten Probe, eine laterale Strukturierung aufweist, ergeben sich Seitenmaxima bei nicht verschwindenden  $\psi$  (rote Ellipsen). Die nominelle Position des direkten Strahls wurde durch einen Strahlfänger verdeckt. Die spekuläre Reflexion wurde in der Zeichnung nicht berücksichtigt, da sie sich oberhalb des Detektors befand.

Als Orientierungsgrundlage für die Einstellung des Einfallswinkels  $\alpha_i$  diene die Lage des Probenhorizonts auf dem Detektor. An dieser Stelle ist die detektierte Intensität sehr niedrig. Mit Kenntnis des Detektorabstandes und dem Ort des direkten Strahls auf dem Detektor kann der Einfallswinkel errechnet werden.

### 5.2.2 Datenanalyse & Ergebnisse

Gegenstand der Auswertung ist die diffuse, also nicht spekuläre Streuung. Sie ist maximal im sogenannten Yoneda-Peak [Yon63]. Zur quantitativen Auswertung wurde in der zweidimensionalen Streuintensität ein vertikaler Schnitt in der Streuebene, der Ebene, die

5.2. ULTRA-KLEINWINKELRÖNTGENSTREUUNG UNTER STREIFENDEM EINFALL 67

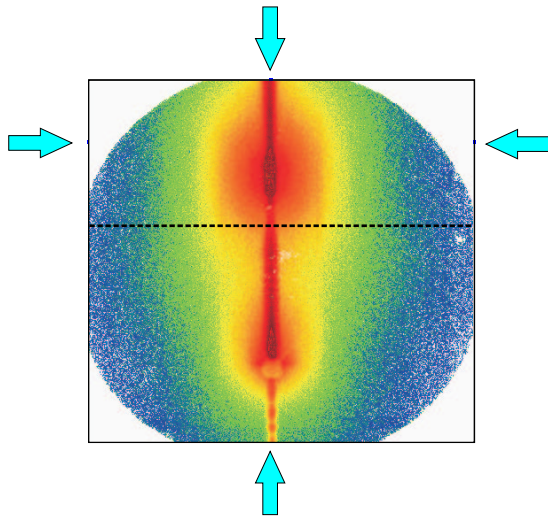


Abbildung 5.5: Zweidimensionales Streubild gemessen an einem EHA-co-MMA Film der Dicke  $h_0 = 34 \mu\text{m}$  unter streifendem Einfall von  $\alpha_i = 0.3^\circ$ . Die Farbabfolge von Blau über Grün, Gelb und Rot zeigt steigende Intensität an. Der Ort der zur Auswertung durchgeführten Schnitte wurde jeweils durch zwei entgegengerichtete Pfeile markiert. Eine gestrichelte Linie zeigt die Lage des Probenhorizonts an. Die Winkelausdehnung des Detektorbilds liegt in horizontaler, wie in vertikaler Richtung bei ungefähr  $0.9^\circ$ .

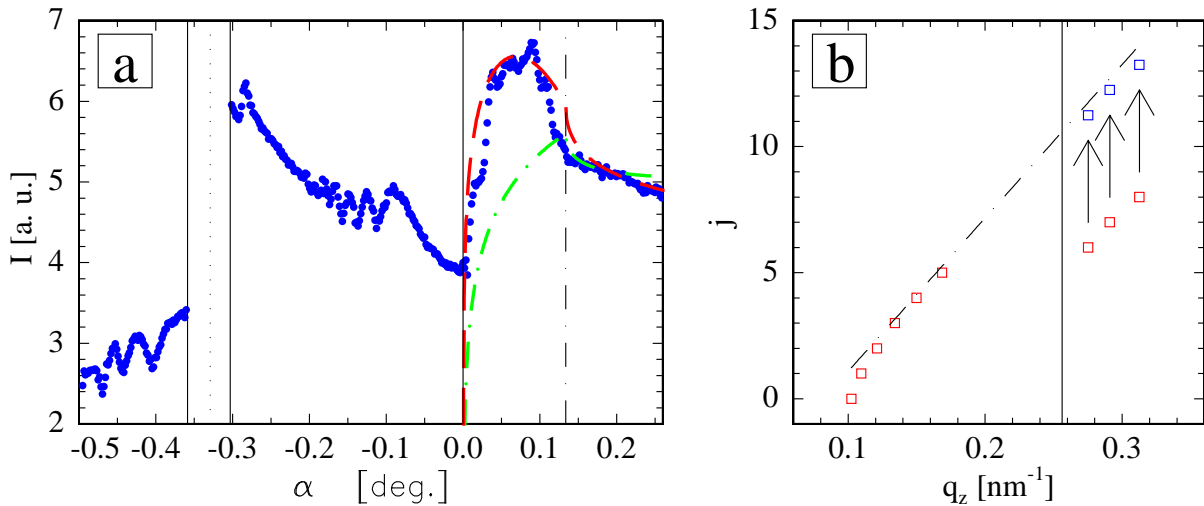


Abbildung 5.6: Schnitt in der Streuebene und Auswertung: **a)** Die Intensität wurde als Funktion des Ausfallswinkels  $\alpha$  relativ zum Probenhorizont aufgetragen. Dabei wurde die Schnittkurve aus zwei Einzelmessungen zusammengesetzt. Eingezeichnet wurde neben dem Probenhorizont (durchgezogene Linie bei  $\alpha = 0$ ) auch die Verlängerung des einfallenden Strahls (gepunktete Linie) mit den lateralen Ausmaßen des Strahlfängers (durchgezogene Linien zu beiden Seiten der direkten Strahlposition). Weiterhin wurden der kritische Winkel (Punkt-Strich-Linie) oberhalb des Probenhorizonts und die dazugehörige Transmissionsfunktion eingezeichnet (grüne Punkt-Strich Linie, siehe Gleichung 4.24). Ferner wurde eine Modellrechnung nach den Gleichungen 5.2 und 5.3 für die Funktion der Intensität eingetragen (rote, gestrichelte Linie) **b)** Zusammenhang zwischen dem Wellenvektorübertrag und der Abzählung der auftretenden Minima im vertikalen Schnitt. Diese werden einer Phase von einem ganzzahligen Vielfachen von  $\pi$  zugeordnet. Ein linearer Zusammenhang der Phase mit  $q$  ergibt sich, wenn die Punkte oberhalb um  $5\frac{1}{4}\pi$  nach oben verschoben werden (Pfeile). Die entsprechende Fitgerade ist eingezeichnet.

von spekulär reflektierten Strahl und einfallendem Strahl aufgespannt wird, durchgeführt. Weiterhin wurde an der Stelle des Yoneda-Maximums ein horizontaler Schnitt senkrecht zur Streuebene gemacht. Die Position der Schnitte ist in Abbildung 5.5 eingezeichnet. Abbildung 5.6 zeigt den vertikale Schnitt. Um gleichzeitig eine gute Zählstatistik in Punkten niedriger Intensität zu erreichen und auch in Punkten hoher Intensität einen Überlauf des Detektors zu vermeiden, musste die Kurve aus zwei Einzelmessungen unterschiedlicher Zählzeit zusammengesetzt werden (90 s und 3 h). Folgende Charakteristika sind in dem Schnitt präsent:

1. **Yoneda-Peak:** Diese Überhöhung der Intensität oberhalb der Probenhorizonts ist Folge der makroskopischen Grenzfläche Polymer-Luft.
2. **Modulation:** Der Intensitätsverlauf ist ober- und unterhalb des Probenhorizonts moduliert. Dies wird durch eine innere Struktur im Film verursacht, die parallel zur Filmoberfläche ausgerichtet ist.

Punkt 1 wird durch den in Kapitel 4.3.1.2 eingeführten Ausdruck für den differentiellen Wirkungsquerschnitt  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  für diffuse Streuung beschrieben [SSGS88].

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{diff}} \propto |T_f(\alpha_f)|^2 \frac{\exp\{ -[(q_{z,m})^2 + (q_z^{m*})^2]\sigma^2/2\}}{|q_{z,m}|^2} \int_{S_0} dx dy \left( e^{|q_{z,m}|^2 C(x,y)} - 1 \right) e^{i(q_x x + q_y y)} \quad (5.2)$$

mit

$$q_{z,m} = \frac{2\pi}{\lambda} \left( \sqrt{\sin^2(\alpha_i) - 2\delta} + \sqrt{\sin^2(\alpha_f) - 2\delta} \right) \quad (5.3)$$

$T_f$  bezeichnet die Transmissionsfunktion,  $\delta$  die Dispersion und  $C(x, y)$  die Höhen-Höhenkorrelationsfunktion im Medium. Im Fall  $\alpha_i > \alpha_f$  und  $\alpha_i > \sqrt{2\delta}$  dominiert der erste, reelle Term in Gleichung 5.3.  $q_{z,m}$  ist dann in Betrag und Richtung weitgehend unabhängig von  $\alpha_f$ . Auf dem Detektor wird die Winkelabhängigkeit in vertikaler Richtung von der Transmissionsfunktion dominiert. Wie Abbildung 5.6a zeigt, trifft dies im vorliegenden Fall nicht zu, da die diffuse Streuung nicht am kritischen Winkel, sondern für ein kleineres  $\alpha_f$  maximal wird. Des Weiteren dokumentiert Abbildung 5.6, dass in der vorgestellten Messung ein Einfallswinkel von  $\alpha_i = 0.3^\circ$  einem Ausfallswinkel  $0 < \alpha_f < 0.25^\circ$  gegenüber steht. Damit ist nach Gleichung 5.3  $q_{z,m}$  abhängig vom Ausfallswinkel. Die funktionale Winkelabhängigkeit ist bestimmt vom Verhältnis von  $\text{Re}(q_{z,m})^2 - \text{Im}(q_{z,m})^2$  und  $\text{Re}(q_{z,m})^2 + \text{Im}(q_{z,m})^2$  zu  $\sigma^2$  beziehungsweise der Korrelationsfunktion  $C$  mit  $C(0, 0) = \sigma^2$ . In Abbildung 5.6 sind sowohl der Verlauf der Transmissionsfunktion als auch der Verlauf von  $\frac{d\sigma}{d\Omega_{diff}}$  mit  $\sigma = 13 \text{ nm}$  und  $C = \sigma^2 \delta_x \delta_y$  eingezeichnet. Letztere Funktion weist ihr Maximum unterhalb des kritischen Winkels auf und passt daher besser zu den Daten. Sie ist aber nicht als Anpassung zu verstehen. Die Größenordnung der Rauigkeit passt nicht



zu den Reflexionsdaten aus Abschnitt 5.1 und die Form der Höhen-Höhenkorrelationsfunktion ist ein grobe Annahme. An dieser Stelle soll lediglich demonstriert werden, dass im Falle einer signifikanten Abhängigkeit der Größe  $q_{z,m}$  vom Ausfallswinkel der Yoneda Peak an einer vom kritischen Winkel verschiedenen Stelle sein Maximum aufweisen kann. Arbeiten über die Annahme verschiedener, realistischer Korrelationsfunktionen sind unter [SSGS88, SMB<sup>+</sup>95] zu finden.

Die Modulationen in der Intensität enthalten die eigentliche Information über die Tiefenstruktur der Probe. Wie Abbildung 5.6b zeigt, kann aus dem Winkelabstand der Minima, der sowohl unter als auch über dem Probenhorizont identisch ist, eine Größenordnung der Schichtstruktur nach  $D = \frac{2\pi}{\Delta q} = 370 \pm 10$  nm bestimmt werden. Der Fehler wurde so gewählt, dass er zu einer Verdopplung des Abweichungsquadrates aus Daten und Fitgerade führen würde (vergleiche Abbildung 5.6b). Die entsprechende Größenordnung wurde in der Reflexionskurve an einem Film ähnlicher Filmdicke und gleichen Klebstoffs und Herstellung nach gleichem Protokoll nicht detektiert (vergleiche Abschnitt 5.1). Eine Größenordnung von  $400 \mu\text{m}$  entspräche bei dem Winkelabstand der Datenpunkte von  $0.01^\circ$  am Detektor in der Reflexionskurve (vergleiche Abschnitt 5.1) ungefähr dem Abstand zweier Messpunkte. Offensichtlich konnte die mit Hilfe der Kleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall erhaltene Information in der Reflexionsmessung praktisch nicht mehr aufgelöst werden.

Abbildung 5.7 beschäftigt sich mit der Auswertung des horizontalen Schnitts, dessen Position in Abbildung 5.5 eingezeichnet ist. Die Intensität zeigt einen nicht homogenen Abfall mit dem horizontalen Wellenvektorübertrag  $q_y$ . Vielmehr ist eine so genannte Schulter in der Intensität zu sehen. Diese Schulter entspricht einer besonders häufig präsenten, lateralen Längenskala in der Filmoberfläche. Um die entsprechende Länge abzuschätzen, wurden die Daten mit nachstehender empirischer Formel gefittet:

$$I(q_y) = L(q_y)|_{h_A, b_A, n_A}^2 + L(q_y - q_S)|_{h_S, b_S, 2}^2 + 2L(q_y)|_{h_A, b_A, n_A} L(q_y - q_S)|_{h_S, b_S, 2} \quad (5.4)$$

$L(q_y)$  steht für eine gestreckte Lorentzfunktion gegeben durch:

$$L(q_y) = \frac{h}{1 + 4 \left(\frac{q_y}{b}\right)^n} \quad (5.5)$$

Die Lorentzfunktion wird somit als empirisches Modell benutzt, um sowohl den Peak bei  $q_y = 0$  zu modellieren, als auch die Schulter bei  $q_y = q_S$  darzustellen. Im Fall des zentralen Peaks bei  $q_y = 0$  ist die Breite  $b_A$  der Funktion gegeben durch die Auflösungsfunktion, das heißt durch die endliche Größe des Primärstrahls. Darüber hinaus trägt die Streuung an großen Strukturen oberhalb der Auflösungsgrenze zur Verbreiterung bei. Die Schulter wird

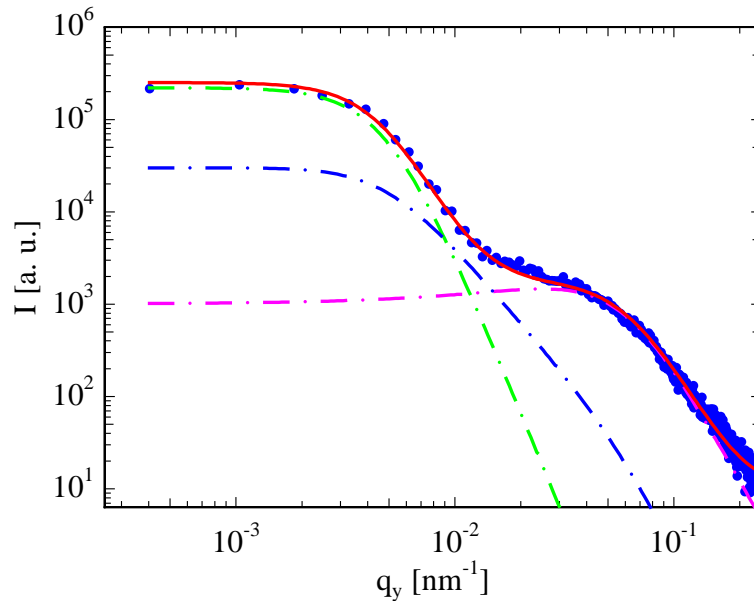


Abbildung 5.7: Schnitt senkrecht zur Streuebene: Die logarithmische Intensität wurde als Funktion des logarithmischen Betrags des horizontalen Wellenvektorübertrags aufgetragen. Aufgrund der Symmetrie der gemessenen Daten bezüglich der Streuebene konnten beide Seiten aufeinander abgebildet werden. Die Daten wurden nach den Gleichungen 5.4 und 5.5 gefittet (rote, durchgezogene Linie). Die Fitfunktion setzt sich zusammen aus einem Beitrag unauflöster Strukturen (grüne, gestrichelte Linie), einem Beitrag der aufgelösten, lateralen Strukturen (violette, gestrichelte Linie) und einem gemischten Term (blaue, gestrichelte Linie).

als wiederkehrende Wellenlänge im Realraum interpretiert. Die Breite des Strukturpeaks rührt vor allem von der Unregelmäßigkeit der Strukturen im Realraum her. Dies führt zu einer Aufweitung des Peaks. Dem wird mit der Breite der Lorentzfunktion  $b_S$  Rechnung getragen. Die Fitparameter sind in Tabelle 5.2 eingetragen.

$h_A$	470	$h_S$	38
$b_A$	$0.008 \text{ nm}^{-1}$	$b_S$	$0.111 \text{ nm}^{-1}$
$n_A$	2.9	$q_S$	$0.025 \text{ nm}^{-1}$

Tabelle 5.2: Fitparameter nach Funktion 5.4 und 5.5 wie in Abbildung 5.7 dargestellt. Parameter auf der linken Tabellenseite gehören zum Auflösungspeak (Index A), Parameter auf der rechten Seite beschreiben den Strukturpeak (Index S).

Das zentrale Ergebnis stellt die Lage des Strukturpeaks bei  $q_S = 0.025 \text{ nm}^{-1}$  dar. Im Realraum entspricht dies einer statistisch häufig präsenten Länge  $D$  mit

$$D = \frac{2\pi}{q_S \pm \Delta q_S} = 250 \pm 100 \text{ nm} \quad (5.6)$$

Die Größe des Fehlers stammt aus der Unsicherheit  $\Delta q_S$ , mit der die Bestimmung der Schulterposition behaftet ist. Als mögliche physikalische Ursache der lateralen Struktur könnte Mikrophasenentmischung, wie sie durch die Reflexionsmessung in senkrechter Richtung zur Probenoberfläche detektiert wurde, in Frage kommen. Denkbar ist auch die Präsenz einer lateralen Oberflächenstruktur.

### 5.3 Zusammenfassung

Filme der Dicke  $\sim 30 \mu\text{m}$  aus dem Haftklebstoffsystem P(EHA-co-MMA) wurden mit den Methoden Röntgenreflexion und Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall untersucht. Mit Hilfe der Röntgenreflexion konnte das Streudichteprofil in der Probentiefe getestet werden. Als primäres Ergebnis wurde eine Anreicherungsschicht der Minoritätskomponente über einen Bereich von  $30 \text{ \AA}$  an der Filmoberfläche detektiert. Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall löste darüberhinaus eine große Schichtstruktur von  $370 \text{ nm}$  parallel zur Probenoberfläche auf. Die chemische Natur der Schicht ist aus den Daten nicht zugänglich. Darüber hinaus zeigte Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall die Präsenz einer lateralen Strukturierung in der Größenordnung von  $250 \pm 100 \text{ nm}$ .



# Kapitel 6

## Makroskopische Strukturbildung beim Enthafte

### 6.1 Adhäsion beim Tack-Test

#### 6.1.1 Der dreistufige Tack-Test

Die drei Stufen des Tack-Tests, bestehend aus Annäherung, Andruck und Abzug können in Abbildung 6.1 nachvollzogen werden. In der Annäherungsphase (I) wird eine von Null verschiedene Kraft gemessen, sobald der Stempel in Kontakt mit dem Polymerfilm getreten ist. Wird der Stempel weiter in den Film hinein gepresst, wächst der Betrag des Andrucks linear mit der Zeit an, bis ein vorgegebener Maximalwert erreicht ist. An dieser Stelle wird die Bewegung des Motors gestoppt, der Stempel wird nicht weiter in den Film hinein gepresst.

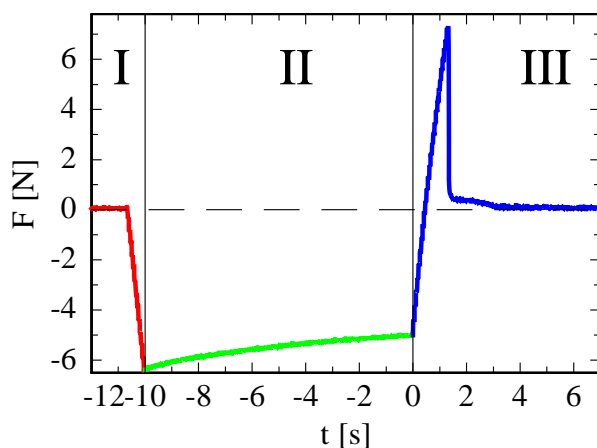


Abbildung 6.1: Kraft während der drei Stufen des Tack-Tests, bestehend aus Annäherungsphase (I), Andrucksphase (II) und Abzugsphase (III). Aufgetragen wurde die gemessene Kraft  $F$  auf den Stempel als Funktion der Zeit  $t$ . Negative Kraftwerte bedeuten, dass der Stempel auf den Film gedrückt wird, positive hingegen, dass der Stempel vom Film weggezogen wird. Die Nulllinie der Kraft wurde gestrichelt eingetragen.

In Phase (II) hat das unter Spannung stehende polymere Material Gelegenheit, den Druck durch Anpassung an die Stempeloberfläche beziehungsweise durch radialen Fluss nach au-

ßen abzubauen. In der Kraftkurve macht sich dies durch eine Relaxation des Andrucks bemerkbar. Während des Abzugs (Phase III) wird zunächst der negative Druck abgebaut, die noch negativen Kraftwerte sinken in ihrem Betrag. Schließlich erfolgt ein Vorzeichenwechsel der gemessenen Kraft und es muss Kraft vom Motor aufgebracht werden, um Stempel und Film weiter mit vorgegebener Geschwindigkeit zu trennen. Die Klebewirkung des Films wird somit spürbar. Die gemessene Kraft steigt weiter steil bis zu einem Maximum an. Danach bricht die Kraft drastisch ein, stabilisiert sich aber bei leicht positiven Werten. Es folgt die sogenannte Plateauphase konstanter kleinerer, positiver Kraft. Am Ende der Plateauphase verschwindet die gemessene Kraft, die Enthftung wird als abgeschlossen betrachtet.

**Definition der Standardparameter:** Soweit nicht explizit anderweitig spezifiziert, wurden alle in diesem Kapitel vorgestellten, mechanischen Experimente unter festen Parametern durchgeführt:

Ein polierter Messingstempel des Durchmessers 2 mm wurde mit  $50 \mu\text{m s}^{-1}$  an den Polymerfilm angenähert und mit einer Kraft von 6 N angedrückt. Der Kontakt wurde 10 s aufrechterhalten. Die Abzugsgeschwindigkeit stellt denjenigen Parameter dar, der versuchsabhängig variiert wurde. Ihr Wert ist bei der Darstellung der Ergebnisse angegeben. In diesem Kapitel werden ausschließlich mechanische Daten zu dem Haftklebstoffsystem P(EHA-co-MMA) vorgestellt. Die Standardfilmdicke ist, falls nicht explizit erwähnt,  $30 \mu\text{m}$ .

### 6.1.2 Spannungs-Dehnungskurven

Während des dreistufigen Tack-Tests wird die auf den Stempel ausgeübte Kraft  $F$  als Funktion des zurückgelegten Weges  $s$  des Stempels gemessen. Im Falle eines vollständigen, runden Stempelabdrucks (ob Letzteres der Fall ist, kann mit Hilfe der optischen Beobachtung durch das Substrat kontrolliert werden) kann die nominale Zugspannung  $\sigma$  aus der Kraft  $F$  und dem Stempeldurchmesser  $d$  berechnet werden:

$$\sigma = 4 \frac{F}{\pi d^2} \quad (6.1)$$

Üblicherweise wurden Stempel mit einem Durchmesser  $d = 2 \text{ mm}$  verwendet. Analog wird der zurückgelegte Weg  $s$ , verglichen mit der ursprünglichen Filmdicke  $h_0$  auf eine nominelle Filmdehnung  $\epsilon$ , normiert.

$$\epsilon = \frac{s}{h_0} \quad (6.2)$$

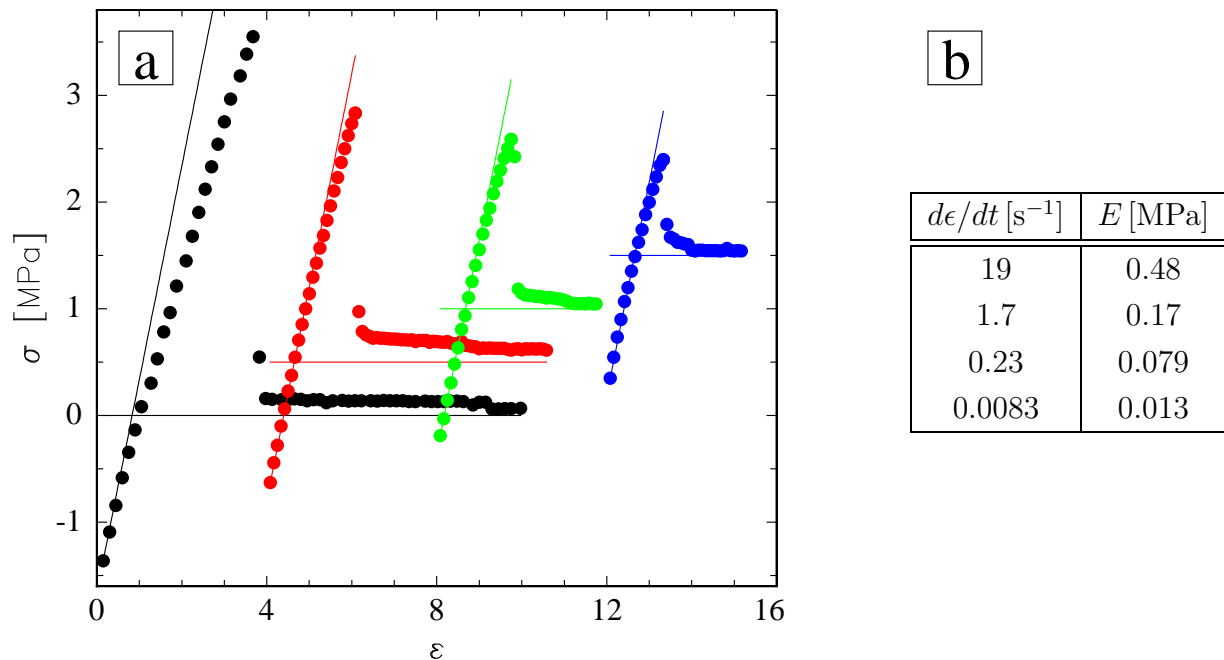


Abbildung 6.2: **a)** Spannungs-Dehnungskurven für verschiedene Abzugsgeschwindigkeiten (von links nach rechts  $560, 50, 7, 0.25 \mu m s^{-1}$ ). Die verwendeten Filme aus  $P(EHA-co-MMA)$  hatten eine Dicke von  $30 \mu m$ . Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die einzelnen Kurven auf Dehnungs- und Spannungs-Achse verschoben. Zur besseren Orientierung wurde weiterhin in dem für die jeweilige Kurve relevanten Bereich die Nulllinie der Spannung eingetragen. Zum Vergleich mit einem linearen Spannungsanstieg nach dem Hookeschen Gesetz wurde eine Gerade mit der Steigung  $2 MPa$  eingezeichnet. **b)** Die Tabelle schlüsselt die zu den Kurven in **a** zugehörigen Dehnungsraten  $d\epsilon/dt$  und den dazugehörigen Elastizitätsmodul  $E$  auf. Letzterer wurde nach Gleichung 3.4 berechnet (siehe Abschnitt 3.1.1.2).

Abbildung 6.2 zeigt Spannungs-Dehnungskurven für über Größenordnungen verschiedene Abzugsgeschwindigkeiten. Der qualitative Kurvenverlauf bleibt für alle Geschwindigkeiten ähnlich. Nach der Andrucksphase, die nicht mit dargestellt wurde, erfolgt ein ungefähr linearer Anstieg der gemessenen Spannungswerte. Für alle Geschwindigkeiten weichen die gemessenen Spannungswerte von einer anfänglich beobachteten Gerade nach unten ab. Dem Kraftmaximum folgt in allen Fällen eine zwar vorhandene, aber im Vergleich mit anderen Haftklebstoffdaten aus der Literatur, nicht sehr ausgeprägte Plateauphase. Nach der Einteilung wie sie Lakrouit und Mitarbeiter [LSC99] vorgenommen haben, entspricht die Kurvenform einem Typ I oder Typ II Kurve.

Die in Abbildung 6.2 eingezeichnete Gerade kann mit den Ergebnissen der Rheologiemessung verglichen werden. Für die Dehnung eines homogenen, elastischen Films ohne

Klebewirkung sagt das Hookesche Gesetz folgenden Spannungsverlauf voraus:

$$\sigma = E\epsilon \quad (6.3)$$

Wird die lineare Anfangsphase der Enthftung betrachtet, so zeigt Abbildung 6.2 zweierlei:

- Die Steigung ( $\sim 2 \text{ MPa}$ ) liegt für alle Abzugsgeschwindigkeiten deutlich über dem vergleichbaren E-Modul (siehe Tabelle in 6.2b).
- Die Steigung ist in erster Ordnung unabhängig von der Abzugsgeschwindigkeit.

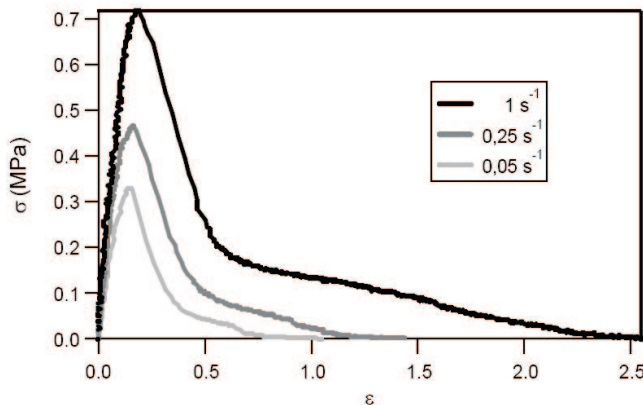


Abbildung 6.3: Die am Homopolymer PEHA gemessenen Daten aus der Dissertation von [Chi03] für drei verschiedene Dehnungsraten. Verwendete Parameter des Tack-Tests: Filmdicke  $100 \mu\text{m}$ , Andruck  $0.7 \text{ MPa}$ , glatter Stahlstempel mit Durchmesser  $6 \text{ mm}$ , Andrucksdauer  $1 \text{ s}$ .

Wie auch schon Abbildung 6.2 andeutet, steigt die maximal gemessene Spannung mit der Abzugsgeschwindigkeit. Dies wird näher in Abbildung 6.4 verdeutlicht. Dort wurde die maximale gemessene Spannung bei mindestens 5 vom Parametersatz identischen, unabhängigen Tack-Versuchen gemessen. Eingetragen wurden jeweils der ermittelte Mittelwert und als Fehler die Standardabweichung der gemessenen Werte.

Empirisch lässt sich der Zusammenhang zwischen maximal erreichter Spannung und dem Logarithmus der Abzugsgeschwindigkeit durch einen linearen Zusammenhang beschreiben. Interessant ist der Vergleich von maximaler Spannung und dem Elastizitätsmodul. Dies bezieht sich auf den Vergleich der Größenordnungen genauso wie auf den Verlauf beider Größen mit Dehnungsrate beziehungsweise Frequenz. Motiviert wird dieser Vergleich durch die experimentelle Beobachtung, dass Kavitätsbildung für das Absinken des Kraftwertes nach dem Maximum verantwortlich ist (vergleiche Abschnitt 6.3.1) und damit auch den Wert  $\sigma_{max}$  entscheidend beeinflusst. Theoretisch wurde vorausgesagt, dass in einem elastischen Medium ein bestehender Defekt bei Erreichen des folgenden hydrostatischen Spannungswerts  $\sigma_{cav}$  unkontrolliert expandiert [GW54, GL58]:



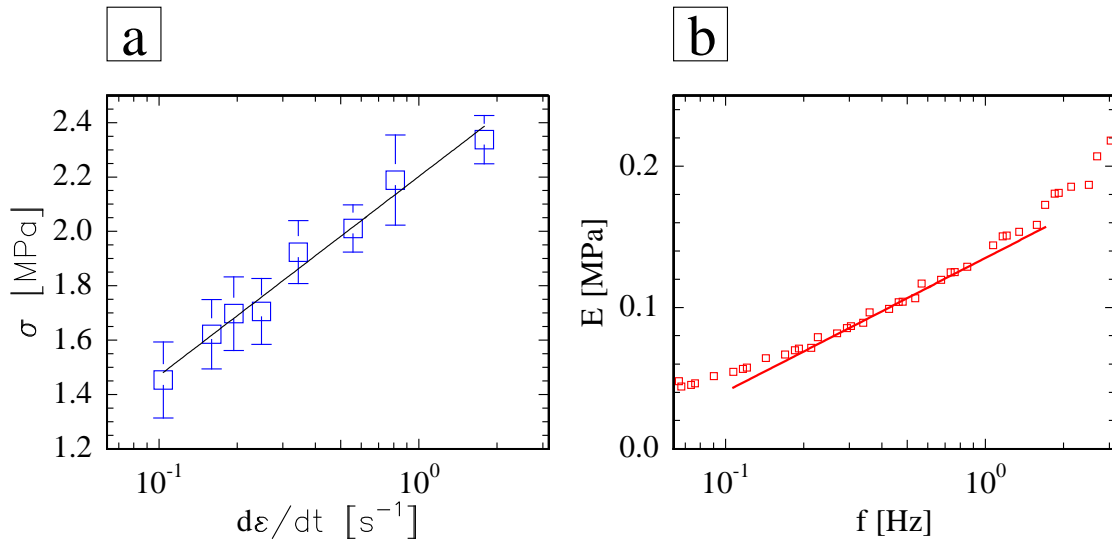


Abbildung 6.4: Vergleich der maximalen Spannung  $\sigma_{max}$  mit dem Elastizitätsmodul  $E$  für eine Serie von Abzugsgeschwindigkeiten. **a)** Abhängigkeit von  $\sigma_{max}$  von der Dehnungsrate  $d\epsilon/dt$  der Filme. Die Fehler der Daten entsprechen der Standardabweichung der erzielten Ergebnisse für unabhängige Versuche unter gleichen Bedingungen. Die Daten wurden mit dem auf logarithmischer Geschwindigkeitsachse linearen Zusammenhang  $\sigma$  [MPa] =  $0.73 \ln(d\epsilon/dt[s^{-1}]) + 2.2$  gefittet. **b)** Ausschnitt aus dem in Kapitel 3.1.1.2 vorgestellten Daten, die unter Verwendung von Gleichung 3.4 in den Elastizitätsmodul  $E$  umgerechnet wurden. An die Daten wurde zum Vergleich mit a) eine Tangente der Steigung 0.09 MPa angelegt.

$$\sigma_{cav} = \frac{5}{6}E \quad (6.4)$$

In diesem Sinn sollte der Spannungswert eng mit dem Elastizitätsmodul  $E$  verknüpft sein. Der Vergleich des in Abbildung 6.4 dargestellten Ergebnisses mit dieser Vorhersage und den in der Literatur publizierten Daten ergibt folgende Schlussfolgerungen:

1. In der Literatur wird der generelle Trend, dass die maximale Kraft mit der Abzugsrate steigt, bestätigt. Lakrouit und Mitarbeiter [LSC99] beobachteten bei sehr ähnlichen Systemen den gleichen Trend. Bei den untersuchten Haftklebstoffen handelte es sich um das Homopolymer Poly-2-Ethylhexylacrylat (PEHA) bzw. um ein Copolymer mit 2% Acrylsäure (AS) Zusatz. Wie in Abbildung 6.3 ersichtlich, wird dieser Trend auch in der Dissertation von [Chi03] gefunden. Generell wird dieses Verhalten dem Beitrag des Verlustmoduls, das ja per Definition proportional zur Deformationsrate ist, zugeschrieben [LSC99].
2. Die gemessenen maximalen Spannungswerte (siehe Abbildungen 6.2 und 6.4a) liegen im Vergleich zu Literaturangaben [LSC99, Chi03] höher. Direkt verglichen werden

kann die Dehnungsrate  $d\epsilon/dt = 0.23$  aus Abbildung 6.2, deren maximale Spannung bei circa 1.6 MPa liegt, mit der Kurve aus 6.3, deren Dehnungsrate als  $d\epsilon/dt = 0.25 \text{ s}^{-1}$  angegeben wird und deren maximale Spannung im Bereich von 0.45 MPa liegt.

3. Die gemessenen Spannungswerte liegen über dem Elastizitätsmodul. Diese Beobachtung wird in der Literatur bestätigt. In [LSC99] für die Systeme (PEHA, P(EHA-co-AS)) wurde die Diskrepanz als  $\sigma_{max} = 10G'$  angegeben. Wie in Abbildung 6.4 ersichtlich liegt die Größenordnung im gleichen Bereich.
4. Im Unterschied zu den in Punkt 3 erwähnten Daten aus der Literatur skalieren die Daten in Abbildung 6.4 nicht mit dem Elastizitätsmodul.

## 6.2 Enthaftungsmechanismen

Während der Abzugsphase wird der Stempel kontinuierlich vom Substrat getrennt. Das polymere Material muss somit ein ständig wachsendes Volumen ausfüllen. Da Haftklebstoffe fast inkompressibel und damit auch nicht dehnbar sind, müssen andere Strategien gefunden werden, um den hydrostatischen Stress abzubauen.

Wie in Kapitel 2.1 dargelegt, gibt es mehrere Versagensmechanismen in der Enthafungsphase:

1. Kavitation in Volumen
2. externes Risswachstum
3. internes Risswachstum

Bei den im Laufe dieser Arbeit durchgeführten Versuchen wurde aus obiger Aufzählung vorrangig Mechanismus 1 beobachtet. Daneben trat noch ein weiteres Phänomen auf, nämlich die Destabilisierung der äußeren Grenzfläche Polymer - Luft. Als Folge dessen dringen luftgefüllte Finger von außen in das polymere Material ein. Da die optischen Aufnahmen nahelegen, dass davon die eigentlichen Kontaktflächen Polymer-Stempel und Polymer-Glas nicht beeinflusst werden, konnte dieses Phänomen nicht Punkt 2 zugeordnet werden. Abbildung 6.5 zeigt für verschiedene Abzugsgeschwindigkeiten Mikroskopieaufnahmen durch das transparente Glassubstrat zu späten Enthafungsstadien.

Sowohl Form, Größe und Anzahl der Kavitäten als auch der von den äußeren Fingern eingenommene Flächenanteil hängen von der Abzugsgeschwindigkeit ab. Je schneller der Abzug umso mehr Kavitation tritt auf und umso geringer ist der Beitrag der luftgefüllten Finger. Für schnelle Abzüge kommt es überhaupt nicht zu einer Destabilisierung

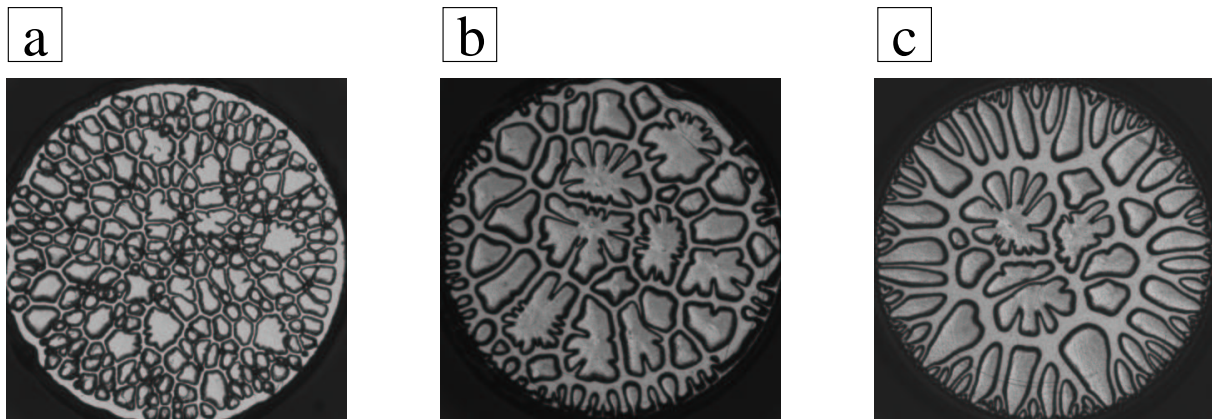


Abbildung 6.5: Optische Bilder zu späten Enthaftungsstadien. Die Bilder entsprechen variablen Abzugsgeschwindigkeiten: a)  $50 \mu\text{m s}^{-1}$  b)  $7 \mu\text{m s}^{-1}$  und c)  $0,25 \mu\text{m s}^{-1}$ , Bildgrößen:  $2 \times 2 \text{ mm}^2$

der Grenzfläche Luft-Polymer, allerdings wird auch hier die Querschnittsfläche durch von außen gleichmäßig eindringende Luft verringert. Analog zur Destabilisierung der äußeren Grenzfläche Luft-Polymer kann auch die innere Grenzfläche Kavität-Polymer destabilisiert werden. Dies führt zu verästelten Kavitätsformen und tritt vor allem bei niedrigen Abzugsgeschwindigkeiten auf. Abbildung 6.6 geht der Frage nach, in welchem Stadium des Tack-Tests welcher Mechanismus auftritt. Dazu wurden in den Spannungs-Dehnungskurven, die den optischen Bildern aus Abbildung 6.5 zugehörig sind, das erstmalige Auftreten von Kavitation beziehungsweise Lufteintritt eingezeichnet.

Für alle drei Messungen traten sowohl Kavitation als auch das Einschnüren der Querschnittsfläche des polymeren Materials auf. Es wurde dabei nicht unterschieden, ob es sich bei dem jeweiligen Mechanismus um die gleichmäßige Form mit stabiler Grenzfläche handelte, oder ob in Folge einer Destabilisierung der Grenzfläche verästelte Formen auftraten. Das Einschnüren der Polymerfläche von außen trat in allen Fällen in dem Moment auf, indem die Spannung nach dem Kraftmaximum rapide fällt. Kavitation kann erstmals sowohl vor dem Kraftmaximum (schnelle und mittlere Abzugsgeschwindigkeiten) als auch nach dem Kraftmaximum (langsame Abzugsgeschwindigkeiten) auftreten.

Das Auftreten von Kavitäten vor dem Kraftmaximum soll im Folgenden als **Kavitation erster Art** bezeichnet werden. **Kavitation zweiter Art** meint im Gegensatz dazu die Entstehung von Kavitäten nach dem Kraftmaximum. Die erste Population von Kavitäten tritt vor dem Spannungsmaximum auf, die zweite füllt unmittelbar nach dem Kraftabfall den noch verbleibenden lateralen Platz aus. In diesem Sinne kann die Tatsache, dass bei sehr langsamen Abzügen nur nach dem Kraftmaximum erstmals Kavitation beobachtet

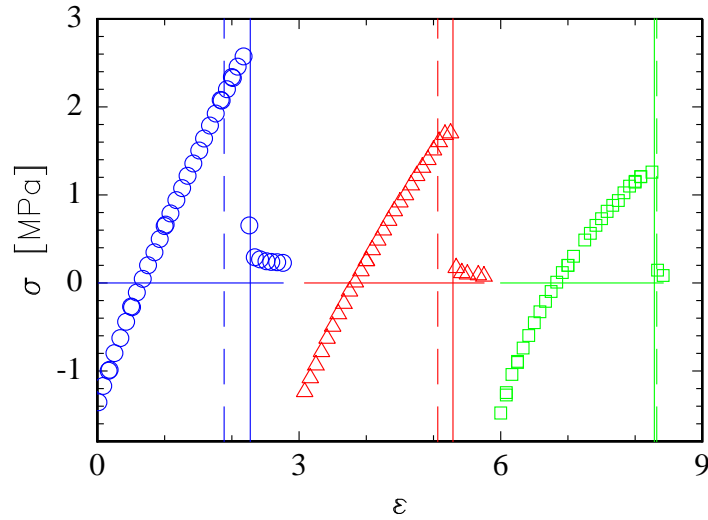


Abbildung 6.6: Auftreten von Kavitation beziehungsweise externen Risswachstums während des Tack-Tests. Aufgetragen wurden Spannungs-Dehnungskurven während der Abzugsphase für verschiedene Abzugsgeschwindigkeiten ( $50, 7, 0.25 \mu\text{m s}^{-1}$ ). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Kurven entlang der Dehnungsachse verschoben. Derjenige Dehnungszustand, bei dem die erste Kavität optisch detektierbar ist, wurde jeweils durch eine senkrechte, gestrichelte Linie markiert. Genauso wurde das erstmalige Auftreten von externem Risswachstum durch eine zweite, senkrechte aber durchgezogene Linie markiert. Die horizontalen durchgezogenen Linien stellen den jeweiligen dargestellten Dehnungsbereich der drei Kurven dar.

wird, als ein Fehlen der Kavitation erster Art interpretiert werden.

Im Laufe der Arbeit wurde auch der Mechanismus des internen Risswachstums beobachtet. Optische Mikroskopiebilder sind dazu in Abbildung 6.7 dargestellt. Internes Risswachstum trat verstärkt auf, wenn Stressabbau durch externe Luftfinger nicht möglich war. Zum Beispiel wurde es für dicke Filme und gleichzeitig hoher Andruckskraft beobachtet. Bei dieser Kombination wird in der Andruckphase viel polymeres Material an die Stempelränder transportiert, das dann im Anschluss ein Einschnüren des Polymerquerschnitts verhindert.

### 6.3 Kavitätsbildung und Wachstum

In diesem Abschnitt wird ausschließlich der Enthäftungsmechanismus der Kavitation betrachtet. Zunächst wird in einer allgemeinen Einleitung die qualitative Entwicklung der Kavitätsbildung und die Korrelation mit der Spannungs-Dehnungskurve erklärt. In einem weiteren Abschnitt folgt dann die quantitative Auswertung von Mikroskopiebildern.

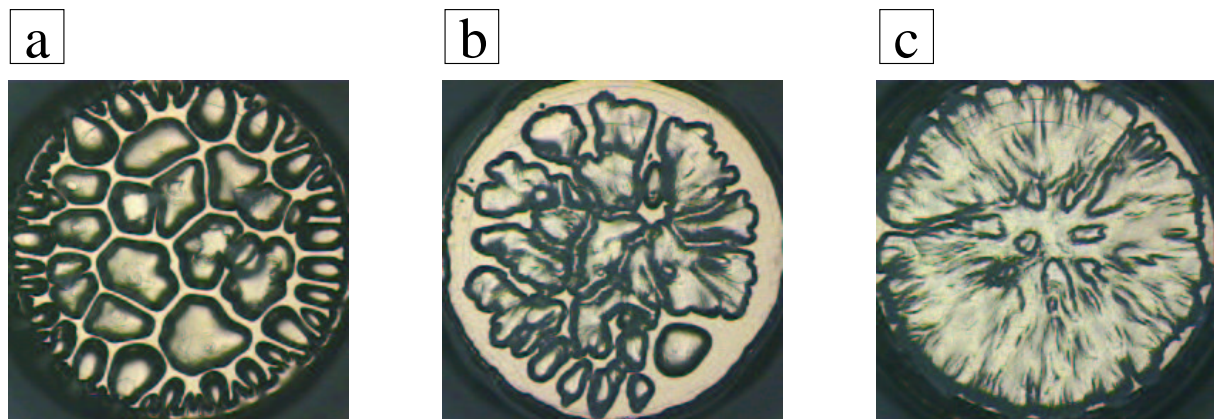


Abbildung 6.7: Optische Bilder zu späten Enthaftungsstadien. Alle Versuche wurden an Filmen der Dicke  $70\ \mu\text{m}$  durchgeführt. Die Abzugsgeschwindigkeit beträgt  $5.4\ \mu\text{m s}^{-1}$ . Als jeweilige Andruckskraft wurde in a)  $1\ \text{N}$  in b)  $3\ \text{N}$  und in c)  $6\ \text{N}$  eingestellt. Bildgrößen:  $2 \times 2\ \text{mm}^2$

### 6.3.1 Korrelation mit der Spannungs-Dehnungskurve

In Abbildung 6.8 ist eine Sequenz aus optischen Mikroskopieaufnahmen während des Tack-Tests zusammen mit der zugehörigen Spannungs-Dehnungskurve dargestellt.

In der Anfangsphase ist das polymere Material homogen. Kavitation erster Art tritt vor dem Spannungsmaximum auf (für andere Abzugsgeschwindigkeiten ist dies nicht notwendigerweise der Fall). Die Anzahl der Kavitäten steigt vor dem Spannungsmaximum, bestehende Kavitäten wachsen lateral. Im Bereich des Spannungsabfalls entstehen im Rahmen der Kavitation zweiter Art viele, schnell lateral wachsende Kavitäten. Alle Kavitäten bleiben voneinander isoliert. Nach dem Abfall ist die Kavitätsbildung abgeschlossen. Die Kavitäten wachsen nun nicht mehr lateral. Das laterale Wachstum wird in der Plateauphase von einem vertikalen abgelöst. Durch die fortschreitende Dehnung im Bereich des Kraftplateaus wird das polymere Material, das die Kavitäten umschließt, weiter ausgedünnt. Werden die Kavitäten im Querschnitt betrachtet, so gehen die runden Formen in polygonale über. Schließlich dringt Luft von außen in den inneren Bereich ein, und die polymeren Wände zwischen den Kavitäten werden von außen nach innen langsam durchbrochen. Jetzt ist die Enthftung abgeschlossen.

Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit der Aufteilung der Phasen des Tack-Tests wie sie von Creton vorgenommen wurden [Cre02]. Dabei wird, wie in Kapitel 2.2 erläutert, der Tack-Test in folgende Phasen eingeteilt:

1. Homogene Dehnung
2. Kavitätsnukleation

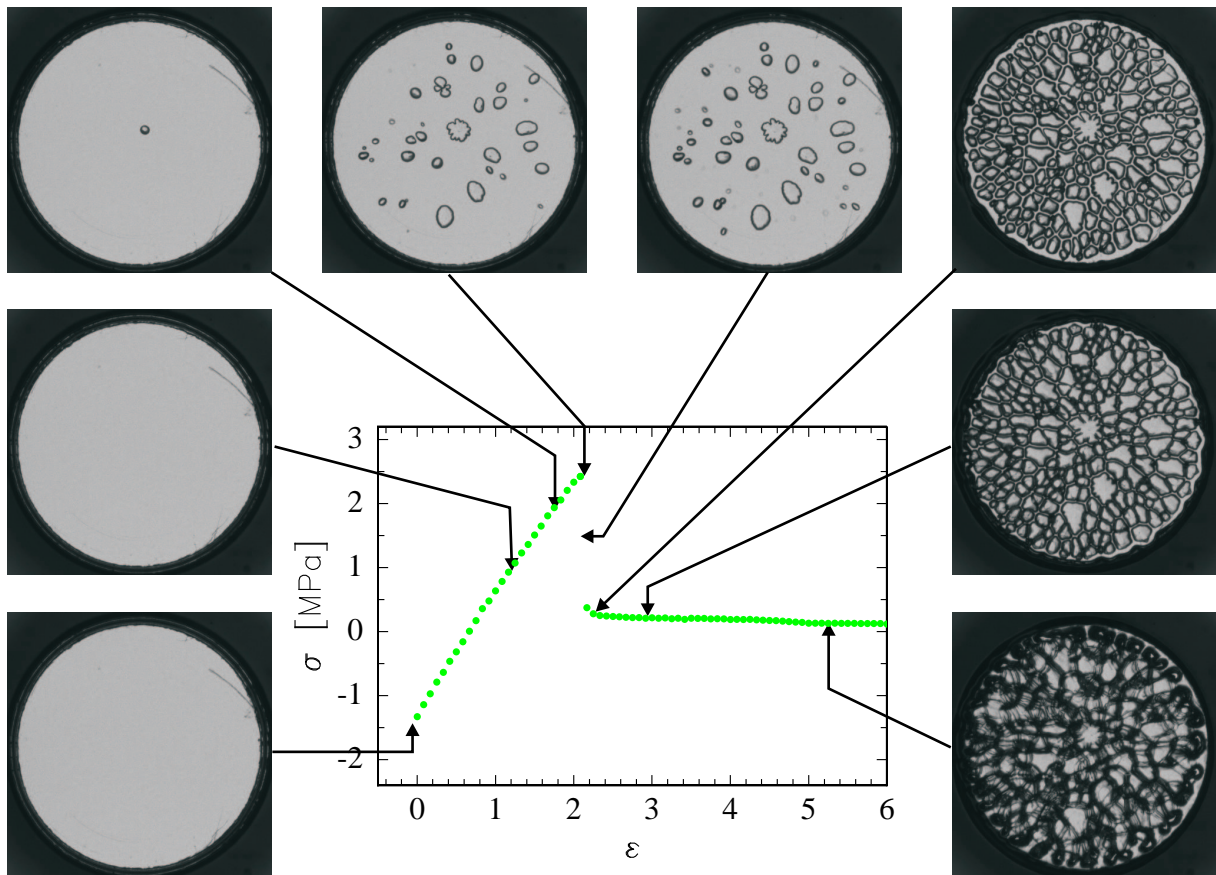


Abbildung 6.8: Gemessene Spannung  $\sigma$  als Funktion der Dehnung  $\epsilon$  während des Tack-Tests und 8 Momentaufnahmen der Kavitätsbildung mit Zuordnung zum zeitgleich gemessenen Spannungswert. Die Abzugsgeschwindigkeit betrug  $50 \mu\text{m s}^{-1}$ . Bildgrößen:  $2.2 \times 2.2 \text{ mm}^2$

3. Laterales Kavitätswachstum
4. Vertikales Kavitätswachstum
5. Eindringen der Luft

Durch die Beobachtung von zwei verschiedenen Arten von Kavitation mischen sich Phase 2 und 3, bestehende Kavitäten wachsen schon in der Phase der Nukleation anderer. Prinzipiell folgen unsere Beobachtungen aber der Einteilung nach [Cre02].

### 6.3.2 Quantitative Auswertung

Eine quantitative Auswertung sowohl einzelner Bilder als auch einer Bildsequenz, aufgenommen zum Studium der Kavitätsentwicklung, wurde durch eine selbstentwickelte Software möglich. Deren Prinzipien wurden in Kapitel 4.2.2 erläutert. Generell sind statistische Informationen über Größen, die die Gesamtheit der Kavitäten charakterisieren, zu jedem Zeitpunkt zugänglich. Daneben kann auch die Entwicklung einer einzelnen Kavität als Funktion der Zeit erfasst werden. Im Folgenden werden die Ergebnisse zu den Themen Kavitätsnukleation, Kavitätswachstum, Kavitätsgrößen und Kavitätsformen diskutiert. Alle präsentierten Aufnahmen wurden, soweit nicht explizit anders erwähnt, unter den im Folgenden präzisierten Standardbedingungen durchgeführt. Als Haftklebstoffsyst $\text{em}$  wurde P(EHA-co-MMA) mit einer Standardfilmdicke von  $30\ \mu\text{m}$  verwendet. Beim mechanischen Test wurde ein polierter Messingstempel des Durchmessers  $2\ \text{mm}$  mit der Geschwindigkeit  $50\ \mu\text{m s}^{-1}$  mit der Kraft  $6\ \text{N}$  auf die Filmoberfläche gedrückt. Die Andrucksphase dauerte  $10\ \text{s}$ . Einige Ergebnisse werden als Funktion der Abzugsgeschwindigkeit aufgeschlüsselt. Die Standardabzugsgeschwindigkeit, die zu Demonstrationszwecken im folgenden benützt wird, beträgt  $50\ \mu\text{m s}^{-1}$ .

#### 6.3.2.1 Nukleation von Kavitäten

Als Nukleation von Kavitäten wird das Erscheinen einer Kavität in dem vormals optisch homogenen, polymeren Material in Folge der Zugspannung beim Tack-Test bezeichnet. Die zentrale in diesem Abschnitt betrachtete Größe ist die Anzahl der Kavitäten als Funktion der Zeit während des Tack-Tests. Wie schon in Kapitel 6.2 erläutert, werden auch hier Kavitäten nach ihrem Erscheinungszeitpunkt vor beziehungsweise nach dem Kraftmaximum als Kavitäten erster oder zweiter Art bezeichnet. Optisch ist eine Kavität im Mikroskop theoretisch sichtbar, wenn sie eine Fläche von einem Pixel einnimmt (bei der verwendeten Standardeinstellung entspricht die Kantenlänge eines Pixels  $\sim 5\ \mu\text{m}$ ). Automatisch, das heißt von der entwickelten Software, wird eine Kavität erstmals erfasst, wenn das Kavitätsinnere eine gewisse Mindestfläche erreicht hat. Dieser Parameter kann variabel eingestellt werden, beträgt aber typischerweise zwischen 4 und 8 Pixel.

Abbildung 6.9 beschäftigt sich mit dem Nukleationszeitpunkt von Kavitäten während eines Standard Tack-Tests wie sie von der Software erfasst wurden. In Abbildung 6.9a sind alle vor dem Kraftmaximum erfassten Kavitäten, in Form und Anzahl in rot einem Mikroskopiebild aus der Plateauphase überlagert. Im konkreten, vorliegenden Fall sind 30 der insgesamt 176 Kavitäten als Kavitäten erster Art entstanden. Zu sehen ist neben der zahlenmäßigen Dominanz der Kavitäten zweiter Art auch das bevorzugte Wachstum der Kavitäten erster Art in Richtung von vor dem Kraftmaximum freien Flächen. In Abbil-

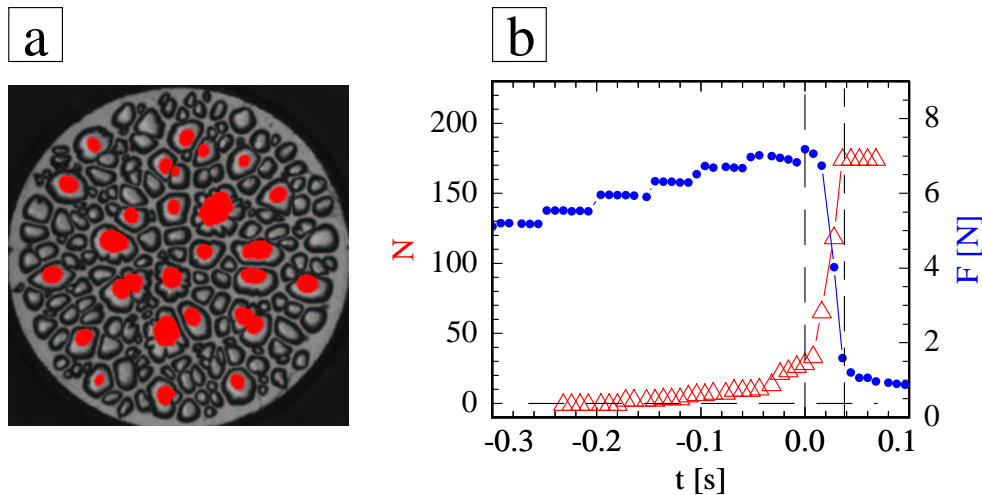


Abbildung 6.9: Kavitationsnukleation während des Tack-Tests. **a)** Überlagert wurden einem Mikroskopiebild aus der Plateauphase, die Kavitäten erster Art wie sie am Kraftmaximum vorlagen (Bildgröße:  $2 \times 2 \text{ mm}^2$ ). **b)** Kavitätsanzahl  $N$  als Funktion der Zeit  $t$  überlagert von der gleichzeitig gemessenen Kraft-Abstandskurve. Die Kraftwerte (blaue Punkte) wurden an der rechten vertikalen Achse aufgetragen. Die Kavitätsanzahl (rote Dreiecke) wurde an der linken vertikalen Achse aufgetragen. Ferner wurden zur Einteilung der Bereiche Kavitation erster Art, Kavitation zweiter Art und des abgeschlossenen Kavitätswachstums zwei vertikale Linien an der Stelle des Spannungsmaximums und am Beginn der Plateauphase eingezeichnet.

dung 6.9b ist die Kavitätsanzahl als Funktion der Zeit aufgetragen. Den Daten überlagert ist die zeitgleich gemessene Kraft, um eine Korrelation zu ermöglichen. Auch hier ist zu erkennen, dass Kavitation vor dem Kraftmaximum beginnt. Die Nukleation geht in mäßiger Rate vor dem Kraftmaximum weiter und steigert sich drastisch nach dem Kraftmaximum. Nach dem Erreichen der Plateauphase entstehen keine neuen Kavitäten mehr.

Abbildung 6.10 behandelt den funktionalen Verlauf der Kavitätsanzahl. Bestimmt wird die Nukleationsrate von Kavitäten aus dem Zusammenspiel von zweierlei Effekten [CG00]:

- Im Material liegen Defekte vor, die bei Erreichen eines Schwellenwertes der hydrostatischen Zugspannung  $\sigma$  sich zu einer makroskopischen Kavität auswachsen. Deren Anzahl im Stressintervall  $d\sigma$  wird als  $n(\sigma)$  bezeichnet.
- In der Nachbarschaft, deren laterale Ausmaße mit  $\xi$  bezeichnet werden, wird das Material Poiseuille-artig deformiert. Das zusätzliche Volumen der Kavität verringert den Stress, was wiederum die Wahrscheinlichkeit für Kavitationsnukleation verringert.

Um zu quantitativen Aussagen über die Nukleationsrate zu kommen, wurde von Chikina und Mitarbeitern eine Annahme über die Defektdichte gemacht, die ab einem niedrigsten



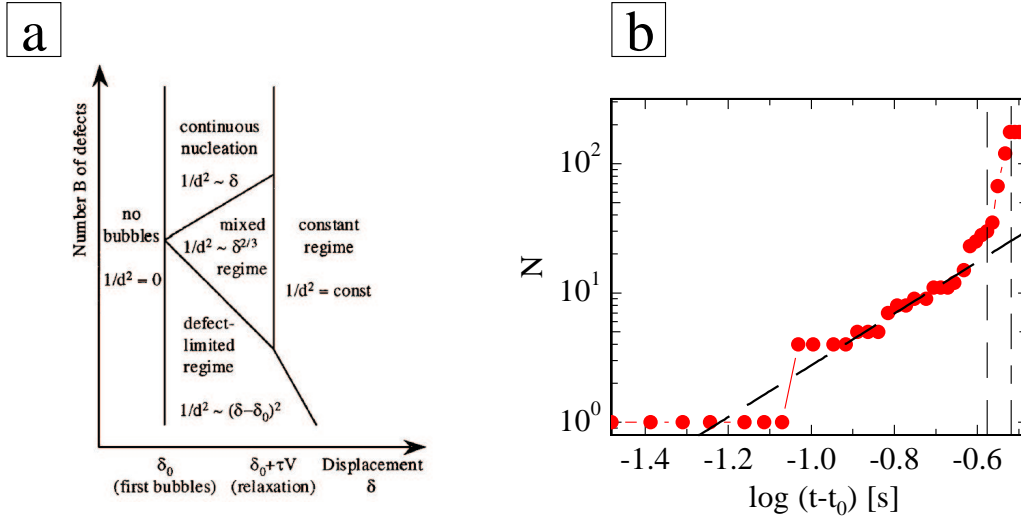


Abbildung 6.10: **a)** Theoretisches Modell für die Kavitätsanzahl (Abbildung aus [CG00]). In Abhängigkeit der Größe  $B$ , die die Anzahl von Defekten als Nukleationskeime widerspiegelt, wird das Skalenverhalten der Kavitätsdichte  $1/d^2$  in verschiedene Regime eingeteilt ( $d$  entspricht dem mittleren Abstand zweier Kavitäten.). **b)** Die Daten aus Abbildung 6.9b wurden doppelt-logarithmisch aufgetragen. Als Nullpunkt der Zeitachse wurde derjenige Zeitpunkt gewählt, bei dem erstmals eine Kavität im optischen Mikroskop detektierbar war (vergleiche Tabelle 6.1). Ferner wurde eine Gerade der Steigung 2 eingezeichnet, die dem defektlimitierten Fall aus dem Teilbild a entspricht. Die Stufigkeit der Daten kommt von der Tatsache, dass zu Beginn der Kavitationsnukleation nur wenige Kavitäten vorhanden sind.

Wert  $\sigma_0$  von Null verschieden ist:

$$n(\sigma) = B(\sigma - \sigma_0) \quad \text{für } \sigma \geq \sigma_0 \quad (6.5)$$

Das Material wird unmittelbar in der Nachbarschaft der Kavität deformiert. Dies mindert zwar die Dilatation des Materials, dadurch wird aber auch elastische Energie aufgrund der Scherung des Materials deponiert. Elastische Deformationen bilden sich instantan mit Nukleation und Wachstum einer Kavität aus. Die entsprechende Region sei durch  $\xi_{el}$  bezeichnet. Abgebaut werden kann diese durch die Scherung verursachte Spannung durch viskosen Fluss. Die entsprechende Region wächst mit der Zeit  $\xi_{visk}(t)$ . Allgemein finde Fluss auf der Zeitskala  $\tau$  statt.

$$\xi_{el} = \frac{h}{\sqrt{1 - 2\nu}} \quad \text{und} \quad \xi_{visk}(t) = \xi_{el} \sqrt{\frac{t}{\tau}} \quad (6.6)$$

Die Ausmaße der Bereiche  $\xi$  hängen entscheidend von der Kompressibilität des Materials ab, was sich in den Ausdrücken 6.6 in der Abhängigkeit von der Poissonzahl  $\nu$  wieder spiegelt. Für den Grenzfall inkompressibler Medien  $\nu = 0.5$  ergibt sich  $\xi_{el} \rightarrow \infty$ .

Entscheidend ist das Verhältnis des mittleren Kavitätsabstandes  $d$  zur lateralen Ausdehnung des elastischen Einflussbereichs  $\xi_{el}$ . Danach haben Chikina und Mitarbeiter drei Bereiche der Kavitationsnukleation, wie in Abbildung 6.10a abgebildet, ausgemacht:

- Der defektlimitierte Bereich ( $d > \xi_{el}$ )
- Kontinuierliche Kavitation ( $d < \xi_{el}$ )
- Der Mischbereich

Im defektlimitierten Bereich nukleieren Kavitäten außerhalb der Einflusszonen. Die Nukleationsrate ist damit neben dem von der Abzugsgeschwindigkeit bestimmten zeitlichen Anstieg der äußeren Spannung ausschließlich von der Verteilung der Nukleationschwellen bestimmt. Im Gegensatz dazu nukleieren Kavitäten in der kontinuierlichen Kavitation innerhalb des elastischen Einflussgebietes. Der Stress, der sie zur Nukleation bringt, kommt dabei hauptsächlich von der Scherdeformation des Materials. Ihre Rate ist damit neben der Verteilung der Schwellenwerte für die Spannung auch abhängig von der bestehenden Kavitationsdichte  $1/d^2$ . Für beide Fälle ist das Ende der Kavitation gegeben, wenn deponierte, elastische Energie durch viskosen Fluss ausgeglichen wurde. Dies sei der Fall, wenn gilt:

$$\xi_{visk} \simeq d \quad (6.7)$$

Die Autoren Chikina und Mitarbeiter schlagen ein Entweder-Oder von defektlimitierter Kavitation und kontinuierlicher Kavitation vor (siehe Abbildung 6.10a). Entscheidend dafür, welcher Bereich vorliegt, ist die Nukleationsrate am Anfang. Entweder sinkt  $d$  so schnell, dass quasi instantan  $d < \xi_{el}$  erreicht ist, oder aber die Rate ist ausreichend niedrig, dass  $d > \xi_{el}$  bleibt bis am Ende der Nukleationsphase  $d \simeq \xi_{visk}$  eintritt. Defektlimitierte Kavitation tritt damit auf für niedriges  $B$  (vergleiche Gleichung 6.5) und für langsame Abzugsgeschwindigkeiten. Im Gegensatz dazu wird kontinuierliche Kavitation für große  $B$  und schnelle Abzüge erwartet. Für die verschiedenen Bereiche wurden Skalenverhalten vorausgesagt mit denen die Daten über die Kavitationsanzahl verglichen werden. Zum Beispiel wurde für das defektkontrollierte Regime ein Anwachsen der Kavitationsdichte  $1/d^2$  mit der Dehnungsstrecke  $\delta$  nach folgendem Ausdruck vorausgesagt:

$$\frac{1}{d^2} \sim (\delta - \delta_0)^2 \quad (6.8)$$

$\delta_0$  bezeichnet dabei diejenige Dehnungsstrecke, bei der die erste Kavität nukleiert. Der Nukleationsverlauf für Kavitäten erster Art folgt, wie Abbildung 6.10 zeigt, diesem Verlauf. Anders verhält es sich mit den Kavitäten zweiter Art. Sie weichen von diesem Verhalten

ab. An dieser Stelle kann festgehalten werden, dass ein Teilbereich der Kavitationsnukleation den Vorhersagen des defektlimitierten Bereichs folgt, dann aber ein Übergang zu einem anderen Verhalten stattfindet. Im Anschluss soll im Gegensatz zu dem in der Publikation [CG00] behandelten Nebeneinander der Kavitationsregime ein Szenario mit einem zeitlichen Hintereinander der Regime diskutiert werden. Prinzipiell ermöglicht wird dies aufgrund der durch Nukleation bedingten Zeitabhängigkeit des mittleren Kavitätsabstandes  $d(t)$ :

1. In der Kavitations Phase erster Art entstehen Kavitäten mit elastischem Einflußgebiet  $\xi_{el}$
2. Als weitere Kavitäten erster Art nukleieren laufend neue Kavitäten außerhalb der Einflussgebiete  $\xi_{el}$  (**defektkontrolliertes Regime**  $d(t) > \xi_{el} > \xi_{visk}(t)$ ).
3. Die Dichte der Kavitäten steigt bis zum Kraftmaximum zu  $d(t_{max}) \simeq \xi_{el} > \xi_{visk}(t)$ .
4. Dann findet **kontinuierliche Nukleation** als Kavitation zweiter Art statt. Zwischen zwei bestehenden Kavitäten erster Art entsteht eine Kavität zweiter Art. Sie sind vor allem Folge von Scherdeformation zwischen Kavitäten erster Art und weniger von der in dieser Phase ja abnehmenden äußeren Zugspannung ( $\xi_{el} > d(t) > \xi_{visk}(t)$ ).
5. Der Nukleationsprozess stoppt, wenn der viskose Fluss ausgehend von der Deformation durch die Kavitäten zweiter Art die gesamte Kavitätsfläche erreicht hat  $d(t_{end}) \simeq \xi_{visk}(t_{end})$ .

Mit der Nukleation von Kavitäten zweiter Art beschäftigt sich Abbildung 6.11. Betrachtet wurde die Kavitätsquote, das heißt der relative Anteil der aktuellen Kavitätsanzahl zu der maximalen Kavitätsanzahl in der Plateauphase. Diese Größe wurde über dem zurückgelegten Weg aufgetragen. Der funktionale Kurvenverlauf verhält sich qualitativ, ungeachtet der Abzugsgeschwindigkeit, ähnlich. Circa 90 % der Kavitäten entstehen als Kavitäten zweiter Art in einem Wegabschnitt von  $s < 3 \mu\text{m}$ . (Die Quote ist etwas geringer für den schnellsten Abzug in 6.11.) Kurz nach dem Kraftmaximum entstehen ungefähr 10 % aller Kavitäten pro  $\mu\text{m}$ , was sich dann im letzten  $0.5 \mu\text{m}$  auf ca  $150 \% \mu\text{m}^{-1}$  steigert. In Bezug auf das vorgeschlagene Szenario sind folgende Anmerkungen zu machen:

1. Da die Quote der Kavitation zweiter Art konstant ist, ist folglich die Anzahl der Kavitäten zweiter Art proportional zu den Kavitäten erster Art. Dies könnte damit erklärt werden, dass sie als Folge der Scherdeformation von Kavitäten erster Art entstehen.

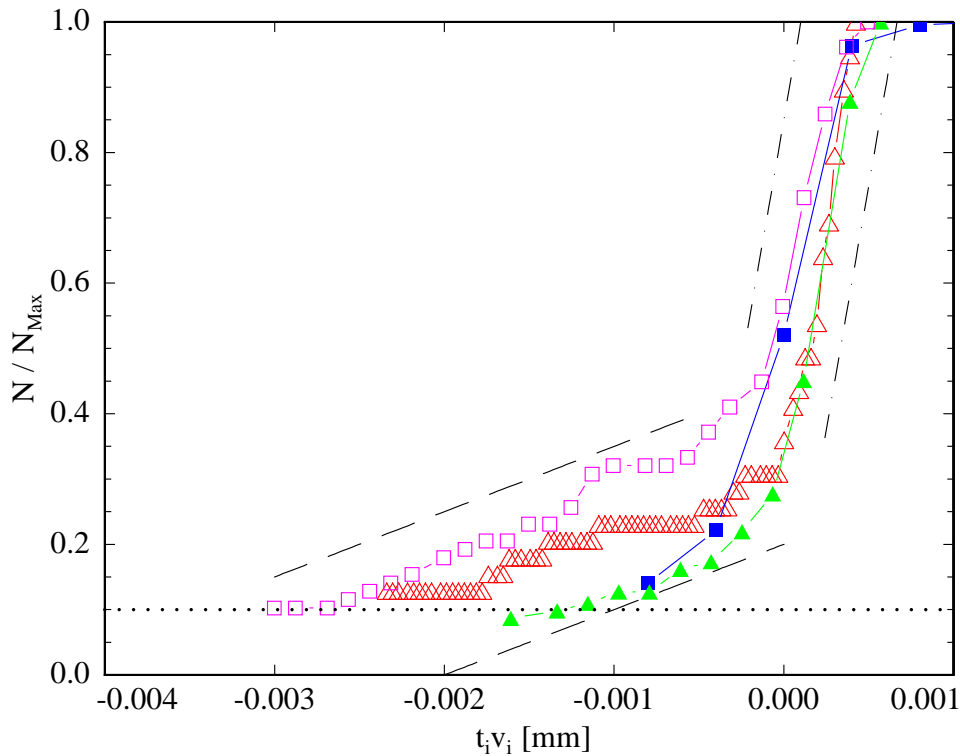


Abbildung 6.11: *Universelles Verhalten der Nukleation von Kavitäten zweiter Art. An der vertikalen Achse wurde die relative Kavitätsanzahl, bezogen auf die am Ende der Enthftung detektierte maximale Kavitätsanzahl aufgetragen. Der Nullpunkt der Zeitachse wurde auf das Ende der Kavitätsnukleation gelegt. Die Zeitachse des Experimentes  $i$  wurde multipliziert mit der zugehörigen Abzugsgeschwindigkeit  $v_i$ , was zu einer relativen Strecke  $s$  führt. Die aufgetragenen Daten wurden auf Kavitäten zweiter Art beschränkt. Die relative Anzahl der Kavitäten erster Art lag ungefähr bei 10%, was eine gepunktete, horizontale Linie andeutet. Die Funktion der relativen Kavitätsanzahl verhält sich unabhängig von der Abzugsgeschwindigkeit ähnlich. Die aufgetragenen Daten entsprechen  $50 \mu\text{m s}^{-1}$  (blaue, gefüllte Quadrate),  $22.7 \mu\text{m s}^{-1}$  (grüne, gefüllte Dreiecke),  $15.6 \mu\text{m s}^{-1}$  (rosa, offene Quadrate) und  $4.4 \mu\text{m s}^{-1}$  (rote, offene Dreiecke). Die Steigung der Anzahl der Kavitäten, die relative Nukleationsrate kann annäherungsweise am Anfang durch  $\approx 0.1 \mu\text{m}^{-1}$  und gegen Ende mit  $\approx 1.5 \mu\text{m}^{-1}$  beschrieben werden. Dies ist jeweils durch die Daten eingrenzende Geraden veranschaulicht.*

2. Der relative Weg, in dem Kavitäten zweiter Art entstehen, ist näherungsweise unabhängig von der Geschwindigkeit. Falls die Relaxation  $\tau$  für alle Abzüge in erster Ordnung konstant ist, ist die Bedingung  $\xi_{visk} \sim d_{end}$  für schnelle Abzüge in kürzerer Zeit erreicht als für langsame Abzüge. Qualitativ kann dies so verstanden werden, dass für schnelle Abzüge die Kavitätsdichten höher sind und damit auch die Abstände zwischen den Kavitäten kürzer.

Punkt 2 kann folgendermaßen quantitativ formuliert werden. Nach 6.6 gilt für den durch viskosen Fluss bestimmten Einflussbereich um eine Kavität  $\xi_{visc} = \xi_{el} \sqrt{\frac{t}{\tau}}$ . Für die Gesamtkavitätsdichte in der Plateauphase gilt  $n = \frac{1}{d_{end}^2}$ . Diese wird zum Zeitpunkt  $t_{end}$  realisiert, wenn  $\xi_{visc} \simeq d$  gilt. Damit gilt für die Zeit nach dem Kraftmaximum bis zum Ende der Kavitätsnukleation  $t_{end}$  und die entsprechend Wegstrecke  $\Delta s$ :

$$t_{end} = \frac{1}{\xi_{el}^2} \frac{\tau}{n} \quad (6.9)$$

$$\Delta s = \frac{1}{\xi_{el}^2} \frac{v\tau}{n} \quad (6.10)$$

$\Delta s$  sollte unter der Voraussetzung, dass  $\xi_{el}$  und  $\tau$  jeweils konstant sind genau dann unabhängig von der Abzugsgeschwindigkeit  $v$  sein, wenn gilt:

$$n \propto v \quad (6.11)$$

Dieser Frage wird im folgenden Abschnitt nachgegangen.

**Abhängigkeit der Kavitätsanzahl von der Abzugsgeschwindigkeit:** Wie in Abbildung 6.5 schon angedeutet, wächst die Anzahl der beobachteten Kavitäten mit der Abzugsgeschwindigkeit. Dies soll an dieser Stelle quantifiziert werden. Dazu wird in Abbildung 6.12 die jeweilige maximale Kavitätsanzahl von mehreren unabhängigen Messungen bestimmt und über der entsprechenden Dehnungsrate aufgetragen.

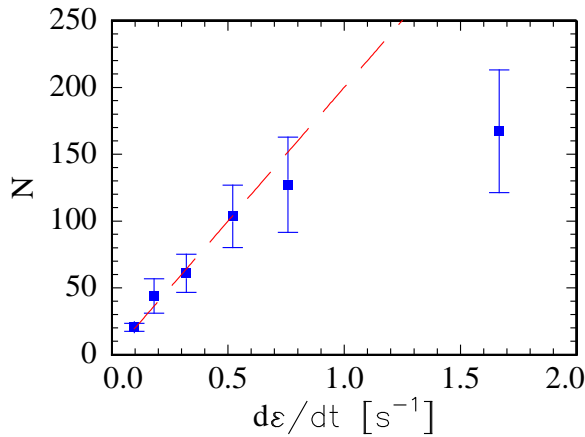


Abbildung 6.12: Abhängigkeit der gesamten Kavitätsanzahl  $N$  von der Dehnungsrate  $d\varepsilon/dt$ . Dabei wurden sowohl Kavitäten erster Art als auch Kavitäten zweiter Art gezählt.

Beobachtete Kavitätsanzahlen in der dargestellten Versuchsreihe lagen zwischen 17 und 222. Es wurde bestätigt, dass die Anzahl der Kavitäten mit der Abzugsgeschwindigkeit steigt. Allerdings konnte die Abhängigkeit der gesamten Kavitätsanzahl von der Dehnungsrate nicht vollständig durch einen linearen Zusammenhang angepasst werden. Für hohe Dehnungsraten weicht die Kavitätsanzahl zu kleineren Werten ab. Geringfügig erniedrigte Werte der Kavitätsanzahl könnten dadurch erklärt werden, dass die Auswertesoftware erst Kavitäten einer bestimmten Größe detektiert. Allerdings kann dies nicht die

Abweichung von der in 6.12 eingezeichneten Geraden begründen. Auch kann prinzipiell die Kavitätsanzahl nicht unbegrenzt mit der Abzugsgeschwindigkeit steigen. Die Abweichung nach unten für hohe Dehnungsraten würde in Gleichung 6.10 zu einer Erhöhung der zurückgelegten Strecke zwischen Kraftmaximum und Erreichen des Kraftplateaus führen. Dies widerspricht den experimentellen Beobachtungen aus Abbildung 6.11.

### 6.3.2.2 Kavitätswachstum

Der vorhergehende Abschnitt hat sich mit der Nukleation von Kavitäten beschäftigt. In diesem Abschnitt soll das Wachstum der Kavitäten nach der Nukleation betrachtet werden. Es ist anzunehmen, dass die Größe des Kavitätsvolumens die lateralen Ausmaße der Einflussregion einer Kavität  $\xi$  beeinflusst, da durch zusätzliches Volumen der Dilatationsstress herabgesetzt wird. In der im vorigen Abschnitt zitierten Referenz [CG00] wird das Wachstum von Kavitäten nur indirekt angesprochen, indem von einer Materialverschiebung in der Filmmitte und in der Nähe der Kavität von  $\frac{\delta\xi}{h_0}$  ausgegangen wird. Übertragen kann dies, da ja  $\xi$  als konstant angegeben wird, in ein lineares Kavitätswachstum übersetzt werden.

Ziel dieses Abschnitts ist es, das Wachstum sowohl einzelner Kavitäten zu verfolgen, als auch eine statistische Aussage über die Gesamtheit der Kavitäten zu treffen. Auch wird wieder zwischen dem Wachstum von Kavitäten erster Art und Kavitäten zweiter Art unterschieden werden. Des Weiteren sollen auch Arbeiten aus der Literatur herangezogen werden. Generell ist unter Wachstum eine Ausdehnung der Kavität zu verstehen. Um dies zu quantifizieren wurde immer der maximale Durchmesser, der Ferret-Durchmesser, einer Kavität herangezogen. Für verästelte Kavitäten wächst der Ferret-Durchmesser folglich vergleichsweise schneller als für runde Kavitäten gleicher Flächenzunahme.

**Wachstum einzelner Kavitäten:** In Abbildung 6.13 wird die laterale Ausdehnung dreier, repräsentativer Kavitäten als Funktion der Zeit betrachtet. Der entsprechende Tack-Test fand unter Standardbedingungen mit einer Abzugsgeschwindigkeit von  $50 \mu\text{m s}^{-1}$  statt. Zur Analyse wurden 3 Kavitäten ausgewählt, die zu verschiedenen Zeitpunkten sichtbar waren (vergleiche Tabelle 6.1). Allerdings können die Kavitäten erst ab einer gewissen Mindestgröße von dem Programm erkannt werden (siehe Abschnitt 4.2.2). Als repräsentative Kavitäten wurde dabei die erste entstehende Kavität (Kavität 1), eine mittlere Kavität (Kavität 2), die noch vor dem Spannungsmaximum in Erscheinung tritt und damit noch zur Kavitation erster Art gezählt wird, und eine Kavität zweiter Art (Kavität 3) herangezogen. Die jeweiligen Kavitäten sind in Abbildung 6.13a-d rot hinterlegt, so wie sie von dem Programm erkannt wurden. Beobachtet wird für die Ferret-Durchmesser der frühen Kavitäten 1 und 2 ein linearer Anstieg identischer Steigung bis

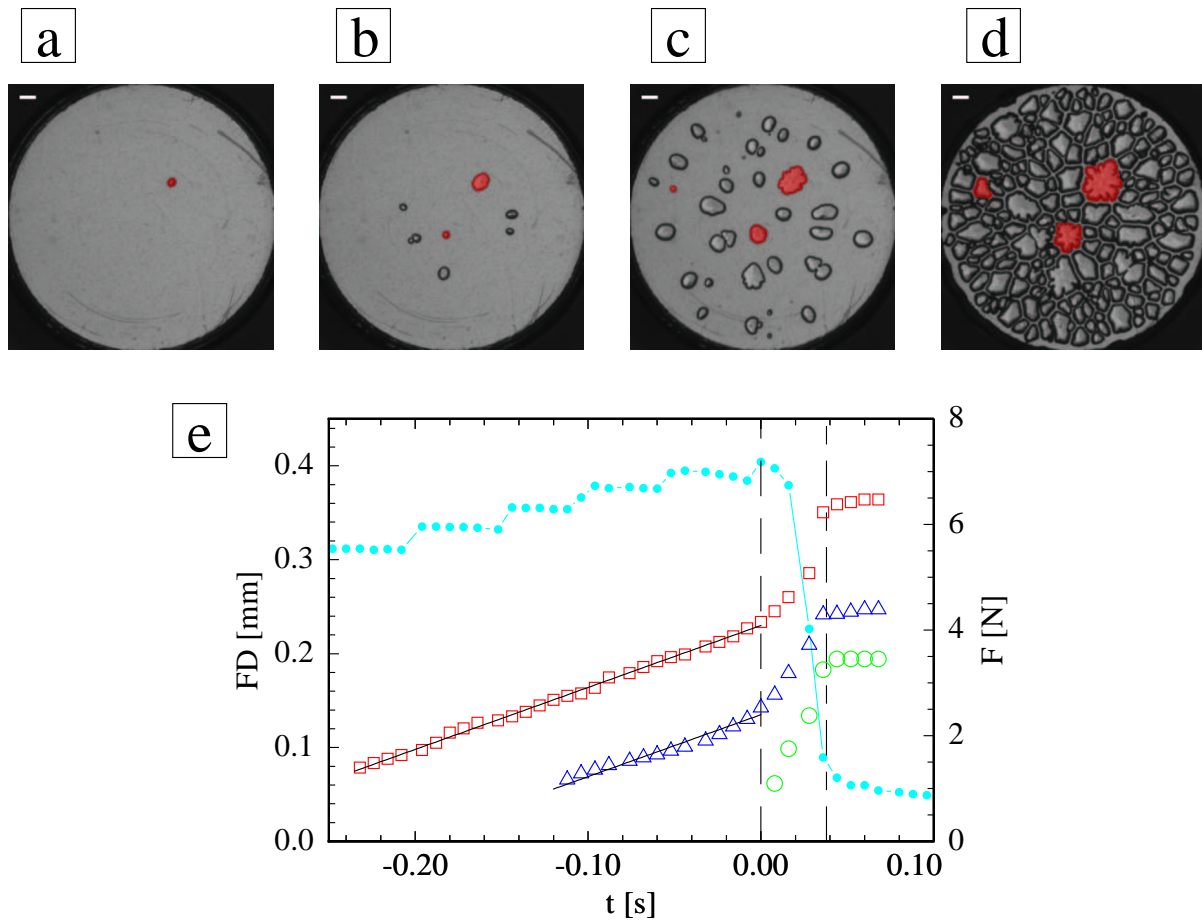


Abbildung 6.13: Zunahme der lateralen Ausdehnung einzelner Kavitäten mit der Zeit. Grafiken a) bis d) zeigen Momentaufnahmen in zeitlicher Reihenfolge während der Enthaltung (Bildgrößen:  $2 \times 2 \text{ mm}^2$ ). In rot eingefärbt sind diejenigen Kavitäten, deren Wachstum in e) qualitativ ausgewertet wurde. Die rote Fläche entspricht dem automatisch detektierten Bereich der Kavität. In e) wurde jeweils die größte Abmessung der Kavität als Funktion der Zeit aufgetragen. Als Vergleich wurden die synchron gemessenen Kraftwerte hinterlegt. Als Ursprung für die Zeitachse wurde das Kraftmaximum gewählt. Dieses ist durch eine vertikale, gestrichelte Linie gekennzeichnet. Weiterhin wurde als Abschätzung für den Zeitpunkt des abgeschlossenen Wachstums eine weitere, vertikale Linie eingetragen. Die rote Kurve (Vierecke) entspricht derjenigen Kavität, die als erste entsteht (sichtbar in a - d), die blaue Kurve (Dreiecke) widerspiegelt das Wachstum einer Kavität, die in einem mittleren Stadium entsteht (sichtbar in b - d) und die grüne Kurve (Kreise) bezieht sich auf eine nach dem Kraftmaximum entstehende Kavität (sichtbar in c und d). Als Orientierung für das Auge wurden für die Kavitäten mit frühem, beziehungsweise mittlerem Entstehungszeitpunkt zwei parallele Geraden mit der Steigung  $0.66 \text{ mm s}^{-1}$  eingezeichnet.

Nummer der Kavität	Sichtbarkeit ab [ms]	Auswertung ab [ms]
1	-265	-231
2	-137	-111
3	0.09	0.09

Tabelle 6.1: Sichtbarkeit und Auswertbarkeit der Kavitäten 1 bis 3 vor dem Spannungsmaximum

in etwa zum Erreichen des Kraftmaximums. Die entsprechende Geschwindigkeit der lokalen Enthäftungsfront liegt mit  $0.66 \pm 0.15 \text{ mm s}^{-1}$  um eine Größenordnung höher als die vertikale Abzugsgeschwindigkeit. In dieser Phase kann also von einem überwiegend lateralem Wachstum der Kavitäten gesprochen werden. Bemerkenswert ist darüber hinaus die Tatsache, dass beide Kavitäten bis zum Kraftmaximum mit gleicher Geschwindigkeit wachsen. Nach Erreichen des Kraftmaximums beschleunigt sich das Kavitätswachstum beträchtlich. In dieser Phase ist auch die dritte ausgewertete Kavität präsent, sie wächst mit circa fünffacher Geschwindigkeit als die Kavitäten 1 und 2 vor dem Kraftmaximum. Ungefähr 40 ms nach dem Kraftmaximum ist das Wachstum abgeschlossen. Das laterale Kavitätswachstum stoppt, die Kraft ist auf ca 10 % des Maximums abgefallen. Trotz der höheren Wachstumsrate kann die Kavität in ihrer lateralen Ausdehnung nicht zu den Kavitäten erster Art aufschließen. Der von Brown und Mitarbeitern [BC02] gefundene Zusammenhang, dass sich für das Wachstum kurz vor dem Kraftmaximum bis zum Erreichen der Plateauphase bei logarithmischer Darstellung des Kavitätsradiuses ein einheitliches, exponentielles Wachstum ergibt, konnte für obige Messung nicht bestätigt werden. Brown und Mitarbeiter identifizierten eine über die Zeit konstante Dehnung  $\frac{dc}{dt} = \frac{1}{r} \frac{dr}{dt} = \frac{d \ln r}{dt}$ . Im Gegensatz dazu wachsen die in Abbildung 6.13 analysierten Kavitäten erster Art nach dem Kraftmaximum überproportional. Das abweichende Verhalten könnte durch das Auftreten von Verästelungen der Kavitäten und der damit einhergehenden schnellen Ausbreitung der Äste in das polymere Material bedingt sein. Kavitäten zweiter Art wurden in der zitierten Studie [BC02] nicht untersucht. Die Tatsache, dass Kavitäten, die nach dem Kraftmaximum in Erscheinung treten, schneller wachsen als Kavitäten, die schon vor dem Kraftmaximum vorhanden sind, wird auch bei den von Chiche durchgeführten Messungen an dem Homopolymer PEHA bestätigt [CDC05].

In der Literatur wurden verschiedene Wachstumsmodi für Kavitäten vorgeschlagen, deren Auftreten abhängig ist von der ursprünglichen Defektgröße  $r_0$  [CDC05, DCM<sup>+</sup>04]. Es wurde ein Übergang von stresskontrolliertem zu energetisch aktiviertem Kavitätswachstum berichtet. Prinzipiell wurden stationäre Lösungen der potentiellen Energie des Systems aus Kavität und dem umgebenden neo-hookeschem, elastischem Material untersucht. Berücksichtigt wurden die elastische Energie, die bei der Scherung des der Kavität benachbarten



Materials deponiert wird, die Energie, die für die Schaffung neuer Oberfläche aufzubringen ist, die durch äußeren Zug geleistete Arbeit und geometrische Effekte. Für kleine ursprüngliche Kavitäten  $r_0 \ll G_c/E$  ( $G_c$  entspricht der für die Schaffung neuer Oberfläche, pro Flächeneinheit aufzubringenden Energie) gibt es für ausreichend äußeren Zug sowohl eine metastabile Lösung, die eine kleine aktuelle Kavitätsgröße zur Folge hat, da sie von der aufzubringenden Energie für die Schaffung neuer Oberfläche dominiert ist, als auch eine stabile Lösung, die einer großen Kavität entspricht. Wird von dem umgebenden Material genügend elastische Energie zur Verfügung gestellt, so kann ein Übergang von der kleinen, metastabilen Phase zur großen, stabilen Phase erfolgen. Dies entspricht einem energetisch aktivierten, schlagartigen Kavitätswachstum. Für Kavitäten großen Ursprungs  $r_0 \gg G_c/E$  existiert nur eine stabile Lösung. Sie sagt eine kontinuierliches Wachstum der Kavität mit der Zeit voraus.

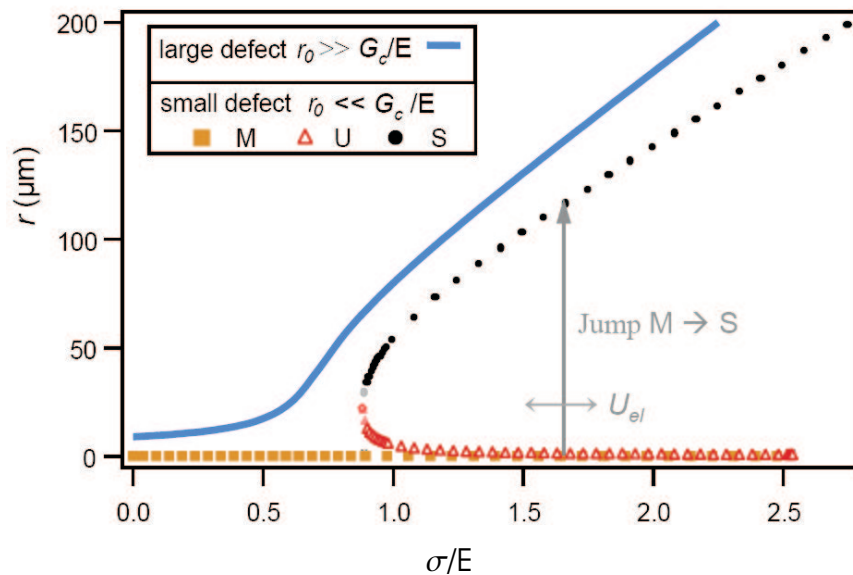


Abbildung 6.14: Stabile (S), metastabile (M) und instabile Extrema (U) der potentiellen Energie, aufgetragen in einer Karte aus der Zugspannung  $\sigma$  und dem Kavitätsradius  $r$  (Abbildung aus [CDC05]). Für große ursprüngliche Kavitätsradien  $r_0 \gg G_c/E$  ergibt sich ein kontinuierliches Wachstum der Kavität  $r(\sigma)$  (blaue Linie). Hingegen kommt es für ursprüngliche Kavitätsradien  $r_0 \ll G_c/E$  abhängig von der verfügbaren elastischen Energie zu einem sprunghaften Wachstum der Kavitäten, was einem Übergang des kleinen, metastabilen Zustands zu einem großen, stabilen Zustand entspricht.

Folgende Punkte sind bei einer Übertragung dieser Erkenntnisse auf unsere experimentellen Ergebnisse anzumerken. Von den Autoren wurde angegeben, dass der kritische Radius typischerweise bei  $r_c \approx 300 \text{ nm}$  liege [CDC05]. Da bei den betrachteten Experimenten

am Anfang des Enthaftungsprozesses keine optisch sichtbaren Kavitäten vorliegen, kann aufgrund der nicht ausreichenden optischen Auflösung keine Aussage darüber getroffen werden, ob spätere makroskopische Kavitäten an kleinen oder großen Ursprungskavitäten nukleiert sind. Es gibt drei mögliche Szenarien der Zuordnung:

1. Bei Kavitäten erster Art und den Kavitäten zweiter Art handelt es sich um den Fall  $r_0 \ll G_c/E$ . Diese Variante wird für einen Teil der vorgestellten Ergebnisse in [CDC05] vorgeschlagen.
2. Bei den Kavitäten erster Art handelt es sich um den Fall  $r_0 \gg G_c/E$ , bei den Kavitäten zweiter Art handelt es sich dagegen um den Fall  $r_0 \ll G_c/E$ . Dies steht in Einklang mit der Publikation [DCM<sup>+</sup>04].
3. Bei beiden Fällen handelt es sich um initiale Defekte der Größe  $r_0 \gg G_c/E$ .

Die Ansätze 1 und 3 erklären nicht das qualitativ verschiedene Verhalten Kavitäten erster Art und Kavitäten zweiter Art. Gegen Ansatz 3 spricht weiterhin, dass wie in Kapitel 7 gezeigt, Hinweise auf eingeschlossene Nanokavitäten in der Größenordnung des kritischen initialen Radius  $r_c$  gefunden wurden. Die in [CDC05] angeführte Argumentation für das Modell 1 basiert auf der Aussage, dass Kavitätswachstum bei einer konstanten, äußeren Energiedeposition  $U_e = h_0 \int_0^\epsilon d\epsilon' \sigma(\epsilon')$  beginnt. Dies ist wie in Abbildung 6.6 ersichtlich in unseren Experimenten für das Auftreten von Kavitation erster Art nicht der Fall. Die Fläche unter den Spannungs-Dehnungskurven bis zum Auftreten von Kavitation für die verschiedenen Abzugsgeschwindigkeiten ist nicht konstant. Die Annahme, dass es sich um Fall 2 handelt scheint daher am plausibelsten.

Unter Einbeziehung des im vergangenen Abschnitt vorgeschlagenen Modells würde sich folgendes Szenario anbieten:

1. Es liegen Defekte der Größe  $r_0 \gg r_c$  im Material vor, die bestimmt durch die kritischen Stressschwellen  $n(\sigma)$  als Kavitäten erster Art nukleieren.
2. Ihre Deformationsregionen fangen im Bereich des Kraftmaximums an sich zu überlappen, was genügend elastische Energie für das sprunghafte, energetisch aktivierte Wachstum der Kavitäten zweiter Art ermöglicht. Diese kleinen Kavitäten  $r_c \ll r_0$  waren im Vorfeld schon vorhanden, wurden aber durch die Oberflächenenergie an ihrer Ausdehnung gehindert. Sie unterliegen nicht der Verteilung der Schwellenergien (siehe Abbildung 6.5) wie die Kavitäten erster Art, was einen quantitativen Vergleich mit den Ergebnissen in [CG00] verhindert.

**Statistisch gemittelttes Wachstum:** Um eine Aussage für das statistische Wachstum der Kavitäten zu treffen, muss eine Größe gefunden werden, die für kleine und große Kavitäten vergleichbar ist. Der mittlere Ferret-Durchmesser scheint in diesem Sinne nicht geeignet, da eine eventuelle Veränderung hauptsächlich von großen Kavitäten dominiert würde. Im Gegensatz dazu ist die Geschwindigkeit der Enthaftungsfront, also die zeitliche Ableitung des Ferret-Durchmessers mathematisch unbeeinflusst von der Kavitätsgröße. Aus diesem Grund wurde der gemittelte Unterschied der Ferret-Durchmesser von einem Enthaftungsbild zum nächsten betrachtet.

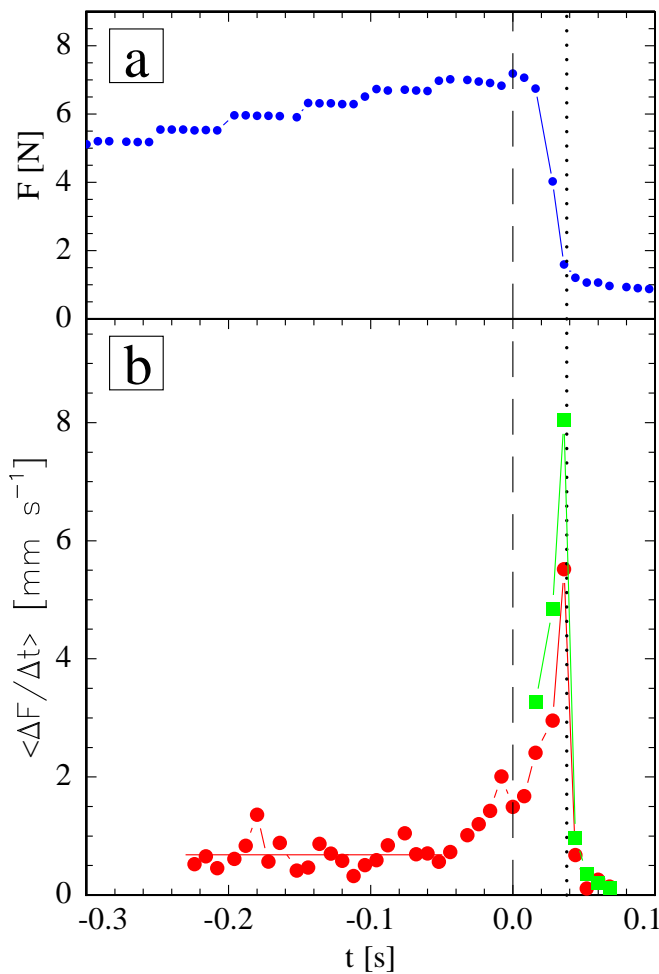


Abbildung 6.15: Zeitliche Veränderung des Ferret-Durchmessers für das Ensemble aller Kavitäten. a) Abgebildet wurde der zeitliche Kraftverlauf zu den Daten im Teilbild b. b) Mittlere Veränderung des Ferret-Durchmessers als Funktion der Zeit. Aufgeschlüsselt wurden die Daten für Kavitäten erster Art (rote Punkte) und Kavitäten zweiter Art (grüne Quadrate). Dem mittleren Wachstum der Kavitäten erster Art wurde die Konstante  $c = 0,68$  überlagert. In die Mittelung wurden zur Zeit  $t$  lediglich diejenigen Kavitäten miteinbezogen, die auch im vorhergegangenen Bild zur Zeit  $t - \Delta t$  schon von der Auswertesoftware detektiert wurden. Eingezeichnet wurden durch vertikale Linien das Kraftmaximum (gestrichelt) beziehungsweise der Beginn der Plateauphase (gepunktelt).

Im Teilbild 6.15b ist das durchschnittliche Wachstum des Ferret-Durchmessers  $\langle \frac{\Delta F}{\Delta t} \rangle$  der Kavitäten dem Abbildung 6.9 entsprechenden Tack-Versuchs abgebildet. Dabei wurde die laterale Ausdehnung einer einzelnen Kavität mit der Ausdehnung im Bild zuvor verglichen. Für den Fall, dass die Kavität in dem vorhergegangenen Bild schon detektiert wurde, wurde sie in die Mittelung miteinbezogen. Bis ungefähr 40 ms vor dem Spannungsmaximum wachsen die Kavitäten gleichmäßig, das heißt mit konstanter Geschwindigkeit. Sie konnte im Mittel mit  $0,68 \pm 0,24 \text{ mm s}^{-1}$  angegeben werden. Dieser Wert steht in

guter Übereinstimmung mit dem linearen Wachstum der Einzelkavitäten aus Abbildung 6.13. Dies bedeutet, dass die Aussage, die für drei repräsentative Kavitäten in Abbildung 6.13 getroffen wurde, im Mittel auch das Verhalten aller Kavitäten zusammen beschreibt. Das Wachstum der Kavitäten ist in Abbildung 6.15 nach Kavitäten erster und Kavitäten zweiter Art aufgeschlüsselt. An dieser Stelle wird deutlich, dass die Wachstumsrate der Kavitäten zweiter Art nach dem Kraftmaximum deutlich (um circa 45 %) gegenüber der Wachstumsrate der Kavitäten erster Art erhöht ist. Dies stützt die Behauptung, dass das Wachstum der Kavitäten zweiter Art auch qualitativ verschieden zu dem Wachstum von Kavitäten erster Art ist.

### 6.3.2.3 Kavitätsflächen

In diesem Abschnitt sollen statistische Aussagen über Kavitätsgrößen getroffen werden. Dabei soll ein Enthftungsbild aus der Plateauphase analysiert werden. Da nicht die Vorgeschichte der Kavitäten betrachtet wird, kann auch nicht in Kavitäten erster Art und Kavitäten zweiter Art unterschieden werden. Für die zunächst adressierte Frage nach der Gesamtfläche der Kavitäten, also dem zusätzlichen Volumen, das der Dilatation während dem Abzug entgegengesetzt wurde, ist diese Unterscheidung auch nicht notwendig.

**Der Füllgrad:** Abbildung 6.16 illustriert als Funktion der Abzugsgeschwindigkeit den Flächenanteil, der von den Kavitäten eingenommen wird. Die Daten beruhen für alle Geschwindigkeiten auf mindestens 5 unabhängigen Messungen. Die Fehler entsprechen der Standardabweichung der Ergebnisse.

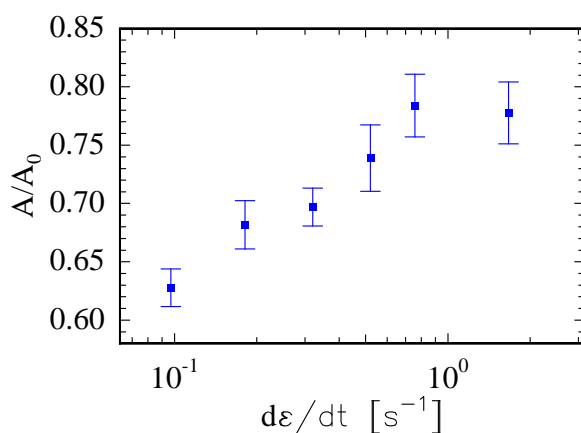


Abbildung 6.16: *Abhängigkeit des Anteils der Kavitäten an der Gesamtfläche  $A/A_0$  aller Kavitäten von der Dehnungsrate  $d\epsilon/dt$ . Es wurde nicht zwischen Kavitäten erster Art und Kavitäten zweiter Art unterschieden.*

Die Gesamtfläche aller Kavitäten zusammen  $A_{ges}$  ist verglichen mit der nominellen Fläche des Stempels immer kleiner 1. Dafür gibt es zwei Gründe:

1. Die Kavitäten sind während des Kraftplateaus voneinander isoliert, das heißt, das umgebende, polymere Material hat einen Anteil an der Gesamtfläche.

2. Finger, die von außen in des polymere Material eindringen, nehmen einen Teil der Fläche ein.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass für alle Messungen die Kavitäten den größten Teil der Gesamtfläche eingenommen haben ( $A/A_0 > 0.5$ ). Bezogen auf die Abzugsgeschwindigkeit steigt der Gesamtanteil der von den Kavitäten eingenommenen Fläche mit der Dehnungsrate an. Allerdings deutet sich für höhere Dehnungsraten eine Sättigung bei ungefähr  $A/A_0 \approx 0.8$  an. Punkt 1 wie Punkt 2 haben dabei gleichermaßen Anteil an der in Abbildung 6.16 gezeigten Abhängigkeit. Wie in Abbildung 6.5 gezeigt, sinkt mit zunehmender Rate der Anteil der von außen eindringenden, luftgefüllten Finger an der Gesamtfläche. Das bedeutet, dass für innere Kavitäten ein größerer Anteil an der Gesamtfläche bereitsteht. Allerdings werden auch mit steigender Abzugsrate die polymeren Stege dünner, die die Kavitäten voneinander trennen.

**Mittlere Kavitätsgröße:** Wie Abbildung 6.16 zeigt, wird mit zunehmender Abzugsgeschwindigkeit ein immer größerer Teil der Stempelfläche von Kavitäten eingenommen. Allerdings teilen sich diese Fläche mit zunehmender Abzugsgeschwindigkeit auch immer mehr Kavitäten. Ein Vergleich dieser beiden Abhängigkeiten ist in Abbildung 6.17 illustriert. Hier wurde die mittlere Kavitätsgröße über der Dehnungsrate aufgetragen.

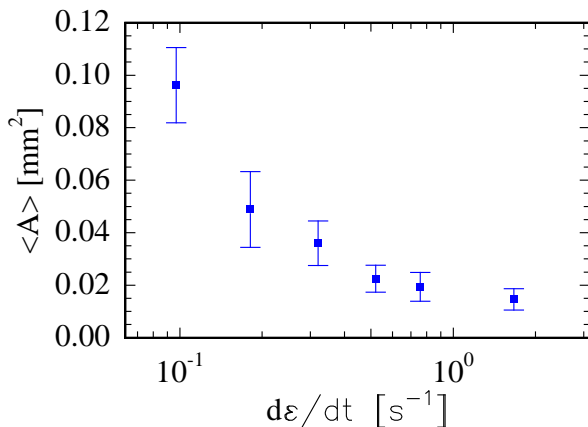


Abbildung 6.17: Abhängigkeit der mittleren Fläche einer Kavität  $\langle A \rangle$  von der Dehnungsrate  $d\varepsilon/dt$ . Die Fehler wurden durch quadratische Fehlerfortpflanzung der Fehler aus den Abbildungen 6.12 und 6.16 angegeben.

Grundsätzlich sinkt die mittlere Kavitätsgröße mit steigender Abzugsgeschwindigkeit. Generell bestimmt die Endgröße einer Kavität das Zusammenwirken aus der Geschwindigkeit der Enthäftungsfront und der Zeitspanne, in der die Kavität wächst. Beide Größen zeigen entgegengesetzte Abhängigkeiten. Die Zeitspanne des Wachstums sinkt mit steigender Abzugsgeschwindigkeit, die Geschwindigkeit der Enthäftungsfront steigt. Da die Kavitäten mit steigender Abzugsgeschwindigkeit kleiner sind, steigt die Geschwindigkeit der Enthäftungsfront offensichtlich unterproportional. Die Rate der elastischen Energie

$U_{el}$ , die durch den äußeren Zug in dem System deponiert wird, ist proportional zu der Abzugsgeschwindigkeit  $v$ :

$$\frac{dU_{el}}{dt} \propto v \quad (6.12)$$

Die elastische Energie ist treibende Kraft für das Ausbreiten der Enthäftungsfront. Allerdings sollte mit zunehmender Geschwindigkeit ein immer größerer Anteil an der Spitze der Enthäftungsfront dissipiert werden, was zu einem unterproportionalen Zuwachs der Geschwindigkeit der Enthäftungsfront führt [BC02].

**Flächenverteilung der Kavitäten:** Die Tatsache, dass Kavitäten zu verschiedenen Zeitpunkten nukleieren, führt zu verschiedenen Kavitätsgrößen. Generell gilt, Kavitäten, die zu einem frühen Zeitpunkt nukleieren, sind größer als Kavitäten, die zu einem späten Zeitpunkt nukleieren. Da wie in Abschnitt 6.3.2.1 gezeigt, die Kavitäten zweiter Art denjenigen erster Art zahlenmäßig überlegen sind, wird jede Statistik von den Kavitäten zweiter Art dominiert. Praktisch hat sich gezeigt, dass die Größenverteilung der Kavitäten aus einem Bild am besten in der integralen Form angepasst werden kann.

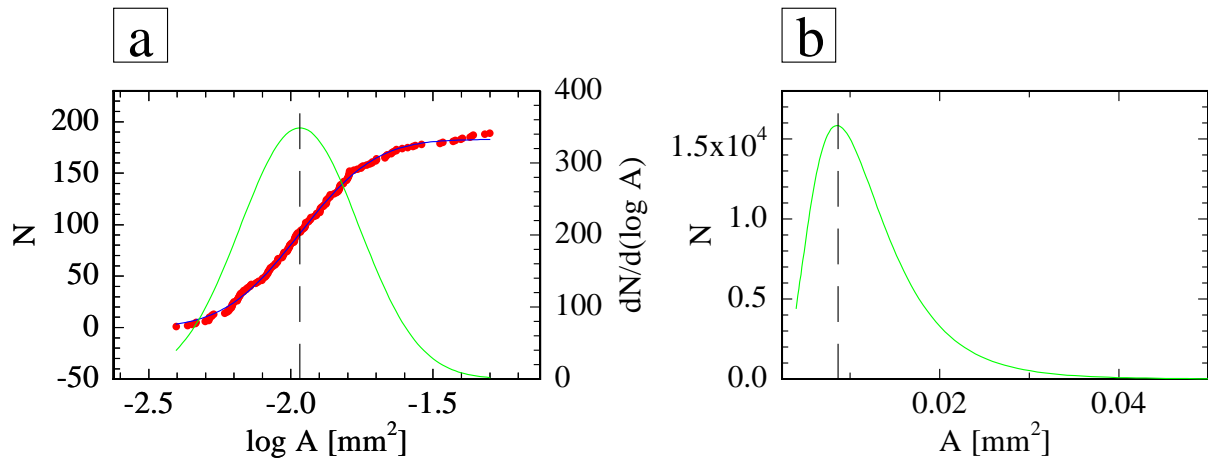


Abbildung 6.18: Anpassung der Größenverteilung der Kavitäten. a) Aufgetragen wurde die Anzahl aller Kavitäten deren logarithmische Fläche kleiner ist als der aufgetragene Wert an der x-Achse (rote Punkte). Diese Daten wurden mit Hilfe der Gleichung 6.13 angepasst (blaue durchgezogene Linie). Für die konkreten Fitparameter gilt:  $c = 349$   $b = 0.29 \text{ mm}^2$  und  $A_{m,\log} = -1.97 \text{ mm}^2$

Das heißt, es wurde die Kavitätsanzahl bis zu einer bestimmten Größe aufgetragen und mit dem Integral der Verteilungsfunktion angepasst. Aufgrund der weiten Streuung der Kavitätsgrößen wurde die Verteilungsfunktion auf der logarithmischen Skala betrachtet. Dies berücksichtigt auch zugleich die unsymmetrische Verteilung der Kavitätsgrößen. In diesem Sinn wurde die Kavitätsanzahl  $N$  durch folgenden Zusammenhang gefittet:

$$N(\log A) = c \left( \frac{b}{2} \sqrt{\pi} \operatorname{erf} \left[ \frac{A_{m,\log}}{b} \right] + \frac{b}{2} \sqrt{\pi} \operatorname{erf} \left[ \frac{\log A - A_{m,\log}}{b} \right] \right) \quad (6.13)$$

$$\frac{dN}{d \log A} = c \exp \left[ - \left( \frac{\log A - A_{m,\log}}{b} \right)^2 \right] \quad (6.14)$$

$$\frac{dN}{dA} = \frac{c}{A \ln 10} \exp \left[ - \left( \frac{\log A - A_{m,\log}}{b} \right)^2 \right] \quad (6.15)$$

$N(\log(A))$  ist die Anzahl der Kavitäten bis zu einer Fläche  $A$ . Weitere Parameter stellen die Skalierung  $c$ , die Breite  $b$  beziehungsweise die Mitte der Verteilung  $A_{m,\log}$  dar. Die Ableitung von Gleichung 6.13  $\frac{dN}{d \log A}$  ist eine Normalverteilung (siehe Gleichung 6.14). Auf linearer Skala ist die Verteilungsfunktion  $\frac{dN}{dA}$  durch Gleichung 6.15 gegeben. Abbildung 6.18 zeigt exemplarisch die Anpassung der Größenverteilung an einen Tack-Versuch mit Standard Parametern.

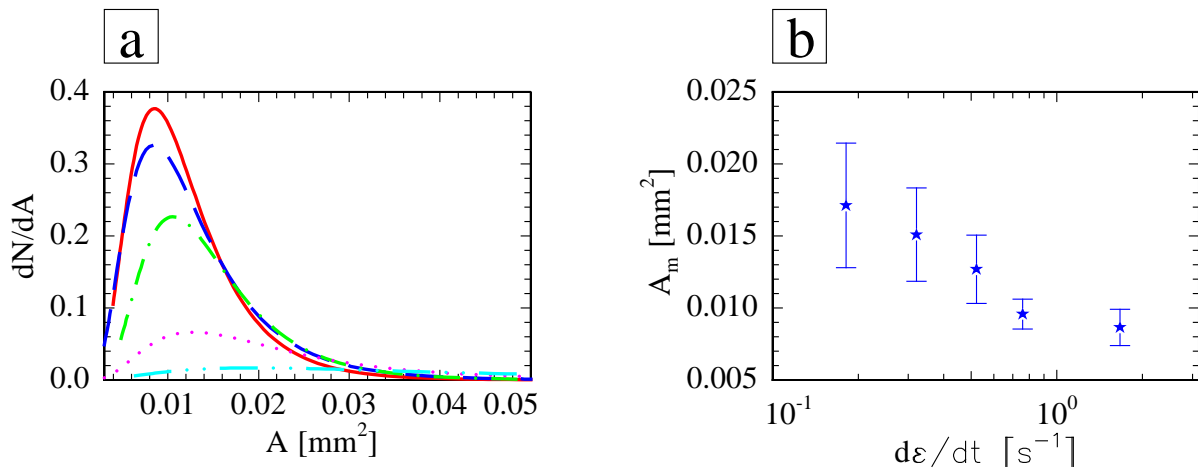


Abbildung 6.19: Größenverteilung der Kavitäten in Abhängigkeit der Abzugsgeschwindigkeit. **a)** Aufgetragen wurde die Größenverteilung der Kavitäten für verschiedene Abzugsgeschwindigkeiten (durchgezogene Linie  $50 \mu\text{m s}^{-1}$ , gestrichelte Linie  $22.7 \mu\text{m s}^{-1}$ , Punkt-Strich-Linie  $15.6 \mu\text{m s}^{-1}$ , gepunktete Linie  $10 \mu\text{m s}^{-1}$  und Strich-zwei-Punkt-Linie  $7 \mu\text{m s}^{-1}$ ).

Abbildung 6.19a zeigt auf linearer Größenordnung die Verteilungsfunktionen der Kavitätsgrößen. Mit abnehmender Abzugsgeschwindigkeit wird die Verteilungsfunktion flacher und das Maximum verschiebt sich zu größeren Werten hin. In Abbildung 6.19b ist das Maximum der Verteilungsfunktion als Funktion der Dehnungsrate angegeben. Für sehr langsame Abzugsgeschwindigkeiten ( $< 7 \mu\text{m s}^{-1}$ ) konnte aufgrund der geringen Kavitätsanzahl keine Verteilungsfunktionen angepasst werden. Im Vergleich zu Abbildung 6.17 liegen die angegebenen Werte für das Maximum bis um den Faktor 3 niedriger als der Mittelwert der Kavitätsgröße. Dies ist in der unsymmetrischen Verteilungsfunktion begründet.

### 6.3.2.4 Kavitätsformen

Neben der Kavitätsgröße ist auch die Kavitätsform von den Bedingungen des Tack-Tests abhängig. Neben runden Formen, für die der Anteil der Oberflächenspannung minimiert ist, treten auch verästelte Formen auf. Sie sind Folge einer Destabilisierung der Grenzfläche zwischen Kavität und dem Polymer. Dabei kommt es infolge der sogenannten Saffman-Taylor Instabilität zu der Ausbildung von Fingern [ST58]. Typische Formen von Strukturbildung während der Enthftung sind in Abbildung 6.20 zusammengestellt. Dabei sind neben den verschiedenen Kavitätsformen auch die luftgefüllten Finger vom Rand des polymeren Materials zu sehen.

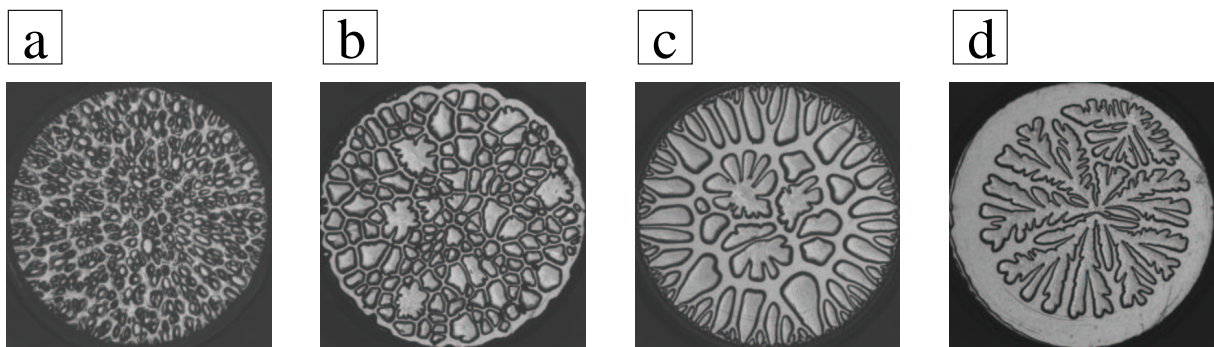


Abbildung 6.20: Verschiedene Arten der Kavitätsbildung bei Abzugsgeschwindigkeit von a)  $560 \mu\text{m s}^{-1}$  b)  $50 \mu\text{m s}^{-1}$  c) , d)  $0,25 \mu\text{m s}^{-1}$  . Im Gegensatz zu c lag bei d ein kleiner Defekt vor, der als Keim für vergleichsweise frühe Kavitätsbildung diente. Bildgrößen:  $2 \times 2 \text{ mm}^2$

**Verästelungsgrad:** Um den Grad der Verästelung zu erfassen, muss eine adäquate Größe gefunden werden, die die Kavitätsform unabhängig von der Kavitätsgröße beschreibt. Charakteristisches Merkmal bei verästelten Formen ist die Erhöhung der Oberfläche gegenüber dem Volumen. In diesem Sinn wurde der Verästelungsparameter  $R$  für eine Kavität wie folgt definiert:

$$R = \frac{p^2}{4\pi A} = \frac{p_{pix}^2 \pi}{64A} \quad (6.16)$$

$p$  ist der Umfang des Querschnitts einer Kavität und  $A$  ist deren Fläche. Wird der Umfang durch die Anzahl von Randpixeln bestimmt, so wird für gekrümmte Oberflächen der Umfang überschätzt. Dies wird durch den Zusammenhang  $p = \frac{\pi}{4} p_{pix}$  näherungsweise korrigiert. Für runde Formen ergibt sich für den Verästelungsparameter 1. Mit zunehmender Verästelung steigt der Parameter weiter an. In Abbildung 6.21 ist das Mittel des inversen Verästelungsparameters über alle Kavitäten in der Plateauphase als Abhängigkeit von der Dehnungsrate des Films dargestellt.



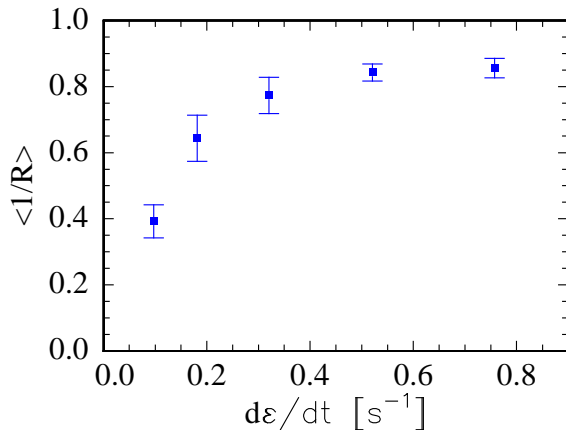


Abbildung 6.21: Grad der Verästelung, erfasst in dem durch Gleichung 6.16 definierten Parameter  $R$  als Funktion der Dehnungsrate  $d\varepsilon/dt$ .

Verästelte Formen treten demnach verstärkt für langsame Abzugsgeschwindigkeiten auf. Für schnelle Abzüge dominieren rundliche Formen. Allerdings weichen auch für schnelle Abzüge die Kavitätsformen von dem Grenzfall  $R \rightarrow 1$  ab. Dies liegt vor allem an den polygonalen Formen von Kavitäten, die durch die Ausdünnung der polymeren Stege im Bereich des Kraftplateaus entstehen.

**Selbstähnlichkeit:** Verästelte Formen von Kavitäten, wie sie in Folge einer Destabilisierung der Grenzfläche Kavität-Polymer auftreten, erinnern an das Verhalten von Flüssigkeiten in sogenannten *lifting-Hele-Shaw-Zellen* [BGG<sup>+</sup>85, RRB<sup>+</sup>99]. Geometrisch besteht eine Hele-Shaw Zelle aus zwei planparallelen Platten mit geringem Abstand. Das Volumen zwischen den Platten wird ausgefüllt von zwei separierten Flüssigkeiten unterschiedlicher Viskosität. Zu einer Destabilisierung der Grenzfläche und Ausprägung von Fingern kann es kommen, wenn die niederviskose Flüssigkeit die hochviskose verdrängt. In *lifting-Hele-Shaw-Zellen* ist die experimentelle Anordnung analog zum Tack-Test. Anstatt dass das niedrigviskose Medium die hochviskose Flüssigkeit verdrängt, wird durch die Entfernung einer Platte ein Unterdruck im hochviskosen Medium erzeugt. Letzteres zieht sich zurück, und durch diese Bewegung entsteht ein analoger Effekt. Übertragen auf den Tack-Test an Haftklebstoffen ist das hochviskose Medium das Polymer (Viskosität  $\eta$ ) und das niederviskose Medium ist durch das Gas in der Kavität ( $\eta = 0$ ) gegeben.

Kommt es an der Grenzfläche Kavität zu einer Ausbuchtung in das Polymer hinein, so wird der Druckgradient in der Nähe der Ausbuchtung erhöht. Dies zieht wiederum verstärkten Fluss nach sich, der seine Ursache, die Ausbuchtung, noch verstärkt. Die Grenzfläche ist instabil. Dem Prozess entgegen wirkt die Oberflächenspannung  $\gamma$ . Sie benachteiligt vorallem die Ausbildung von Instabilitäten kleiner Breite  $l$ . Für Newtonsche Flüssigkeiten

wurde eine kritische Mindestbreite  $l_{min}$  für die Finger  $l$  abgeleitet [CVV59, Lin00]:

$$l_{min}^2 = \frac{\pi^2 b^2 \gamma}{\eta v} \quad (6.17)$$

$b$  ist der Abstand der planparallelen Platten. Finger geringer Breite sind damit in Systemen mit hohem Konfinement zu beobachten. Auch eine hohe Geschwindigkeit der Grenzfläche begünstigt das Auftreten dünner Finger.

Wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, kommt es beim Tack-Test verstärkt bei langsamen Geschwindigkeiten zu der Ausprägung von Saffman-Taylor Instabilitäten. Umso langsamer die Geschwindigkeit ist, umso stärker dominieren viskose Eigenschaften im Polymer. Gleichzeitig wächst mit abnehmender Abzugsgeschwindigkeit auch die Größe der Kavitäten, was praktisch die Beobachtung von Instabilitäten erleichtert.

Experimentell wurde für eine Abzugsgeschwindigkeit von  $0.25 \mu\text{m s}^{-1}$  eine einzige Kavität in der Enthftungszone, die an einem makroskopisch sichtbaren Defekt nukleierte, erzeugt. Abbildung 6.22 zeigt verschiedene Entwicklungsstadien der Kavität. Sie ist hochgradig verästelt, wobei von Hauptästen nochmals kleinere Nebenäste ausgehen.



Abbildung 6.22: *Verschiedene Stadien der Entwicklung einer Kavität mit ausgeprägten Saffman-Taylor Instabilitäten. Die Bilder entsprechen der von der Software erkannten Kavitätsfläche. Die laterale Ausdehnung (Ferret-Durchmesser) der Kavität ist in den abgebildeten Momentaufnahmen 0.09, 0.29, 0.59, 1.24, 1.38 und 1.60 mm.*

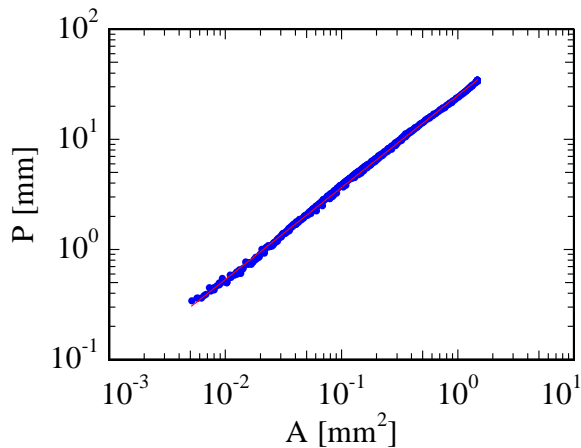


Abbildung 6.23: *Fraktaler Charakter der Kavität. Aufgetragen ist in doppelt logarithmischer Darstellung der Umfang der Kavität über der Kavitätsfläche. Der Zusammenhang dieser Größen kann durch ein Skalenverhalten beschrieben werden. Ein Fit der Form nach Gleichung 6.18 wurde den Daten überlagert  $c = 1.3979 \pm 0.0013$  und  $n = 0.8352 \pm 0.0012$*

Die Evolution der Kavität wurde quantitativ ausgewertet. Die Abhängigkeit zwischen Umfang  $P$  und Kavitätsfläche  $A$  lässt sich durch ein Skalenverhalten beschreiben:

$$P = cA^n \quad (6.18)$$

Diese Tatsache zeigt die Selbstähnlichkeit der Kavität. Abbildung 6.23 zeigt den Umfang der Kavität als Funktion der Kavitätsfläche, wie sie für verschiedene Stadien der Entwicklung detektiert wurde.

## 6.4 Zusammenfassung

Der mechanische Tack-Test wurde an Filmen des Haftklebstoffsystems P(EHA-co-MMA) durchgeführt und mit Hilfe optischer Mikroskopie durch das transparente Glassubstrat beobachtet. Beim mechanischen Test wird die Kraft gemessen, die notwendig ist, um einen Stempel mit einer bestimmten Geschwindigkeit vom Film zu enthaften. Die detektierten Spannungs-Dehnungskurven weisen einen typischen Verlauf für Haftklebstoffe auf. Zu Beginn der Enthftung steigt die Spannung linear mit fortschreitender Dehnung des Polymerfilms an. Der Anstieg der Spannung mit der Filmdehnung ist in erster Ordnung unabhängig von der Abzugsgeschwindigkeit. Nach dem Erreichen eines Maximums fällt die gemessene Kraft stark ab, stabilisiert sich aber bei von Null verschiedenen Werten. Im Anschluss folgt die Plateauphase mit näherungsweise konstanter Kraft. Die Enthftung ist mit dem Ende der Plateauphase abgeschlossen. Die gemessene Spannung im Maximum liegt eine Größenordnung über dem Youngschen Modul und steigt mit der Abzugsgeschwindigkeit. Wird dieser Zusammenhang auf logarithmischer Dehnungsrate (Abzugsgeschwindigkeit auf die Filmdicke normiert) betrachtet, ergibt sich eine lineare Gesetzmäßigkeit.

Mittels der Beobachtung der Strukturbildung beim Tack-Test durch optische Mikroskopie konnten mehrere Enthaftungsmechanismen identifiziert werden. Das erstmalige Auftreten von Kavitation im Volumen und das Eindringen von Luft während des Tack-Tests wurde für verschiedene Abzugsgeschwindigkeiten mit der Kraftkurve korreliert. Darüber hinaus wurde vereinzelt internes Risswachstum beobachtet.

Der Schwerpunkt der Auswertung wurde auf den dominierenden Enthaftungsprozess, die Kavitation gelegt. In einem ersten Schritt wurde das Enthaftungsmodell von Creton und Mitarbeitern [CL00] überprüft: Bestätigt wurde, dass in der Anfangsphase der Enthaftung auf makroskopischer Längenskala das polymere Material homogen ist, und dass die Nukleationsphase von Kavitäten vor dem Kraftmaximum beginnt. Die höchste Nukleationsrate wurde allerdings in der Endphase des Kraftabfalls nach dem Kraftmaximum beobachtet. Dies findet in dem zitierten Enthaftungsmodell keine Beachtung. Nach Creton und Mitarbeitern [CL00] wachsen bestehende Kavitäten in der Phase des Kraftabfalls lateral. Dies wurde bestätigt, allerdings wurde auch schon vor dem Kraftmaximum laterales Kavitätswachstum detektiert. Konform mit den Beschreibungen von Creton und Mitarbeitern [CL00] wurde beobachtet, dass am Anfang der Plateauphase die gesamte vormalig homogene Kontaktfläche von untereinander isolierten Kavitäten überzogen ist, und dass das laterale Wachstum stoppt. Bei weiter fortschreitender Enthaftung in der Plateauphase werden die Kavitäten vertikal gedehnt. Das Zusammenbrechen der Kraft geht mit der Destabilisierung der gedehnten polymeren Wände zwischen den Kavitäten einher.

Über die qualitative Betrachtung hinausgehend wurde die Entwicklung einzelner, sowie der Gesamtheit aller Kavitäten quantitativ vermessen. Dies wurde ermöglicht durch eine selbst erstellte Software zur Strukturerkennung. Erfasst wurde unter anderem die Nukleation von Kavitäten als Funktion des Enthaftungsstadiums. Generell gilt, je höher die Abzugsgeschwindigkeit ist, umso mehr Kavitäten entstehen im Laufe des Tack-Tests. Die Nukleation von Kavitäten beginnt vor dem Kraftmaximum und endet mit Beginn der Plateauphase. Für weitere Auswertungsschritte wurden die Kavitäten, abhängig davon, ob sie vor oder nach dem Kraftmaximum nukleieren, in Kavitäten erster und zweiter Art eingeteilt.

Die Kavitätsanzahl vor dem Kraftmaximum als Funktion der Zeit verläuft wie  $(t - t_0)^2$  ( $t_0$ : Zeitpunkt der ersten Nukleation). Nach der theoretischen Vorhersage von Chikina und Mitarbeitern [CG00] ist dies für Nukleation im defektlimitierten Bereich zu erwarten. Kavitäten nukleieren an Defekten, wenn ein defektspezifischer, kritischer Spannungswert im Material erreicht ist. Die Anzahl der Kavitäten ist in diesem Bereich bestimmt von dem

durch den externen Zug bedingten Anstieg der Spannung und der Verteilung der kritischen Schwellen zur Nukleation. Die Tatsache, dass durch bereits bestehende Kavitäten der Stress gemindert wird, spielt im defektlimitierten Bereich keine Rolle.

Prinzipiell abweichendes Verhalten zeigen die Kavitäten zweiter Art. Für ihren Fall wurde ein steilerer Anstieg der Kavitätsanzahl mit der Zeit beobachtet als beim defektlimitierten Bereich. Ferner wurde experimentell festgestellt, dass die Quote der Kavitäten zweiter Art, bezogen auf die maximale Kavitätsanzahl in der Plateauphase, unabhängig von der Abzugsgeschwindigkeit bei ungefähr 90% liegt. Darüber hinaus ist auch der funktionale Verlauf der Kavitätsquote als Funktion der Abzugsstrecke nach dem Kraftmaximum universell, das heißt, von der Geschwindigkeit unabhängig.

Für die Beschreibung der physikalischen Natur von Kavitäten zweiter Art kommt der defektlimitierte Bereich schon deshalb nicht in Frage, weil die äußere Zugspannung in diesem Bereich bereits wieder absinkt. Gestützt durch die experimentelle Beobachtung, dass die Kavitätsanzahl zweiter Art proportional zur Kavitätsanzahl erster Art ist, bietet sich zur Interpretation an, dass diese Kavitationsart Folge der bereits bestehenden Deformation des Materials durch den Kavitationsprozess erster Ordnung ist.

Aufgegriffen wurde diese Idee aus der theoretischen Diskussion der so genannten kontinuierlichen Kavitation von Chikina und Mitarbeitern [CG00]. Demnach können Kavitäten im Einflussgebiet bereits bestehender Kavitäten aufgrund der Scherdeformation des Materials nukleieren. Abweichend von Chikina und Mitarbeitern [CG00], die abhängig von Defektdichte und Abzugsgeschwindigkeit, die Nukleation entweder durch kontinuierliche oder defektlimitierte Kavitation beschreiben, wurde in diesem Kapitel ein zeitliches Hintereinander beider Nukleationsregime vorgeschlagen (defektlimitierte Nukleation bis zum Kraftmaximum - kontinuierliche Nukleation im Anschluss).

Wird für den Bereich der kontinuierlichen Nukleation in ähnlicher Weise wie für den defektlimitierten Bereich eine Verteilung der Kraftschwellen für die Nukleation zugrunde gelegt, so wird eine im Vergleich zur Kavitation erster Art erniedrigte, den experimentellen Beobachtungen widersprechende Nukleationsrate erwartet. An dieser Stelle greift ein Argument von Doffhofer und Mitarbeitern [DCM<sup>+</sup>04]. Defekte, die kleiner als eine kritische Größe sind, nukleieren nicht stressinduziert, sondern bedürfen aufgrund der Oberflächenspannung zur Nukleation der Bereitstellung einer Aktivierungsenergie. Vorgeschlagen wurde, dass sich am Kraftmaximum, dem Ende des defektlimitierten Bereiches die Deformationsbereiche bestehender Kavitäten überschneiden und damit flächendeckend

die Aktivierungsenergie für ein schlagartiges Wachstum der Kavitäten zweiter Art zur Verfügung steht.

Das fehlende Glied in der Argumentationskette liegt in dem Nachweis der ausreichend kleinen Defekte, die nur energieaktiviert nukleieren können. Im Kapitel 7 wurde mit Hilfe von Streumethoden eine Struktur im fraglichen Längenbereich detektiert. Sie wurde mit den für obiges Modell benötigten Nanokavitäten identifiziert.

Als weitere Punkte wurden in diesem Kapitel das laterale Wachstum von Kavitäten erster und zweiter Art behandelt. Kavitäten erster Art wachsen bis zum Erreichen der Plateauphase. Vor dem Kraftmaximum liegt das laterale Wachstum ungefähr eine Größenordnung über der Abzugsgeschwindigkeit. Nach dem Kraftmaximum wird das Wachstum sogar noch weiter beschleunigt. Kavitäten zweiter Art wachsen schneller als Kavitäten erster Art.

Eine Analyse von optischen Aufnahmen nach Abschluss des Nukleationsprozesses offenbarte weitere Zusammenhänge. Die Größenverteilung der Kavitäten lässt sich durch eine Lognormalverteilung beschreiben. Die mittlere Kavitätsgröße sinkt mit zunehmender Abzugsgeschwindigkeit, und für langsame Abzugsgeschwindigkeiten treten verstärkt verästelte Formen auf.

Motiviert durch letztere Feststellung wurde das Wachstum einer einzelnen Kavität bei sehr langsamer Abzugsgeschwindigkeit vermessen. Es wurden fraktale Formen gefunden.

# Kapitel 7

## Mikroskopische Strukturbildung beim Enthaften

In Kapitel 6 wurde Strukturbildung während des Tack-Tests mit Hilfe von optischer Mikroskopie auf der Längenskala von oberhalb  $4\ \mu\text{m}$  untersucht. Nun soll Strukturbildung beim Tack-Test in optisch nicht mehr zugänglichen Längenskalen im sub  $\mu\text{m}$  Bereich studiert werden. Dazu wurden Röntgenstreumethoden verschiedenen Aufbaus verwendet. Generell wurde also von einer Untersuchung im Realraum zu einer Untersuchung im reziproken Raum übergegangen. Der für aussagekräftige Experimente benötigte Kontrast innerhalb der Probe ist durch Dichteschwankungen gegeben. Das vorrangige Interesse galt Strukturuntersuchungen in einem Längenbereich, der groß gegen die Wellenlänge der Röntgenstrahlung ist. Aus diesem Grund wurden Kleinwinkeltechniken verwendet. Des Weiteren wurden verschiedene Stadien des Tack-Versuchs mit verschiedenen Anforderungen an das Streuexperiment untersucht.

- Der Enthaftungsprozess wurde mittels Ultra-Kleinwinkelstreuung in Transmissionsgeometrie in-situ zum Tack-Versuch studiert (siehe Abschnitt 7.1).
- Fibrillen, die im Endstadium des Enthaftungsprozesses entstehen, wurden ortsaufgelöst mit einem Röntgenstrahl mit speziell kleinem Durchmesser abgerastert (siehe Abschnitt 7.2).

### 7.1 In-situ Ultra-Kleinwinkelröntgenstreuung

Frühe bis mittlere Enthaftungsstadien wurden mit Hilfe von in-situ Ultra-Kleinwinkelröntgenstreuung untersucht (in-situ *ultra small angle X-ray scattering*, in-situ USAX). Zentrale Fragen waren:

- Gibt es eine mikroskopische Struktur unterhalb der optischen Auflösungsgrenze?
- In welcher Phase des Tack-Tests tritt sie auf? In welcher zeitlichen Reihenfolge steht sie mit der makroskopischen Strukturbildung, die in Kapitel 6 beschrieben wurde?
- Welchen Einfluss haben Stempelmaterial und verwendetes Haftklebstoffsystem?

Durchgeführt wurden die Experimente am Messplatz BW4 am HASYLAB in Hamburg. Dieser Messplatz wurde zusammen mit dem experimentspezifischen Aufbau im Abschnitt 4.3.2.1 beschrieben.

### 7.1.1 Justage & Durchführung

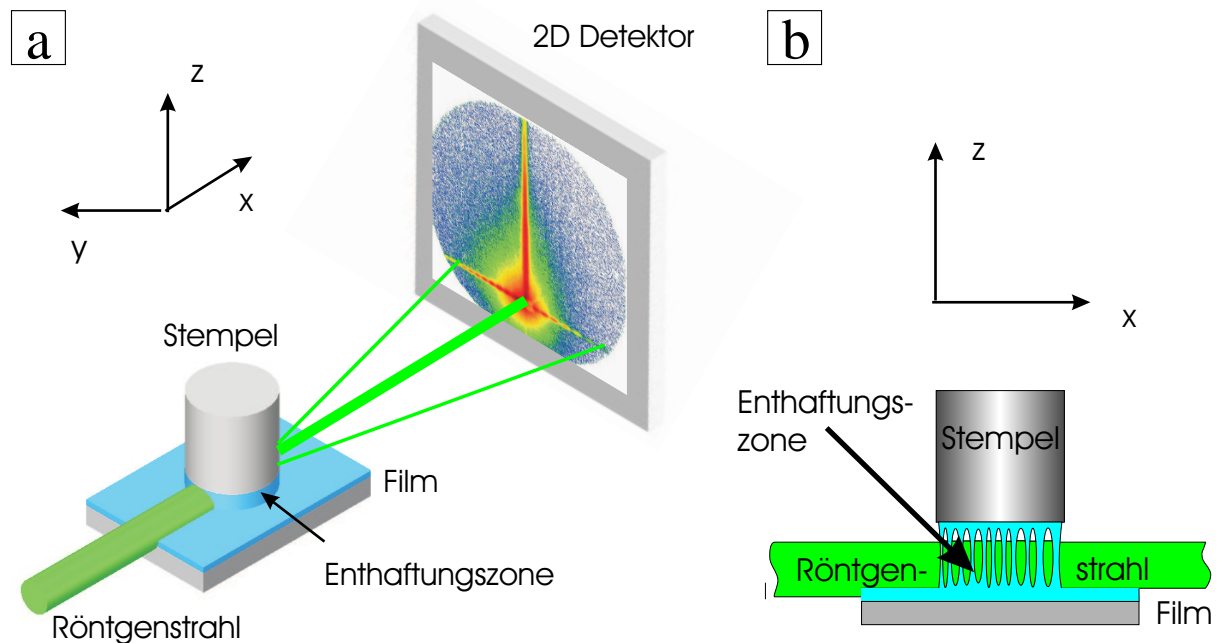


Abbildung 7.1: Schematischer Aufbau des in-situ Ultrakleinwinkelröntgenstreuexperimentes: In grau ist der Stempel als prinzipielles Element der Tack-Apparatur dargestellt. In blauer Farbe ist polymeres Material abgebildet, das heißt sowohl die Enthaffungszone unterhalb des Stempels als auch der Klebstofffilm. Der Röntgenstrahl ist grün illustriert. Der einfallende Strahl vor der Tack-Apparatur ist nominell parallel zur Filmoberfläche. Die Höhe der Tack-Apparatur relativ zum Strahl wurde so eingestellt, dass der Strahl teilweise den polymeren Film beleuchtet. Für beide Teilbilder wurden Koordinatenachsen definiert. a) An der Probe gestreute Strahlung wurde von einem zweidimensionalen, positionssensitiven Detektor gemessen. In die aktive Fläche des Detektors wurde ein typisches Streumuster eingefügt. b) Detailansicht der geometrischen Anordnung von Film, Strahl und Stempel.



Der auf die prinzipiellen Elemente Tack-Apparatur, Detektor und Strahl reduzierte, schematische Versuchsaufbau ist in Abbildung 7.1 zu sehen. Der Röntgenstrahl beleuchtet während eines mechanischen Tack-Tests die Enthäftungszone und den polymeren Film. Ob der Stempel ebenfalls beleuchtet wurde, hängt vom Vergleich der Abzugsstrecke mit dem Strahldurchmesser (circa  $400\ \mu\text{m}$ ) ab.

Die Justage des Experiments erfolgt in drei Schritten:

1. Zuerst wird in ausschließlicher Gegenwart des Haftklebstofffilms der Einfallswinkel des Röntgenstrahls zur Filmoberfläche auf nominell  $0^\circ$  justiert. Um den Einfallswinkel des Strahls zum Substrat zu justieren, wird die Filmoberfläche in Strahlhöhe gebracht und der Film wird leicht zum Strahl angekippt. In diesem Fall ist die spekuläre Reflektion (Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel) auf dem Detektor zu sehen. Der Einfallswinkel wird jetzt schrittweise verringert bis zu einem Winkel, für den die Extrapolation der Position des spekulären Peaks auf der Position des einfallenden Strahls liegt. Damit ist ein Einfallswinkel von  $0^\circ$  realisiert, die Probenoberfläche steht parallel zum Röntgenstrahl.
2. Als nächster Schritt wird unter Präsenz der gesamten Tack-Apparatur die horizontale und vertikale Position des Strahls zum Stempel eingestellt. Ziel ist es, sicherzustellen, dass bei einem späteren mechanischen Experiment die Enthäftungszone beleuchtet wird. Die Lage des Stempels wird durch ein Absorbtionsexperiment bestimmt. Dazu wird zunächst die Tack-Apparatur um etwas mehr als die Strecke nach unten gefahren, die dem Abstand Film zu Stempel entspricht. In dieser Position wird horizontal gescannt und die Intensität der transmittierten Strahlung mit der Ionisationskammer, die sich in Strahlrichtung hinter der Tack-Apparatur befindet, bestimmt. An der horizontalen Position des Stempels wird der Strahl vollkommen abgeschirmt. Allerdings ist durch die Präsenz der Stützbeine der Tack-Apparatur Verwechslungsgefahr gegeben (siehe Abbildung 7.2a). Als beste Position wird die Mitte des Stempels angefahren. Beim anschließenden, vertikalen Scan wird die Höhe der Tack-Apparatur so eingestellt, dass der Strahl teilweise den Film beleuchtet, aber zu großen Teilen parallel über den Film streicht.
3. Erst nach einem mechanischen Test-Experiment werden Verkippungen des Stempels in der zum Strahl senkrechten Ebene durch eine Drehung der Tack-Apparatur um die Strahlachse ( $\psi$ -Waage) ausgeglichen. Als Orientierungsgrundlage dienen seitliche Intensitätsstreifen, die in Folge des mechanischen Experiments entstehen. Ihre Ausrichtung soll horizontal sein.

Sind diese Schritte beendet, kann das eigentliche in-situ Streuexperiment am mechanischen Tack-Test beginnen. Die Ansteuerung der Tack-Apparatur erfolgte von außerhalb

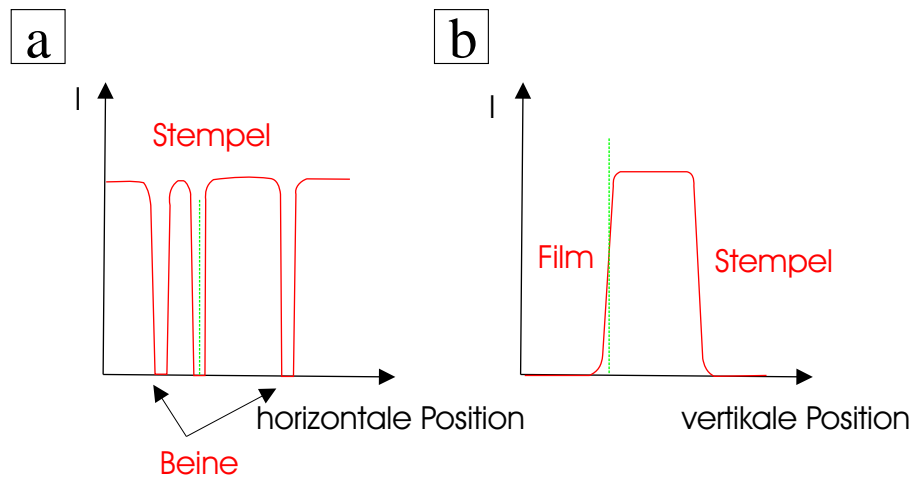


Abbildung 7.2: *Justage von Stempel und Film relativ zum Strahl. a)* Mit Hilfe eines horizontalen Scans wird die Position des Stempels bestimmt. Betrachtet wird dabei die Intensität in der Ionisationskammer nach der Tack-Apparatur als Funktion der Position. Gegenstände wie Stützbeine der Tack-Apparatur und Stempel schirmen den Strahl ab. Die optimale horizontale Position, in der Mitte des Stempels, ist durch die gestrichelte, vertikale Linie gekennzeichnet. **b)** Nach dem horizontalen Scan wird vertikal gescannt, im eingezeichneten Fall wird die Tack-Apparatur nach unten gefahren. Zunächst schirmt der Film ab, später dann der Stempel. Auch hier ist die gewählte Position durch eine gestrichelte Linie eingezeichnet. Gewählt wurde eine obere Position in der Flanke des Intensitätsanstiegs, der durch zunehmende Strahlanteile oberhalb des Films bedingt ist.

der Messhütte, konnte also unabhängig von der Präsenz des Röntgenstrahls vorgenommen werden. Unter Beleuchtung mit dem Strahl wurde ein Stempel mit einem Durchmesser von 2 mm mit einer Kraft von 6 N auf den Film gedrückt (Stempel und Filmmaterial werden bei der Vorstellung der konkreten Ergebnisse spezifiziert). Die Annäherungsgeschwindigkeit des Stempels betrug  $50 \mu\text{m s}^{-1}$ . Nach dem der Kontakt für 10 s aufrechterhalten wurde, wurde der Stempel mit einer Geschwindigkeit von  $550 \mu\text{m s}^{-1}$  von der Filmoberfläche abgezogen. Die Bewegung wurde bei einer bestimmten Abzugsstrecke gestoppt und ein Justagebild (üblicherweise 30 s) aufgenommen. Im Anschluss wurde die eigentliche Messung durchgeführt, je nach gewünschter Statistik und Intensität betragen die Zählzeiten zwischen 90 s und 2 h. Um weitere Messungen anzuschließen, wurden zwei Verfahren angewendet. Entweder wurde nach der Beendigung der Messung der Abzug weiter fortgesetzt, oder aber das mechanische Experiment wurde an einer unbenutzten Stelle des Films wiederholt und bei der gewünschten Abzugsdistanz gestoppt.

### 7.1.2 Qualitative Ergebnisse

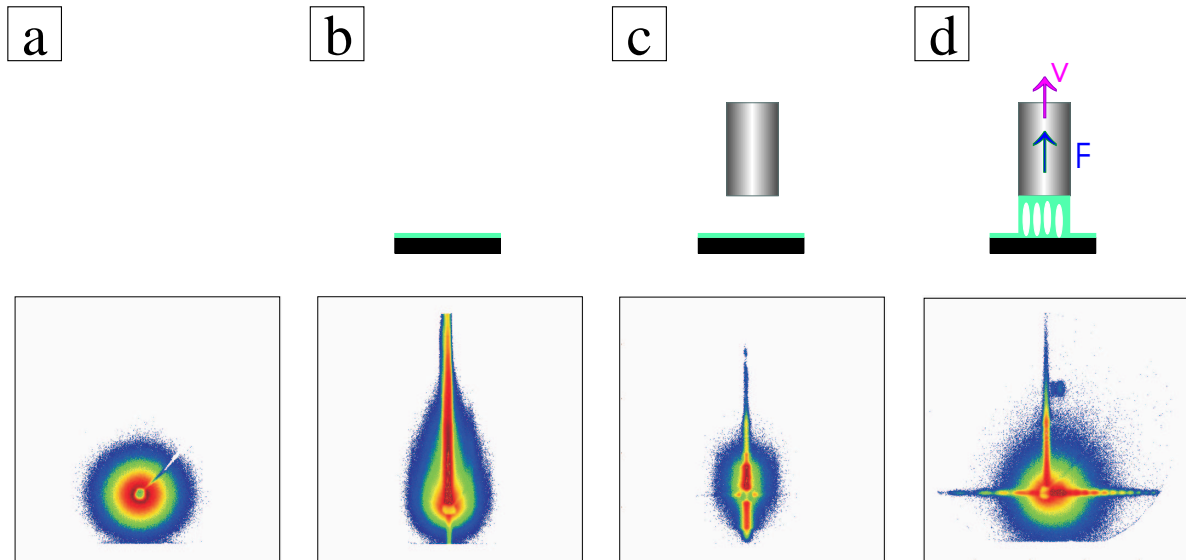


Abbildung 7.3: Systematische Annäherung an die experimentelle Situation des in-situ Streuexperiments während eines Tack-Versuchs. Wie in der oberen Bildreihe schematisch angedeutet, werden nacheinander verschiedene Komponenten des Tack-Aufbaus im Strahl platziert. Jeweils direkt darunter stehend wurde das zweidimensionale Streubild abgebildet (Winkelbereich in beiden Richtungen  $0.9^\circ$ ). **a)** Keine Komponenten des Tack-Aufbaus befinden sich im leeren Strahl. Nur der direkte Strahl wurde gemessen. **b)** Der Polymerfilm befindet sich im Strahl und erzeugt diffuse Streuung an der Oberfläche. **c)** Der Stempel wird an den Film herangeführt, bleibt allerdings ohne Kontakt zum Polymer. Diffuse Streuung an der Stempeloberfläche ist zu beobachten. Die Streuung vom Film wird teilweise durch den Stempel abgeschirmt. **d)** Der Tack-Versuch wurde durchgeführt, ein ausgeprägter horizontaler Streak erscheint im Streubild.

An erster Stelle der Auswertung der erhaltenen Streudaten steht das Verständnis darüber, wie sich das zweidimensionale Streubild zusammensetzt. Dazu wurden schrittweise Komponenten des finalen Tack-Experiments unter Präsenz des Röntgenstrahls im Versuchsaufbau implementiert (siehe Abbildung 7.3). Als Ergebnis kann das zweidimensionale Streubild als Überlagerung mehrerer Effekte interpretiert werden. Der direkte Strahl, dessen Zentrum vom Strahlfänger verdeckt wird, liefert einen radialsymmetrischen Intensitätsabfall, der nur durch die Halterung des Strahlfängers unterbrochen wird (siehe Abbildung 7.3a). Die Präsenz des Polymerfilms führt zu diffuser Oberflächenstreuung in den Detektorbereich oberhalb des direkten Strahls. Aufgrund der horizontalen Orientierung der Oberfläche wird vor allem die vertikale Komponente der ausfallenden Strahlung auf-

gefächert. Das äußert sich in einem in vertikaler Richtung ausgedehnten Intensitätsstreifen (siehe Abbildung 7.3b). Ähnliche Vorgänge sind aufgrund von diffuser Streuung an der Stempelunterseite zu beobachten. Der entsprechende Intensitätsstreifen ist nach unten orientiert (siehe Abbildung 7.3c). In Folge des mechanischen Experiments entstehen horizontale Intensitätsstreifen auf beiden Seiten des Primärstrahls. Sie stellen somit das Signal vorrangigen Interesses dar, da sie Folge des mechanischen Experiments am Haftklebstofffilm sind. Im Folgenden beschäftigen wir uns ausschließlich mit dem horizontalen Intensitätsstreifen. Abbildung 7.4 zeigt neben dem gesamten zweidimensionalen Streubild (vergleiche Abbildung 7.4a) den horizontalen (siehe Abbildung 7.4b) und einen vertikalen Schnitt (siehe Abbildung 7.4c) durch das Signal. Im Anschluss werden qualitative Eigenschaften dieses Signals vorgestellt.

**Horizontale Ausrichtung:** Der Vergleich des horizontalen Schnittes (Abbildung 7.4b) mit dem vertikalen Schnitt (Abbildung 7.4c) quantifiziert den Grad der horizontalen Ausrichtung des Signals. In horizontaler Richtung ist die Intensität auf der gesamten Detektorbreite, was einem Winkelbereich von  $\approx \pm 0.3^\circ$  entspricht, über dem Untergrund erhöht. Demgegenüber steht eine Ausdehnung der Intensität im vertikalen Schnitt über einen Winkelbereich von lediglich  $\approx \pm 0.015^\circ$ . Für die horizontale Ausrichtung des Signals kommen mehrere Gründe in Frage:

1. Substrat und Stempel bilden einen Spalt, der den zugänglichen Winkelbereich auf dem Detektor begrenzt.
2. Die Anisotropie resultiert aus dem Streuexperiment. Die Korrelationsfunktion  $\tilde{\rho}^2(\vec{r})$  (vergleiche Gleichung 4.18 aus Kapitel 4.3.1) fällt in vertikaler Richtung wesentlich langsamer ab als in horizontaler Richtung. Das heißt, in vertikaler Richtung gibt es vergleichsweise mehr große Längenskalen als in horizontaler Richtung. Rührt die Streuung von Objekten her, so müssen sie ausgerichtet sein und ein großes Aspektverhältnis aufweisen.
3. Die horizontale Komponente der Röntgenstreuung wurde durch vertikal ausgerichtete, makroskopische Grenzflächen mittels Reflexion oder Brechung beeinflusst.

Der erste Punkt kann durch geometrische Überlegungen ausgeschlossen werden. Der zugängliche Winkelbereich für gestreute Strahlung hängt davon ab, wo der Streuvorgang stattfindet. Findet Streuung nur in dem in Abbildung 7.5 grau eingezeichneten Feld statt, so ist der zugängliche Winkelbereich an der Detektor abgewandten Seite des Stempels maximal eingeschränkt. Nach unten sind die messbaren Streuwinkel durch das Substrat (Gesamtlänge  $L$ ) und nach oben durch den Stempel (Durchmesser  $d$ ) eingeschränkt. In

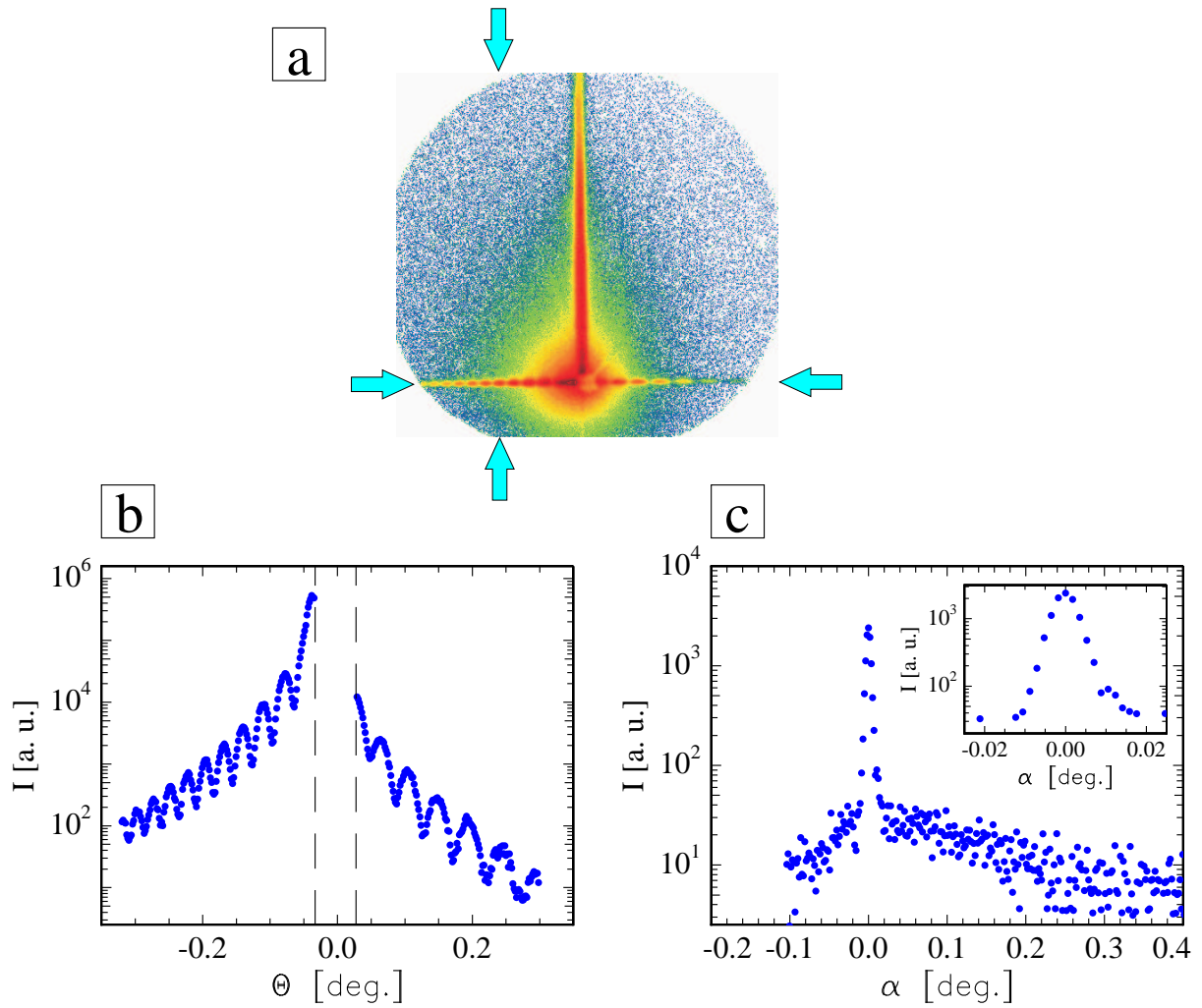


Abbildung 7.4: **a)** Im zweidimensionalen Detektorbild (Winkelausdehnung in beide Richtungen  $0.9^\circ$ ) ist die Intensität durch die Farbwahl codiert. Blau bedeutet geringe Intensität, wohingegen rote Bereiche hoher Intensität entsprechen. Weiterhin wurde durch Pfeile gekennzeichnet, wo der horizontale und der vertikale Schnitt gemacht wurden. **b)** Dargestellt ist die Intensität in logarithmischer Auftragung über dem Streuwinkel  $\Theta$ . Vertikale Linien deuten den Schatten des Strahlfängers auf dem Detektor an. **c)** Die Intensität im vertikalen Schnitt wurde als Funktion des Winkels  $\alpha$  zur derjenigen horizontalen Ebene, in der der direkte Strahl liegt, aufgetragen. Im kleinen Fenster ist der zentrale Ausschnitt nochmals abgebildet.

Abhängigkeit der Abzugslänge  $s$  und der Höhe  $s_R$ , in der die Streuung stattfindet, ergibt sich für den zugänglichen Winkelbereich  $\alpha$ :

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 = \arctan \frac{s - s_R}{d} + \arctan \frac{2s_R}{L + d} = \arctan \frac{1 - \kappa}{c_1} + \arctan \frac{\kappa}{c_2} \quad (7.1)$$

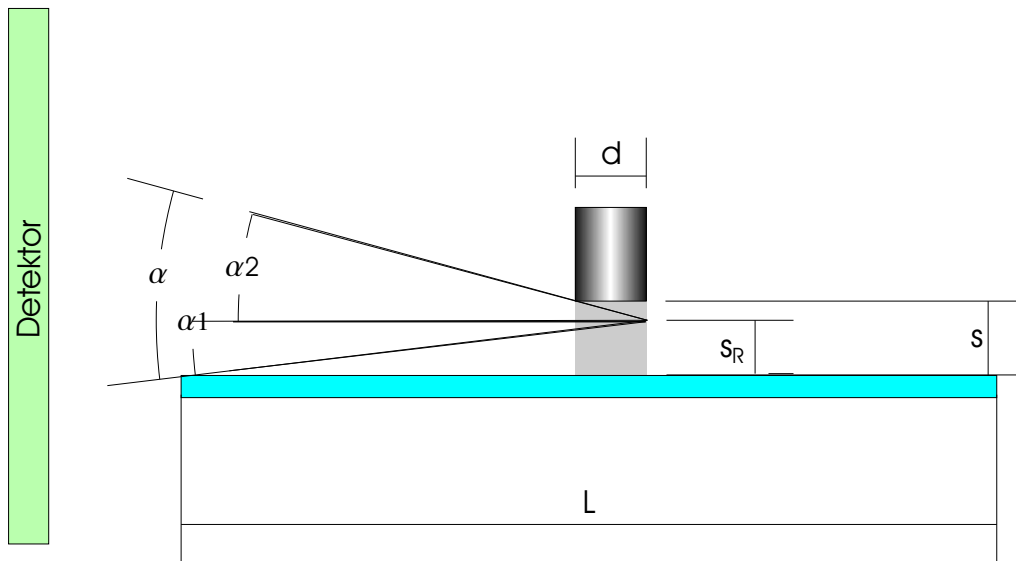


Abbildung 7.5: Geometrische Verhältnisse, die die Schattenbildung beeinflussen. Das Substrat ist in blau abgebildet. Seine Gesamtlänge wird mit  $L$  bezeichnet. In verschiedenen Graustufen ist der Stempel mit Durchmesser  $d$  eingezeichnet. Der Abstand zwischen Film und Stempel ist durch  $s$  gegeben. Streuung, die in der Höhe  $s_R$  stattfindet, hat einen zugänglichen Winkelbereich  $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$ .

$\kappa$  bezeichnet das Verhältnis  $s/s_R$ , für welches gilt:  $0 \leq \kappa \leq 1$ . Bei den Parametern, die der Messung aus Abbildung 7.4 zugehörig sind, ergibt sich  $c_1 \equiv \frac{d}{s} = 2 \text{ mm}/0.1 \text{ mm} = 20$  und  $c_2 \equiv \frac{L+d}{2s} = (76 \text{ mm} + 2 \text{ mm})/(2 \cdot 0.1 \text{ mm}) = 390$ . Aufgrund der Tatsache, dass das Substrat eine wesentlich größere laterale Ausdehnung aufweist, ergibt sich der kleinste zugängliche Winkelbereich bei  $\kappa = 1$  mit einem zugänglichen Winkel von  $0.15^\circ$ . Dies ist der maximale Abschattungseffekt. Sollte also die horizontale Ausrichtung des Signals durch einen Abschattungseffekt zustande kommen, so sollte das Signal mindestens diesen Winkel auf dem Detektor einnehmen. Tatsächlich ist die vertikale Ausdehnung des Signals über dem Untergrund nur in einem um eine Größenordnung kleineren Winkelbereich von ungefähr  $0.015^\circ$  vorhanden (vergleiche dazu Abbildung 7.4c). Abschattungseffekte kommen folglich als Grund für die horizontale Ausrichtung des Signals nicht in Frage.

Punkt drei verlangt die Präsenz von vertikalen Grenzflächen. Da die Öffnung der letzten Spalte der Röntgenoptik wesentlich kleiner ist als der Durchmesser des Stempels ( $400 \mu\text{m} \leftrightarrow 2 \text{ mm}$ ), sollte nur ein sehr geringer Teil der Strahlung die Mantelfläche des Stempels erreichen. Dies sollte keinen wesentlichen Betrag haben. Des Weiteren kommen Grenzflächen innerhalb des Polymers wie zum Beispiel makroskopische Kavitäten in mittleren Enthäftungsstadien sowie Fibrillen für späte Enthäftungszustände in Frage.

Für anfängliche Enthftungsstadien mit homogenem Polymer ist allerdings die Präsenz makroskopischer Grenzflächen kaum denkbar. In der Literatur wurde die durch Brechung verursachte, sogenannte Äquatorschwärzung bei Fasern beobachtet [Hen87]. Im Abschnitt Diskussion der Asymmetrie (vergleiche Kapitel 7.1.8) wird nochmals auf diese Thematik eingegangen.

Allgemein wird auch aufgrund der deutlichen Präsenz von Interferenzerscheinungen auf dem horizontalen Schnitt davon ausgegangen, dass der Grund für die horizontale Ausrichtung in Punkt 2 liegt.

**Modulationen:** Das horizontale Signal ist, wie in Abbildung 7.4c ersichtlich, moduliert. Dies bedeutet, dass Interferenzerscheinungen zu beobachten sind. Folglich muss im Realraum eine Strukturierung der Streudichte in der horizontalen Ebene vorhanden sein. Die Tatsache, dass mehrere Ordnungen (bis zu 11 Minima) detektiert werden, lässt auf hochgradig geordnete Strukturen schließen. Die Ursache der Modulationen bezeichnen wir im folgenden als Mikrostruktur. Mögliche physikalische Quellen einer Strukturierung der Streudichte werden im Abschnitt 7.1.7 diskutiert.

**Asymmetrie:** Abbildung 7.4c zeigt weiterhin, dass das horizontale Signal nicht symmetrisch bezüglich  $\theta = 0$  ist. Die Asymmetrie beinhaltet zwei Aspekte:

1. Anzahl und Winkelposition der Modulationen sind links-rechts verschieden.
2. Die Intensität ist asymmetrisch.

Beide Aspekte werden im Kapitel Diskussion der Asymmetrie 7.1.8 näher erläutert.

### 7.1.3 Materialabhängigkeit

In diesem Abschnitt widmen wir uns der Materialabhängigkeit des Streusignals. Dabei gibt es zwei entscheidende Einflüsse, die untersucht werden sollen:

- Die Abhängigkeit der Mikrostruktur vom **Stempelmaterial**.
- Die Abhängigkeit der Mikrostruktur vom **Haftklebstoff**.

In früheren Untersuchungen in der Polymergruppe Müller-Buschbaum wurde das Haftklebstoffsystem Poly-n-butylacrylat (PnBA) mit einem Edelstahlstempel beziehungsweise Glasstempel untersucht [MIP04, Itt00]. Darauf aufbauend wurden weitere Haftklebstoffe und Stempelmaterialien getestet. Tabelle 7.2 zeigt die verwendeten Stempelmaterialien auf. Wohingegen Tabelle 7.1 die getesteten Haftklebstoffe auflistet. Die Untersuchungen

zu den verschiedenen Stempelmaterialien fanden unter Verwendung des Haftklebstoffsystems P(EHA-co-MMA)(Filmdicke  $30\ \mu\text{m}$ ) statt, während verschiedene Klebstoffe zusammen mit einem Glasstempel der Rauigkeit  $3\ \mu\text{m}$  getestet wurden. Schnitte der beiden Messserien sind in Abbildung 7.6 abgebildet.

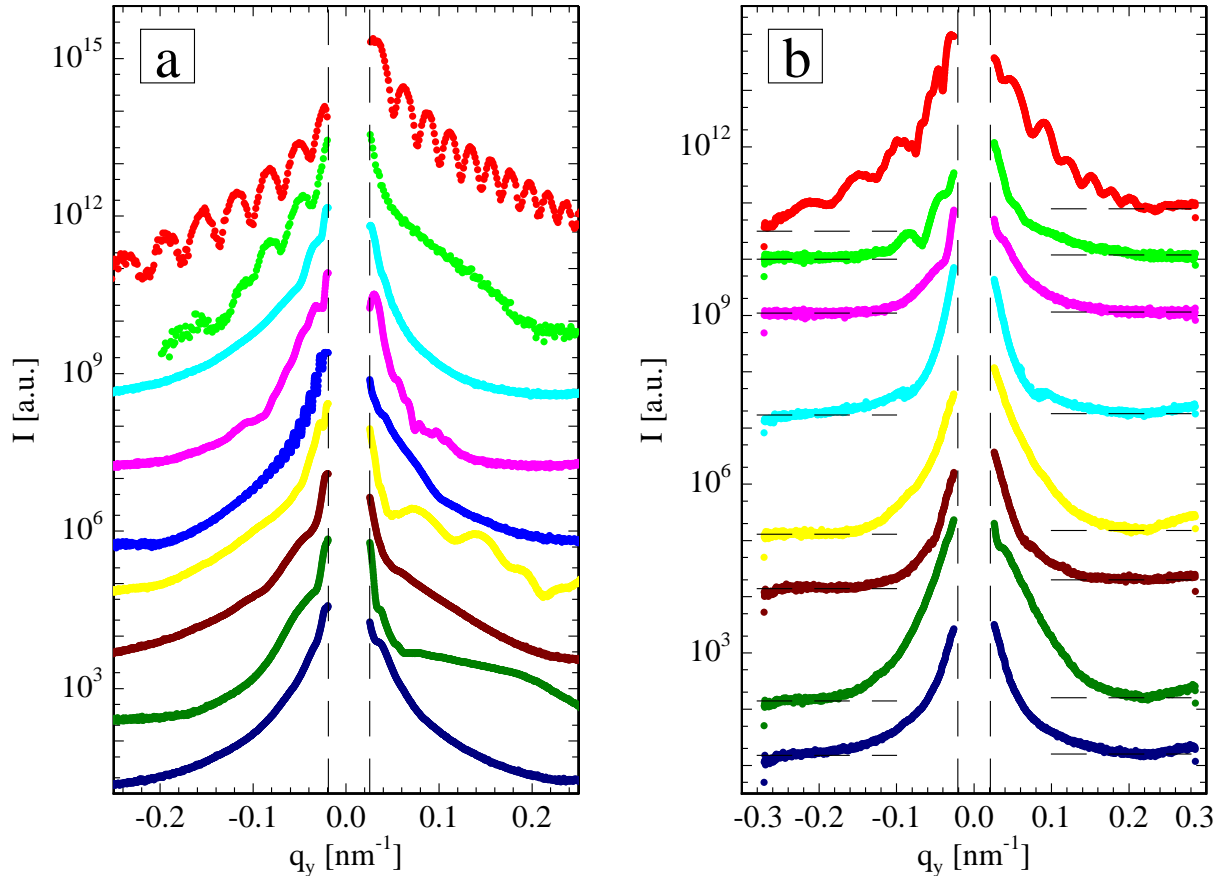


Abbildung 7.6: Dargestellt sind Schnitte für  $q_z = 0$ . Dabei wurde die logarithmische Intensität über dem horizontalen Impulsübertrag aufgetragen. Die Kurven wurden entlang der logarithmischen Intensitätsachse aus Gründen der Übersichtlichkeit verschoben. **a)** Die Schnitte entstammen Streubildern, die unter Verwendung verschiedener Haftklebstoffe aufgenommen wurden. Die Klebstoffe wurden von oben nach unten in zu Tabelle 7.1 analoger, alphabetischer Reihenfolge aufgetragen. Als Stempelmateriale wurde Glas der Rauigkeit  $3\ \mu\text{m}$  benutzt. **b)** Die Daten entsprechen verschiedenen Stempelmaterialien (von oben nach unten: poliertes Glas, Glas der Rauigkeit  $3\ \mu\text{m}$ , Glas der Rauigkeit  $15\ \mu\text{m}$ , Plexiglas (PMMA), Messing, Kupfer, Aluminium, Edelstahl). Als Haftklebstoff wurde P(EHA-co-MMA) (Klebstoff A) verwendet. Der Abzug wurde nach  $12.5\ \mu\text{m}$  gestoppt. Gestrichelte, horizontale Linien zeigen für jede Kurve, den in Gleichung 7.5 zugrunde gelegten Untergrund  $B$  an.

Qualitativ kann festgehalten werden, dass das gemessene Streusignal sowohl vom verwendeten Haftklebstoff als auch vom verwendeten Stempelmateriale stark abhängt. Frequenz



und Grad der Ausprägung von Modulationen werden von Materialparametern beeinflusst.

Aufgrund der Asymmetrie der Daten ist die Angabe einer einheitlichen Strukturgröße schwierig. Es wurde folgendermaßen vorgegangen: Jedem Minimum wurde ein Index  $j$  zugeordnet. Den Minima, die bei negativen Streuwinkeln auftraten, wurden absteigend negative Indizes  $j$  zugeordnet, die Minima im positiven Winkelbereich wurden mit aufsteigenden, positiven Nummern abgezählt. Die Null wurde nicht vergeben.

Für Kurven mit mindestens drei Minima konnte der Zusammenhang aus der Nummer des Minimums und der horizontalen Winkelposition  $\theta$  durch eine quadratische Abhängigkeit angepasst werden. Die Strukturgröße  $D$  wird aus der Steigung des Zusammenhangs  $j(\theta)$  an der Stelle  $\theta = 0$  bestimmt (vergleiche Gleichung 7.2). Der Asymmetrieparameter  $\eta$  und die Konstante  $c$  fließen nicht in die Bestimmung der Strukturgröße  $D$  ein. Zugrunde liegt dem parabelförmigen Zusammenhang  $j(\theta)$  eine parabolische Phase. Dies wird in dem Kapitel über die quantitative Datenanpassung (vergleiche Abschnitt 7.1.5) und in dem Kapitel Diskussion der Asymmetrie (vergleiche Abschnitt 7.1.8) thematisiert. Für Kurven mit genau zwei detektierten Minima kann nur ein linearer Zusammenhang angepasst werden (vergleiche Gleichung 7.3). Auch hier wurde die Konstante  $c$  nicht zur Strukturbestimmung herangezogen, lediglich die relative Winkelposition der Minima bestimmt die Strukturgröße  $D$ . Falls nur ein einziges Minimum detektiert wurde, so konnte dessen Lage nur relativ zur nominellen Lage des Primärstrahls betrachtet werden. Um  $D$  zu bestimmen, wurde angenommen, dass  $D = \lambda/|\theta_{min}|$  gelte (vergleiche Gleichung 7.4).

$$j(\theta) = \frac{D}{\lambda} \theta (1 + \eta\theta) + c \quad (7.2)$$

$$j(\theta) = \frac{D}{\lambda} \theta + c \quad (7.3)$$

$$j(\theta) = \frac{D}{\lambda} \theta \quad (7.4)$$

Die Ergebnisse sind für die Serie verschiedener Haftklebstoffe in Tabelle 7.1 sowie für die Serie verschiedener Stempelmaterialien in Tabelle 7.2 aufgelistet. Quantitativ lagen die bestimmten Strukturgrößen für die meisten der beiden Serien zugehörigen Daten zwischen 140–250 nm. Ausnahmen hin zu kleineren Strukturgrößen wurden für die Kombinationen Haftklebstoffsystem G mit Glasstempel der Rauigkeit  $3\mu\text{m}$  beziehungsweise das Haftklebstoffsystem P(EHA-co-MMA) mit einem Plexiglasstempel gefunden. In beiden Fällen lag die Strukturgröße in der Größenordnung von  $80\mu\text{m}$ . Sehr hochfrequente Modulationen, zugehörig zu einer Strukturgröße von rund  $1\mu\text{m}$ , wurden nur für die Kombination Klebstoff E mit dem  $3\mu\text{m}$  Glasstempel detektiert. Generell macht die Angabe der Struk-

Polymer	Monomere	$D$ [nm]
<b>Klebstoff A</b> <i>P(EHA-co-MMA)</i>	EHA/MMA	$220 \pm 1^{(a)}$
Klebstoff B	EHA/MMA/AS	$247 \pm 2^{(a)}$
Klebstoff C	EHA/MMA	$247 \pm 20^{(b)}$
Klebstoff D	EHA/GMA	$145 \pm 10^{(a)}$
Klebstoff E	EHA/S	$1044 \pm 40^{(a)}$
Klebstoff F	EHA/MSA	$142 \pm 15^{(b)}$
Klebstoff G	Industrieklebstoff	$79 \pm 15^{(b)}$
Klebstoff H	Naturkautschuk	$195 \pm 20^{(b)}$
Klebstoff I	Naturkautschuk	$203 \pm 20^{(b)}$

Tabelle 7.1: Verwendete Klebstoffe und Ergebnisse der Strukturbestimmung. Die Fehler führen im Fall (a) zu einer Verdoppelung des Abweichungsquadrats der Daten mit Gleichung 7.2. Im Fall (b) wurden die Fehler durch den Ablesefehler bei der Bestimmung des  $q$ -Werts der Minima abgeschätzt.

turgröße keine Aussage über die Ausprägtheit der Modulationen.

Die horizontalen Schnitte in Abbildung 7.6a offenbaren, dass die auf EHA basierten Haftklebstoffe stärker zur Ausbildung von mikroskopischen Strukturen neigen als vergleichsweise die auf Naturkautschuk basierten Haftklebstoffsysteme G-I. Interessant ist auch der Vergleich der Klebstoffe A und C, die aus den gleichen Monomeren aber unterschiedlicher Gewichtung (aber auch unterschiedlicher Molekulargewichte, vergleiche Abschnitt 3.1) bestehen. Das Polymer A mit größerem MMA Anteil ist offenbar stärker strukturiert als das mit weniger großem MMA Anteil (Haftklebstoffsystem C).

Qualitativ zeigt die Versuchsserie zu verschiedenen Stempelmaterien, dass die Verwendung von Glasstempeln die Ausbildung von hochgeordneten Strukturen stark fördert. Die am deutlich ausgeprägtesten und zahlreichsten Modulationen wurden für Glasstempel kleiner Rauigkeit gefunden. Bei Verwendung metallischer Stempel hingegen wurden nur wenige Strukturmerkmale (Kupfer, Aluminium) gefunden. Für die Fälle des Messingstempels und Edelstahlstempels wurde nur ein homogener Abfall detektiert. Folglich konnte in diesen Fällen auch keine Strukturgröße angegeben werden.

Im Fall der Stempelmaterien hängen nicht nur Lage und Ausprägtheit der Modulationen vom verwendeten Material ab, sondern auch die horizontale Ausdehnung des

Signals. Der Streuwinkel, bei dem das Signal in den Untergrund übergeht, ist im allgemeinen abhängig von:

1. der Zählzeit
2. dem Untergrund  $B$
3. der Stärke des Streuprozesses, das heißt der gesamten Streuintensität  $\Sigma I$
4. der Stärke des Intensitätsabfalls mit  $q_y$

Die Lage des Untergrunds aus Abbildung 7.6b ist für beide Seiten getrennt bestimmt worden. Der Abfall der Intensität wurde quantifiziert nach folgendem Zusammenhang:

$$I \propto q^n + B \quad (7.5)$$

Dies wurde ebenfalls für beide Seiten getrennt angepasst. Die Ergebnisse sind für die verwendeten Stempelmaterialien in Tabelle 7.2 aufgelistet. Diese Art der Charakterisierung der Streudaten eignet sich, wie Abbildung 7.7 exemplarisch zeigt, besonders für nicht oder kaum modulierte Daten.

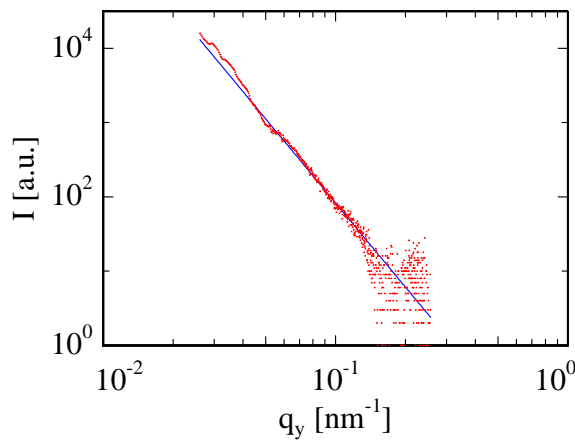


Abbildung 7.7: Anpassung von Gleichung 7.5 an experimentelle Daten, exemplarisch vorgeführt für die Daten zum Kupferstempel mit  $\theta < 0$  (vergleiche auch Abbildung 7.6b).

Als weitere charakteristische Größe wurde die gesamte Intensität  $\Sigma \bar{I}$  des horizontalen Intensitätsstreifens nach Abzug des Untergrunds und Normierung auf die Zählzeit bestimmt. Die Ergebnisse sind zusammen mit den schon angesprochenen Strukturgrößen  $D$  und den charakteristischen Exponenten zum Intensitätsabfall in Tabelle 7.2 gesammelt.

Als besonders ausgeprägt (großes  $\Sigma \bar{I}$ ) erwiesen sich die horizontalen Intensitätsstreifen für Glasstempel und Aluminium. Allerdings war die Intensität im  $q$ -Raum anders verteilt. Für Aluminium wurden sehr viele Photonen in der Nähe des Strahlfängers gezählt, für große  $|q_y|$  fällt allerdings die Intensität rasch ab (großes  $n_L$  und  $n_R$ ). Für Glasstempel war der Abfall moderater, die Intensität ist über einen größeren,  $q$ -Bereich verteilt. Für

Material	$n_L$	$n_R$	$\Sigma \bar{I}$	$D[nm]$
poliertes Glas	$-3.74 \pm 0.02$	$-4.23 \pm 0.04$	$2.4 \cdot 10^7$	$167 \pm 2^{(a)}$
<b>Glas 3 <math>\mu\text{m}</math></b>	$-2.82 \pm 0.04$	$-3.29 \pm 0.03$	$1.9 \cdot 10^7$	$175 \pm 5^{(a)}$
Glas 15 $\mu\text{m}$	$-2.73 \pm 0.02$	$-3.38 \pm 0.03$	$1.4 \cdot 10^7$	$189 \pm 20^{(b)}$
Plexiglas	$-3.79 \pm 0.03$	$-3.04 \pm 0.05$	$2.9 \cdot 10^6$	$80 \pm 10^{(b)}$
Messing	$-4.48 \pm 0.04$	$-3.84 \pm 0.06$	$6.5 \cdot 10^6$	–
Kupfer	$-3.77 \pm 0.04$	$-3.49 \pm 0.05$	$1.9 \cdot 10^6$	$107 \pm 20^{(b)}$
Aluminium	$-5.22 \pm 0.03$	$-4.50 \pm 0.05$	$1.8 \cdot 10^7$	$201 \pm 15^{(b)}$
Edelstahl	$-3.70 \pm 0.03$	$-3.20 \pm 0.04$	$2.2 \cdot 10^6$	–

Tabelle 7.2: Verwendete Stempelmaterialien und Ergebnisse der Strukturbestimmung. Angegeben wurden die Exponenten  $n$  für beide Seiten des Streusignals ( $n_L, n_R$ ) sowie die gesamte Intensität  $\Sigma \bar{I}$  und die Strukturgröße  $D$  bestimmt nach 7.2 oder 7.3. Die Fehler führen im Fall (a) zu einer Verdoppelung des Abweichungsquadrats der Daten mit Gleichung 7.2. Im Fall (b) wurden die Fehler durch den Ablesefehler bei der Bestimmung des q-Werts der Minima abgeschätzt.

Plexiglas, Messing, Kupfer und Edelstahl war der horizontale Intensitätsstreifen nur gering ausgeprägt (niedrige Gesamtintensität  $\Sigma \bar{I}$  und mäßiger Abfall  $n$ ).

**Definition der Standardmaterialien:** Als besonders aussagekräftig erwiesen sich Daten, die unter Verwendung der Materialkombination P(EHA-co-MMA) und Glasstempel gemessen wurden. Sie zeigten viele ausgeprägte Modulationen und ein horizontal weit ausgedehntes Streusignal. Aus diesem Grund werden alle weiteren Tests und Messserien mit diesen Materialien durchgeführt. In der Serie der Stempelmaterialien wurden Glasstempel verschiedener Rauigkeit untersucht. Als besonders geeignet stellten sich Stempel niedriger Rauigkeit heraus. Da praktisch die Herstellung Stempel der Rauigkeit 3  $\mu\text{m}$  besser kontrolliert werden kann, wurde diese Art des Glasstempels dem polierten vorgezogen.

#### 7.1.4 Weiterführende Tests

In diesem Abschnitt werden Tests vorgestellt, anhand derer die physikalische Natur der Mikrostruktur eingegrenzt wird. Thematisiert werden der Ort der Mikrostruktur, deren Beständigkeit und der Einfluss vom Temperatur und Lösungsmittel.

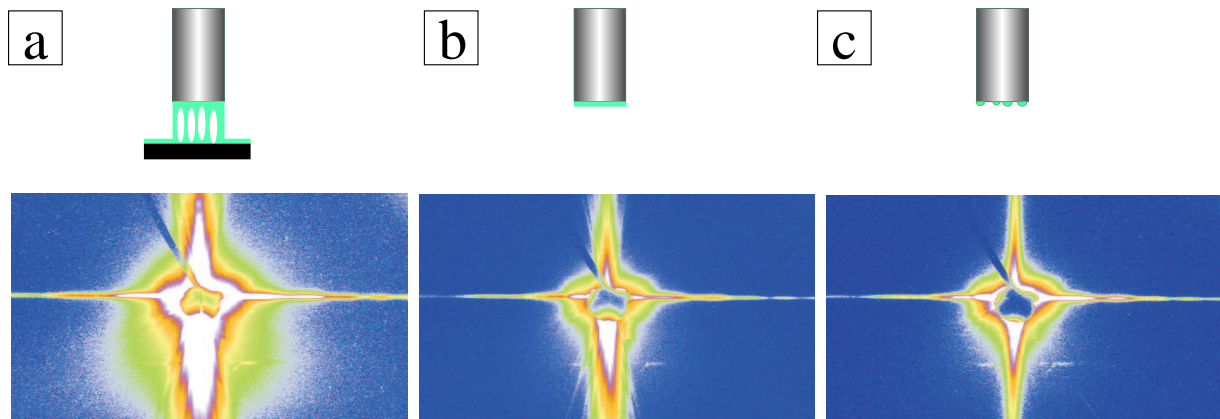


Abbildung 7.8: Zweidimensionale Streubilder für verschiedene experimentelle Situationen. In der oberen Reihe wird schematisch der Versuch skizziert. Zentrale Ausschnitte aus den zugehörigen, zweidimensionalen Detektorbildern wurden darunter angeordnet. Blaue Färbung deutet auf Regionen niedriger Intensität hin, wohingegen in rot hohe Intensität angezeigt wird. Die Winkelausdehnung beträgt  $0.47^\circ$  in horizontaler, beziehungsweise  $0.27^\circ$  in vertikaler Richtung.

a) Am Ende eines Standard Tack-Versuches befinden sich der vom Polymer benetzte Stempel und die Fibrillen im Strahl. b) Nur der vom Polymer benetzte Stempel befindet sich im Strahl. c) Der Stempel befindet sich mit Polymerresten, die bei der Reinigung nicht entfernt wurden, im Strahl.

#### 7.1.4.1 Beständigkeit und Ort der Mikrostruktur

Nach Ende eines Tack-Versuchs (Abzugsdistanz  $450\ \mu\text{m}$ , polierter Glasstempel) wurde die Dauerhaftigkeit der mikroskopischen Struktur in zwei Schritten überprüft. Dazu wurde zuerst der polymere Film mit Fibrillen entfernt und nur der vom Polymer benetzte Stempel vom Strahl beleuchtet. In einem zweiten Schritt wurde der Stempel mit einem Aceton getränkten Tuch abgewischt, bevor ein neues Streubild aufgenommen wurde. Abbildung 7.8 zeigt die Messungen zusammen mit der Referenzmessung, die am Ende des Tack-Tests aufgenommen wurde. Erklärend ist jedem zweidimensionalen Detektorbild eine Skizze der experimentellen Situation zugeordnet. Qualitativ können folgende Schlüsse gezogen werden:

- Der horizontale Intensitätsstreifen ist in allen drei Fällen sichtbar.
- Der Intensitätsstreifen ist in allen Messungen gleichgerichtet moduliert. Dies wird in Abbildung 7.9 deutlich herausgearbeitet, indem horizontale Schnitte durch den Intensitätsstreifen betrachtet werden.

- Die Form der diffusen Streuung verändert sich. In den in Abbildung 7.8a und 7.8b gezeigten Streubildern ist ein weit aufgefächertes Bündel von diffuser Strahlung zu sehen. Dies rührt von der aufgrund des vorangegangenen mechanischen Experiments schlecht definierten Grenzfläche Polymer-Luft. In der experimentellen Situation a ist ferner eine vom Film bedingte, vertikale Modulation detektiert worden. Das Bündel diffuser Streuung glättet sich nachdem der Stempel gereinigt wurde.

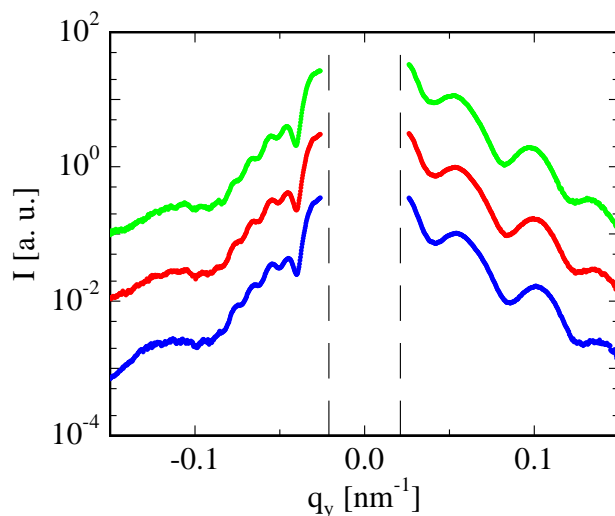


Abbildung 7.9: Schnitte bei  $q_z = 0$  für die in Abbildung 7.8 gezeigten Streubildern. Die Schnitte entsprechen von oben nach unten den Teilbildern a - c. Aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die Intensitäten skaliert.

In Abschnitt 7.1.2 wurde ein zweidimensionales Streubild mit einem frischen, das heißt nicht vom Polymer benetzten Stempel vorgestellt. In dieser Messung (vergleiche Abbildung 7.3c) ist kein horizontales Signal detektiert worden. Das Signal stammt also nicht vom Stempel selbst. Vielmehr besteht die Mikrostruktur im Polymer offensichtlich auch nach dem Ende des Tack-Tests weiter. Auch durch einen einfachen Reinigungsschritt kann sie nicht entfernt werden. Teile des mechanisch belasteten Materials bleiben am Stempel und schon kleinste Mengen können durch das sensible Streuexperiment detektiert werden. Für das praktische Experimentieren haben diese Ergebnisse die Konsequenz, dass für jeden neuen Tack-Versuch ein unbenützter Stempel verwendet werden muss. Falls dies nicht befolgt wird, bleibt im Falle einer detektierten Struktur unklar, ob diese Folge des aktuellen, mechanischen Experiments ist, oder ob sie von einem vorhergegangen Experiment durch den Stempel mitgenommen wurde.

**Ort der Mikrostruktur:** Die oben vorgestellten Ergebnisse lassen auch Rückschlüsse über den Ort der Mikrostruktur zu. Da sich das horizontale Streusignal mit dem Entfernen der Fibrillen kaum abschwächt, muss folglich die Mikrostruktur vorrangig in unmittelbarer Nähe des Stempels lokalisiert sein.

### 7.1.4.2 Einfluss von Temperatur und Lösungsmittel

Abbildung 7.10 zeigt horizontale Schnitte aus einer Vergleichsmessung sowie Messungen, die unter Temperaturerhöhung beziehungsweise Lösungsmiteleinfluss aufgenommen wurden.

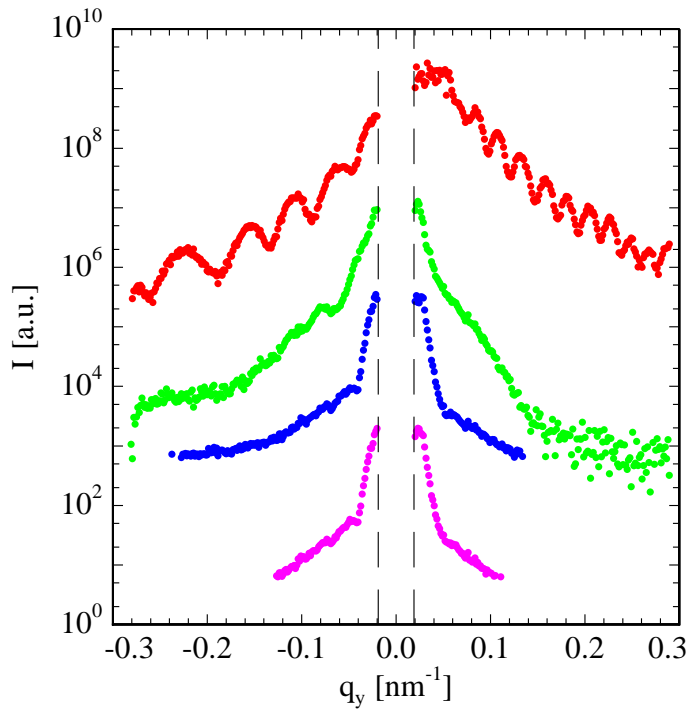


Abbildung 7.10: Abhängigkeit des Streusignals von experimentellen Bedingungen. Gezeigt sind Schnitte bei  $q_z = 0$ . Die Kurven entsprechen von oben nach unten Messungen bei Raumtemperatur und ohne Toluol Einfluss, bei Raumtemperatur und Toluol Einfluss, bei erhöhter Temperatur ohne Toluol Einfluss und bei erhöhter Temperatur und Toluol Einfluss. Aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die Kurven skaliert.

Leider kann weder die entsprechende Temperaturerhöhung noch die Menge des verwendeten Lösungsmittels quantifiziert werden. Bei beiden Messungen handelt es sich sozusagen um zufällige Beobachtungen. Die Temperaturerhöhung wurde erzeugt, durch sehr hohen Haltestrom eines Goniometers und lag in der Größenordnung von  $10 - 20^\circ\text{C}$  über Raumtemperatur. Der Lösungsmiteleinfluss wurde beobachtet als ein Stempel mit dem nicht sofort flüchtigen Toluol vor dem mechanischem Experiment geputzt wurde.

### 7.1.5 Quantitative Auswertung

Ziel einer quantitativen Auswertung ist die Anpassung eines empirischen Modells an die Intensitätsverteilung des horizontalen Schnitts durch die Position des direkten Strahls (siehe zum Beispiel 7.4b). Um die Statistik in den experimentellen Daten zu verbessern, wurde bei der Erstellung des Schnittes in vertikaler Richtung über 5 Kanäle integriert ( $\Delta\alpha = 0.0088^\circ$ ). In dem konkreten Fall aus Abbildung 7.4b wurde in der Nähe des Strahlfängers der dynamische Bereich des Detektors von  $2^{16}$  Photonen überschritten. Dies wurde nachträglich durch Addition von ganzen Vielfachen des dynamischen Bereichs

korrigiert. Grundlage des im Folgenden vorgestellten, empirischen Modells zur Datenbeschreibung ist eine Quantifizierung beider Aspekte der Asymmetrie.

Die Asymmetrie bezüglich der Position der Modulationen kann erfasst werden, in dem jedem Minimum eine Nummer  $j$  zugeordnet wurde. Diese Vorgehensweise wurde auch schon in Abschnitt 7.1.3 beschrieben. Der Zusammenhang aus der Winkelposition  $\theta$  und dem zugeordneten Index  $j$  ist in Abbildung 7.11 dargestellt. Beschrieben kann die Abhängigkeit durch eine Parabel werden:

$$j(\theta) = \frac{1}{\lambda} (b\theta + a\theta^2) = \frac{1}{\lambda} b\theta(1 + \eta\theta) \quad (7.6)$$

$\eta = \frac{a}{b}$  wird als Asymmetrieparameter bezeichnet. Vollständigkeitshalber muss erwähnt werden, dass nicht alle gemessenen Streudaten diese Eigenschaft erfüllten (vergleiche zum Beispiel Abschnitt 7.1.8.3 und Abschnitt 7.1.6.2).

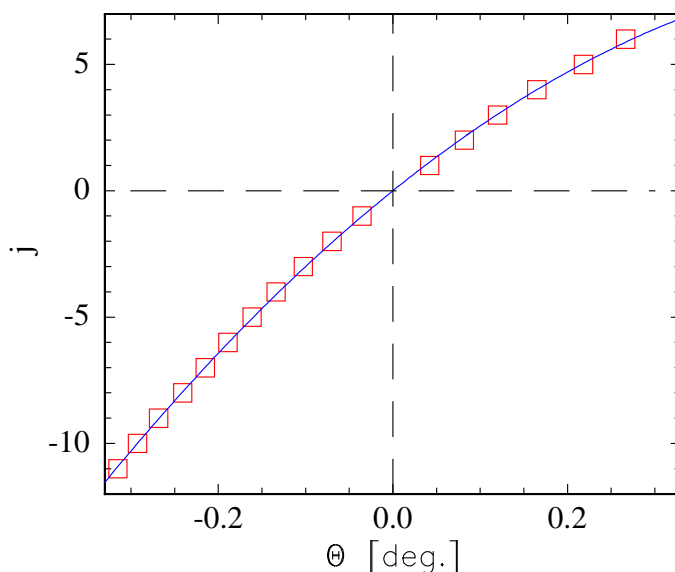


Abbildung 7.11: Aufgetragen wurde der Index  $j$  der Minima über dem Streuwinkel. Es ergibt sich ein parabolischer Zusammenhang, der die Phase beim Streuexperiment beschreibt. Als durchgezogene Linie wurde ferner der Fit durch eine Parabel eingezeichnet.

Abbildung 7.12 behandelt die Asymmetrie bezüglich der Intensitäten. Betrachtet wurde die Intensität der Maxima als Funktion des Betrages des auftretenden Streuwinkels. Sowohl die Daten für negative als auch für positive Streuwinkel beschreiben in logarithmischer Darstellung einen linearen Zusammenhang gleicher Steigung aber unterschiedlicher Skalierung. Eine Abweichung von diesem Verhalten wurde lediglich in der Nähe des Strahlfängers detektiert. Mögliche physikalische Ursachen für beide Aspekte der Asymmetrie werden im Abschnitt 7.1.8 erörtert.

Der Ausgangspunkt für das im Folgenden vorgestellte, empirische Modell zur Datenanpassung basiert auf dem parabolischen Fit nach Gleichung 7.6 [MLW<sup>+</sup>05, MLM05]. Die



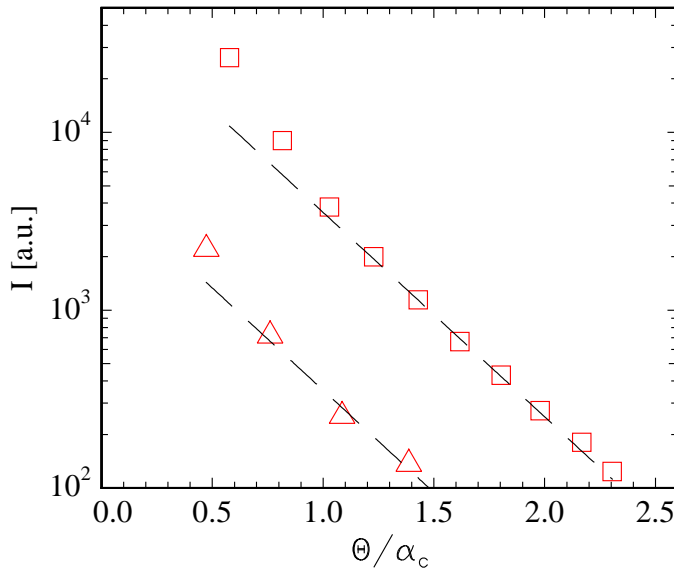


Abbildung 7.12: *Beidseitiger Intensitätsabfall: Aufgetragen wurde Intensität der Maxima über dem auf den kritischen Winkel normierten absoluten Streuwinkel. Positive Streuwinkel werden durch Dreiecke repräsentiert, negative Streuwinkel werden durch Quadrate dargestellt. Ferner sind zwei Geraden der Steigung  $-1.15$  eingezeichnet.*

Form der Modulationen wurde durch einen Formfaktorbeitrag beschrieben:

$$I_1(\theta) = \left( \frac{\sin(\pi j(\theta))}{j(\theta)} \right)^2 \quad (7.7)$$

Der in Abbildung 7.12 dargestellten Tatsache der links-rechts verschiedenen Skalierung wird durch die Multiplikation mit zwei verschiedenen Konstanten  $N_L$  und  $N_R$  auf beiden Seiten Rechnung getragen. Mathematisch kann dies durch eine Summe von Thetafunktionen mit der Eigenschaft  $\Theta(x) = 0$  für  $x < 0$  und  $\Theta(x) = 1$  für  $x \geq 0$  dargestellt werden. Des Weiteren wurde in Abbildung 7.12 gezeigt, dass die funktionalen Abfälle der Gesamtintensität sich auf beiden Seiten ähneln. Der Gesamtabfall wurde durch folgenden Ausdruck modelliert:

$$I_2(\theta) = I_1(\theta) (N_R \Theta(\theta) + N_L \Theta(-\theta)) \exp[-\theta^2 \sigma_s^2] \quad (7.8)$$

Um die Modulationen zu größeren Winkeln hin auszudämpfen, wurde die Konstante  $b$  aus Gleichung 7.6 als um einen Mittelwert  $b_0$  normal verteilt angenommen. Die resultierenden Intensitätsverteilungen  $I_2(\theta, a)$  wurden mit der Verteilungsfunktion gewichtet summiert:

$$I_3(\theta) = \int I_2(\theta, b_0) N(b) db \quad \text{mit } N(b) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_b} \exp\left[-\frac{(b-b_0)^2}{2\sigma_b^2}\right] \quad (7.9)$$

Die erhaltene Intensitätsverteilung wurde in einem letzten Schritt mit dem Strahlprofil gefaltet. Dazu wurde der den Daten entsprechende Schnitt in einer Leermessung durch eine gestreckte Lorentzfunktion angefitet (siehe Abbildung 7.13). Die Form des gesamten Strahlprofils  $I_S(\theta)$  wurde somit anhand der Form der Strahlfüße extrapoliert.

$$I_4(\theta) = \int d\theta' I_3(\theta) I_S(\theta' - \theta) \quad \text{mit} \quad I_S(\theta) = B + A \left( \frac{br^2}{4\theta^2 + br^2} \right)^v \quad (7.10)$$

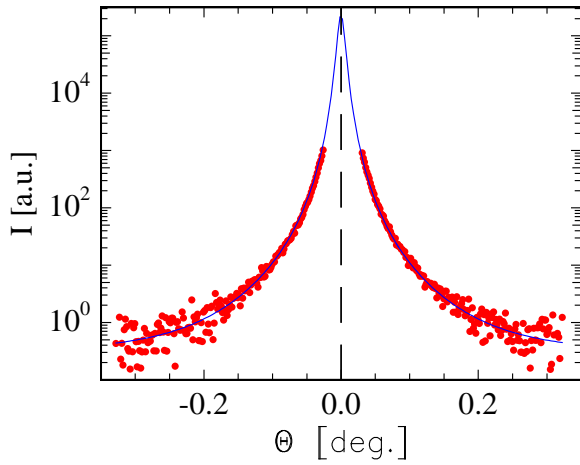


Abbildung 7.13: Form des direkten Strahls: Aufgetragen wurde die Intensität in logarithmischer Darstellung als Funktion des Streuwinkels. Die vertikalen Linien repräsentieren die laterale Ausdehnung des Strahlfängers. Der Fit an das Strahlprofil nach 7.10 ist in Form einer durchgezogenen Linie eingezeichnet. Die verwendeten Parameter betragen:  $br = 2.3 \cdot 10^{-4}$  rad,  $v = 1.826$ ,  $A = 2.3 \cdot 10^5$ ,  $B = 0.30$

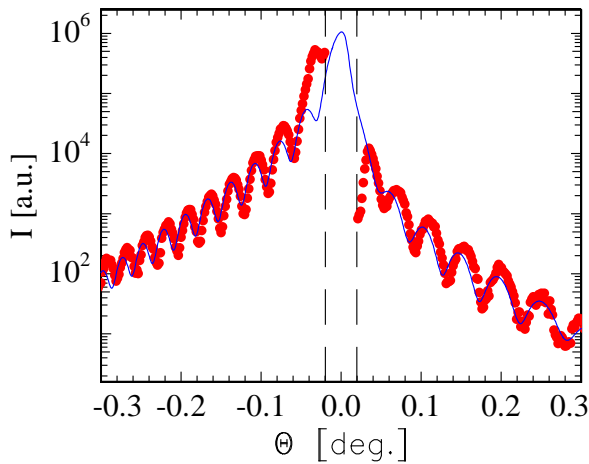


Abbildung 7.14: Horizontaler Schnitt aus Abbildung 7.4 (rote Daten) und Anpassung (blaue, durchgezogene Linie) mit dem empirischen Modell beschrieben durch die Gleichungen 7.6-7.10.

Abbildung 7.14 zeigt die Anpassung des empirischen Modells an die Daten aus Abbildung 7.4. Das Modell beschreibt die Daten mit Ausnahme der Region um den Strahlfänger gut. Dort liegen die gemessenen Daten in der Intensität deutlich über dem Modell. Diese Diskrepanz deutet sich auch schon in Abbildung 7.12 an. Die Intensitäten weichen für kleine absolute Streuwinkel von dem im Modell angenommenen exponentiellen Abfall der Intensität ab. Ferner ist im Modell die Amplitude der Modulation kleiner als in den experimentellen Daten. Dies ist der Fall, obwohl für diesen Datensatz keine Verschmierung des linearen Terms aus Gleichung 7.6 angenommen wurde ( $\sigma_b \rightarrow 0$ ). Die Dämpfung rührt ausschließlich aus der Faltung mit dem Strahlprofil. Eine zu starke Dämpfung bedeutet, dass das Strahlprofil durch seine Füße als zu breit abgeschätzt wurde. Direkte Information über das Strahlprofil hinter dem Strahlfänger war nicht zugänglich.

### 7.1.6 Abzugsphase

Bei der Untersuchung des Einflusses der verwendeten Materialien von Stempel und Haftklebstoff hat sich die Kombination des Haftklebstoffes P(EHA-co-MMA) mit einem Glas-

stempel als besonders vorteilhaft erwiesen. Im Folgenden wird die Abhängigkeit des Streusignals von der Länge des Abzugs beim Tack-Test untersucht. Aus den Untersuchungen in Kapitel 6 ist bekannt, dass auf makroskopischer Ebene sich der Film bei fortschreitendem Abzug von einer homogenen Phase zu Beginn über ein schaumartiges Zwischenstadium mit einer Vielzahl von Kavitäten bis hin zu einer fibrillaren Struktur in der Endphase entwickelt. Ziel ist es, in allen Phasen der makroskopischen Strukturierung eine mikroskopische Untersuchung durch Streuung anzuschließen. Erschwert wird der Vergleich der Enthaftungsphasen allerdings durch die Tatsache, dass sich die experimentelle Situation des Streuexperiments mit der Abzugslänge beim mechanischen Tack-Test ändert. Für kleine Abzüge ist das Streuvolumen durch den Stempel extrem eingeschränkt und damit schwierig zu realisieren. Die in diesem Kapitel vorgestellten Daten für kleine Abzüge haben eher den Charakter einer Machbarkeitsstudie des Streuexperiments für kleine Abzüge und sind deshalb entgegen der chronologischen Reihenfolge beim Tack-Test an das Ende dieses Kapitel gestellt (vergleiche Abschnitt 7.1.6.2). Die Daten für mittlere bis späte Abzüge sind das Kernstück dieses Kapitels (vergleiche Abschnitt 7.1.6.1). Sie konnten auch durch das im vorangegangenen Abschnitt vorgestellte empirische Modell angepasst werden.

#### 7.1.6.1 Mittlere und späte Enthaftungsstadien

Das im vorangegangenen Abschnitt beschriebene empirische Modell wird im Folgenden auf eine Messserie verschiedener Abzugslängen angewendet. Untersucht wurden in einem ersten Schritt Abzugslängen größer als  $100\ \mu\text{m}$ . Der Vergleich mit Kapitel 6 offenbart, dass in diesem Stadium des Tack-Tests bereits eine makroskopische Strukturierung der Enthaftungszone zu erwarten ist. Aufgrund geometrischer Gegebenheiten am Synchrotron konnte aber die Abzugsphase nicht zeitgleich mit optischer Mikroskopie und Röntgenstrahlung untersucht werden.

Das mechanische Experiment wurde unter den Standardparametern mit einem Glasstempel der Rauigkeit  $3\ \mu\text{m}$  an einem Film des Haftklebstoffsystems P(EHA-co-MMA) der Dicke  $\sim 30\ \mu\text{m}$  durchgeführt. Der Abzug wurde nach  $100\ \mu\text{m}$  gestoppt und die erste Messung aufgenommen. Dazu wurden 10 identische Messungen je 90 s Zählzeit addiert. Im Anschluss wurde ohne ein neues Tack-Experiment durchzuführen der Abzug fortgesetzt und im Anschluss wieder gemessen. In Schritten von  $50\ \mu\text{m}$  wurde die Enthaftung auf diese Weise bis zu dem Abstand von  $500\ \mu\text{m}$  untersucht. Für größere Abstände wurde die Zählzeit bis zu zwei halben Stunden verlängert. Mit variierendem Abstand Film zu Stempel ändert sich die Beleuchtungssituation am mechanischen Experiment. Der Film, da im Raum fest, wird immer zu gleichen Anteilen beleuchtet. Da die Enthaftungszone

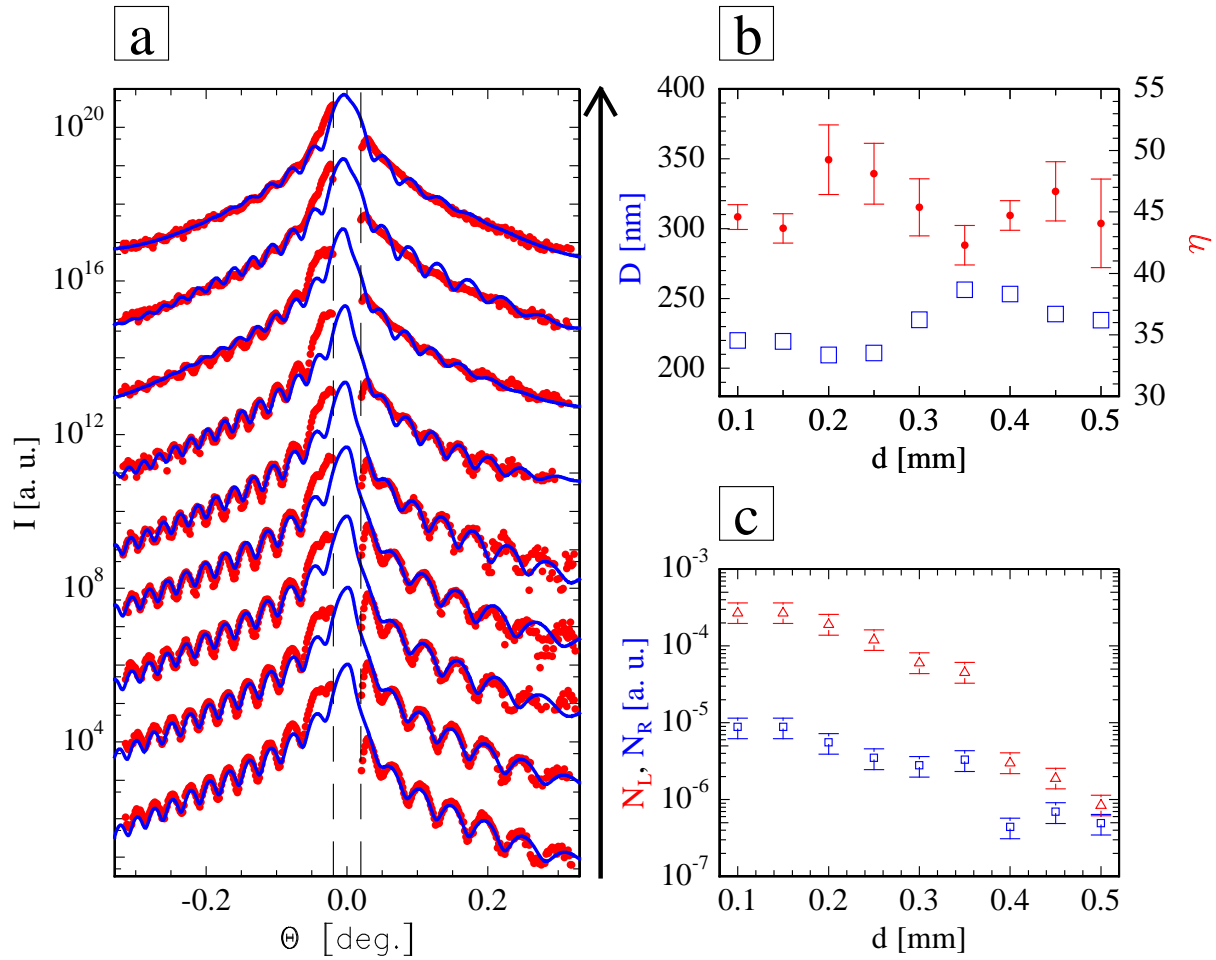


Abbildung 7.15: Serie für verschiedene Abzugslängen von 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 und 500  $\mu\text{m}$ : **a)** Rot sind Datenpunkte aus horizontalen Schnitten durch die Position des direkten Strahls dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden sie entlang der y-Achse verschoben. Als blaue, geschlossene Linien wurden zugehörige Fits nach den Gleichungen 7.7-7.10 überlagert. Vertikale Linien zeigen die lateralen Ausmaße des Strahlängers an. Der schwarze Pfeil illustriert die Richtung steigender Abstände. **b)** Für die Fits aus Teilbild a wurde Gleichung 7.6 an die Position der Minima angepasst. Auf der linken vertikalen Achse wurde die Strukturgröße  $D$  als Funktion der Abzugslänge  $d$  aufgetragen. Der aus dem Fit nach Gleichung 7.6 bestimmte Fehler ist kleiner als die Punktgröße. Auf der rechten vertikalen Achse ist der Asymmetrieparameter  $\eta$  dargestellt. **c)** Rote Datenpunkte zeigen den Verlauf des Parameters  $N_L$  über dem Abstand an, während blaue die entsprechende Abhängigkeit von  $N_R$  wiedergeben (siehe Gleichung 7.8). Die Fehler wurden auf 30% geschätzt.

selbst vertikal ausgedehnt wird, beleuchten immer gewichtigere Anteile des Strahls diese Zone. Der Stempel wird bis zu einem Film-Stempel-Abstand von ungefähr 400  $\mu\text{m}$ , was dem Strahldurchmesser entspricht, beleuchtet. Für Abstände darüber wurde der Stempel

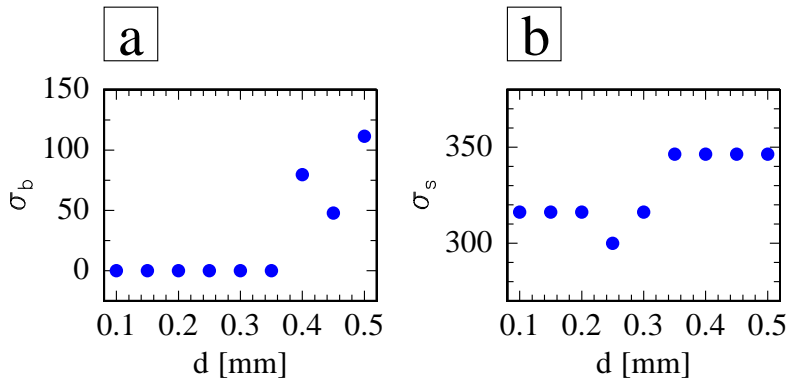


Abbildung 7.16: Parameter zu den Fits in Abbildung 7.15a  
 a) Aufgetragen wurde der Parameter  $\sigma_b$  aus Gleichung 7.9 als Funktion der Abzugslänge  $d$ . b) Abhängigkeit von  $\sigma_s$  aus Gleichung 7.8 als Funktion der Abzugslänge  $d$ .

aus dem Strahl gefahren.

Prinzipiell zeigen die horizontalen Schnitte ausgeprägte Modulationen, deren Stärke mit dem Abstand Film zu Stempel abnimmt (vgl. Abbildung 7.15a). Die Kurven zeigen links-rechts Asymmetrie, sowohl in Bezug auf die Intensität als auch in Bezug auf Zahl und Position der Modulationen. Der Index der Minima  $j$  über dem Streuwinkel  $\theta$  konnte durch Gleichung 7.6 angepasst werden. Die damit abgeleiteten Größen (Gleichung 7.2)  $D$  und  $\eta$  sind in Abbildung 7.15b dargestellt. Sie sind weitgehend unabhängig von der Abzugslänge.

Im Gegensatz dazu ändern sich die Intensitätsverhältnisse als Funktion des Abstandes (siehe Abbildung 7.15c). Generell nimmt die Intensität mit steigendem Abstand ab. Dies bedeutet entweder, dass die Zahl der streuenden Objekte mit fortschreitender Enthftung seitens des mechanischen Experiments abnimmt, oder dass immer kleine Strahlanteile die Mikrostruktur beleuchten. Besonders drastisch ist die Intensitätsabnahme zwischen den Abzugslängen 350 und 400  $\mu\text{m}$ . Da in diesem Bereich der Stempel den Strahl verlässt, bestätigt dies die in Abschnitt 7.1.4 aufgestellte Hypothese, dass die Mikrostruktur an der Stempeloberfläche lokalisiert sei. Weitere Fitparameter zeigen drastische Änderungen in diesem Abstandsbereich des Stempels vom Film. In Abbildung 7.16 sind die Parameter  $\sigma_s$  aus Gleichung 7.8 und  $\sigma_b$  aus Gleichung 7.9 aufgetragen. Der Anstieg von  $\sigma_s$  bedeutet, dass die Intensität schneller zu größeren Winkeln hin abfällt. Das heißt, die laterale Ausdehnung des horizontalen Intensitätsstreifens schrumpft. Das Auftreten von einem von Null verschiedenen  $\sigma_a$  bewirkt eine Ausdämpfung der Modulationen. Dies bedeutet, dass sich die Ausgeprägtheit der Modulationen vor allem beim Verlassen des Stempels aus dem beleuchteten Gebiet ändert.

### 7.1.6.2 Anfangsphase der Enthftung

Im vergangenen Teilabschnitt wurden Streuexperimente für Abzugslängen im Tack-Test von  $100\text{-}500\ \mu\text{m}$  vorgenommen. An dieser Stelle soll die Anfangsphase eines Tack-Versuchs charakterisiert werden. Bezogen auf das Streuexperiment birgt eine Charakterisierung der Anfangsphase die Schwierigkeit, dass mit sinkendem Abstand zwischen Substrat und Stempel auch das zugängliche Streuvolumen abnimmt. Diese Problematik ist in Abbildung 7.17 thematisiert. Die vertikale Ausdehnung des Streuvolumens liegt in der Größenordnung der Filmdicke oder darunter  $\sim 30\ \mu\text{m}$ . Damit auf dem Detektor ein signifikantes Signal von der Probe detektiert wird, stellt dieses Experiment hohe Anforderung an:

- **Die Strahlintensität:** Das Experiment konnte nur in einer kürzlichen Messzeit nach einer Verbesserung der Intensität am Messplatz BW4 durchgeführt werden.
- **Die Justage des Strahls:** Sowohl die vertikale Position als auch der Winkel des Strahls müssen genau eingestellt werden.
- **Die Justage des Stempels:** Die Stempelunterseite und das Substrat müssen möglichst parallel justiert werden.

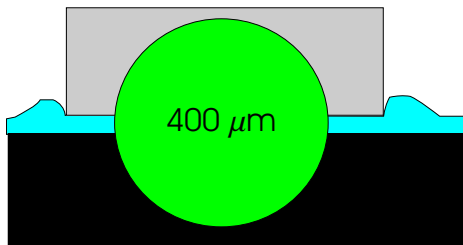


Abbildung 7.17: Streuversuch bei sehr kleinen Abzugslängen. Abgebildet wurde der Röntgenstrahl im Querschnitt (grüner Kreis) der Polymerfilm (blau) im Kontakt mit dem Stempel (grau) und das Substrat (schwarz). Die Mitte des Strahlprofils muss auf der Größenordnung des Filmdurchmessers  $\sim 30\ \mu\text{m}$  vertikal justiert werden.

Abbildung 7.18 zeigt die Ergebnisse für Abzugslängen von  $12.5\text{--}237.5\ \mu\text{m}$ . Auch für kleine Abzugslängen konnte schon bei einer Zählzeit von 120 s eine gute Statistik erzielt werden. Alle horizontalen Schnitte waren moduliert. Die Lage der Modulationen betreffend sind alle Schnitte ähnlich. Die Ausprägtheit der Charakteristika in den Schnitten nimmt mit zunehmender Abzugslänge und damit mit zunehmendem Streuvolumen zu. Dies wird am Beispiel der ausgeprägten Modulation für negative Wellenvektorüberträge  $q_y$ , beziehungsweise für den Fall der langwelligen Modulation bei  $q_y > 0$ , deutlich.

Primäres Ziel dieser Messserie ist die Demonstration, dass Streuversuche bei kleinen Abzugslängen durchgeführt werden können. Die Schlussfolgerung, dass auch schon bei ei-

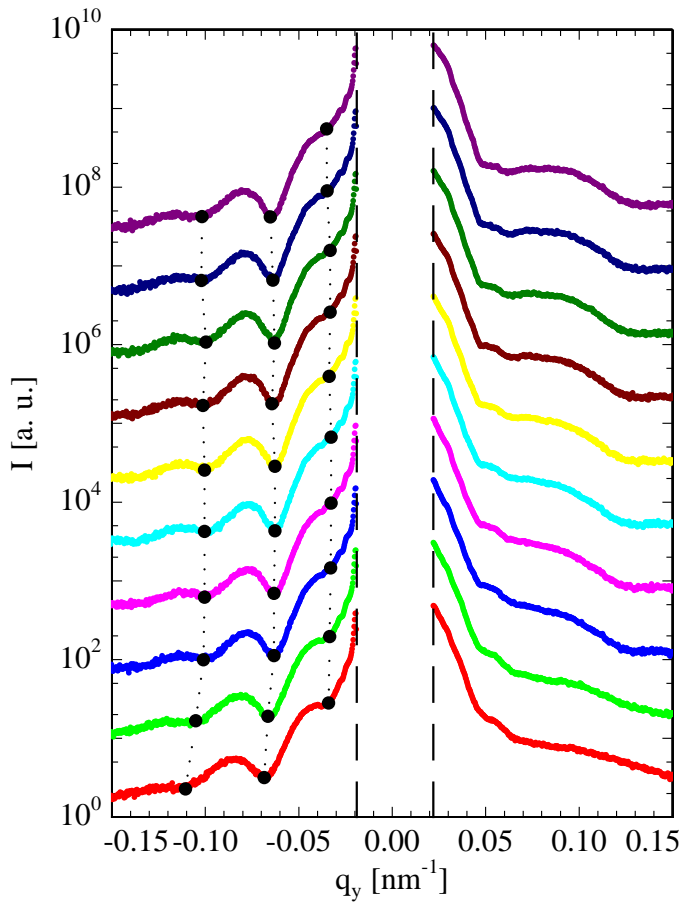


Abbildung 7.18: Horizontale Schnitte für  $q_z = 0$  für Abzugslängen  $12.5 - 237.5 \mu\text{m}$  in Abständen von  $25 \mu\text{m}$ . Die Schnitte wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit skaliert, die Abzugslängen, die den Messungen entsprechen, steigen kontinuierlich von unten nach oben. Schwarze Punkte in den Messungen zeigen die der Auswertung zugrunde gelegte Lage der Minima. Minima gleicher Ordnung in verschiedenen Datensätzen wurden gepunktelt verbunden.

ner Abzugslänge von  $12.5 \mu\text{m}$  eine Mikrostruktur vorliegt, kann nur unter dem Vorbehalt getroffen werden, dass der benützte Glasstempel schon im Vorfeld für Justage Tests benützt wurde. Im Hinblick auf die in Abschnitt 7.1.4.1 angesprochene Beständigkeit der Mikrostruktur, könnte die Mikrostrukturierung von den Testmessungen auf die in Abbildung 7.18 dargestellten Messungen übertragen worden sein. Trotzdem werden nachstehend Strukturgrößen angegeben. Wie in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellt, wurden die Minima nummeriert und die Indizes  $j$  mit der Winkelposition  $\theta$  des entsprechenden Minimums korreliert. Im Gegensatz zu den im vorangegangenen Abschnitten vorgestellten Daten kann diese Abhängigkeit nicht vollständig durch eine Parabel beschrieben werden. Es konnte folglich keine einheitliche Strukturgröße angegeben werden. Für die Bestimmung der Strukturgrößen wurden nur die Ergebnisse bei negativen, horizontalen Impulsüberträgen  $q_y < 0$  beschränkt. Der den in Abbildung 7.18 mit Punkten hervorgehobenen Minima entsprechende Zusammenhang  $j(\theta)$  wurde durch Gleichung 7.2 angepasst. Die daraus bestimmten Strukturgrößen sind in Tabelle 7.3 zusammengestellt.

Abstand $s$ [ $\mu\text{m}$ ]	$D$ [nm]	Abstand $s$ [ $\mu\text{m}$ ]	$D$ [nm]
12.5	$230 \pm 30$	37.5	$230 \pm 30$
62.5	$260 \pm 30$	87.5	$260 \pm 30$
112.5	$270 \pm 30$	137.5	$290 \pm 30$
162.5	$250 \pm 30$	187.5	$270 \pm 30$
212.5	$290 \pm 30$	237.5	$270 \pm 30$

Tabelle 7.3: Zusammenstellung der nach Gleichung 7.2 bestimmten Strukturgröße  $D$  für verschiedene Abzugslängen  $s$  aus Abbildung 7.18. Da lediglich drei Minima für die Auswertung zugänglich waren, konnte der Fehler nur geschätzt werden. Angegeben wurden größere Abweichungen als in Vergleichsmessungen.

### 7.1.7 Physikalische Ursache für Mikrostrukturierung

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die Abhängigkeit des Ultra-Kleinwinkelröntgenstreusignals von diversen Parametern untersucht. Dazu gehörten der Einfluss des Haftklebstoffs und des Stempelmaterials sowie das Studium des Streubilds als Funktion der Abzugslänge. Darüber hinaus wurde der Einfluss von Temperatur und Lösungsmittelpräsenz vorgestellt. Auch der Ort der Mikrostruktur wurde eingegrenzt. In diesem Abschnitt soll ein mögliches, das heißt mit den vorgestellten Ergebnissen verträgliches Szenario für die physikalische Ursache der mikroskopischen Strukturierung vorgestellt werden.

Wie in Kapitel 3.2 dargestellt, wird zur Filmherstellung der Haftklebstoff in einem Lösungsmittel (meist Iso-butanol) gelöst. Durch einen Trocknungsprozess verschwinden große Anteile des Lösungsmittels. Typischerweise verbleiben aber Reste des Lösungsmittels im Polymer. Für das Haftklebstoffsystem P(EHA-co-MMA) in Kombination mit dem Lösungsmittel Iso-butanol wurde von der BASF AG ein Lösungsmittelgehalt von 14% angegeben. Das Lösungsmittel als Minoritätskomponente ist sozusagen in der polymeren Matrix gelöst.

In der Trocknungsphase des Herstellungsprozesses wird ein Gleichgewicht zwischen Polymer und Lösungsmittel eingestellt. Dieses ist bestimmt durch den Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter  $\chi$  der Monomere mit den Lösungsmittel Molekülen [Flo41, Hug41]. Überschüssiges Lösungsmittel verdampft.

Durch den Einfluss der Temperatur  $T$  oder des Drucks  $p$  kann das eingestellte Gleichgewicht aus Polymer und Lösungsmittel aufgrund der Abhängigkeiten  $\chi(T, p)$  verschoben werden. In Bezug auf das mechanische Experiment ist zuallererst der Einfluss des Drucks



interessant. In der Andrucksphase wird das Material komprimiert, der Druck wird erhöht, in der Abzugsphase hingegen ist das Polymer negativem, hydrostatischem Stress ausgesetzt.

Abbildung 7.19 zeigt ein Phasendiagramm für die Löslichkeit von Polymeren in Lösungsmitteln. Aufgespannt wird es durch die Achsen Mischungsverhältnis und Druck. Drei verschiedene Phasen sind für das System Polymer-Lösungsmittel möglich:

1. Die stabile Phase: Das gesamte Lösungsmittel ist im Polymer gelöst.
2. Die metastabile Phase: Beim Vorliegen von Nukleationskeimen kommt es zu einer Entmischung von Lösungsmittel und Polymer.
3. Die instabile Phase: Polymer und Lösungsmittel entmischen sich.

Die Trennlinien zwischen den Phasen werden als *Binodale* und *Spinodale* bezeichnet.

Abbildung 7.19 zeigt, dass ein Absinken des Drucks zu einem Übergang von der homogenen Phase in die metastabile Phase führen kann. In Abbildung 7.19a ist dies durch einen blauen Pfeil illustriert. Beim mechanischen Tack-Experiment entspricht dies der Abzugsphase.

Die aufgestellte These lautet in diesem Sinn, dass es sich bei der mikroskopischen Strukturierung, die durch die Streuexperimente detektiert wurde, um eine Mikrophasenseparation von Polymer und Lösungsmittel in der Abzugsphase handelt.

Ist die Mikrostrukturierung durch negativen, hydrodynamischen Stress induziert, so sollte sie vor der Abzugsphase beim Tack-Test noch nicht vorliegen. Dies ist in Abbildung 7.20 dargelegt. Gezeigt wird ein horizontaler Schnitt durch ein Streubild, das nach der Andrucks- und vor der Abzugsphase beim Tack-Test aufgenommen wurde. Konkret wurde ein Glasstempel der Rauigkeit  $3\ \mu\text{m}$  mit der Kraft von  $6\ \text{N}$  auf einen  $30\ \mu\text{m}$  dicken Film des Polymers P(EHA-co-MMA) gepresst und der Kontakt für  $10\ \text{s}$  aufrechterhalten. Der horizontale Schnitt ist nicht moduliert, folglich konnte keine Mikrostruktur nachgewiesen werden. Der Vergleich in Abbildung 7.20 mit dem entsprechenden Schnitt durch ein Streubild, bei dem nur der leere, direkte Strahl aufgenommen wurde, zeigt, dass auch vor der Abzugsphase Streubeiträge des polymeren Materials detektiert wurden, diese jedoch keine Modulationen aufwiesen. Das Fehlen einer Mikrostrukturierung nach der Andrucksphase ist in Abbildung 7.20 durch den Vergleich zu den modulierten Daten aus Abbildung 7.18, die einer Abzugslänge von  $12.5\ \mu\text{m}$  entsprechen, herausgearbeitet.

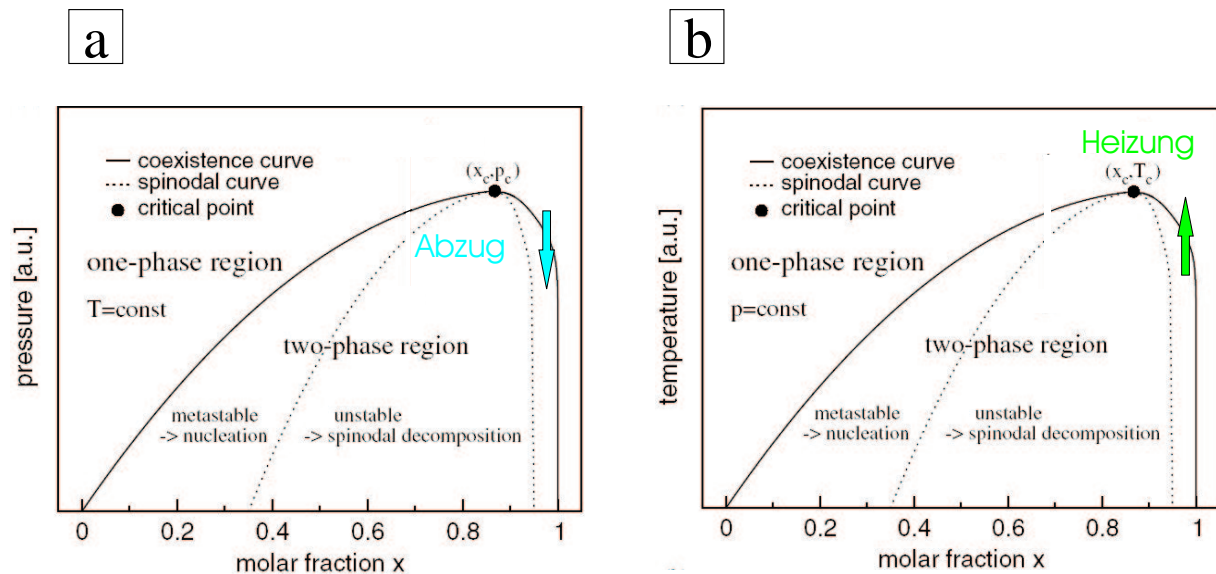


Abbildung 7.19: Phasendiagramme für Mischungen von Lösungsmitteln und Polymeren. Die Graphen wurden der Publikation [VMMB04] entnommen und geringfügig modifiziert. Es wurden für die Diskussion relevanten Bereiche durch Pfeile hervorgehoben. **a)** Phasendiagramm aufgespannt durch die Achsen Mischungsverhältnis  $x$  und Druck  $p$ . Virnau und al. [VMMB04] geben allerdings an, dass die funktionale Form von Spinodale und Binodale in Analogie zum Teilbild b vereinfacht dargestellt wurde. Kompliziertere, aber in der prinzipiellen Druckabhängigkeit ähnliche Formen wurden zum Beispiel in der Veröffentlichung [Mül02] mit Hilfe feldtheoretischer Methoden berechnet. In Folge des Abzugs kann ein Phasenübergang stattfinden (blauer Pfeil). **b)** Phasendiagramm aufgespannt durch die Achsen Mischungsverhältnis  $x$  und Temperatur  $T$ . Eingezeichnet wurde schematisch der Einfluss einer Heizung, die dem Effekt des Abzugs, der im Teilbild a thematisiert ist, entgegenwirkt.

Die Mikrostrukturierung tritt folglich erst in der Abzugsphase auf, was die aufgestellte These stützt. Nun wird ihre Verträglichkeit mit den im Vorfeld präsentierten Ergebnissen diskutiert:

- Eine Temperaturerhöhung wirkt der Mikrostrukturierung entgegen (vergleiche Abschnitt 7.1.4.2). Abbildung 7.19b zeigt, illustriert durch einen grünen Pfeil, dass eine Temperaturerhöhung dem Effekt von negativem, hydrodynamischem Druck entgegenwirkt. Beide Einflüsse könnten sich folglich kompensieren, und das Polymer-Lösungsmittel-Gemisch könnte in der homogenen Phase verbleiben.
- Ausprägtheit und Größe der Mikrostruktur hängen vom verwendeten Haftklebstoffsystem ab (vergleiche Abschnitt 7.1.3). Ob Mikrostrukturierung stattfindet, hängt von dem konkreten Verlauf der Binodalen in Abbildung 7.19a ab. Dies wird wieder-

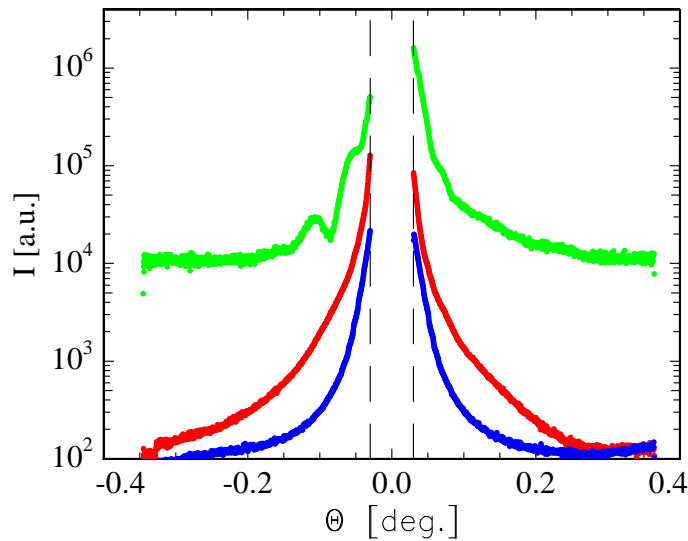


Abbildung 7.20: Horizontale Schnitte durch die Position des zentralen Strahls ( $q_z = 0$ ) Aufgetragen wurde die Intensität über dem Streuwinkel  $\theta$ . Blaue Datenpunkte stammen aus einer Messung des leeren Strahls, rote aus einer Messung nach dem ein Glasstempel mit 6 N auf den Polymerfilm gedrückt wurde ohne dass der Stempel anschließend abgezogen wurde. Beide erwähnten Datensätze wurden so skaliert, dass die Lage des Untergrunds identisch ist. Grüne Datenpunkte entsprechen einer Messung in der nach dem Andruck der Stempel 12.5  $\mu\text{m}$  mit einer Geschwindigkeit von  $550 \mu\text{m s}^{-1}$  wieder abgezogen wurde.

um von dem materialabhängigen Wechselwirkungsparameter  $\chi$  kontrolliert.

- Die Mikrostruktur ist ausgerichtet und hat ein großes Aspektverhältnis (vergleiche Abschnitt 7.1.2). Dies ist verständlich, sollte das vom Polymer entmischte Lösungsmittel in die Gasphase übergehen. Im Vergleich zum Polymer hätten diese Bereiche dann eine wesentlich erhöhte Kompressibilität und würden in Folge des externen Zugs vertikal ausgedehnt.
- Die Mikrostruktur im Polymer ist in Stempelnähe lokalisiert (vergleiche Abschnitt 7.1.4.1). Aufgrund der Viskosität des Haftklebstoffs, ist der negative, hydrostatische Druck in Stempelnähe am größten, und damit auch die Wahrscheinlichkeit einer Entmischung am höchsten.
- Die Mikrostruktur ist beständig und existiert auch nach der Beendigung des Tack-Tests weiter (vergleiche Abschnitt 7.1.4.1). Die Zeitskala für die erneute Herstellung der homogenen Phase nach Abbau des negativen Stresses ist groß gegenüber der typischen Zeitskala auf der die in Abschnitt 7.1.4.1 vorgestellte Versuchsreihe stattfand ( $\sim 1 \text{ h}$ ).

- *Das verwendete Stempelmaterial spielt für Ausprägung der Mikrostruktur eine Rolle* (vergleiche Abschnitt 7.1.3). Die Mikrostrukturierung findet in Stempelnähe statt. Möglicherweise stellt die Grenzfläche Stempelmaterial-Polymer Keime für die Entmischung von Lösungsmittel und Polymer zur Verfügung. Deren Art, Dichte und Größe ist sicher abhängig vom Stempelmaterial.

Das Szenario ist folglich qualitativ mit den in den vergangenen Abschnitten dieses Kapitels vorgestellten Ergebnissen verträglich.

Fast alle in den vorangegangenen Kapiteln detektierten Strukturgrößen lagen in dem Längenbereich von  $80 - 480 \mu\text{m}$  (einzige Ausnahme Poly-2-Ethylhexylacrylat-co-Styrol mit  $D \approx 1 \mu\text{m}$ ). Identifiziert wird diese Längenskala mit der lateralen Ausdehnung der Lösungsmittelbereiche. Liegen diese in der Gasphase vor, so kann von gasgefüllten Nanokavitäten gesprochen werden. Letztere könnten, wie bereits angesprochen, durch den externen Zug gedehnt werden. Die vertikale Ausdehnung sollte aufgrund der Geschwindigkeit des Stempels von  $1 \text{ mm s}^{-1}$  groß gegenüber den lateralen Abmaßen der Nanokavitäten sein. (Die Geschwindigkeit wird zum Beispiel bis zum Erreichen des Kraftmaximum über einen Zeitraum von ungefähr  $\sim 0.1 \text{ s}$  aufrecht erhalten.) Daneben besteht, wieder unter der Voraussetzung, dass das Lösungsmittel gasförmig vorliegt, die Möglichkeit einer durch den externen Zug verursachten, aber indirekten, lateralen Expansion zum Stressabbau im benachbarten polymeren Material. Ist die laterale Ausdehnung der Nanokavitäten kleiner als ein kritischer Wert, so wird dies durch den Einfluss der Oberflächenspannung verhindert [DCM<sup>+</sup>04, CDC05]. Die kritische Grenze für den Kavitätsradius ist abhängig von der Oberflächenspannung und den elastischen Eigenschaften des polymeren Materials, wurde aber von Chiche und Mitarbeitern mit ungefähr  $r_c = 300 \text{ nm}$  abgeschätzt [CDC05]. Damit liegt der kritische Durchmesser tendenziell etwas höher als derjenige der detektierten Nanokavitäten ( $D \leq 2r_c$ ). Die Präsenz einer lateralen, nicht mit der Abzugslänge ansteigenden, sondern invarianten Strukturgröße (vergleiche Abschnitt 7.1.6.1) könnte durch eine Unterschreitung dieser kritischen Grenze erklärt werden.

Der durch die Oberflächenspannung in der lateralen Ausdehnung begrenzte Zustand der Nanokavitäten entspricht in einer von Dollhofer und Mitarbeitern [DCM<sup>+</sup>04] durchgeführten Energiebetrachtung einer meta-stabilen Phase. Durch die Bereitstellung von elastischer Energie aus dem umgebenden polymeren Material aktiviert, kann die Nanokavität in einen stabilen und größeren Zustand übergehen. In Kapitel 6 wurde dieses Szenario für die Nukleation von Kavitäten zweiter Art nach dem Kraftmaximum, die mittels optischer Mikroskopie beobachtet werden konnten, vorgeschlagen. In diesem Sinn könnte die detektierte Mikrostruktur als gasgefüllte Nanokavitäten interpretiert werden, die während des

gesamten Enthaftungsprozess vorhanden sind, die in ihrer lateralen Ausdehnung durch die Oberflächenspannung begrenzt werden und von denen ein Teil aktiviert durch die elastische Spannung im Material als Kavitäten zweiter Art nukleiert.

## 7.1.8 Diskussion der Asymmetrie

Der physikalische Grund für die Asymmetrie in den Steudaten ist schwierig zu beantworten. Im Folgenden wird zuerst erklärt, warum Kleinwinkelsignale in der Regel symmetrisch sind. Im Anschluss daran werden einige Vorschläge erörtert, die das offensichtlich abweichende Verhalten der Streudaten erklären könnten.

### 7.1.8.1 Einführung

In Bornscher Approximation ist die Intensität gegeben als das Betragsquadrat der Fouriertransformierten der Elektronendichte  $\rho(r)$  (vergleiche Kapitel 4.3.1). Ist die Elektronendichte reell, so ist die Intensität eine gerade Funktion des Impulsübertrags  $\vec{q}$

$$\begin{aligned} I(\vec{q}) &= \left| \int d^3r \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} \right|^2 \quad \text{für alle } \rho \in \mathbf{R} & (7.11) \\ I(-\vec{q}) &= \left| \int d^3r \rho(\vec{r}) e^{+i\vec{q}\vec{r}} \right|^2 = \left| \left( \int d^3r \rho(\vec{r}) e^{+i\vec{q}\vec{r}} \right)^* \right|^2 = \left| \int d^3r \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} \right|^2 = I(\vec{q}) \end{aligned}$$

Der betrachtete Schnitt wurde horizontal durch die Position des direkten Strahls gemacht. Dies bedeutet, dass per Definition gilt:  $q_z = 0$ . Die horizontalen Komponenten des Impulsübertrags  $q_x$  und  $q_y$  sind eine Funktion des Detektionsortes. Die horizontale Position eines detektierten Photons auf dem Detektor sei durch  $p$  Längeneinheiten von der Position des direkten Strahls entfernt.  $L\vec{e}_x$  sei der Vektor von der Probe zum Ursprung des Koordinatensystems auf dem Detektor. Die aktive Fläche des Detektors stehe senkrecht auf  $\vec{e}_x$ . Für die Definition der Richtungen siehe auch Abbildung 7.1.

$$\begin{aligned} \vec{q} &= \frac{2\pi}{\lambda} \left( \frac{p\vec{e}_y + L\vec{e}_x}{|p\vec{e}_y + L\vec{e}_x|} - \vec{e}_x \right) = \frac{2\pi}{\lambda} \left( \frac{p}{\sqrt{L^2 + p^2}} \vec{e}_y + \left( \frac{L}{\sqrt{L^2 + p^2}} - 1 \right) \vec{e}_x \right) \\ &\approx \frac{2\pi}{\lambda} \left( \frac{p}{L} \vec{e}_y - \frac{1}{2} \left( \frac{p}{L} \right)^2 \vec{e}_x \right) \approx \frac{2\pi}{\lambda} \left( \theta \vec{e}_y - \frac{\theta^2}{2} \vec{e}_x \right) & (7.12) \end{aligned}$$

Die Näherungen gelten für kleine Winkel, das heißt für  $p \ll L$ . In diesem Fall gilt somit  $q_y \gg q_x$ . Der Effekt des endlichen Wellenvektorübertrags in Strahlrichtung wird als Krümmung der Ewaldkugel bezeichnet. Wird im Gegensatz dazu der Wellenvektorübertrag in Strahlrichtung vernachlässigt, so wird nur die Tangentialebene der Ewaldkugel

betrachtet. Unter Vernachlässigung von  $q_x$  gilt somit  $\vec{q} \approx q_y \vec{e}_y$  mit Gleichung 7.12:

$$I(0, q_y, 0) = I(0, -q_y, 0) \quad (7.13)$$

Obige Symmetrieeigenschaft gilt unabhängig von etwaigen Symmetrieverletzungen im Realraum. Dies bedeutet, selbst wenn durch die mechanische Toleranz des Tack-Versuchs im Realraum Asymmetrien auftreten, und in Folge dessen die untersuchte mikroskopische Struktur inhomogen ist, sind im Rahmen der Vernachlässigung der Ewaldkugel nur symmetrische Signale zu erwarten. Abbildung 7.21 veranschaulicht den Einfluss von asymmetrischen Strukturen im Realraum unter Vernachlässigung der Ewald-Krümmung. Dazu wurde analytisch der Formfaktor eines gedrehten Zylinders im Realraum berechnet. Das Detektorbild ist zwar nicht achsensymmetrisch zur vertikalen Achse aber punktsymmetrisch zur Position des zentralen Strahls. Jeder Schnitt durch den zentralen Strahl ist damit in der Intensität zur Position des zentralen Strahls symmetrisch.

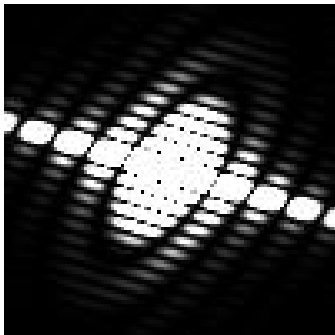


Abbildung 7.21: *Simuliertes Detektorbild in der  $z, y$  - Ebene gegeben durch den Formfaktorbeitrag eines gedrehten Zylinders. Der ungedrehte Zylinder habe die Höhe  $2c$  (in  $z$ -Richtung), seine Grundfläche bestehe aus einer Ellipse in der horizontalen Ebene mit den Halbachsen ( $a$  in  $y$ -Richtung und  $b$  in  $x$ -Richtung), die Größenverhältnisse seien durch  $a : b : c = 2 : 1 : 4$  wiedergegeben. Der Zylinder wurde um  $30^\circ$  um die  $y$ -Achse gedreht und anschließend um  $30^\circ$  um die  $z$ -Achse. Helle Punkte entsprechen hoher Intensität, wohingegen dunkle Punkte niedrige Intensität anzeigen.*

Im Anhang A wurden darüber hinaus Formfaktorbeiträge für gedrehte, gescherte und nichtlinear verzerrte Zylinder gezeigt.

### 7.1.8.2 Brechung und Reflexion

In diesem Abschnitt wird diskutiert, ob Brechungs- oder Reflexionseffekte für die Asymmetrie des horizontalen Streusignals bezüglich Intensität und Lage der Minima verantwortlich sein können. Charakteristisch für beide Effekte ist, dass keine Notwendigkeit für eine rechts-links Symmetrie der detektierten Intensität besteht. Vielmehr führt eine asymmetrische Anordnung von Grenzflächen relativ zum Strahl im Realraum auch zu einer asymmetrischen Intensitätsverteilung auf dem Detektor.

Der Einfluss von Brechung und Reflexion kann experimentell geprüft werden, in dem die Position der Enthafungszone, und damit die Lage aller vorhandenen Grenzflächen, in

y-Richtung relativ zum Strahl verschoben wird. In diesem Abschnitt werden Ergebnisse einer Serie für verschiedene horizontale Positionen der Tack-Apparatur relativ zum Strahl vorgestellt. Darüber hinaus wird der Verlauf und die Ausdehnung der Intensität in horizontalen Schnitten mit den Vorhersagen theoretischer Arbeiten zur Röntgenkleinwinkelbrechung verglichen.

Generell verlangen Brechungs- und Reflexionsphänomene in der horizontalen Richtung die Präsenz von vertikalen Grenzflächen. Für mittlere bis späte Enthafungsstadien sind diese in Form von Kavitäts- beziehungsweise Fibrillenoberflächen präsent. Für frühe Enthafungsstadien sind aber makroskopisch keine Grenzflächen experimentell beobachtet worden. Trotzdem ist die Asymmetrie der Streudaten schon in diesem Bereich vorhanden (vergleiche Abschnitt 7.1.6.2). Auch kommen Brechungs- und Reflexionseffekte, da sie kontinuierliche Phänomene darstellen, nicht als Ursache der Modulationen auf den horizontalen Schnitten in Frage. Falls sie das Streusignal beeinflussen sollten, dann nur als zusätzlicher Effekt zu einem klassischen Beugungsexperiment.

Rechnerisch wurden Brechung und Reflexion von Röntgenstrahlung an zylinderförmigen Objekten von Hentschel et al. beschrieben [Hen87]. Im Fall des enthaftenden Klebstofffilms können durch diese Geometrie sowohl Fibrillen als auch Kavitäten beschrieben werden. Generell gilt für runde Querschnitte, wie in Abbildung 7.22 dargestellt, dass die Strahlung bei Ein- und Austritt aus dem Material um den gleichen Winkel  $\theta_B$  abgelenkt wird. Die Gesamtablenkung beträgt folglich  $2\theta_B$ . Die Größe der Ablenkung hängt nach dem Snellschen Brechungsgesetz vom Einfallswinkel  $\alpha$  der Strahlung auf die Grenzfläche ab. Für Einfallswinkel unter dem kritischen Winkel  $\alpha_c$  kommt es zur Totalreflexion. Die maximale Winkelablenkung durch Brechung  $2\alpha_c$  ist gegeben, wenn der Einfallswinkel gleich dem kritischen Winkel  $\alpha_c$  ist. Für steileren Einfall fällt die Ablenkung  $2\theta_B$  stark ab. Die maximale Winkelablenkung durch Reflexion tritt ebenfalls beim kritischen Winkel auf. Zusammenfassend kann festgestellt werden: Kommt ein Signal ausschließlich durch Brechungs- oder Reflexionseffekte zu Stande, so ist die maximale Winkelausbreitung durch  $2\alpha_c$  gegeben. Abbildung 7.12 zeigt den Intensitätsabfall über dem Winkel  $\theta$  normiert auf den kritischen Winkel  $\alpha_c$  des polymeren Materials. Dabei wurde Intensität bis etwa zum 2.3 fachen kritischen Winkel detektiert. Die Winkelausdehnung des horizontalen Signals kann folglich nicht ausschließlich durch Brechungs- und Reflexionseffekte zustande kommen.

Der funktionale Verlauf des Intensitätsabfalls bedingt durch Brechung wurde von Hentschel et al. für einen homogen ausgeleuchteten Zylinder des Radius  $R$  angegeben durch [Hen87]:

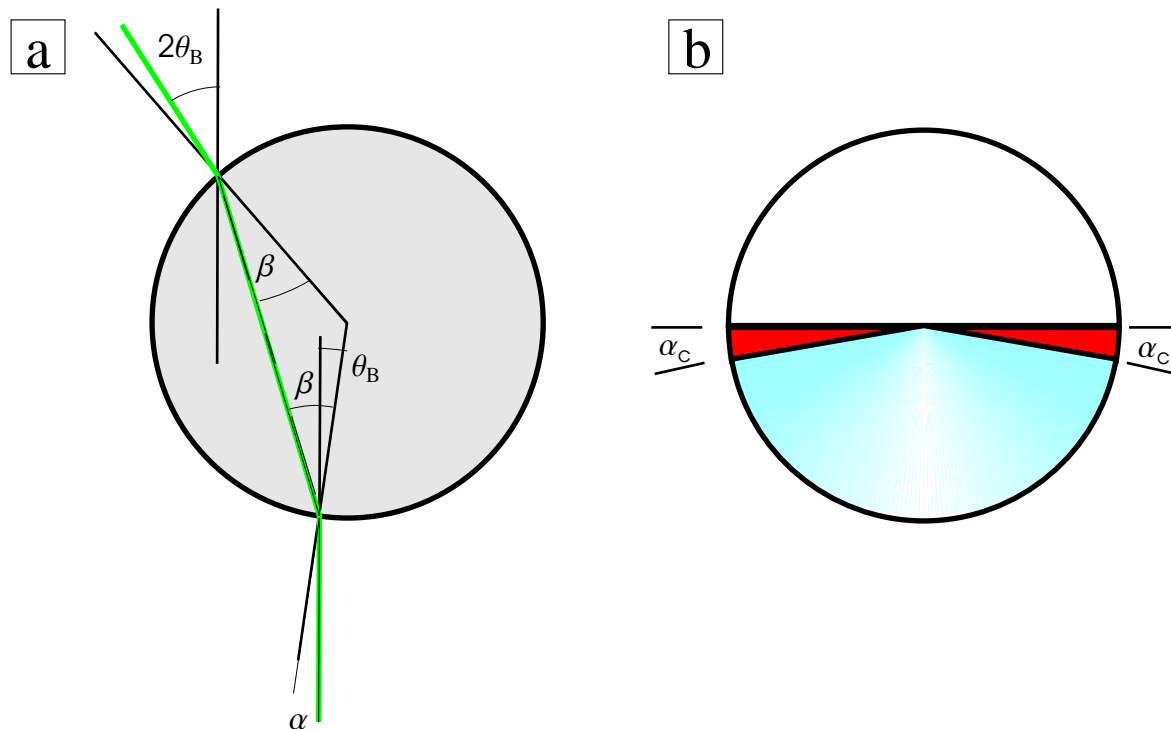


Abbildung 7.22: **a)** Brechung von Strahlung an einem zylinderförmigen Fibrille. Die Strahlung wird sowohl beim Ein- als auch beim Austritt in der Grenzfläche Polymer-Luft gebrochen. Das polymere Material ist in grau dargestellt. Beim Eintritt treffe sie im Winkel  $\alpha$  auf die Oberfläche und verlasse diese im Winkel  $\beta$ . Aufgrund der Zylindersymmetrie trifft der Strahl falls er nicht abgelenkt wird mit dem gleichen Winkel  $\beta$  auf die Grenzfläche beim Austritt. Bei beiden Brechungsvorgängen wird der Strahl jeweils um  $\theta_B$  in die gleiche Richtung abgelenkt. **b)** Winkelbereiche des zylinderförmigen Objekts und Brechungs beziehungsweise Reflexionseffekte. Für Einfallswinkel kleiner des kritischen Winkels  $\alpha_c$  findet Totalreflexion statt (roter Bereich). Für steilere Winkel dominiert die Brechung (blauer Bereich). Die Ablenkung wächst mit flacheren Einfallswinkel und wird maximal am kritischen Winkel (Verlauf der Blaufärbung).

$$I_B(2\theta) = \begin{cases} I_0 R(1/\delta) \sin^3(\arctan(\delta/\theta)) \propto \theta^{-3} & \theta < \alpha_c \\ 0 & \theta > \alpha_c \end{cases} \quad (7.14)$$

Dabei bezeichnet  $\delta$  die Dispersion. Abbildung 7.24 vergleicht die Daten aus Abbildung 7.12 mit obiger Gesetzmäßigkeit. Für kleine Streuwinkel, in denen die exponentielle Gesetzmäßigkeit aus Gleichung 7.8 versagt, beschreibt die  $\theta^{-3}$  Abhängigkeit die Daten. Für große Streuwinkel  $\theta > 0.15^\circ$  gilt dies nicht. Der Abfall der Intensität ist an dieser Stelle folglich nicht durch Brechungseffekte bestimmt.



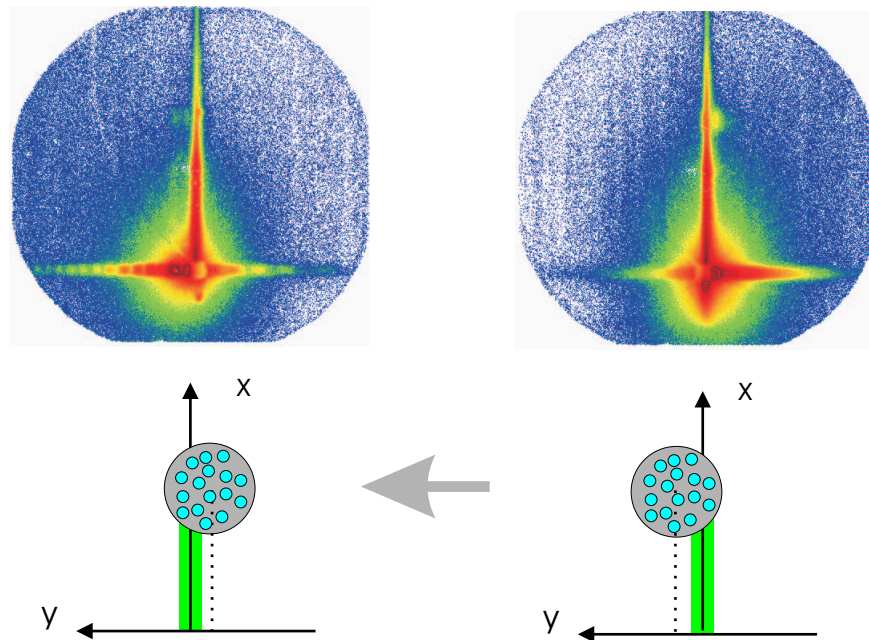


Abbildung 7.23: Streubilder als Funktion der lateralen Anordnung der Tack-Apparatur zum Strahl. In der oberen Hälfte sind zweidimensionale Detektorbilder dargestellt. Der Farbcode gibt die Intensität wieder (weiß keine Int., blau wenig Int., rot hohe Int.). Direkt darunterliegend befindet sich eine Skizze der zugehörigen lateralen Anordnung des Stempels (grauer Kreis) relativ zum Strahl (grün). Unterhalb des Stempels befinden sich eine Vielzahl von Fibrillen (blau). Weiterhin ist ein zweidimensionales Koordinatensystem eingezeichnet. Die Bewegung des Stempels ist durch einen grauen Pfeil illustriert.

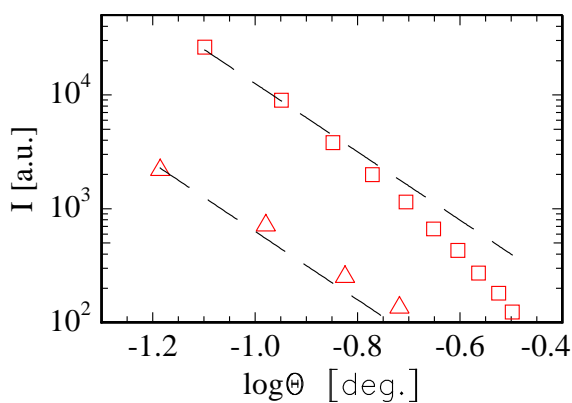


Abbildung 7.24: Datenpunkte aus Abbildung 7.12 aufgetragen in doppeltlogarithmischer Darstellung. Zum Vergleich mit Gleichung 7.14 sind zwei Geraden der Steigung  $-3$  eingezeichnet.

Der Einfluss der relativen horizontalen Lage von Strahl und Enthaltungszone wurde untersucht, um den Einfluss von Brechungs- und Reflexionseffekten einzugrenzen. Experimentell wurde ein mechanisches Experiment unter Standardbedingungen an einem Film des Haftklebstoffsystems P(EHA-co-MMA) der Dicke  $30 \mu\text{m}$  durchgeführt und der Abzug nach einer Distanz von  $200 \mu\text{m}$  gestoppt. Die Enthaltung war soweit fortgeschritten, dass

im polymeren Material makroskopische Strukturen mit Grenzflächen vorlagen (vergleiche Kapitel 6). Für verschiedene, horizontale Anordnungen der Tack-Apparatur zum Strahl wurde jeweils ein Streubild aufgenommen.

Das prinzipielle Ergebnis ist in Abbildung 7.23 dargestellt. Eine horizontale Verschiebung der Tack-Apparatur ändert die Intensitätsverteilung zwischen links und rechts. Quantitative Ergebnisse enthält Abbildung 7.25. Abhängig von der Position der Enthafungszone zum Strahl wiesen die horizontalen Schnitte entweder für positive oder für negative Streuwinkel höhere Intensitäten auf (vergleiche Abbildung 7.25a). Auch annähernd symmetrische Intensitätsverteilungen wurden detektiert. Dies trat für die mittige Strahlposition sowie für Verschiebungen größer als der Stempelradius auf.

In Abbildung 7.12 aus Abschnitt 7.1.5 wurde gezeigt, dass der funktionale Verlauf des Intensitätsabfalls mit zunehmendem Streuwinkel  $\theta$  für beide Seiten des horizontalen Signals ähnlich verläuft und nur in der Intensität skaliert ist. Dies wurde ausgenutzt, um die Relation der Intensitäten links und rechts des direkten Strahls zu quantifizieren. Nach Abzug eines Untergrundanteils  $B$  kann die Intensität  $I_L$  in die Intensität  $I_R$  übergeführt werden:

$$I_R(\theta) - B \approx A \cdot (I_L(-\theta) - B) \quad (7.15)$$

In Abbildung 7.25b wurde der Faktor  $A$  bestimmt und über alle zugänglichen Streuwinkel  $\theta$  gemittelt. Als Fehler wurde die Standardabweichung über alle Winkel angegeben. Hohe Werte der Standardabweichung sind Folge einer ausgeprägten, asymmetrischen Modulation auf dem Abfall. Die Intensitäten differieren bis zu etwa eineinhalb Größenordnungen in beide Richtungen. Der größte Unterschied wurde jeweils bei einer Verschiebung um circa 0.5 mm aus der Mittelposition detektiert. Bei noch weiterer Verschiebung wurden jeweils die asymmetrischen Intensitätsverhältnisse wieder gemildert. Dies spricht gegen einen Reflexionseffekt an der Stempelaußenseite. Wäre dies Ursache der einseitigen Intensitätserhöhung, so müsste der Effekt bei einer Verschiebung von  $\pm 1$  mm aus der Mittelposition maximal sein. Tatsächlich schwächt sich aber in beiden Richtungen bei einer Verschiebung um diese Länge der Grad der Asymmetrie schon wieder deutlich ab (vergleiche Abbildung 7.25b). Dagegen könnten die Intensitätsverschiebungen Folge von Brechung an Grenzflächen im Polymer sein, die im Rahmen der makroskopischen Strukturbildung beim Enthafeten entstanden sind. Diese Grenzflächen weisen einen relativen Abstand auf, der kleiner ist als der Stempeldurchmesser. Brechungseffekte an Kavitätswänden und Fibrillen stehen damit nicht im Widerspruch zu den Ergebnissen aus Abbildung 7.25b.

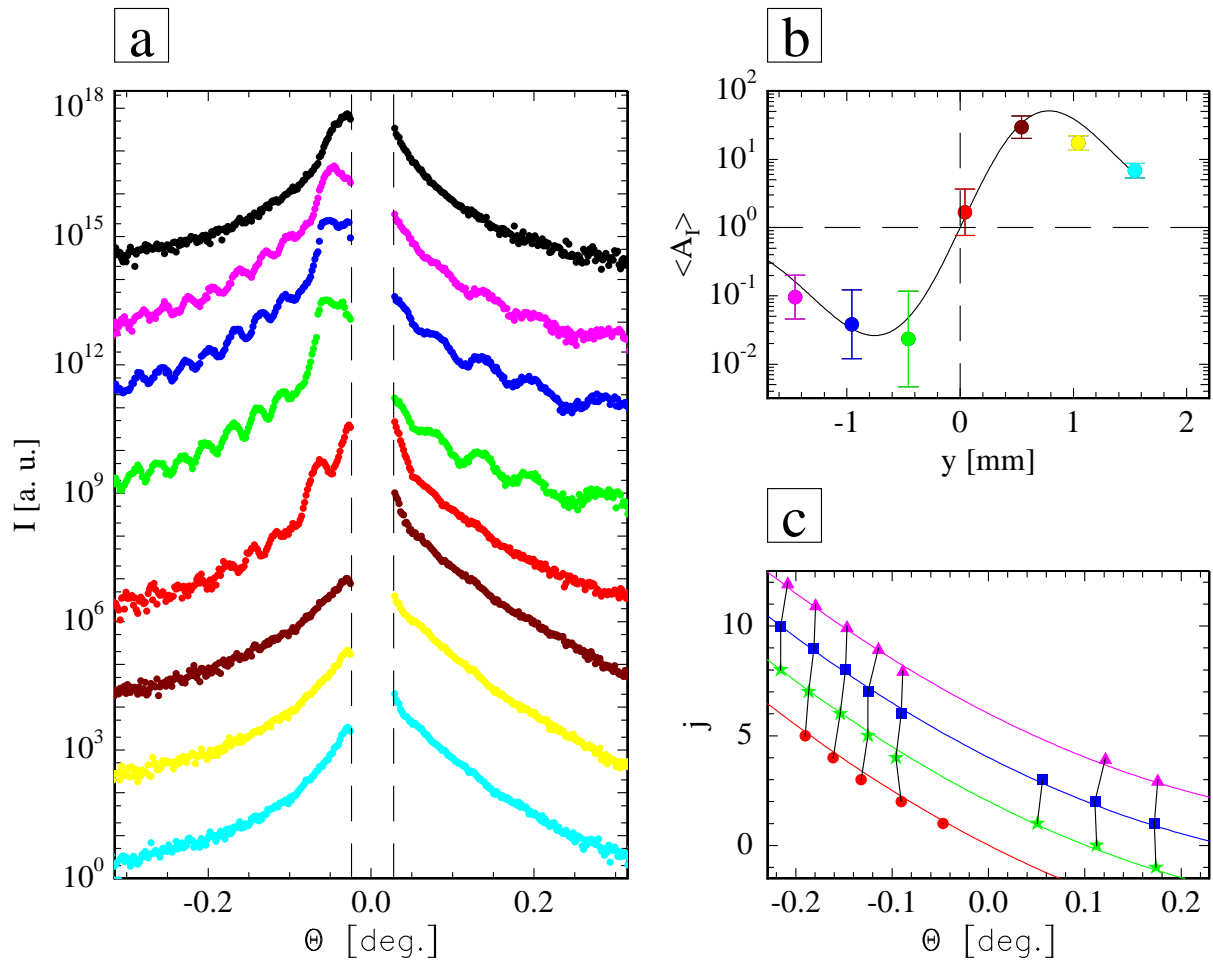


Abbildung 7.25: a) Schnitte bei  $q_z = 0$  für verschiedene, laterale Anordnungen der Tack-Apparatur zum Strahl. Von unten nach oben wurde die Tack-Apparatur um 1.9, 1.5, 0.9, 0.5,  $-0.1$ ,  $-0.5$ ,  $-1.0$ ,  $-1.5$  mm aus der nominellen Mitte (Strahl trifft Stempel mittig) verschoben. Aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die Kurven skaliert. b) Aufgetragen wurde der über alle zugänglichen Winkel gemittelte Intensitätsfaktor  $\langle A \rangle$  (siehe Gleichung 7.15). Die Fehler entsprechen der Standardabweichung auf logarithmischer Skala. Die Daten wurde empirisch durch  $\langle A \rangle(y) = 3.6 y \exp[-0.86 (y+0.03)^2]$  angepasst. c) Eingetragen wurde für alle modulierten Schnitte aus dem Teilbild a die Nummer der Minima  $j$  über dem entsprechenden Winkel  $\theta$ . Überlagert wurden Fits nach Gleichung 7.6 (für die konkreten Parameter gilt:  $a = 8.2 \cdot 10^5$ ,  $b = 1.3 \cdot 10^3$ . Zusätzlich wurde eine additive Konstante  $c = 0.013$  hinzugefügt).

Neben der Intensitätsverteilung zwischen den beiden Seiten ist auch der Grad der Ausprägtheit der Modulationen von der horizontalen Position beeinflusst. Modulierte, horizontale Schnitte wurden in einem Scanbereich von  $-1.0$ – $0.5$  mm detektiert. Am deutlichsten ausgeprägt ist die Modulation an der Position  $-0.5$  mm. Erklärt werden kann dies durch eine Variation der Größe des vom Strahl illuminierten Volumens mit Mikrostruk-

turierung. Tritt keine Modulation auf, befindet sich die Struktur außerhalb des Strahls.

Abbildung 7.25c zeigt, dass im Gegensatz zu der Ausprägung der Modulationen ihre Winkelposition konstant ist. Dies bedeutet, dass Brechungseffekte für die Strukturbestimmung keine Rolle spielen. Da die Form der Modulationen unverändert mit der horizontalen Position bleibt, gilt dies auch für die links-rechts Asymmetrie der Modulation. Folglich kann dieser Aspekt der Asymmetrie nicht durch Brechung verursacht werden, wohl aber die Intensitätsverteilung zwischen den Seiten.

### 7.1.8.3 Krümmung der Ewald-Kugel

Im vorangegangenen Abschnitt wurde aus dem experimentellen Ergebnis der Messserie zu verschiedenen horizontalen Positionen der Tack-Apparatur relativ zum Strahl geschlossen, dass Brechungseffekte prinzipiell für die Asymmetrie bezüglich der Intensität verantwortlich sein könnten. Die Asymmetrie bezüglich der Position der Modulationen kann dadurch nicht erklärt werden. In diesem Abschnitt wird ein Modell diskutiert, das die Erklärung der Asymmetrie bezüglich der Winkelposition zum Ziel hat. Auch dieser Ansatz wurde experimentell durch eine Rotationsserie getestet.

Verantwortlich für das Auftreten von Modulationen ist die Phase  $\phi$ . Laut Gleichung 4.16 ist sie durch das Skalarprodukt  $\vec{q}\vec{r}$  gegeben. Daneben wurde in Gleichung 7.12 gezeigt, dass für kleine Winkel näherungsweise gilt  $q_x \approx \frac{2\pi}{\lambda}\frac{1}{2}\theta^2$  und  $q_y \approx \frac{2\pi}{\lambda}\theta$ . In diesem Winkelbereich fragt aufgrund von  $q_x \ll q_y$  die Phase  $q_x x + q_y y$  in Strahlrichtung (x-Richtung) große Längenskalen ab, während senkrecht zum Strahl (y-Richtung) vergleichsweise kleine Längenskalen beitragen. Sind große Längenskalen statistisch häufig vorhanden, können sie die Asymmetrie der Modulationen verursachen. Allerdings müssen sie innerhalb der Kohärenzlänge des Strahls liegen. Die z-Abhängigkeit wird aufgrund der Beschränkung auf das horizontale Signal nicht berücksichtigt.

Im Anschluss wird das Modell des verschobenen Gitters diskutiert. Streuung geht von Gitterpunkten aus, die in y-Richtung um die Strecke  $D_y$  und in x-Richtung um  $D_x$  verschoben sind (vergleiche Abbildung 7.26, [MLW<sup>+</sup>05, MLM05]). Laut [Cra89] gilt für die Intensität  $I$  im Fernfeld in Abhängigkeit des Phasenunterschieds  $\Delta\phi$  zwischen benachbarten Gitterpunkten und der Gesamtanzahl der Spalte  $n$  folgender Zusammenhang:

$$I \propto \left( \frac{\sin\left(\frac{n}{2}\Delta\phi\right)}{\sin\left(\frac{1}{2}\Delta\phi\right)} \right)^2 \quad (7.16)$$

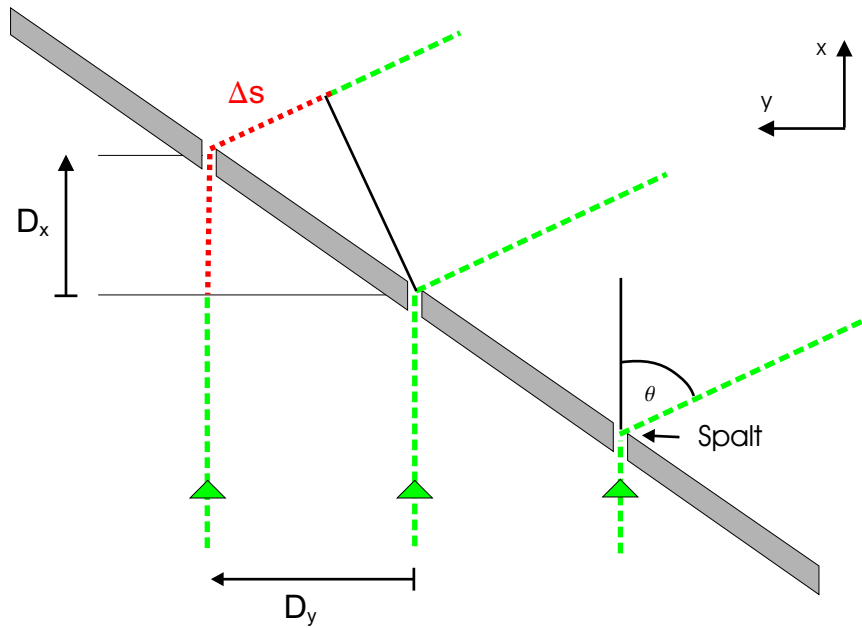


Abbildung 7.26: In Strahlrichtung verzerrtes Gitter: Die Spalte sind gegeneinander um  $D_y$  senkrecht zur Strahlrichtung und um  $D_x$  in Strahlrichtung gegeneinander verschoben. In grün eingezeichnet sind exemplarisch Pfade von Röntgenstrahlung mit der Einfallsrichtung entlang der  $x$ -Achse und dem Ausfallwinkel  $\theta$  relativ zur  $x$ -Achse. Die grünen Dreiecke zeigen dabei die Richtung des einfallenden Strahls an. In rot eingezeichnet ist der Gangunterschied  $\Delta s$  zwischen den Pfaden benachbarter Spalte.

Der Phasenunterschied kann durch den Wellenvektorübertrag  $q$  ausgedrückt werden:

$$\Delta\phi = \vec{q} \begin{pmatrix} \pm D_x \\ D_y \end{pmatrix} = \pm D_x q_x + D_y q_y = \frac{2\pi}{\lambda} \left( D_y \theta \mp \frac{1}{2} D_x \theta^2 \right) \quad (7.17)$$

Die Wahl des Vorzeichens hängt von der Orientierung des Gitters im Raum ab. Die Vorzeichenkonvention ist in Abbildung 7.26 spezifiziert. Die Versetzung der Spalte in  $y$ -Richtung wird als positiv definiert. Ist dann die zugehörige Versetzung in  $x$ - in Strahlrichtung (wie in Abbildung 7.26), so wird das in Gleichung 7.17 jeweils obere Vorzeichen gewählt. Die Form von Gleichung 7.17 entspricht mit der Zuordnung  $j = \frac{\Delta\phi}{\pi}$  dem experimentell beobachteten parabelförmigen Zusammenhang  $j(\theta)$  (vergleiche Gleichung 7.6) mit:

$$b = \frac{n}{\lambda} D_y \quad (7.18)$$

$$a = \mp \frac{n}{\lambda} \frac{D_x}{2} \quad (7.19)$$

Für den Asymmetrieparameter ergibt sich folglich  $\eta = \frac{D_x}{2D_y}$ . Aufgrund der Tatsache, dass Streuwinkel  $\theta$  sehr klein sind (bis ca.  $0.3^\circ$ ) muss  $\eta$  groß sein, damit der Term zweiter

Ordnung in 7.6 eine Rolle spielt. Konkret für einen 10% Beitrag bedeutet dies, dass  $\eta = \frac{0.1}{\theta} \approx 20$  gilt, und für einen vergleichbaren Beitrag dementsprechend  $\eta \approx 200$ . Übertragen auf die Realraumgeometrie müsste  $D_x = 2\eta D_y \gg D_y$  gelten. Das Gitter müsste folglich hochgradig in Strahlrichtung ausgerichtet sein. Eine Interpretation der Streudaten in Abbildung 7.4b wäre ein Ausschnitt aus der in Abbildung 7.27 dargestellten Kurve. Die detektierten Modulationen entsprechen in diesem Sinn den Nebenmaxima. Weitere Hauptmaxima neben dem zentralen Maximum wären dann außerhalb des Detektors. Dies würde bedeuten, dass als Strukturgröße die Länge  $nD_y$  aufgelöst worden wäre. Die Größe  $D_y$  selbst wäre zu klein, um aufgelöst zu werden. Aus der größten Anzahl der Nebenmaxima  $C$  auf einer Seite kann eine untere Abschätzung für  $n$  abgeleitet werden. Da in keiner Kurve ein Anstieg des Signals zum Detektorrand hin beobachtet worden ist, kann davon ausgegangen werden, dass höchstens  $\frac{n-2}{2}$  für geradzahlige  $n$  und  $\frac{n-2}{2} + \frac{1}{2}$  für ungeradzahlige  $n$  Nebenmaxima beobachtet werden. Damit gilt für beide Fälle:

$$n \geq 2C + 1 \quad (7.20)$$

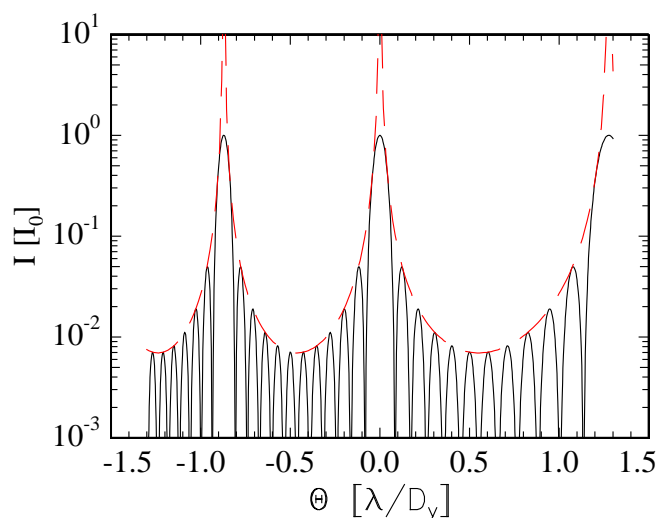


Abbildung 7.27: Theoretische Intensitätsverteilung nach Gleichung 7.16: Aufgetragen wurde als schwarze, durchgezogene Linie die auf  $I_0$  normierte Intensität in logarithmischer Skala über dem auf den Quotient  $\frac{\lambda}{D_y}$  normierten Ausfallwinkel  $\theta$ . Für den Graph wurde  $n = 12$  und  $\eta = 0.17 \frac{D_y}{\lambda}$  gewählt. In rot ist die Einhüllende an die Kurve eingezeichnet. Zu sehen sind zwischen zwei Hauptmaxima  $n - 2$  Nebenmaxima.

Das vorgestellte Modell kann experimentell getestet werden, in dem die Enthftungszone um die durch die Symmetrieachse des Stempels laufende  $z$ -Achse gedreht wird. Falls sich die Phase aus Beiträgen großer Längen in Strahlrichtung und vergleichsweise kurzer Längen in  $y$ -Richtung zusammensetzt, sollte dieses Verhältnis durch eine Drehung im Realraum verändert werden.

Unter der Voraussetzung, dass der Abstand zweier Spalte im Raum mit  $L = \sqrt{D_x^2 + D_y^2}$  konstant ist, können  $D_x$  zu  $D_y$  in Abhängigkeit der Drehwinkels  $\Delta\Omega$  angegeben werden

durch:

$$D_x = L \cos(\Omega + \Delta\Omega) \approx L (\cos \Omega - \sin \Omega \Delta\Omega) \approx L (1 - \Omega \Delta\Omega) \quad (7.21)$$

$$D_y = L \sin(\Omega + \Delta\Omega) \approx L (\sin \Omega + \cos \Omega \Delta\Omega) \approx L (\Omega + \Delta\Omega) \quad (7.22)$$

$$\frac{D_y}{D_x} = \tan(\Omega + \Delta\Omega) \approx \tan \Omega + \frac{1}{\cos^2 \Omega} \Delta\Omega \approx \Omega + \Delta\Omega \quad (7.23)$$

Für die Definition der Winkel  $\Omega$  und  $\Delta\Omega$  siehe Abbildung 7.28. Die exakten Ausdrücke für  $D_x$  und  $D_y$  wurden in den Ausdrücken 7.21-7.23 um  $\Omega$  bis zur ersten Ordnung in  $\Delta\Omega$  entwickelt. Des Weiteren wurden sowohl für  $\Omega$  als auch für  $\Delta\Omega$  Kleinwinkelnäherungen angewendet. Im ersten Fall ist dies durch die schon diskutierte Tatsache  $D_x \gg D_y$  gerechtfertigt. Im zweiten Fall ist dies nur für kleine experimentelle Drehwinkel zulässig.

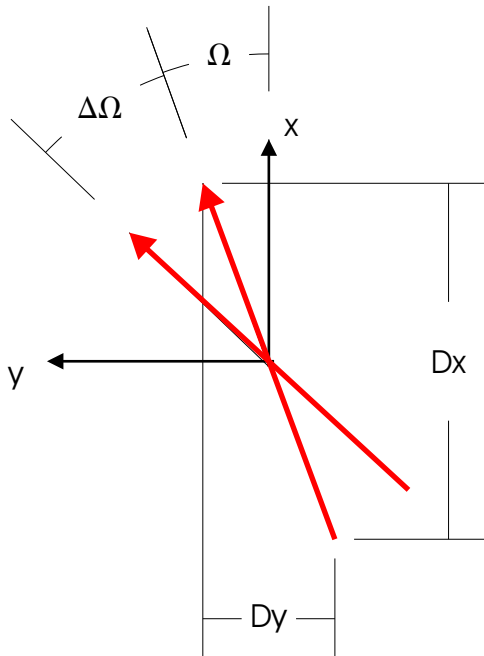


Abbildung 7.28: Definition der Winkel und Abmessungen: Die roten Pfeile illustrieren die Verschiebung zweier Spalte zueinander ( $D_x$  in x-Richtung und  $D_y$  in y-Richtung), die relativ zur Strahlrichtung (x-Richtung) um  $\Omega$  bzw.  $\Omega + \Delta\Omega$  gedreht sind.

Zur Überprüfung beschriebener Winkelabhängigkeit der Strukturgrößen wurde ein mechanisches Tack-Experiment an einem P(EHA-co-MMA) Film der Dicke  $34 \mu\text{m}$  mit einem Glasstempel der Rauigkeit  $3 \mu\text{m}$  durchgeführt. Der Abzug wurde nach  $500 \mu\text{m}$  gestoppt und die erste Messung gestartet. Die Zählzeit betrug 100 s. Im Anschluss wurde die gesamte Tack-Apparatur, das heißt Stempel, Film und polymeres Material um den Winkel  $\Delta\Omega$  in Schritten von  $0.05^\circ$  gedreht. Nach  $0.5^\circ$  wurde die erfolgte Drehung rückgängig gemacht und in die entgegengesetzte Richtung mit gleicher Schrittweite bis  $0.2^\circ$  von der Ausgangstellung weiter gedreht. Per Definition wurden die zur ersten Drehrichtung zugehörigen Winkeländerungen  $\Delta\Omega$  mit einem negativen Vorzeichen versehen, während dem anderen Drehsinn positive Vorzeichen zugeordnet wurden.

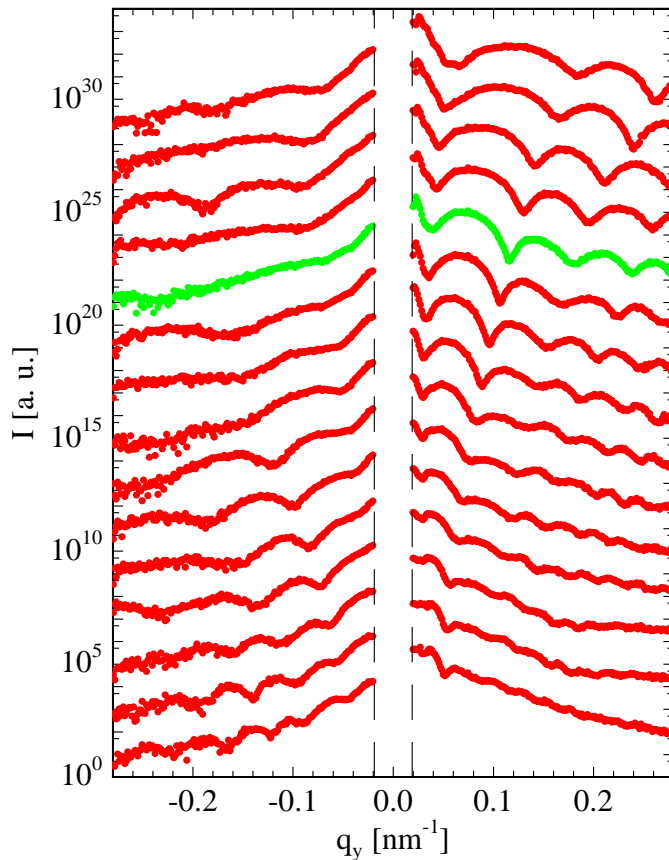


Abbildung 7.29: Intensität  $I$  über horizontalem Wellenvektorübertrag bei  $q_z = 0$ . Die Kurven entsprechen einem Film Stempel Abstand von  $500 \mu\text{m}$ . Aus Übersichtslichkeitsgründen wurde die Intensität skaliert. Ausgehend von der grünen Kurve wurden absteigend Messungen mit einem Winkelversatz von  $0.05^\circ$  dargestellt. Oberhalb der grünen Kurve wurden Schnitte aus Messungen dargestellt, die aufgenommen wurden nachdem die Drehung rückgängig gemacht und in die andere Richtung weiter gedreht wurde. Auch hier ist der Winkelversatz  $0.05^\circ$ .

In Abbildung 7.29 sind horizontale Schnitte durch die erhaltenen Streubilder dargestellt. Alle Kurven zeigen Modulationen und sind links-rechts asymmetrisch. Schon eine Drehung um den kleinen Winkel  $\Delta\Omega = 0.05^\circ$  zieht eine drastische Änderung von Position und Form der Modulationen nach sich. Abbildung 7.30 beschäftigt sich mit der quantitativen Veränderung der Positionen der Minima. Die zentrale Frage ist, ob die Veränderungen konsistent mit Gleichungen 7.21-7.23 sind.

In Abbildung 7.30a sind die zu Minima korrespondierenden Streuwinkel  $\Theta$  für Schnitte zu verschiedenen Drehwinkeln abgebildet. In Anlehnung an Abbildung 7.11 wurden auch hier den Minima jeweils ein Index  $j$  zugeordnet. Die Zuordnung ist in den Daten oft uneindeutig. Generell wurde aber darauf Wert gelegt, dass in verschiedenen Messwinkeln  $\Omega + \Delta\Omega$  korrespondierende Minima gleiche Nummern zugeordnet werden. In Abbildung 7.30a sind Minima gleicher Nummer durch schwarze Linien verbunden. Zunächst wurde festgestellt, dass sich der Zusammenhang  $j(\Theta)$  links und rechts des direkten Strahls nicht durch die selbe Gleichung zweiten Grades anpassen lässt. Beide Seiten wurden folglich getrennt angepasst. Für die Fits in Abbildung 7.30a wurde, da nur die relative Lage der Minima zueinander betrachtet werden soll, Gleichung 7.6 um eine frei wählbare Konstante erweitert. Falls weniger als drei Minima auf einer Seite detektiert wurden, konnte keine



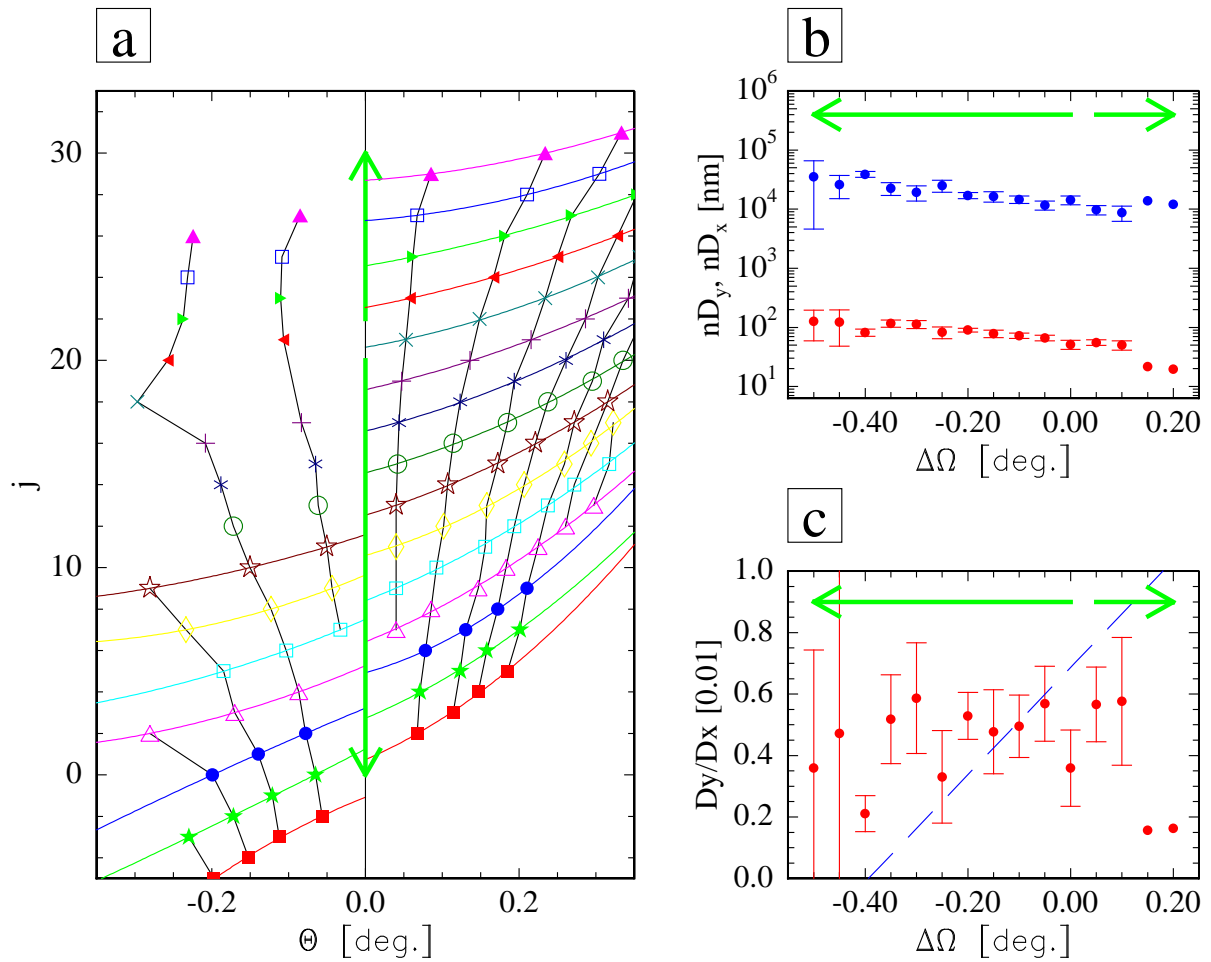


Abbildung 7.30: Positionen der Minima in Schnitten aus Abbildung 7.29 zugehörig zu verschiedenen Drehwinkeln  $\Omega$ . Die zeitliche Reihenfolge wird zuerst durch den langen, grünen Pfeil, dann durch den kurzen, grünen Pfeil angezeigt. **a)** Position der Minima im Streuwinkel  $\Theta$  aufgetragen über dem Index  $j$ . Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Kurven parallel entlang der  $j$ -Achse verschoben. Die Daten wurden links und rechts der Position des direkten Strahls getrennt durch eine Parabel angepasst. Die Fitfunktion ist jeweils in der zu den Daten passenden Farbe als durchgezogene Linie eingezeichnet. Bei weniger als 3 Minima konnte keine Parabel bestimmt werden. Weiterhin sind mit Hilfe von durchgezogenen, schwarzen Linien korrespondierende Minima in Daten zu verschiedenen Drehwinkeln verbunden. **b)** Aufgetragen wurden sowohl  $nD_x$  in blau als auch  $nD_y$  in rot als Funktion des Drehwinkels  $\Omega$ . Die Fehler führen jeweils einzeln zu einer Verdoppelung des Abweichungsquadrats der Daten zu Gleichung 7.6 **c)**  $D_y/D_x$  als Funktion des Drehwinkels. Als gestrichelte rote Linie wurde Gleichung 7.23 an die Datenpunkte angepasst. Als Winkel ergab sich  $\Omega = 0.21 \pm 0.02^\circ$ . Die Fehler wurden mit  $(\Delta D_y)/D_x$  aus dem Teilbild b angegeben.

Parabel angepasst werden. Für die Seite positiver Streuwinkel ist eine Anpassung für alle Messungen möglich. Weitere Argumentationen stützen sich deshalb auf die Auswertung dieser Seite der Streudaten. In Abbildung 7.30b wurden die aus Gleichung 7.18 und 7.19 berechneten Längen  $nD_x$  und  $nD_y$  aufgetragen. Wie aus Abbildung 7.28 beziehungsweise Gleichungen 7.21 und 7.22 zu entnehmen ist, muss falls die Hypothese des gedrehten Gitters aufrecht erhalten werden soll, unabhängig vom Drehsinn eine der Größen  $D_x$  oder  $D_y$  wachsen und die andere fallen. Wie in Abbildung 7.30 ersichtlich fallen beide Größen  $nD_x$  und  $nD_y$ . Dies wäre nur durch eine kontinuierliche Abnahme der Anzahl der beleuchteten Spalte erklärbar. Unabhängig von  $n$  allerdings ist das Verhältnis  $D_y/D_x = \frac{1}{2\eta}$ , das mit dem Asymmetrieparameter  $\eta$  korreliert ist. In Abbildung 7.30c sind die Werte für alle Drehwinkel  $\Omega$  aufgetragen und mit Gleichung 7.23 verglichen.  $D_y/D_x = \frac{1}{2\eta}$  sollte demnach mit  $\Delta\Omega$  linear ansteigen. Tatsächlich scheint der beobachtete Anstieg wesentlich flacher zu sein. Dies widerspricht der Hypothese eines hochgradig in Strahlrichtung ausgerichteten Gitters.

#### 7.1.8.4 Erweiterung der Rotationsserie

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass die Form der Modulationen stark vom Drehwinkel abhängen. Bereits eine Drehung von  $0.05^\circ$  führt zu einer signifikanten Veränderung von Lage und Grad der Ausgeprägtheit der Modulationen. Wie Abbildung 7.29 belegt, wurde in der im vergangenen Abschnitt vorgestellten Messserie keine links-rechts symmetrische Intensitätsverteilung gemessen. Ziel einer neuen, im Winkelbereich erweiterten Rotationsserie ist die Beantwortung der Fragen:

- Kann eine symmetrische Intensitätsverteilung durch Drehung erreicht werden?
- Wie entwickelt sich die Lage der Modulationen mit dem Drehwinkel?

Die Abbildungen 7.31 und 7.32 beschäftigen sich mit den Ergebnissen einer ausgedehnten Rotationsserie. Experimentell wurde ein Tack-Test an einem Film des Klebstoffsystems D mit Monomeranteilen von 90% EHA und 10% GMA durchgeführt. Der Abzug wurde nach  $500 \mu\text{m}$  gestoppt. Ausgehend von dieser Position wurde die Tack-Apparatur um eine vertikale Achse durch die Stempelmitte in Winkelschritten von  $0.05^\circ$  gedreht und jeweils eine Messung mit 600 s Zählzeit aufgenommen. Die Veränderung der Modulationen verläuft kontinuierlich, das heißt Modulationen verschiedener Messungen können in ihrer Abhängigkeit vom Drehwinkel  $\Omega$  verfolgt werden. Dies kann entweder anschaulich erfolgen oder quantitativ. Abbildung 7.31a zeigt ein zweidimensionales Bild, das aus horizontalen Schnitten der Einzelmessungen zusammengesetzt wurde. Intensitätsmaxima einzelner Messungen bilden in der Zusammensetzung eine Art Finger, deren winkelabhängiger Verlauf grafisch gut verfolgt werden kann. Abbildung 7.31b kartiert dagegen den Verlauf

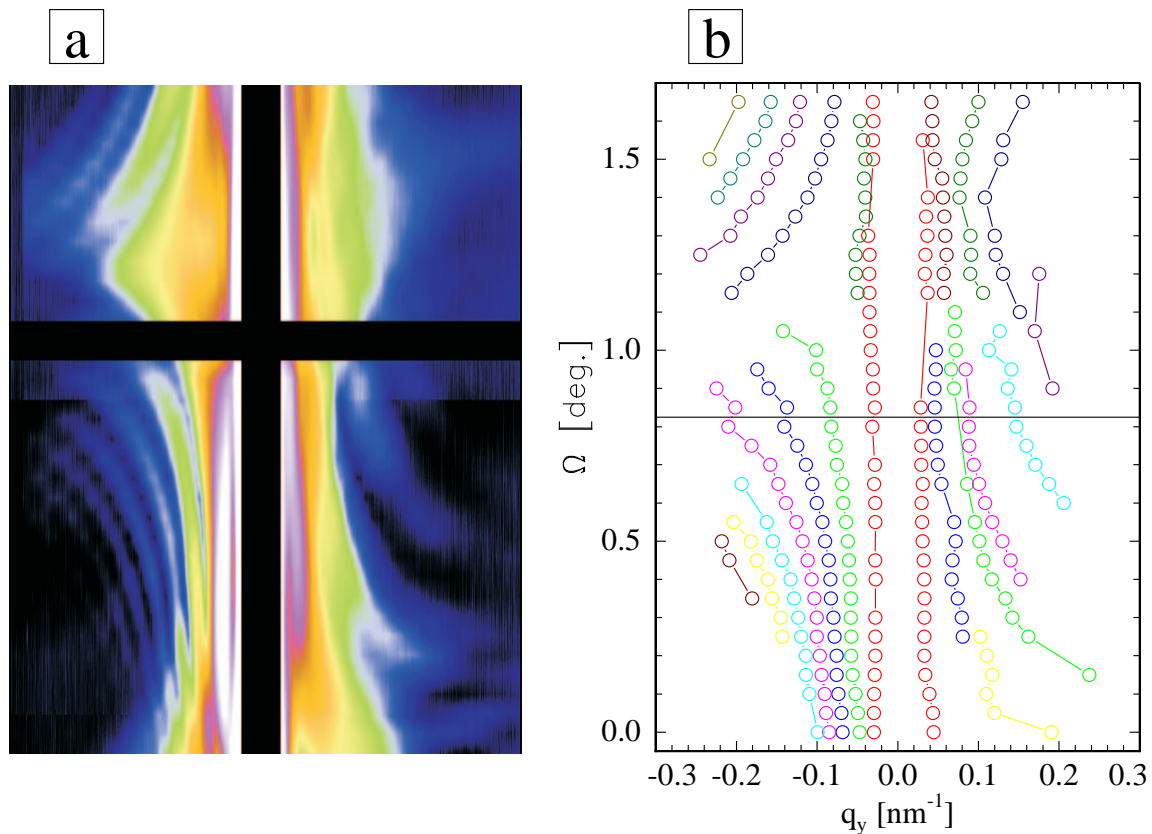


Abbildung 7.31: Rotationsserie an einem Film Haftklebstoff D 90% EHA und 10% GMA und einer Abzugslänge von **a)** Zweidimensionale Intensitätskarte, die aus horizontalen Schnitten bei  $q_z = 0$  für verschiedene Drehwinkel  $\Omega$  zusammengesetzt wurde. Zwischen den Schnitten wurde auf logarithmischer Skala linear interpoliert. Der vertikale, schwarze Balken liegt über dem Schatten des Strahlfängers, der horizontale Balken liegt über Messungen, in denen der Fluss der Röntgenquelle nicht konstant war. **b)** Karte der in den horizontalen Schnitten aus **a** detektierten Minima. Minima in verschiedenen Schnitten wurden Ordnungen zugeteilt und durch Linien verbunden. Der durchschnittene Winkelbereich entspricht dem in Teilbild **b**.

der Intensitätsminima zwischen den angesprochenen Fingern. In dem korrespondierende Minima von im Rotationswinkel benachbarten Messungen grafisch verbunden wurden, wird der aus Abbildung 7.31a gewonnene Eindruck untermauert. Generell wird festgestellt, dass sich an einer Seite, die negativen  $q_y$ -Werten entspricht, ein übersichtliches Bild mit klar erkennbarem Verlauf der Minima ergibt, während auf der Seite mit positivem Wellenvektorübertrag die Situation unklarer ist. Festzuhalten bleibt, dass in Bezug auf die Kartierung der Minima für keinen Rotationswinkel ein symmetrisches Bild gefunden wurde. Der Vergleich mit Abbildung 7.32 zeigt, dass es sich auf der Seite negativer Wellenvektorübertrage weitgehend um eine monodisperse Modulation handelt, während auf der positiven Seite einer langwelligen Modulation häufig (deutlich sichtbar ist dies in über 10

Datensätzen) eine kurzwellige überlagert ist. Dies kann ursächlich für das vergleichsweise komplizierte Bild in Abbildung 7.31b verantwortlich sein. Zwei Schnitte in Abbildung 7.32 erscheinen annähernd symmetrisch, sie sind in der Darstellung in blau hervorgehoben. Bei genauer Betrachtung zeigt sich aber, dass die Symmetrie lediglich auf die langwellige Modulation beschränkt ist. Das erste Minimum auf der Seite positiver Wellenvektorüberträge zum Beispiel findet auf der Gegenseite keine Entsprechung. Eine vollständige Symmetrie konnte folglich auch im Rahmen einer im Rotationswinkel  $\Omega$  erweiterten Drehserie nicht erreicht werden.

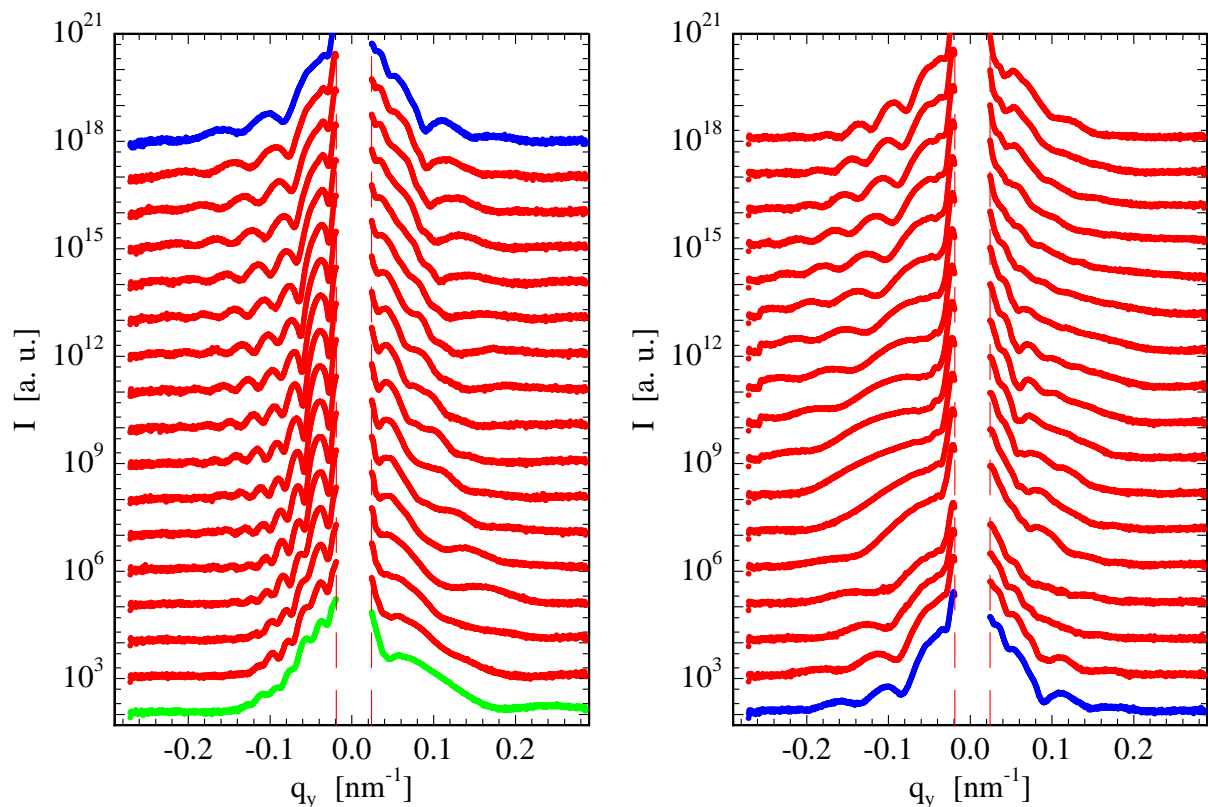


Abbildung 7.32: Intensität über dem horizontalen Wellenvektorübertrag  $q_y$  bei  $q_z = 0$  für verschiedene Drehwinkel  $\Omega$ . Aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die Kurven skaliert und in zwei Grafiken aufgeteilt. Die Messungen wurden ausgehend von der ursprünglichen Messung (linke Grafik unten, grüne Daten) in einem Winkelabstand von  $0.05^\circ$  aufgenommen. Der Drehsinn wurde beibehalten. Insgesamt wurde ein Winkelbereich von  $1.7^\circ$  überschritten. Datensätze, die annähernd symmetrisch sind, wurden in blau eingetragen. Vertikale Linien begrenzen den Bereich des Schattens des Strahlfängers.

## 7.2 Röntgenkleinwinkelstreuung mit kleinem Strahldurchmesser

Zusätzlich zur Charakterisierung des Enthaftungsprozesses mit in-situ Ultra-Kleinwinkelröntgenstreuung wurde der Endzustand der Enthaftung untersucht. Auf makroskopischer Ebene ist dieser durch die Ausprägung von isolierten Fibrillen (siehe Abbildung 7.34b) geprägt. Eine einzelne Fibrille wurde durch eine Serie von Röntgenkleinwinkelstreuexperimenten untersucht. Für eine orts aufgelöste Charakterisierung wird ein Röntgenstrahl mit einem relativ zur lateralen Fibrillenausdehnung kleinen Durchmesser benötigt ( *$\mu$ -small angle X-ray scattering,  $\mu$ -SAXS*). Aus diesem Grund fanden die Experimente an dem Mikrofokus Messplatz ID13 an der ESRF statt (vergleiche Kapitel 4.3.2.2). Die konkrete Fibrille wurde in ihrem Durchmesser auf circa  $60\ \mu\text{m}$  geschätzt, was einem Strahldurchmesser von circa  $5\ \mu\text{m}$  gegenüberstand. Wie auch im Kapitel 4.3.2.2 erläutert, wurden die Experimente mit monochromatischer Röntgenstrahlung der Energie  $12.7\ \text{keV}$  durchgeführt. Der Abstand Stempelmitte-Detektor war im Vergleich zu den im Abschnitt 7.1 vorgestellten Messungen mit  $49.1\ \text{cm}$  vergleichsweise gering.

Bei dem untersuchten Haftklebstoffsystem handelt es sich um Poly-n-butylacrylat (PnbA). Der verwendete Film hatte eine Dicke von circa  $78\ \mu\text{m}$ . Beim mechanischen Experiment wurde ein polierter Glasstempel eingesetzt, die Abzugslänge betrug  $375\ \mu\text{m}$ . Die weiteren Parameter waren im Vergleich zu den Experimenten aus Abschnitt 7.1 identisch (Stempeldurchmesser:  $2\ \text{mm}$ , Andruckskraft:  $6\ \text{N}$ , Andrucksdauer:  $10\ \text{s}$ , Abzugsgeschwindigkeit:  $550\ \mu\text{m s}^{-1}$ ).

### 7.2.1 Justage & Durchführung

Zunächst muss die Tack-Apparatur so im Raum platziert werden, dass der Strahl die Fibrille trifft. Um dies zu bewerkstelligen wurde ein Trick zur Positionsbestimmung der Fibrille angewandt: Eine Kupferfolie der Dicke  $7.5\ \mu\text{m}$  wurde unmittelbar vor der Tack-Apparatur in den Strahl gefahren (vergleiche Abbildung 7.33). Wird diese Folie von dem Röntgenstrahl illuminiert, so wird sie selbst Quelle isotroper Strahlung der für Kupfer charakteristischen Wellenlänge  $0.154\ \text{nm}$ . Aufgrund der erniedrigten Energie wird die Absorption der Röntgenstrahlen im polymeren Material erhöht (vergleiche Gleichung 4.22). In der Zentralprojektion sind die Schatten von Stempel und Fibrillen auf dem Detektor erkennbar. Aus der Position der Schatten auf dem Detektor konnten die Koordinaten für die Platzierung der Tack-Apparatur im Raum errechnet werden.

Nach der Justage der Strahlposition wurde die Kupferfolie wieder entfernt. Eine Serie

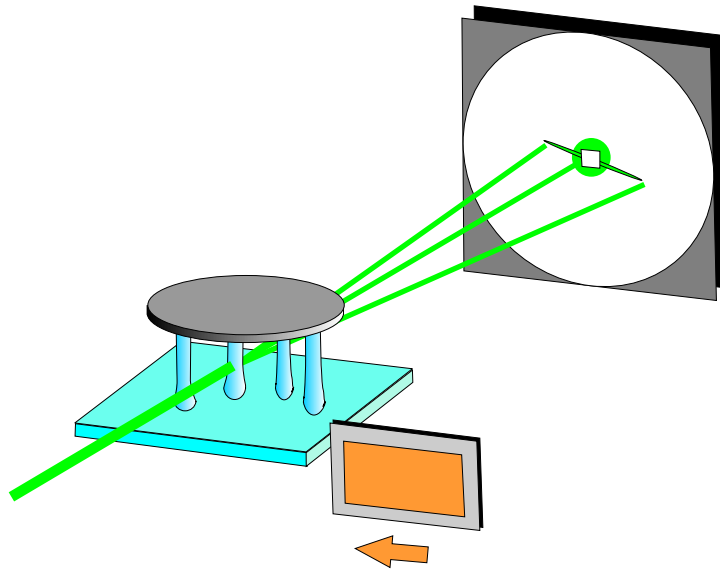


Abbildung 7.33: Aufbau des Röntgenkleinwinkelstreuexperimentes mit kleinem Strahldurchmesser. Durch ein mechanisches Tack-Experiment werden Fibrillen erzeugt. Die Fibrillen (blaue Fäden) sind zwischen dem polymeren Film und der Stempelunterseite aufgespannt. Der untere Teil des Stempels wurde stellvertretend für alle Elemente der Tack-Apparatur abgebildet. Der Röntgenstrahl, eingezeichnet in grün, illuminiert eine Fibrille. Die gestreute Strahlung wird von einem Detektor aufgefangen. An der Position des direkten Strahls wurde ein Strahlfänger montiert, um den Detektor vor zu hoher Intensität zu schützen. Optional kann eine Kupferfolie in den Strahl gefahren werden. Diese ist bräunlich abgebildet, der Pfeil zeigt die mögliche Bewegungsrichtung an.

von Kleinwinkelröntgenstreuexperimenten wurde vorgenommen. Die Strahlposition wurde zwischen den Messungen versetzt. Die Zählzeit einer Einzelmessung betrug nur 6 s.

Abbildung 7.34a zeigt das Schattenbild derjenigen Fibrille, für die die Ergebnisse im Folgenden vorgestellt werden. Es wurden  $11 \times 7$  Kleinwinkelröntgenstreuversuche durchgeführt. Dabei wurde durch Verschieben der Probe relativ zum Strahl eine Fläche von  $100 \times 60 \mu\text{m}^2$  abgerastert.

## 7.2.2 Ergebnisse

Ein typisches Streubild ist in Abbildung 7.35a dargestellt. Es zeigt mehrere Phänomene:

1. Um den zentralen Strahl treten hochgradig gerichtete Intensitätsstreifen auf.

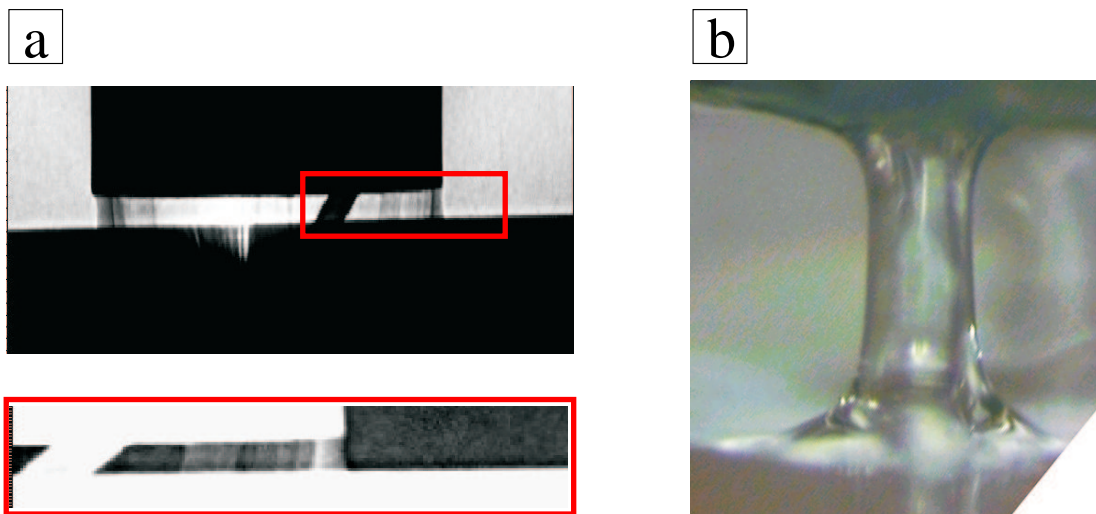


Abbildung 7.34: a) Schattenbild der untersuchten Fibrille, das auf dem Detektor mit Hilfe einer Kupferfolie im Strahl erzeugt wird. Die beiden Teilbilder entsprechen verschiedenen Zoomstärken. Das obere Bild zeigt einen horizontalen Winkelbereich von  $4^\circ$ , das untere von  $1.5^\circ$ . Aus dem Vergleich mit der Ausdehnung des Stempelschattens auf dem Detektor konnte der Durchmesser der Fibrille auf  $60 \pm 20 \mu\text{m}$  abgeschätzt werden. b) Optische Aufnahme einer Fibrille. Dabei handelt es sich um eine extrem dicke Fibrille. Ihr Durchmesser wurde auf  $250 \mu\text{m}$  abgeschätzt.

2. Stempel und Substrat schirmen jeweils einen Teil der Detektorfläche ab.
3. Ein um den direkten Strahl zentrierter Intensitätsring ist, soweit er nicht durch Abschirmung verdeckt ist, detektiert worden.

Punkt 3 wurde quantitativ ausgewertet und konnte im Realraum einer Struktur von  $8.9 \text{ nm}$  zugeordnet werden. Das primäre Interesse gilt allerdings Punkt 1. Ein Überblick bezüglich der zentralen Ausschnitte aus den zweidimensionalen Streubildern für den gesamten abgerasterten Bereich auf der Fibrille ist in Abbildung 7.36b gegeben. In allen Bildern ist unterhalb des Strahlfängers ein vertikaler Streifen erkennbar. Dieser könnte durch die Totalreflexion von Strahlfüßen an der Stempelunterseite begründet sein. Die unregelmäßige Form derjenigen Teile des zentralen Strahls, die den Strahlfänger überragen, ist durch Blendenstreuung in der Optik bedingt.

Das zentrale Signal stellen die ausgeprägten, zum Teil gegenüber der horizontalen Richtung ausgelenkten Intensitätsstreifen dar. Ihre Winkelausdehnung ist bis zu  $1^\circ$ . Der kritische Winkel des polymeren Materials ist dazu mit  $\alpha_c(\lambda = 0.095 \text{ nm}) = 0.0973^\circ$  vergleichsweise klein.

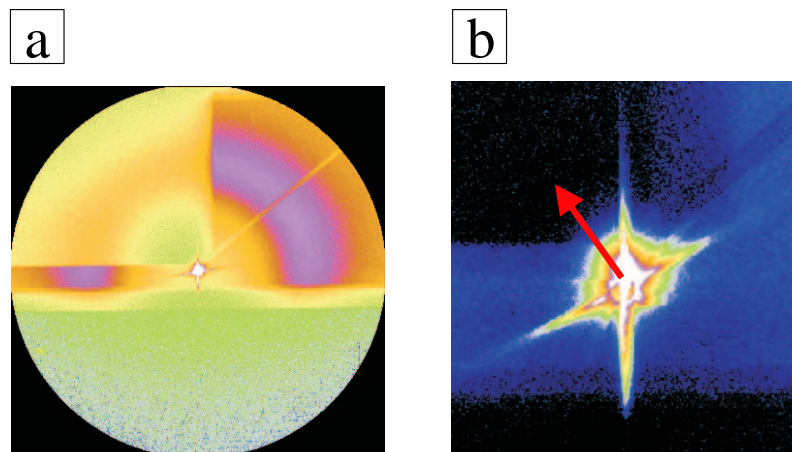


Abbildung 7.35: **a)** Typisches Streubild auf dem Detektor. Die Kleinwinkelröntgenstreuung ist in der Detektormitte um den primären Strahl lokalisiert. Weiterhin ist ein Ring, der einer Realraumlänge von 8.9 nm entspricht, zentral um den primären Strahl angeordnet. Das Substrat schattet das Signal in der unteren Hälfte und den Stempel im linken, oberen Viertel ab. Die Winkelausdehnung des Detektorbildes entspricht in beiden Raumrichtungen  $15^\circ$ . **b)** Die zentrale Region aus dem Teilbild a) wurde vergrößert dargestellt. Das Signal primären Interesses ist der geneigte Intensitätsstreifen, dessen Orientierung von der horizontalen Lage abweicht. Die Methode der Auswertung wurde angedeutet. Dem vom Polymer verursachten Intensitätsstreifen wird ein Vektor zugeordnet, dessen Länge eine Funktion der lateralen Ausbreitung des Intensitätsstreifens ist, und dessen Richtung senkrecht auf seiner Ausrichtung steht. Die vertikale Winkelausdehnung des Ausschnittes liegt bei ungefähr  $3^\circ$ .

Die Intensitätsstreifen sind Folge von Streuung an gerichteten Objekten mit hohem Aspektverhältnis. Die längere Seite der Objekte steht dabei senkrecht zur Orientierung der Intensitätsstreifen. Wie in Abbildung 7.36b dargestellt, wurde jedem Intensitätsstreifen ein Vektor zugeordnet, dessen Ausrichtung senkrecht auf dem Intensitätsstreifen steht. Damit liegt der Vektor parallel zur Ausrichtung der Objekte. Die Länge der Pfeile ist proportional zur horizontalen Ausdehnung des Intensitätsstreifens. Konkret wurde für die Ausdehnung der maximale Winkelbereich veranschlagt, der zwischen zwei verschiedenen Pixeln liegen kann, deren Intensität über einem gewissen Schwellenwert  $I_{min}$  liegt (in Abbildung 7.36b gilt  $I_{min} = 500$  bei 6 s Zählzeit).

Abbildung 7.36b zeigt das Feld der Vektoren, die den Messungen aus Abbildung 7.36a zugeordnet wurden. Wurde kein Intensitätsstreifen in der Messung detektiert, so ist die entsprechende Stelle nur durch einen Punkt gekennzeichnet. Sowohl die Ausrichtung als auch die Länge der Vektoren hängen von der Position ab. Insgesamt wurden signifikante



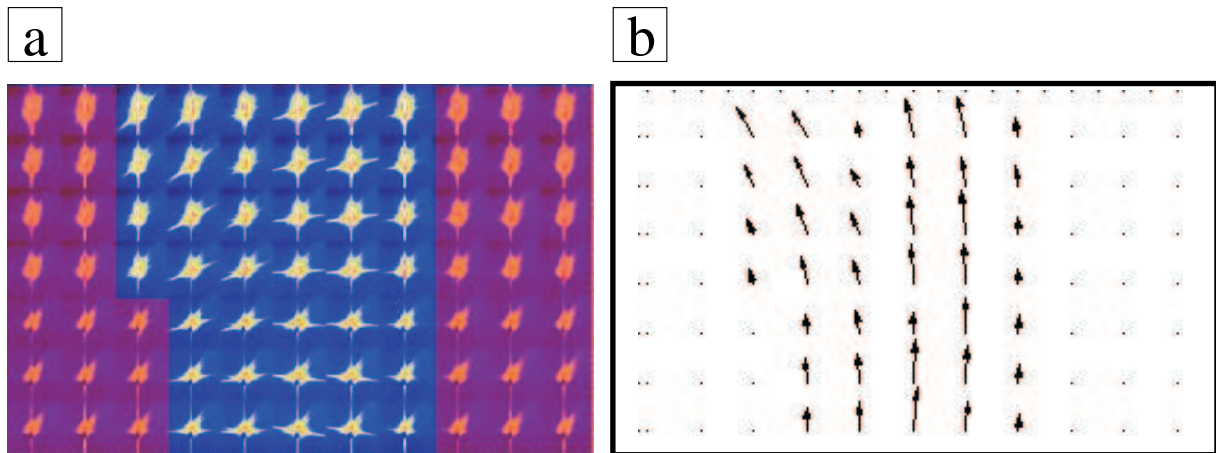


Abbildung 7.36: **a)** Übersicht von Ausschnitten aus dem zentralen Bereich von zweidimensionalen Streubildern. Die Anordnung der Einzelbilder entsprechen der räumlichen Lage des Strahls zur Fibrille. Im horizontalen Bereich wurde mit einer Schrittweite von  $10\ \mu\text{m}$  eine Distanz von  $100\ \mu\text{m}$ , in vertikaler Richtung mit identischer Schrittweite eine Distanz von  $70\ \mu\text{m}$  abgerastert. Bläulich eingefärbt, sind diejenigen Streubilder, die markante Intensitätsstreifen aufweisen, rötlich unterlegt wurden diejenigen, die weniger ausgeprägte Streifen zeigen. **b)** Auswertung der Streubilder aus **a)**. Streubildern mit markantem Streifen konnte ein Vektor zugeordnet werden (Länge spiegelt horizontale Ausdehnung der Intensität wieder, die Richtung steht senkrecht auf dem jeweiligen Streifen). Für wenig ausgeprägte Streifen wurde lediglich ein Punkt zugeordnet.

Intensitätsstreifen auf einer horizontalen Breite von  $50\ \mu\text{m}$  im unteren Scanbereich und  $60\ \mu\text{m}$  im oberen Bereich detektiert. Dies passt gut zu dem durch den Schattenwurf abgeschätzten Fibrillendurchmesser von  $60\ \mu\text{m}$ . Im gesamten vertikalen Scanbereich wurden für mehrere horizontale Positionen Intensitätsstreifen detektiert. Dies heißt, dass die Mikrostruktur, die Ursprung des Signals ist, über dem gesamten Bereich präsent ist. Die Richtung der Vektoren zeichnet den makroskopischen Verlauf der Fibrille nach. Die Mikrostruktur ist folglich parallel zur Fibrillenoberfläche ausgerichtet. Die Ausrichtung der internen Struktur folgt genau wie die makroskopische Fibrille der durch die Materialdehnung vorgegebenen Richtung. Weiterhin ist auffällig, dass die Ausdehnung der Intensitätsstreifen im Fibrillenneuten größer ist. Dies kann durch das größere Streuvolumen im Fibrillenneuten erklärt werden. Der Röntgenstrahl passiert im Fibrillenneuten eine größere Wegstrecke im Material und damit werden größere Strahlanteile gestreut. Die Tatsache, dass das Signal im Fibrillenneuten ausgeprägter ist, spricht deutlich dagegen, dass die Ausrichtung der Intensitätsstreifen durch Oberflächeneffekte wie Brechung oder Reflexion verursacht werden könnte.

### 7.3 Zusammenfassung

Ergänzend zu der in Kapitel 6 vorgestellten Strukturuntersuchung der Enthftung auf makroskopischer Ebene wurde mittels Röntgenkleinwinkelstreuung die Strukturbildung auf mikroskopischer Längenskala charakterisiert. In-situ zum Tack-Test wurde Ultra-Kleinwinkelröntgenstreuung mit einem Strahldurchmesser von  $400\ \mu\text{m}$  angewendet, um statistische Aussagen über Strukturen in der Enthftungszone zugänglich zu machen. Ein im Durchmesser extrem kleiner Röntgenstrahl ( $5\ \mu\text{m}$ ) kam zur ortsaufgelösten Untersuchung einer Fibrille zum Einsatz (Eine Fibrille ist ein Polymerfaden, der als Rest der makroskopischen Strukturbildung nach der Enthftung übrig bleibt und die früher verklebten Oberflächen weiter lokal verbindet). Beide Experimentformen verlangten aus Gründen der Intensität Synchrotronstrahlung.

Die Ultra-Kleinwinkelstreuexperimente zeigten, dass eine laterale Mikrostruktur der Größe  $200\ \text{nm}$  während der Enthftung im polymeren Material präsent ist. Dies wurde aus dem mit dem horizontalen Streuwinkel modulierten Intensitätsverlauf der Kleinwinkelstreuung geschlossen. Der konkrete Wert für die laterale Ausdehnung der Mikrostruktur hängt vom verwendeten Haftklebstoff und vom verwendeten Stempelmateriale ab. Auch der Ausprägungsgrad der Modulationen und damit die Regelmäßigkeit der entsprechenden Struktur im Realraum hängt von den erwähnten Materialparametern ab.

Als physikalische Ursache der Mikrostrukturierung wurde druckinduzierte Mikrophasenentmischung von Polymer und Lösungsmittel diskutiert. Als Folge des Herstellungsprozesses verbleiben Lösungsmittelreste im Polymer. Sie könnten durch den negativen hydrostatischen Stress in der Abzugsphase des Tack-Tests einen druckinduzierten Phasenübergang von der homogenen zu einer metastabilen Phase mit Entmischung durchlaufen. Die mittels des Ultra-Kleinwinkelstreuexperimentes detektierte Längenskala könnte mit der lateralen Ausdehnung der vom Polymer entmischten Lösungsmittelbereiche identifiziert werden. Die detektierte Struktur wurde als Nanokavitäten bezeichnet. Diese Bezeichnung meint nicht dass die Bereiche leer, sondern vielmehr mit Lösungsmittelgas gefüllt sind. Das Modell der druckinduzierten Entmischung konnte gestützt werden, indem gezeigt wurde, dass die Mikrostrukturierung ohne negativen hydrodynamischen Stress noch nicht besteht. Auch der vorgestellte, die Entwicklung der Mikrostruktur hemmende Einfluss einer Temperaturerhöhung passt in das gezeichnete Bild der Mikrophasenentmischung.

Im Kapitel 6 wurde ein Enthftungsmodell für Kavitäten erster und zweiter Art vorgestellt. Demnach nukleieren Kavitäten zweiter Art energieaktiviert aus Defekten in der Größenordnung der Nanokavitäten. Die Tatsache, dass eine Struktur dieser Größenordnung durch ein Streuexperiment nachgewiesen werden konnte, stützt das in Kapitel 6

diskutierte Enthaftungsmodell.

Durch zahlreiche Tests konnte die physikalische Natur der Mikrostrukturierung untersucht werden. Es wurde gezeigt, dass sich die Nanokavitäten bevorzugt in Stempelnähe ausbilden. Ferner konnte nachgewiesen werden, dass sie zeitlich stabil sind und auch nach dem Ende des Tack-Tests weiterbestehen. Des Weiteren wurde beobachtet, dass der äußere Einfluss von Lösungsmitteln der Entwicklung der Mikrostruktur entgegen wirkt.

In Anlehnung an die optischen Beobachtungen auf makroskopischer Ebene wurden auch die Nanokavitäten auf mikroskopischer Ebene als Funktion der Abzugslänge untersucht. Für sehr kleine Abzugslängen (ab  $12.5\ \mu\text{m}$ ) haben die vorgestellten Ergebnisse den Charakter einer Machbarkeitsstudie. Gesicherte Ergebnisse konnten ab einer Abzugslänge von  $100\ \mu\text{m}$  vorgestellt werden. Die Nanokavitäten wurden in ihrer lateralen Ausdehnung unverändert bis zu einer Abzugslänge von  $400\ \mu\text{m}$  detektiert. Der Grad der Ausgeprägtheit der Modulationen nahm für Abzugslängen von  $300\text{-}400\ \mu\text{m}$  deutlich ab. Dies wurde dem Effekt zugeschrieben, dass der Stempel in diesem Bereich aus dem Strahl wandert und sich damit die Nanokavitäten außerhalb des Streuvolumens befinden. Die horizontalen Schnitte durch die Position des direkten Strahls konnten durch ein empirisches Modell angepasst werden.

Horizontale Schnitte bei  $q_z = 0$  zeigen eine Asymmetrie bezüglich der Position des direkten Strahls. Um das Wesen dieses Streuphänomens zu studieren, wurden Tests durchgeführt. Die Tack-Apparatur wurde in einer Zwischenstufe der Enthaftung in ihrer horizontalen Lage zum Strahl verschoben. Dies ließ Schlussfolgerungen über den Einfluss von Brechungs- und Reflexionseffekten zu. Weiterhin wurde im Versuch, ein symmetrisches Streubild zu erhalten, die Enthaftungszone um die vertikale Achse gedreht. Kleine Drehwinkel  $0.05^\circ$  führten zu signifikanten Änderungen der Modulationen, ein symmetrisches Streusignal konnte nicht erreicht werden. Anhand des Modells des verschobenen Spalts wurde überprüft, ob die Asymmetrie in der endlichen Krümmung der Ewald-Kugel bedingt sein kann. Die Abhängigkeit der Modulationen vom Rotationswinkel passte nicht zu einer von der Krümmung der Ewaldkugel verursachten Asymmetrie.

Im Endstadium der Enthaftung entstehen Fibrillen. Mit einem Röntgenstrahl des Durchmessers  $5\ \mu\text{m}$  wurde ein dem Stempel benachbarter Teil der Fibrille in einer Serie von Kleinwinkelstreuexperimenten abgerastert. Detektiert wurden Intensitätsstreifen, die auf eine ausgerichtete, innere Struktur der Fibrille mit hohem Aspektverhältnis schließen lassen. Festgestellt wurde, dass die Ausrichtung der internen Struktur parallel zur Fibrillenoberfläche und damit auch parallel zur Dehnungsrichtung im vorausgegangenen Tack-Test ist.



# Kapitel 8

## Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde das Versagen von Haftklebstoffen studiert. Bei den untersuchten Systemen handelt es sich um Basisklebstoffe industriell relevanter Haftklebstoffe. Der Enthaftungsprozess wurde experimentell durch den Tack-Test modelliert. Dabei wird unter kontrollierten Bedingungen eine Haftverbindung zwischen der Stirnseite eines Testzylinders und einem Haftklebstofffilm eingegangen und wieder getrennt.

Der Tack-Test zählt zu den Standardmethoden der Klebstoffforschung. Es gibt zahlreiche theoretische und experimentelle Arbeiten, die zum Vergleich der Ergebnisse herangezogen wurden. Ein entscheidender Vorteil des Tack-Tests liegt weiterhin in der Tatsache, dass die Enthaftungszone räumlich fixiert ist. Dies ermöglicht in-situ Untersuchungen der Enthaftungszone während des Tack-Tests. Deren prinzipielles Ziel ist es, einen Beitrag zum Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Haftklebstoffen zu leisten. Idealerweise sollte die Güte eines Haftklebstoffes mit charakteristischen Größen der Strukturbildung im Klebstoff während der Enthaftung korreliert werden.

In einigen Forschungsgruppen wird die Enthaftung auf makroskopischer Ebene mittels optischer Mikroskopie durch ein transparentes Glassubstrat beobachtet. Erstmals angewendet wurde in der Polymergruppe Müller-Buschbaum die Methode der in-situ Ultra-Kleinwinkelröntgenstreuung zur Strukturcharakterisierung während der Enthaftung.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgte sowohl die optische Beobachtung der Enthaftungszone als auch die Strukturuntersuchung durch Ultra-Kleinwinkelröntgenstreuung. Durch die Kombination beider Methoden ist ein Längenbereich von 25 nm bis zur makroskopischen Größe der Kontaktfläche abgedeckt.

Auf makroskopischer Längenskala wurde die Strukturbildung im polymeren Material mit

hoher zeitlicher Auflösung (100 Hz) als Funktion des Enthaftungsstadiums beobachtet. Ohne Gegenbeispiel in der Literatur ist die quantitative, flächendeckende und zeitaufgelöste Auswertung der optischen Daten. Ermöglicht wurde dies durch den im Rahmen dieser Arbeit geleisteten Entwurf und die Realisierung einer Software zur semi-automatischen Strukturerkennung in der Enthaftungszone. Damit wurde die Evolution von Kavitäten als Funktion der Zeit erfasst.

Durch eine Korrelation des Kavitätswachstums mit der Phase des Nukleationszeitpunkts im Tack-Test wurden zwei Klassen von Kavitäten, die als Kavitäten erster und zweiter Art bezeichnet wurden, nachgewiesen. Über die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Enthaftungsfront als Funktion der Zeit wurden durch Mittelung über das gesamte Ensemble statistische Aussagen getroffen. Damit wurden bestehende qualitative Beschreibungen für die Kavitätsentwicklung quantitativ untermauert und verfeinert.

Die experimentell beobachtete Nukleationsrate für Kavitäten erster Art wurde, basierend auf bestehenden theoretischen Arbeiten, als defektlimitiert interpretiert. Der funktionale Verlauf der Nukleationsrate passt zu dem theoretisch behandelten Szenario, das die Nukleation von Kavitäten als stressinduziert und unabhängig von bereits bestehenden beschreibt.

Ein qualitativ abweichendes Verhalten wurde im Fall der Kavitäten zweiter Art detektiert. Für diese Klasse wurde ein universeller, das heißt, von der Abzugsgeschwindigkeit beim Tack-Test unabhängiger, funktioneller Verlauf der Nukleationsquote beobachtet. Unter anderem beinhaltet, diese bisher nicht bekannte Gesetzmäßigkeit, dass die Anzahl der Kavitäten erster Art und zweiter Art proportional zueinander ist.

Im letzten Punkt liegt die Motivation für den im Rahmen dieser Arbeit vorgeschlagenen Ansatz zur Interpretation der Kavitäten zweiter Art als Folge der Materialdeformation der Kavitäten erster Art. Als Nukleationsmechanismus wurde eine energieaktivierte Nukleation aus Nanodefekten vorgeschlagen. Allgemein gilt, dass Defekte unter einer kritischen Größe (Radius  $< 300$  nm) in ihrer stressinduzierten Ausdehnung durch die Oberflächenspannung limitiert werden. Erst durch die Bereitstellung von Aktivierungsenergie können sie auf eine makroskopisch sichtbare Größe expandieren. In der vorliegenden Arbeit wurde diskutiert, dass die Energie für die Nukleation der Kavitäten zweiter Art durch die elastische Deformation des Materials als Folge der Kavitation erster Art geliefert wird. Bei dieser Interpretation handelt es sich um eine neue, durch experimentelle Ergebnisse motivierte, Kombination aus bestehenden theoretischen Ergebnissen.

Die Präsenz einer mikroskopischen Längenskala in der Größenordnung von 200 nm wurde durch die Strukturuntersuchungen mittels Ultra-Kleinwinkelröntgenstreuung gezeigt. Getestet wurde die Strukturentwicklung auf mikroskopischer Längenskala für eine Vielzahl von verschiedenen Haftklebstoffen, von acrylatbasierten Systemen bis hin zu industriellen Klebstoffen oder Naturkautschuk. Die Ausprägtheit und die Größe der Mikrostrukturierung hängen vom betrachteten System ab, die prinzipielle Eigenschaft der Strukturentwicklung unter Zug wohnt aber allen untersuchten Systemen inne.

Geschlossen wurde die Existenz der Mikrostruktur aus dem horizontal modulierten Intensitätsabfall der Kleinwinkelröntgenstreuung an der Enthftungszone. Die Modulationen wurden mit einem Formfaktor identifiziert. Die entsprechende Größe im Realraum wurde folglich als laterale Ausdehnung von in großer Anzahl präsenten Untereinheiten angesehen. Die detektierten Objekte wurden, in Anlehnung an die makroskopischen Kavitäten als Nanokavitäten bezeichnet.

In den nachgewiesenen Nanokavitäten wurden Defekte derjenigen Größenordnung gefunden, die für die energieaktivierte Nukleation als makroskopische Kavitäten zweiter Art in Frage kommen. Mit dem Nachweis der Nanokavitäten wurde eine Brücke zwischen mikroskopischer und makroskopischer Strukturentwicklung geschlagen. Die bisher unbekannte Struktur auf mikroskopischer Längenskala bereichert die Interpretation der makroskopischen Strukturentwicklung.

Als physikalische Ursache für die Entstehung von Nanokavitäten wurde im Rahmen der Arbeit die druckinduzierte Entmischung von Lösungsmittel und Polymer diskutiert. Alle untersuchten Filme wurden bei der Herstellung aus einer Lösung gegossen. Nach der Trocknungsphase stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Lösungsmittelresten und polymerem Material ein. Dieses wird durch äußere Einflüsse wie zum Beispiel Druck beeinflusst. Durch negativen hydrostatischen Druck, wie er in der Enthftungsphase im Material erzeugt wird, kann es zur Entmischung von Polymer und Lösungsmittel kommen. Entsprechende theoretisch berechnete Phasendiagramme sind in der Literatur publiziert.

Für die Zukunft wäre wünschenswert, dass der Vorschlag der druckinduzierten Entmischung als Mechanismus für die Entstehung von Nanokavitäten nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ überprüft werden könnte. Als erster Schritt müsste das Phasendiagramm für das konkrete System aus Polymer und Lösungsmittel vermessen werden. Experimentell realisiert werden könnte dies in einer Druckzelle, in der ein gut definierter,

zeitlich konstanter Druck eingestellt werden kann. Die Existenz von entmischten Bereichen könnte zum Beispiel durch Lichtstreuung nachgewiesen werden.

Des Weiteren sollte der Ort der Nanokavitäten weiter eingegrenzt werden. Wie in dieser Arbeit beschrieben, wurden Hinweise auf eine Lokalisierung der Kavitäten im Bereich der Grenzfläche zum Teststempel gefunden. Erreicht werden könnte dies durch Streuexperimente mit Mikro- oder Nanostrahlen. Bereits im Laufe dieser Arbeit wurden die polymeren Fäden, die als Endform der makroskopischen Strukturbildung beim Tack-Test zurückbleiben, durch Röntgenstrahlexperimente mit  $5\ \mu\text{m}$  Strahldurchmesser untersucht. Eine Charakterisierung des Ortes der Mikrostruktur in frühen bis mittleren Endhaftungsstadien lässt eine Quantifizierung des Nukleationsortes der Nanokavitäten mit dieser Strahlgröße nicht zu. Erst ein Einsatz von Strahldurchmessern im sub- $\mu\text{m}$  Bereich wäre zur räumlichen Identifizierung geeignet. Auch auf optisch zugänglicher Längenskala ist eine Lokalisierung der Nukleationstiefe der Kavitäten interessant. Möglich wäre dies mit einer neuen Optik mit geringerer Schärfentiefe. Könnte bestätigt werden, dass Kavitäten zweiter Art an der Grenzfläche zum Teststempel nukleieren, wäre das eine schöne Bestätigung des in dieser Arbeit aufgestellten Enthafungsmodells.

Acrylatbasierte Haftklebstoffe bestehen meist aus Copolymeren. Dies ist das Ergebnis eines empirisch orientierten Optimierungsprozesses der Klebstoffentwicklung. Aufgrund der Unverträglichkeit von Monomerkomponenten kann es in Copolymerensystemen auch im mechanisch unbelasteten Material zu Mikrostrukturierung kommen. In dieser Arbeit wurde das mittels Röntgenreflexion und Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall gezeigt. Interessant wäre ein detailliertes Studium des Einflusses dieser schon im Film präsenten Struktur auf die durch mechanischen Zug induzierte weitere Strukturbildung auf mikroskopischer, wie auf makroskopischer Ebene.



# Anhang A

## Formfaktoren von gedrehten und verzerrten Zylindern

Wir betrachten einen Zylinder  $Z(\vec{r})$  der Höhe  $2c$  und mit elliptischer Grundfläche mit den Halbachsen  $a$  und  $b$ . Innerhalb des Zylinders gelte  $Z = 1$  außerhalb  $Z = 0$ . Das Koordinatensystem habe seinen Ursprung im Zentrum des Zylinders, die Stirnflächen liegen parallel zur x-y Ebene, die Symmetrieachse des Zylinders liege in z-Richtung. Damit gilt:

$$Z(\vec{r}) = \Theta \left( \sqrt{1 - \left(\frac{x}{a}\right)^2 - \left(\frac{y}{b}\right)^2} \right) \Theta \left( 1 - \left(\frac{z}{c}\right)^2 \right) \quad (\text{A.1})$$

$\Theta(x)$  bezeichnet die Stufenfunktion, wobei gilt  $\Theta = 1$  für  $x \geq 0$  und  $\Theta = 0$  für  $x < 0$ . Für die Fouriertransformation können die Abhängigkeiten von  $x$  und  $y$  getrennt von der z-Abhängigkeit betrachtet werden.

$$F(\vec{q}) = \int d^3\vec{r} Z(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} = F_S(q_x, q_y) \cdot F_M(q_z) \quad (\text{A.2})$$

$$F_S(q_x, q_y) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \Theta \left( \sqrt{1 - \left(\frac{x}{a}\right)^2 - \left(\frac{y}{b}\right)^2} \right) e^{-iq_y y - iq_x x} \quad (\text{A.3})$$

$$= ab \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \Theta \left( \sqrt{1 - \xi^2 - \eta^2} \right) e^{-iQ_\eta \eta - iQ_\xi \xi} \quad (\text{A.4})$$

$$= ab \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^1 d\rho \rho e^{-i|Q|\rho \cos \phi} \quad (\text{A.5})$$

$$= 2\pi ab \int_0^1 d\rho \rho J_0(|Q|\rho) = 2\pi ab \frac{1}{|Q|^2} \int_0^{|Q|} d\zeta \zeta J_0(\zeta) \quad (\text{A.6})$$

$$= 2\pi ab \frac{J_1(\sqrt{(q_x a)^2 + (q_y b)^2})}{\sqrt{(q_x a)^2 + (q_y b)^2}} \quad (\text{A.7})$$

In Gleichung A.4 wurden die Substitutionen  $\xi = \frac{x}{a}$  und  $\eta = \frac{y}{b}$  beziehungsweise  $Q_\xi = q_x a$  und  $Q_\eta = q_y b$  durchgeführt. Ferner wurden  $\xi$  und  $\eta$  in Gleichung A.5 durch die Polarkoordinaten  $\rho$  und  $\phi$  ersetzt. Damit gelten die Beziehungen  $\rho = \sqrt{\eta^2 + \xi^2}$  und  $Q_\xi \xi + Q_\eta \eta = |Q| \rho \cos \phi$  mit  $|Q| = \sqrt{Q_\xi^2 + Q_\eta^2}$ . Außerdem wurden die Identitäten  $\int_0^{2\pi} d\theta e^{ix \cos \theta} = 2\pi J_0(x)$  ([Cha73] Seite 227) in A.6 und  $\int_0^X dx x J_0(x) = X J_1(X)$  ([Cha73] Seite 226) in A.7 verwendet. In A.7 wurde ferner die Substitution  $\zeta = \rho|Q|$  eingeführt.

$F_M(q_z)$  berechnet sich unter Verwendung der Identität  $\sin \alpha = \frac{e^\alpha - e^{-\alpha}}{2i}$  als

$$F_M(q_z) = \int_{-c}^c dz e^{-iq_z z} = 2 \frac{\sin(c q_z)}{q_z} \quad (\text{A.8})$$

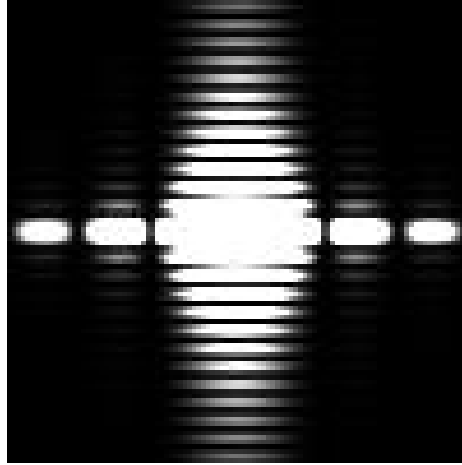


Abbildung A.1: *Simuliertes zweidimensionales Detektorbild mit den Größenverhältnissen  $a : b : c = 2 : 1 : 4$ . Helle Punkte entsprechen hoher Intensität, wohingegen dunkle Punkte niedrige Intensität anzeigen.*

Um ein zweidimensionales Detektorbild zu simulieren, wird ein Ort am Detektor durch die Position  $\vec{P} = y_d \vec{e}_y + z_d \vec{e}_z$  beschrieben. Unter der Näherung für kleine Winkel ( $|P| \ll L$  mit  $L$  dem Probe-Detektor-Abstand) und unter Vernachlässigung der Krümmung der Ewaldkugel gilt für die Wellenvektorübertrag näherungsweise (siehe auch Gleichung 7.12):

$$q(y_d, z_d) \approx \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{L} (y_d \vec{e}_y + z_d \vec{e}_z) = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{pmatrix} 0 \\ y_d/L \\ z_d/L \end{pmatrix} \quad (\text{A.9})$$

Für das simulierte Intensitätsbild  $I(y_d, z_d)$  gilt schließlich:

$$I(y_d, z_d) = |F(q(y_d, z_d))|^2 \quad (\text{A.10})$$

In Abbildung A.1 ist ein simuliertes Detektorbild zu sehen. Die Intensitätsverteilung auf dem Detektor hängt ab von den Größenverhältnissen  $y_d/L$  und  $z_d/L$  beziehungsweise  $a/\lambda$ ,  $b/\lambda$  und  $c/\lambda$ . Wir führen die Längeneinheit  $LE$  ein. Für folgende Abbildungen wurde  $a = 2LE$ ,  $b = 1LE$  und  $c = 4LE$  gewählt. Die Koordinaten auf den gezeigten Detektorbildern laufen in horizontaler Richtung von  $-\frac{10}{2\pi} \frac{\lambda}{LE} L \leq y_d \leq \frac{10}{2\pi} \frac{\lambda}{LE} L$  und entsprechend in vertikaler Richtung von  $-\frac{10}{2\pi} \frac{\lambda}{LE} L \leq z_d \leq \frac{10}{2\pi} \frac{\lambda}{LE} L$ .

## A.1 Drehung

Die Spiegelsymmetrie im Realraum kann durch eine Drehung der Zylinder erreicht werden. Alternativ kann aber auch die Einfallsrichtung und damit verbunden die Orientierung des Detektors gedreht werden. Diese Betrachtungsweise hat formal den Vorteil, dass die Fouriertransformation des Zylinders (siehe Gleichungen A.3-A.8) nicht neu berechnet werden muss. Aus diesem Grund wählen wir für weitere Berechnungen ein zu dem Zylinder festes Koordinatensystem mit den Einheitsvektoren  $\tilde{e}_x$ ,  $\tilde{e}_y$  und  $\tilde{e}_z$ . Die Strahlrichtung sei durch  $\tilde{e}_x$ , das zweidimensionale Koordinatensystem auf dem Detektor bestehe aus den Einheitsvektoren  $\tilde{e}_y$  beziehungsweise  $\tilde{e}_z$ .

Der Wellenvektorübertrag  $\tilde{q}$  kann in dem gedrehten Koordinatensystem in Abhängigkeit der Position auf dem Detektor  $z_d$  und  $y_d$  in Analogie zu A.9 ausgedrückt werden durch:

$$\tilde{q} \approx \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{L} \left( y_d \tilde{e}_y + z_d \tilde{e}_z \right) \quad (\text{A.11})$$

Die konkreten Einheitsvektoren sind nachstehend ausgedrückt in Abhängigkeit der Drehwinkel  $\delta$  um die ursprüngliche x-Achse, den Winkel  $\gamma$  um die ursprüngliche z-Achse und  $\beta$  um die ursprüngliche y-Achse. Das Vorzeichen des Winkels wird als positiv betrachtet, wenn die Drehrichtung entlang der positiven Achsenrichtung gegen den Uhrzeigersinn stattfindet. Neben den Winkeln hängen  $\tilde{e}_x$ ,  $\tilde{e}_y$  und  $\tilde{e}_z$  auch von der Reihenfolge der Drehungen ab. Außerdem muss beachtet werden, dass eine Drehung des Koordinatensystems einer Drehung des Zylinders in einem ortsfesten System in umgekehrter Reihenfolge und mit entgegengesetzten Winkeln entspricht.

In Gleichung A.12 sind die Einheitsvektoren des gedrehten Koordinatensystems angegeben, das zuerst um die x-Achse, dann um die z-Achse und schließlich um die y-Achse gedreht wird. Im Bild eines gedrehten Zylinders entspricht dies einem Ankippen des Zylinders in Strahlrichtung, dann einer Drehung um die vertikale Achse und schließlich einer Drehung um die Strahlachse.

$$\begin{aligned}
\tilde{e}_x &= \begin{pmatrix} \cos \gamma \cos \beta \\ \sin \gamma \\ -\cos \gamma \sin \beta \end{pmatrix} & \tilde{e}_y &= \begin{pmatrix} \sin \delta \sin \beta - \cos \delta \sin \gamma \cos \beta \\ \cos \delta \cos \gamma \\ \sin \delta \cos \beta + \cos \delta \sin \gamma \sin \beta \end{pmatrix} \\
\tilde{e}_z &= \begin{pmatrix} \cos \delta \sin \beta + \sin \delta \sin \gamma \cos \beta \\ -\sin \delta \cos \gamma \\ \cos \delta \cos \beta - \sin \delta \sin \gamma \sin \beta \end{pmatrix} & & (A.12)
\end{aligned}$$

Falls die Reihenfolge der Drehungen dahingehend geändert wird, dass nach der Drehung des Koordinatensystems zuerst um die y-Achse und dann um die z-Achse gedreht wird, ergibt sich für die Einheitsvektoren Gleichung A.13.

$$\begin{aligned}
\tilde{e}_x &= \begin{pmatrix} \cos \beta \cos \gamma \\ -\cos \beta \sin \gamma \cos \delta + \sin \beta \sin \delta \\ -\sin \beta \cos \delta - \cos \beta \sin \gamma \sin \delta \end{pmatrix} & \tilde{e}_y &= \begin{pmatrix} \sin \gamma \\ \cos \gamma \cos \delta \\ \cos \gamma \sin \delta \end{pmatrix} \\
\tilde{e}_z &= \begin{pmatrix} \sin \beta \cos \gamma \\ -\sin \beta \sin \gamma \cos \delta - \cos \beta \sin \delta \\ \cos \beta \cos \delta - \sin \beta \sin \gamma \sin \delta \end{pmatrix} & & (A.13)
\end{aligned}$$

Darüberhinaus gibt es natürlich noch weitere Möglichkeiten die Reihenfolge von Drehungen um drei Achsen zu gestalten. Diese sollen aber an dieser Stelle nicht ausgeführt werden.

Wählt man jeweils nur einen der Winkel  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\beta$  als von Null verschieden, entsprechen sich die Ausdrücke A.12 und A.13. In Abbildung A.2 wurde der Zylinder, von dem das simulierte Detektorbild in seiner ungedrehten Fassung in Abbildung A.1 zu sehen ist, jeweils nur um einen Winkel gedreht.

Nun soll nacheinander um mehrere Winkel gedreht werden. Da die Drehung des Koordinatensystems um die x-Achse als Erstes ausgeführt werden soll, beziehungsweise im Bild der Drehung des Zylinders als Letztes, bewirkt dies lediglich eine Drehung des gesamten Strahlbildes. Dies wird in nachfolgenden Berechnungen weggelassen.

In Abbildung A.3 sind in beiden Teilabbildungen elliptische Ringe zu erkennen. Sie sind durch die Drehung des Zylinders um die y-Achse begründet. Damit sind die beobachtbaren Ausdehnungen in z- und in y-Richtung gekoppelt. Wird der Zylinder zuerst um die z-Achse gedreht und dann um die y-Achse so schneidet die y-Achse die Mantelfläche senkrecht. Dies äußert sich in horizontalen Seitenstreaks. Dies ist nicht der Fall, wenn der Zylinder zuerst in Strahlrichtung angekippt wird (Drehung um die y-Achse) und dann um die z-Achse gedreht wird.

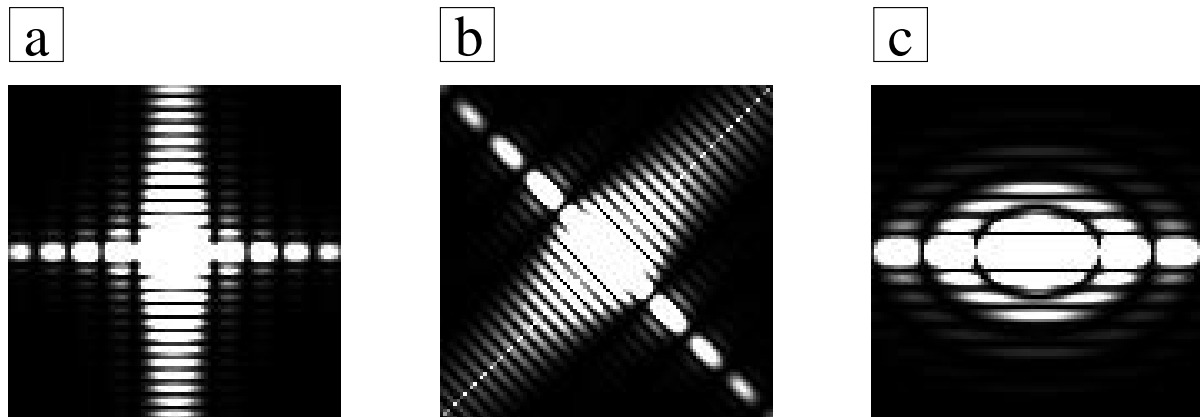


Abbildung A.2: Simulierte Detektorbilder für um einen Winkel gedrehte Zylinder: **a)** Das Koordinatensystem wurde um  $\gamma = 45^\circ$  um die  $z$ -Achse gedreht. Nun ist die sichtbare laterale Längenskala eine Mischung der beiden Halbachsen  $a$  und  $b$ . Da  $a > b$  gilt, ist die sichtbare Ausdehnung scheinbar größer, und damit die Modulation im Vergleich zu Abbildung A.1 schneller. **b)** Das Koordinatensystem wurde um  $\delta = 45^\circ$  um die Strahlachse gedreht. Das bedeutet, dass der Zylinder in Strahlrichtung gesehen um  $45^\circ$  im Uhrzeigersinn gedreht wurde. Dies dreht einfach das Streubild aus Abbildung A.1. **c)** Das Koordinatensystem wurde um  $\beta = 45^\circ$  um die  $y$ -Achse gedreht. Im Bild des gedrehten Zylinders bedeutet dies, dass der Deckel in den Strahl und der Boden in Richtung Detektor gedreht wird. Im Streubild werden nun elliptische Formen aufgrund der Sichtbarkeit der Stirnflächen beobachtbar.

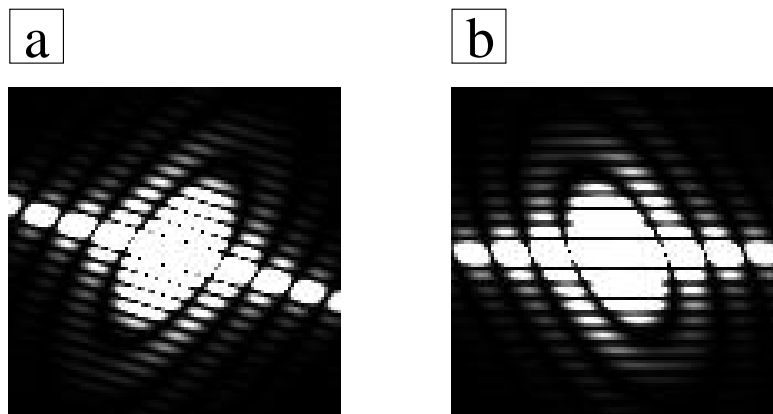


Abbildung A.3: Simulierte Detektorbilder für um zwei Winkel gedrehte Zylinder: **a)** Das Koordinatensystem wurde zuerst um den Winkel  $\gamma = 30^\circ$  um die  $z$ -Achse und dann um  $\beta = 30^\circ$  um die  $y$ -Achse gedreht. **b)** Die Reihenfolge der Drehung wurde im Vergleich zum Teilbild a umgedreht.

## A.2 Lineare Verzerrung

Bei einer Verzerrung eines Zylinders bleiben die Winkel im Zylinder nicht erhalten. Die einfachste Form der Verzerrung ist die Scherung. Da die Form nicht erhalten bleibt, muss die Fouriertransformation aus Gleichung A.2 neu berechnet werden.

$$F(\vec{q}) = \int d^3r \Theta \left( \sqrt{1 - \left( \frac{x - x(z)}{a} \right)^2 - \left( \frac{y - y(z)}{b} \right)^2} \right) \Theta \left( 1 - \left( \frac{z}{c} \right)^2 \right) e^{-iq_x x - iq_y y - iq_z z} \quad (\text{A.14})$$

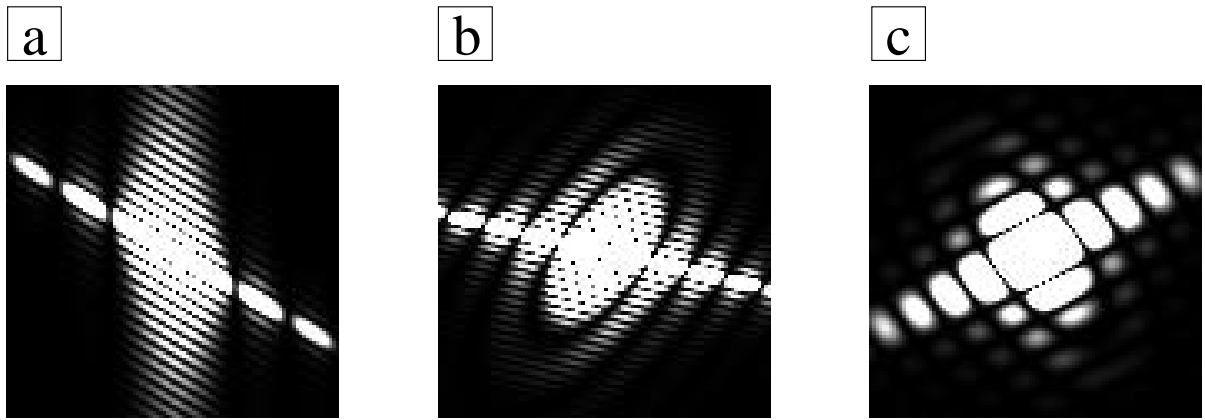


Abbildung A.4: Simulierte Detektorbilder für verzerrten Zylinder. Die Projektion der Rotationsachse in die  $x$ - $z$  Ebene nimmt einen Winkel von  $45^\circ$  zur  $z$ -Achse, und die Projektion in die  $z$ - $y$  Ebene zur  $z$ -Achse einen Winkel von  $30^\circ$  ein. **a)** Intensitätsverteilung des verzerrten Zylinders ohne weitere Drehung **b)** Der Zylinder wurde zusätzlich in der Reihenfolge um  $\beta = -30^\circ$  und dann um  $\gamma = -30^\circ$  gedreht. **c)** Die Richtung der ersten Drehung wurde umgekehrt zu  $\beta = 30^\circ$ . Die zweite Drehung wurde analog zu **b** ausgeführt.

Mit Hilfe der Substitution  $x^* = x - x(z)$  und  $y^* = y - y(z)$  können die Integrationen nach  $dx^*$  und  $dy^*$  von  $dz$  separiert werden:

$$F(\vec{q}) = F_S(q_x, q_y) \cdot F_M(q_x, q_y, q_z) \quad (\text{A.15})$$

$$F_S(q_x, q_y) = 2\pi ab \frac{J_1 \left( \sqrt{(a q_x)^2 + (b q_y)^2} \right)}{\sqrt{q_x^2 + q_y^2}} \quad (\text{A.16})$$

$$F_M(q_x, q_y) = \int_{-c}^c dz e^{-iq_z z - iq_y y(z) - iq_x x(z)} \quad (\text{A.17})$$

Unter der Annahme einer linearen Verzerrung mit  $y(z) = dz$  und  $x(z) = ez$  und unter Zuhilfenahme der Identität  $\sin \alpha = \frac{e^\alpha - e^{-\alpha}}{2i}$  ergibt sich:

$$F_M(\vec{q}_x, q_y, q_z) = \frac{\sin(c(q_z + d q_y + e q_x))}{q_z + d q_y + e q_x} \quad (\text{A.18})$$

Somit gilt für die Projektion der Rotationsachse des Zylinders in die z-x Ebene  $x(z)$ , dass sie einen Winkel mit der z-Achse von  $\phi = \arctan d$  bildet, und für die Projektion der Rotationsachse in die z-y Ebene  $y(z)$ , dass für den Winkel zur z-Richtung  $\psi = \arctan e$  gilt.

### A.3 Nicht-lineare Verzerrung

Die Spiegelsymmetrie im Realraum bezüglich der x-z Ebene konnte durch Drehung oder lineare Verzerrung gebrochen werden. Soll zusätzlich auch noch die Punktsymmetrie bezüglich des Zylindermittelpunkts gebrochen werden, so kann nicht linear verzerrt werden. In diesem Sinn kann für die Koordinaten der Ellipsenmittelpunkte  $x(z) = e_1 z + e_2 z^2$  und  $y(z) = d_1 z + d_2 z^2$  angenommen werden. Ist im Realraum die Punktsymmetrie gebrochen, so ist die Fouriertransformierte nicht mehr reel.

Durch Einsetzen der Funktionen  $x(z)$  und  $y(z)$  in Gleichung A.17 und einer Einteilung nach Potenzen in  $z$  ergibt sich:

$$F_M(\vec{q}) = \int_{-c}^c dz e^{-iq_1 z - iq_2 z^2} \quad \text{mit} \quad \begin{aligned} q_1 &= q_z + d_1 q_y + e_1 q_x \\ q_2 &= d_2 q_y + e_2 q_x \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

$$= \left[ \frac{(-1)^{\frac{1}{4}} e^{\frac{iq_1^2}{4q_2}} \sqrt{\pi} \operatorname{Erfi} \left[ \frac{(-1)^{\frac{3}{4}} (q_1 - 2q_2 z)}{2\sqrt{q_2}} \right]}{2\sqrt{q_2}} \right]_{z=-c}^{z=c} \quad (\text{A.20})$$

$$\begin{aligned} \arctan \phi_1 &= e_1 + 2e_2 c & \arctan \phi_2 &= e_1 - 2e_2 c \\ \arctan \psi_1 &= d_1 + 2d_2 c & \arctan \psi_2 &= d_1 - 2d_2 c \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

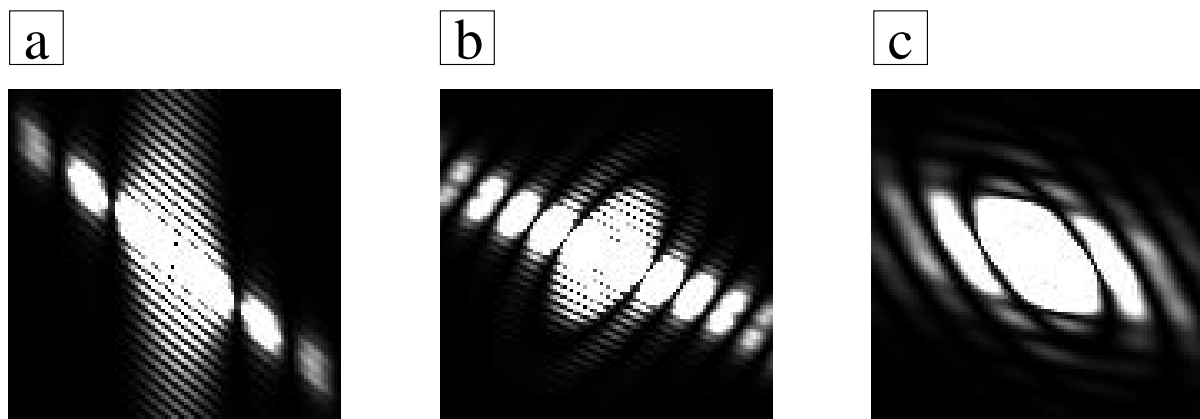


Abbildung A.5: Simulierte Detektorbilder für nichtlinear verzerrte Zylinder in Analogie zu Abbildung A.4. Die Funktion  $x(z)$  nimmt am oberen Zylinderende bei  $z = c$  einen Winkel  $\phi_1 = 45^\circ$  und am unteren Zylinderende bei  $z = -c$  einen Winkel von  $\phi_2 = 30^\circ$  mit der  $z$ -Achse ein. Ferner gilt bei  $z = c$  für den Winkel der Projektion  $y(z)$  bezogen auf die  $z$ -Achse  $\psi_1 = 30^\circ$  und entsprechend bei  $z = -c$  gilt  $\psi_2 = 45^\circ$  **a)** Intensitätsverteilung des verzerrten Zylinders ohne weitere Drehung **b)** Der Zylinder wurde zusätzlich in der Reihenfolge um  $\beta = -30^\circ$  und dann um  $\gamma = -30^\circ$  gedreht. **c)** Die Richtung der ersten Drehung wurde umgekehrt zu  $\beta = 30^\circ$ . Die zweite Drehung wurde analog zu **b** ausgeführt.



# Literaturverzeichnis

- [Bal98] M. Ballauf. Analysis of Latex Particles by Small-Angle X-Ray Scattering. The Isoscattering Point Revisited. *Progress in Colloid and Polymer Science*, 110:76, 1998.
- [BC02] K.R. Brown and C. Creton. Nucleation and cavity growth of cavities in soft viscoelastic layers under tensile stress. *European Physical Journal E*, 9:35–40, 2002.
- [BGG<sup>+</sup>85] E. Ben Jacob, N.D. Godbey, N.D. Goldenfeld, J. Koplik, H. Levine, T. Müller, and M. Sander. Experimental Demonstration of the Role of Anisotropy in Interfacial Pattern Formation. *Phys. Rev. Lett.*, 55:1315, 1985.
- [BI89] J. Brandrup and E.H. Immergut. *Polymer Handbook Third Edition*. John Wiley, 1989.
- [CDC05] A. Chiche, J. Dollhofer, and Creton C. Cavity growth in Soft Solids. *Eur. Phys. J. E*, 17:389–401, 2005.
- [CF02] C. Creton and P. Fabre. Tack. In Dillard, D. and Pocins, A., editor, *Adhesion Science and Engineering: The mechanics of adhesion*. Elsevier, 2002.
- [CG00] I. Chikina and C. Gay. Cavitation in Adhesives. *Phys. Rev. Lett.*, 85:4546–4549, 2000.
- [CH01] C. Creton and J. Hooker. Bulk and Interfacial Contributions to the Debonding Mechanisms of Soft Adhesives: Extension to Large Strains. *Langmuir*, 17:4948–4954, 2001.
- [Cha73] D.C. Champeney. *Fourier Transforms and their Physical Applications*. Academic press, 1973.
- [Chi03] A. Chiche. *Decollement d'un adhésif souple: rupture et cavitation*. PhD thesis, Université Paris VII - Denis Diderot, 2003.

- [CL96] C. Creton and L. Leibler. How does tack depend on time of contact and contact pressure ? *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 34:545–554, 1996.
- [CL00] C. Creton and H. Lakrout. Micromechanics of Flat-Probe Adhesion Tests of Soft Viscoelastic Polymer Films. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 38:965–979, 2000.
- [CPC00] A. Chiche, P. Pareigne, and Creton C. Role of surface roughness in controlling the adhesion of a soft adhesive on a hard surface. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences*, 1:1197–1204, 2000.
- [Cra89] F. Crawford. *Berkeley Physik Kurs 3, Schwingungen und Wellen*. Vieweg, 1989.
- [Cre02] C. Creton. Testing Soft Adhesives with the Butt Joint Geometry. In *Proceedings of Swiss Bonding 2002*, 2002.
- [Cre03a] C. Creton. Material Science of Adhesives: How to Bond Things Together. *Mrs Bulletin*, pages 419–423, 2003.
- [Cre03b] C. Creton. Pressure-Sensitive Adhesives: An Introductory Course. *Mrs Bulletin*, 28:434–439, 2003.
- [CSLC00] A. Crosby, K. Shull, H. Lakrout, and C. Creton. Deformation and failure modes of adhesively bonded elastic layers. *Journal of Applied Physics*, 88:2956–2966, 2000.
- [CVV59] L. Chuoke, R. P. Van Meurs, and Van der Pol V. The Instability of Slow, Immiscible, Viscous Liquid-Liquid Displacements in Permeable Media. *Pet. Trans. AIME*, 216:188–194, 1959.
- [Dah69] C.A. Dahlquist. Pressure-sensitive adhesives, 1969.
- [DCM<sup>+</sup>04] J. Dollhofer, A. Chiche, V. Muralidharan, C. Creton, and C.Y. Hui. Surface energy effects for cavity growth and nucleation in an incompressible neo-Hookean material - modeling and experiment. *International Journal of Solids and Structures*, 41:6111–6127, 2004.
- [dHJ99] S. R. P. da Rocha, K. L. Harrison, and K. P. Johnston. Effect of Surfactants on the Interfacial Tension and Emulsion Formation between Water and Carbon Dioxide. *Langmuir*, 14:419–428, 1999.

- [DNN<sup>+</sup>00] M.O. David, T. Nipithakul, M. Nardin, J. Schultz, and K. Suchiva. Influence of Nonrubber Constituents on Tack of Natural Rubber. I. At Very Short Times of Contact (Pendulum Test). *Journal of Applied Polymer Science*, 78:1486–1494, 2000.
- [Doe01] A. Doering. *Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen an Haftklebstoffen*. PhD thesis, Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Ulm, 2001.
- [Fer61] J. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley & Sons, 1961.
- [Flo41] P.J. Flory. Thermodynamics of High Polymer Solutions. *J. Chem. Phys.*, 9:660, 1941.
- [For92a] Forschungszentrum Jülich . *Streuungsmethoden zur Untersuchung Kondensierter Materie*. , 1992.
- [For92b] Forschungszentrum Jülich . *Synchrotronforschung zur Erforschung kondensierter Materie*. , 1992.
- [Fox56] T.G. Fox. Influence of Diluent and of Copolymer Composition on the Glass Temperature of a polymer System. *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1:123, 1956.
- [Gay02] C. Gay. Stickiness-Some Fundamentals of Adhesion. *Integr. Comp. Biol.*, 42:1123–1126, 2002.
- [Gay03] C. Gay. Some Fundamentals of Adhesion in Synthetic Adhesives. *Biofouling*, 19:53–57, 2003.
- [GF55] A. Guinier and G. Fournet. *Small-Angle Scattering of X-Ray*. John Wiley & Sons, 1955.
- [GG95] J.-F. Ganghoffer and Gent A.N. Adhesion of a Rigid Punch to a Thin Elastic Layer. *J. Adhesion*, 48:75–84, 1995.
- [GK82] O. Glatter and O. Kratky. *Small-Angle X-Ray Scattering*. Academic Press, 1982.
- [GL58] A.N. Gent and P.B. Lindley. Internal rupture of bonded rubber cylinders in tension. *Proc. Roy. Soc. London A*, 249:195–205, 1958.
- [GL99a] C. Gay and L. Leibler. On stickiness. *Physics Today*, 52:48, 1999.
- [GL99b] C. Gay and L. Leibler. Theory of Tackiness. *Physical Review Letters*, 82:936–939, 1999.

- [GMW<sup>+</sup>04] J.S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum, M. Wolkenhauer, N. Hermsdorf, and M. Stamm. X-ray and neutron grazing incidence scattering study of a ternary ultra-thin polymer blend film. *J.Macromol.Sci.Phys.*, 29:207, 2004.
- [Gri20] A. Griffith. The Phenomena of Rupture and Flow in Solids. *Philosophical transactions of the Royal Society London Series A*, 221:163–198, 1920.
- [GS96] J.-F. Ganghoffer and J. Schulz. An Analytical Model of the Mechanical Behaviour of Elastic Adhesively Bonded Joints. *J. Adhesion*, 55:285–302, 1996.
- [GT69] A.N. Gent and D.A. Tompkins. Surface energy effects for small holes or particles in elastomers. *J. Polymer Science Part A*, 7:1483–1488, 1969.
- [GW54] A.E. Green and Zerna W. *Theoretical Elastizity*. Clarendon press, Oxford, 1954.
- [Hab97] G. Habenicht. *Kleben*. Springer-Verlag, 1997.
- [Ham64] F.H. Hammond. Polyken probe tack tester. *ASTM Bulletin*, 360:123–134, 1964.
- [Hen87] M.P. Hentschel. Röntgenkleinwinkelbrechung an Metalldrähten, Glasfäden und hartelastischem Polypropylen. *Acta Cryst. A*, 43:506–513, 1987.
- [Hos39a] R. Hosemann. Neues röntgenographisches Verfahren zur Bestimmung des submikroskopischen Feinbaues eines Stoffes. Diskussion des Zellulosemodells. *Zeitung für Physik*, 114:133–169, 1939.
- [Hos39b] R. Hosemann. Theorie der Röntgenstrahlenstreuung an Partikelhaufen. Aufstellung des Aggregationsdiagrammes. *Zeitung für Physik*, 113:751–768, 1939.
- [Hug41] M.L. Huggins. Solutions of Long Chain Compounds. *J. Chem. Phys.*, 9:440, 1941.
- [Itt00] T. Ittner. *Zusammenhang zwischen Oberfl+chenmorphologie und Haftvermögen von Polymer-Grenzflächen*. PhD thesis, Physikdepartment der Technischen Universität München, Institut E13, 2000.
- [Jam62] R. W. James. *The Optical principles of Diffraction of X-Rays*. OxBow Press, 1962.

- [JCD01] G. Josse, C. Creton, and M. Dorget. Estimation des contributions de Surface et de volume a l'adhésion des adhésifs mous PSA. In *Proceedings of the 11emes Journées d'Etude sur L'Adhesion*, pages 25–29, 2001.
- [JPC00] G. Josse, O. Poizat, and C. Creton. Probe Tack Tests of PSA's on silicone release coatings. pages 36–38, 2000.
- [Kae59] D.H. Kaelble. Theory and Analysis of Peel Adhesion: Mechanisms and Mechanics. *Journal of Rheology*, 3:161–180, 1959.
- [LC01a] H. Lakrout and C. Creton. Influence of Molecular Features on the Tackiness of Acrylic Polymers. *Macromolecules*, 34:7448–7458, 2001.
- [LC01b] B. Lestriez and C. Creton. Mechanismes de cavitation lors du décollement d'un adhésif mou. pages 38–41, 2001.
- [LHD02] Y. Y. Lin, C.Y. Hui, and H.D. Donway. A Detailed Elastic Analysis of the Flat Punch (Tack) Test for Pressure-Sensitive Adhesives. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40:2277–2291, 2002.
- [LHW02] Y. Y. Lin, C.Y. Hui, and Y.C. Wang. Modeling the Failure of an Adhesive Layer in a Peel Test. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40:2277–2291, 2002.
- [Lin00] A. Lindner. *L'instabilité de Saffman-Taylor dans les fluides complexes: relation entre les propriétés rhéologiques et la formation de motifs*. PhD thesis, Université Paris VI, 2000.
- [LMI<sup>+</sup>03] C. Lorenz-Haas, P. Müller-Buschbaum, T. Ittner, Kraus J., Mahltig J., Cunis S., Krosigk G.V., Gehrke R., Creton C., and Stamm M. Crack propagation and defect formation of polymer interfaces investigated by ultra small angle X-ray scattering. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5:1235–1241, 2003.
- [Lor03] C. Lorenz-Haas. *Bruchmechanismen an Polymergrenzflächen*. PhD thesis, Fachbereich Chemie und Pharmazie der Johannes Gutenberg Universität Mainz, 2003.
- [LSC99] H. Lakrout, P. Sergot, and C. Creton. Direct Observation of Cavitation and Fibrillation in a Probe Tack Experiment on Model Acrylic Pressure-Sensitive-Adhesives. *Journal of Adhesion*, 69:307–359, 1999.
- [LT67] G.J. Lake and A. G. Thomas. The strength of highly elastic materials. *Proc. Roy. Soc. London A*, 300:108–115, 1967.

- [Mül02] M. Müller. Interface properties and bubble nucleation in compressible mixtures containing polymers. *Journal of chemical physics*, 117:5480–5496, 2002.
- [Mül03a] P. Müller-Buschbaum. Grazing incidence small-angle x-ray scattering - an advanced scattering technique for the investigation of nanostructured polymer films. *Anal. Bioanal. Chem.*, 376:3–10, 2003.
- [Mül03b] P. Müller-Buschbaum. Influence of surface cleaning on dewetting of thin polystyrene films. *European physical journal E*, 12:443–448, 2003.
- [MHD<sup>+</sup>04] V. Muralidharan, C.-H. Hui, J. Dollhofer, J. Dollhofer, C. Creton, and Y. Lin. Surface Tension and Machine Compliance Effects on Cavity Growth in Soft Materials. In *Proceedings of the 27th Adhesion Society Meeting*, pages 299–301, 2004.
- [Mil97] P. Miluk. *X-Ray reflectivity from planar Multilayers*. PhD thesis, Laboratoire de Magnetisme, Louis Neel, Grenoble, 1997.
- [MIP04] P. Müller-Buschbaum, T. Ittner, and W. Petry. Tackiness of pressure-sensitive adhesives: An ultra-small-angle X-ray scattering investigation. *Europhysics Letters*, 66:513–519, 2004.
- [MLM05] E. Maurer, S. Loi, and P. Müller-Buschbaum. Debonding of pressure sensitive adhesives: A combined tack and ultra-small angle X-ray scattering study. In Possart, editor, *Adhesion: Current Research and Applications*. Wiley-VCH, 2005.
- [MLW<sup>+</sup>05] E. Maurer, S. Loi, D. Wulff, N. Willenbacher, and P. Müller-Buschbaum. Microscopic structure in pressure sensitive adhesives: An ultra small angle x-ray study. *Physica B*, 357:144–147, 2005.
- [Mur93] T. Mura. , 1993.
- [NC80] L. Nevot and P. Croce. Caracterisation des surfaces par reflexion rasante de rayon X. Application - l etude du polissage de quelques verres silicares. *Revue de physique applique*, 15:761–779, 1980.
- [OW02] A.E. O’Connor and N. Willenbacher. The effect of molecular weight and temperature on tack properties of model polyisobutylenes. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 24:335–346, 2002.
- [Par54] L. G. Parrat. Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. *Physical Review*, 95:359–369, 1954.

- [PBP04] C. M. Papadakis, P. Busch, and D.-M. Posselt, D. Smilgies. Morphological transition in thin lamellar diblock copolymer films as revealed by combined GISAXS and AFM studies. *Advances in Solid State Physics*, 44:327–338, 2004.
- [PFB03] W. F. Parsons, M. A. Faust, and L.E. Brady. Morphology and rheology of peel of model adhesives. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics*, 16:775–792, 2003.
- [PSF00] A. Paiva, N. Sheller, and M. D. Foster. Study of the Surface Adhesion of Pressure-Sensitive Adhesives by Atomic Force Microscopy and Spherical Indenter Tests. *Macromolecules*, 33:1878–1881, 2000.
- [RBF<sup>+</sup>03] S.V. Roth, M. Burghammer, C. Ferrero, A. Diethert, and P. Müller-Buschbaum. Fatigue behaviour of industrial polymers - a microbeam SAXS investigation. *J. Appl. Crystallography*, 36:684–688, 2003.
- [RR03] M. Rubinstein and Colby R.H. *Polymer Physics*. Oxford University Press, 2003.
- [RRA<sup>+</sup>05] S.V. Roth, M. Rankl, G.R.J. Artus, S. Seeger, M. Burghammer, C. Riekell, and P. Müller-Buschbaum. Domain Nano-structure of thin cellulose layers investigated by microbeam grazing incidence small-angle x-ray scattering. *Physica B*, 190:357, 2005.
- [RRB<sup>+</sup>99] A. Roy, S. Roy, A.J. Bhattacharyya, S. Banerjee, and S. Tarafdar. Discrete scale invariance in viscous fingering patterns. *Eur. Phys. J. B.*, 12:1–3, 1999.
- [SC04] K. R. Shull and C. Creton. Deformation Behavior of Thin, Compliant Layers Under Tensile Loading Conditions. *J. Polym. Sci. Polym. Ed*, 42:4023–4043, 2004.
- [SDW<sup>+</sup>98] K. R. Shull, A. Dongchan, C. Wan-Lin, M. F. Cynthia, and A. J. Crosby. Axisymmetric adhesion tests of soft materials. *Macromol. Chem. Phys.*, 199:489–511, 1998.
- [SFA<sup>+</sup>03] N. Stribeck, A.A. Fakirov, Z. Apostolov, Z. Denchev, and R. Gehrke. Deformation behavior of PET, PBT and PBT-Based Thermoplastic Elastomers as Revealed by SAXS from Synchrotron. *Macromol. Chem. Phys.*, 204:1000–1013, 2003.

- [SMB<sup>+</sup>95] T. Salditt, T.H. Metzger, Ch. Brandth, U. Klemradt, and J. Peisl. Determination of the static scaling exponent of self-affine interfaces by nonspecular x-ray scattering. *Phys. Rev. B*, 51:5617–5627, 1995.
- [Sne46] I.N. Sneddon. . *Proc. Roy. Soc. London A*, 187:229, 1946.
- [SSGS88] S. K. Sinha, E.B. Sirota, S. Garoff, and H.B. Stanley. X-ray and neutron scattering from rough surfaces. *Phys. Rev. B*, 38:2297–2308, 1988.
- [ST58] P. G. Safman and G.I. Taylor. The penetration of a fluid into a porous medium or Hele-Shaw cell containing a more viscous liquid. *Proceeding of Royal Society A*, 245:312–329, 1958.
- [The92] The International Union of Crystallography. *International Tables for X-Ray Crystallography*. Kluwer Academic Publisher, 1992.
- [Tob60] A. Tobolsky. *Properties and Structure of Polymers*. John Wiley & Sons, 1960.
- [VMMB04] P. Virnau, M. Müller, L.G. MacDowell, and K. Binder. Phase separation kineteics in compressible polymer solutions: computer simulation of the early stages. *New Journal of Physics*, 6:7, 2004.
- [WLF55] M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry. . *Am. Chem. Soc.*, 77:3701, 1955.
- [Woo02] Y. Woo. *Inelastic analysis of the loop tack test for pressure sensitive adhesives*. PhD thesis, Virginia Polytechnic institute and state university, 2002.
- [Yan02] F. Yang. Adhesive contact between a rigid axisymmetric indenter and an incompressible elastic thin film. *J. Phys. D: Appl.Phys.*, 35:2614–2620, 2002.
- [Yon63] Y. Yoneda. Anomalous Surface reflection of X Rays. *Phys. Rev.*, 131:2210–2013, 1963.
- [Zos85] A. Zosel. Adhesion and tack of polymers: Influence of mechanical properties and surface tensions. *Colloid and Polymer Sci.*, 263:541–553, 1985.



# Teile der Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

## Publikationen:

E. Maurer, S. Loi, D. Wulff, N. Willenbacher, P. Müller-Buschbaum: *Microscopic structure in pressure sensitive adhesives: an ultrasmall angle X-ray study*, Physica B, **357**, 144 (2005)

E. Maurer, S. Loi, P. Müller-Buschbaum: *Debonding of pressure sensitive adhesives: A combined tack and ultra-small angle X-ray scattering study*

Buchbeitrag zu *Adhesion: Current Research and Applications*, ISBN 3-527-31263-3, Wiley-VCH, Weinheim, 421 (2005)

E. Maurer, S. Loi, P. Müller-Buschbaum: *Debonding of pressure sensitive adhesives: A combined tack and ultra-small angle X-ray scattering study*, Extended abstract, 7th European Adhesion Conference - EURADH 2004, September 5 - 9, Freiburg (2004)

E. Maurer, S. Loi, P. Müller-Buschbaum, D. Wulff, N. Willenbacher, M. Ruckpaul: *Enthftung unter die Lupe genommen* Extended abstract, Zweite Wing-Konferenz 2005, 9. -11. November, Aachen

P. Panagiotou, E. Bauer, S. Loi, T. Titz, E. Maurer, P. Müller-Buschbaum: *Polymeric structures at interfaces: An x-ray scattering study*, Z. Kristallogr. **219**, 210 (2004)

## Berichte:

E. Maurer, S. Loi, A. Götzendorfer, P. Müller-Buschbaum, S. Cunis, R. Gehrke: *Microscopic properties of adhesive polymer films*, **HASYLAB Annual Reports 2002** DESY-Hamburg (2002)

E. Maurer, S. Loi, P. Müller-Buschbaum: *Abhängigkeit des Haftvermögens dünner Polymerfilme von der Oberflächenmorphologie* **PtJ-Jahresbericht 2002/2003 Fördergebiet Chemische Technologien des Bundesministeriums für Bildung und Forschung**, 285 (2002)

E. Maurer, S. Loi, E. Bauer, T. Mehaddene, P. Müller-Buschbaum, S. Cunis, R. Gehrke: *Optical-*

*ly inaccessible structures of polymeric pressure sensitive adhesive films*, **HASYLAB Annual Reports 2003** DESY-Hamburg (2003)

E. Maurer, S. Loi, P. Müller-Buschbaum: *Abhängigkeit des Haftvermögens dünner Polymerfilme von der Oberflächenmorphologie*, **PtJ-Jahresbericht 2003 Fördergebiet Chemische Technologien des Bundesministeriums für Bildung und Forschung**, 257 (2003)

E. Maurer, S. Loi, E. Bauer, P. Müller-Buschbaum, S. Cunis, R. Gehrke: *Microscopic properties of adhesive polymer films*, **HASYLAB Annual Reports 2004** DESY-Hamburg (2004)

K. Schlögl, E. Maurer, P. Müller-Buschbaum: *Abhängigkeit des Haftvermögens dünner Polymerfilme von der Oberflächenmorphologie*, **PtJ-Jahresbericht 2004 Fördergebiet Chemische Technologien des Bundesministeriums für Bildung und Forschung**, 257 (2004)

E. Maurer, K. Schlögl, E. Bauer, P. Müller-Buschbaum, S. Roth, R. Gehrke: *Microscopic properties of adhesive polymer films*, **HASYLAB Annual Reports 2005** DESY-Hamburg (2005)

#### **Sonstige Veröffentlichungen:**

E. Maurer, W. Schirmacher: *Local oscillators vs. elastic disorder: a comparison of two models for the boson peak*, *J. Low-Temperature physics* **137**, 453 (2004)

W. Schirmacher, E. Maurer, M. Pöhlmann: *Quantum Mode-Coupling theory for Vibrational Excitations of Glasses*, *Phys. Stat. Sol (c)* **1**, 17 (2004)

W. Schirmacher, M. Pöhlmann, E. Maurer: *Anharmonic Interactions and the Low-Temperature Thermal Anomalies in Glasses*, *Phys. Stat. Sol (b)* **230**, 31 (2002)

S. Loi, E. Maurer, A. Götzendorfer, S. Cunis, R. Gehrke, P. Müller-Buschbaum: *In-situ USAX and GISAXS investigation of adhesive polymer film properties*, **HASYLAB Annual Reports 2002** DESY-Hamburg (2002)

P. Müller-Buschbaum, S. Loi, E. Maurer, A. Götzendorfer, R. Cubitt, S. Cunis, R. Gehrke: *Dewetting of Confined Diblock Copolymer Films*, **HASYLAB Annual Reports 2002** DESY-Hamburg (2002)

E. Bauer, P. Müller-Buschbaum, E. Maurer, T. Mehaddene, S. Cunis, R. Gehrke: *Influence of cleaning procedure on the dewetting process thin polymer*, **HASYLAB Annual Reports 2003** DESY-Hamburg (2003)

Müller-Buschbaum, P., Loi, S., Maurer, E., Götzendorfer, A., Cubitt, R., Cunis, S., Gehrke, R.:

*Dewetting of Confined Diblock Copolymer Films*, **HASYLAB Annual Reports 2003** DESY-Hamburg (2003)

S. Loi, E. Maurer, A. Götzendorfer, S. Cunis, R. Gehrke, P. Müller-Buschbaum: *GISAXS investigation of ultrathin films of adhesive polymers*, **HASYLAB Annual Reports 2003** DESY-Hamburg (2003)

P. Müller-Buschbaum, N. Hermsdorf, E. Maurer, P. Panagiotou, S. Förster, M. Dommach, S.S. Funari: *Metallic nanoparticles in thin diblock copolymer films: Influence of nanoparticle concentration*, **HASYLAB Annual Reports 2003** DESY-Hamburg (2003)

T. Titz, P. Müller-Buschbaum, P. Panagiotou, E. Maurer, N. Hermsdorf, S. S. Funari, M. Dommach, S. Cunis, R. Gehrke: *Polymer films with linear thickness gradients: A new class of heterogenous films*, **HASYLAB Annual Reports 2003** DESY-Hamburg (2003)

E. Bauer, P. Müller-Buschbaum, E. Maurer, T. Mehaddene, S. Cunis, R. Gehrke: *Dewetting of confined polystyrene films as a function of the applied surface clean*, **HASYLAB Annual Reports 2004** DESY-Hamburg (2004)

P. Busch, E. Bauer, E. Maurer, C. Egger, B. Smarsly, S. S. Funari, C. M. Papadakis, M. Stamm, P. Müller-Buschbaum: *Dynamic scattering effects in grazing incidence small-angle X-ray scattering experiments*, **HASYLAB Annual Reports 2004** DESY-Hamburg (2004)

P. Busch, E. Bauer, E. Maurer, C. Egger, B. Smarsly, A. Sidorenko, M. Stamm, S. S. Funari, P. Müller-Buschbaum: *Orientation behaviour of lamellae forming blends of diblock copolymers with low molecular mass additives*, **HASYLAB Annual Reports 2004** DESY-Hamburg (2004)

P. Müller-Buschbaum, E. Bauer, E. Maurer, M. Cristofolini, S. V. Roth, R. Gehrke: *Comparative analysis of nanostructured diblock copolymer films*, **HASYLAB Annual Reports 2004** DESY-Hamburg (2004)

P. Müller-Buschbaum, E. Maurer, R. Gebhardt, E. Bauer, W. Doster, R. Gehrke: *Thin Casein films as investigated by GISAXS: Influence of film thickness and of pH* **HASYLAB Annual Reports 2004** DESY-Hamburg (2004)

G. J. Schneider, P. Müller-Buschbaum, T. Pöpperl, E. Maurer, E. Bauer, R. Gehrke, D. Göritz: *Structure of silica in polydimethylsiloxane: A GISAXS study*, **HASYLAB Annual Reports 2004** DESY-Hamburg (2004)



# Danksagung

An erster Stelle möchte ich dem Betreuer meiner Arbeit PD Dr. Peter Müller-Buschbaum für die Themenstellung und die Einführung in die Polymerphysik danken. Sehr zu schätzen weiß ich, dass er bei Strahlzeiten persönlich anwesend war und mich direkt in die Techniken der Röntgen- und Neutronenstreuung eingeweiht hat. Dies führte zum einen zu einer effizienten Nutzung der zur Verfügung stehenden Strahlzeiten. Andererseits weckte er damit in mir ein großes Interesse an der Theorie und Praxis von Streumethoden im Allgemeinen. Ich danke ihm besonders dafür, dass er sich trotz seines vollen Terminkalenders stets Zeit für Fragen und ausführliche Diskussionen genommen hat.

Prof. Petry schulde ich Dank dafür, dass ich meine Doktorarbeit am Lehrstuhl E13 anfertigen durfte. Während meiner Anwesenheit wurde der Lehrstuhl vertretungsweise von Prof. Alfons Schulte, Prof. Ralf Rohlsberger und Prof. Andreas Meyer geführt.

Die in dieser Arbeit untersuchten Polymere wurden von dem Industriepartner BASF AG bereitgestellt. Ich danke den dortigen Ansprechpartnern Dr. Urban, Dr. Wulff, Prof. Willenbacher, Dr. Rückpaul und Dr. Licht für die anregenden Diskussionen.

Vom HASYLAB gebührt Dr. Rainer Gehrke Dank für die Bereitstellung der nötigen Strahlzeiten. Sabine Cunis und Dr. Stephan Roth, Sergio Funari und Martin Dommach danke ich für die Betreuung vor Ort.

An der ESRF danke ich dem Verantwortlichen des Mikrofokus Messplatzes ID13 Dr. Christian Riekel für die Möglichkeit einer einwöchigen Experimentierzeit. Dr. Stephan Roth und Dr. Manfred Burghammer habe ich für die Betreuung an der ESRF zu danken.

Ich hatte das Glück mit Simona Loi, Kerstin Schlögl und Alexander Roth kooperativ und gewinnbringend innerhalb der Polymergruppe am gleichen Projekt zu arbeiten.

Neben Peter Müller-Buschbaum haben mich Estelle Bauer, Simona Loi, Andreas Götzendorfer, Kerstin Schlögl, Emmanuel Longueteau, Tarik Mehaddene und Sebastian Pfister tatkräftig bei den Messreisen unterstützt. Dafür vielen Dank.

Freundlicherweise ermöglichte mir Prof. Böni Röntgenreflexionsmessungen an seinem Laborgerät. Praktische Hilfestellung erhielt ich dabei von Christian Schanzer, Shah Vallop-

pilly und Barbara Russ. Bei ihnen bedanke ich mich dafür ganz herzlich.

Emmanuel Longueteau danke ich für die Anleitung und Hilfe im Programmieren und die wertvollen Beiträge bei der Erstellung der Software zur Analyse der optischen Daten.

Vielen Dank auch an Sebastian Pfister, der mich als Werkstudent sowohl bei E13 als auch an der ESRF unterstützt hat.

An dieser Stelle möchte ich mich auch bei Prof. Otto Schärpf bedanken, mit dem ich mehrmals ausführlich über meine Streudaten diskutieren konnte.

Große Hilfe erhielt ich ferner von der Elektronikwerkstatt, insbesondere von Norbert Franz, Mathias Ahrens und Winfried Liebl. Bei einigen Fragen zur Elektronik war mit auch Tobias Unruh vom FRM 2 behilflich. Vielen Dank an dieser Stelle.

Bei den Mitarbeitern der Werkstätten, bei E13 Reinhold Funer, Joachim Dörbecker, Eduard Putzer, Markus Haß, Martin Aigner und Max Wittich und in der Zentralwerkstatt Armin Braunschedel und Manfred Reither möchte ich mich für die rasche und gründliche Herstellung von Teilen meiner mechanischen Apparatur bedanken.

Dem Kristalllabor am Physikdepartement danke ich für die Herstellung und das Polieren von Stempeln, besonders Michael Stanger und Katarzyna Danielewicz.

Cornelia Simon schulde ich Dank für die Anfertigung von technischen Zeichnungen und darüberhinaus für die Versorgung mit Schokolade.

Meinen Zimmerkollegen, Pan Panagiotou, Tobias Titz, Simona Loi, Estelle Bauer, Emmanuel Longuetau, Kerstin Schlögl, Alexander Roth, Volker Körstgens und Mottakin Abul Kashem danke ich für das angenehme Arbeitsumfeld. Dazu trugen auch wesentlich Tunes Bonné, Ronald Gebhard, Florian Kargl, Tarik Mehaddene, Ali Ezzeldin Metwalli und Charles Darko bei.

Ich möchte mich auch bei allen anderen nicht namentlich erwähnten Mitgliedern des Lehrstuhls E13 und bei unserer Sekretärin Elke Fehsenfeld für die gute Zusammenarbeit bedanken.

Zu Dank verpflichtet bin ich weiterhin dem Bundesministerium für Forschung und Bildung für die Finanzierung meiner Arbeit (Nr. 03C0333), insbesondere Frau Dr. Gerhard-Abozari für ihr Engagement.

Meinen Eltern danke ich für die in vieler Hinsicht gewährte Unterstützung.