

11 ZUSAMMENFASSUNG

Das zunehmende Interesse am Einsatz von Polymer-Metall-Verbunden sowie die Diskussion der Wechselwirkungen zwischen den Kontaktpartnern bei der Verwendung des Polypropylens als Matrixmaterial führte zur Aufgabenstellung dieser Arbeit. In diesem Zusammenhang wird der Beitrag der Vorbehandlungen und Metallisierungsverfahren dargelegt und diskutiert. Die Analyse der Grenzflächen bildet hierbei einen bedeutenden Aspekt der Untersuchungen.

Zur Herstellung der Polymer-Metall-Verbunden sind drei verschiedene Polypropylensubstrate als Matrixmaterial verwendet worden. Der Einfluß der unterschiedlichen Modifizierungen, wie der Einsatz von Zusatzstoffen (Material N 84) sowie die Pfropfung mit Maleinsäureanhydrid (Material E 15) wirken sich positiv auf die Haftung aus. Dies wird jedoch hauptsächlich beim PP-PT-Cu-Verbund deutlich, wohingegen dieser Einfluß beim PP-DACH-Cu-Verbund geringer ausfällt.

Insgesamt wird festgestellt, daß Modifizierungen der Matrixmaterialien eine Verbesserung für die Verbundfestigkeit darstellen können. In den Überlegungen zur Herstellung eines Polymer-Metall-Verbundes hoher Festigkeit sollte diese Möglichkeit in Betracht gezogen werden.

Die *mechanische Vorbehandlung* der Substrate stellt eine der verwendeten Vorbehandlungsmethoden dar. Das in dieser Arbeit verwendete SiC-Schleifpapier der Körnungen 500 und 220 führt zu einer vergrößerten spezifischen, chemisch reaktiven Oberfläche. Zwischen der Oberflächenrauheit und der Festigkeit im Verbund ist eine direkte Korrelation festgestellt worden. Je höher die Rauheit, desto größer die Verbundfestigkeit. Die mechanische Vorbehandlung reicht allerdings allein nicht aus, um eine ausreichend hohe Haftung zu erhalten. Deshalb sind weitere Vorbehandlungen betrachtet worden. Das mechanische Adhäsionsmodell ist zumindest im Falle des Polypropylen-Kupfer-Verbundes nicht geeignet, um eine optimale Festigkeit und qualitativ hochwertige Schichten zu sichern.

Ein Hauptaugenmerk in der Probenpräparation wurde auf die *Niederdruckplasmabehandlung* gelegt. Die Plasmagase Sauerstoff, Stickstoff und Helium wurden verwendet, wobei die besten Ergebnisse hinsichtlich der Festigkeit im Verbund mit dem Sauerstoff erzielt worden. Dieses reaktive Gas ermöglicht während des Plasmaprozesses den Einbau sauerstofffunktioneller Gruppen in die Substratoberfläche. Mittels XPS ist hierbei ermittelt worden, daß diese Sauerstofffunktionalitäten hauptsächlich die (C-O)-Bindungen (Hydroxyl- bzw. Ethergruppen) beinhalten. Es muß hier angemerkt werden, daß der Einfluß der Plasmabehandlung auf die Festigkeit im Verbund erst durch die Verwendung einer polymeren Zwischenschicht deutlich wird, da die beim reinen Polypropylen-Kupfer-Verbund erzielte Abreißfestigkeit mit $\leq 0,8$ MPa sehr niedrig ausfällt. Allerdings stellt sich die Niederdruckplasmabehandlung als ein notwendiges Vorbehandlungsverfahren zum Erzielen einer ausreichend guten Anbindung der polymeren Zwischenschicht auf dem Polypropylen dar.

Für das Plasmagas Sauerstoff ist eine direkte Korrelation zwischen der Benetzung und der Festigkeit im Verbund festgestellt worden. Eine kurze Behandlungszeit ermöglicht einen hohen Grad der Benetzung und eine hohe Festigkeit. Mit zunehmender Prozeßdauer (in der vorliegenden Arbeit bis max. 60 s) verschlechtern sich sowohl die Benetzbarkeit des Substrats als auch die Festigkeit im Verbund. Darin wird deutlich, daß die Bestimmung einer optimalen Behandlungszeit mit Sauerstoff von entscheidender Bedeutung für die Festigkeit ist. Für das in dieser Arbeit verwendete Polypropylen sind dies 10 s. Durch eine längere Behandlung mit diesem Plasmagas kommt es zur Ausbildung niedermolekularer Substanzen (LMWOMs) auf der Oberfläche, welche durch eine geringe Haftung mit dem Substrat gekennzeichnet sind.

Einen Hinweis auf die LMWOMs liefern die AFM-Analysen. Neben einer deutlichen Verschlechterung der Oberflächenmorphologie von der kurzen zur langen Behandlungszeit ist auch eine vergleichsweise starke Aufrauung der Oberfläche zu verzeichnen.

Die nach den Behandlungen mit den Plasmagasen Stickstoff und Helium ermittelten Abreißfestigkeiten fallen geringer aus. Es wird vermutet, daß sich bei einer Plasmamodifizierung des Polypropylens die mittels XPS bei beiden Gases ermittelten stickstofffunktionellen Gruppen verantwortlich zeigen.

Für das verwendete Polymer Polypropylen kann der durch die Plasmabehandlung erzielte haftungsverbessernde Effekt durch eine Kombination mit der mechanischen Vorbehandlung gesteigert werden. Dies bedeutet, daß neben der Veränderung der Topographie (größere spezifische Oberfläche) eine größere Oberflächenspannung, und somit die Erhöhung des Anteils an polaren Gruppen in der Oberfläche, einen entscheidenden Einfluß auf die Haftung haben.

Die bereits erwähnte geringe Abreißfestigkeit im reinen PP-Cu-Verbund führt zur Verwendung polymerer Zwischenschichten zur Haftvermittlung.

Die chemisch synthetisierte *Polythiophenschicht* ist stark hydrophil, was sich in einer hohen Oberflächenspannung ausdrückt. Außerdem besitzt sie eine ausreichend hohe Leitfähigkeit, wodurch die direkte galvanische Verkupferung ermöglicht wird. Neben dem galvanischen Prozeß ist das Kupfer-Vakuumbedampfen verwendet worden. Ein Einfluß des Metallsierungsverfahrens auf die Festigkeit im Verbund kann nicht festgestellt werden. Für den Verbund PP-PT-Cu stellt das mechanische Aufrauen der Substrate einen notwendigen Faktor für eine gute Haftung im Verbund dar. Mit zunehmender Rauheit der Polypropylenoberflächen sind, in Abhängigkeit vom Substrat und der Plasmamodifizierung, Abreißfestigkeiten von max. 3,0 MPa erzielt worden. In allen Fällen tritt der Bruch des Verbundes an der Grenzfläche Polypropylen / Polythiophen auf. Dieser kann als reiner Adhäsionsbruch angesehen werden. Zwischen beiden Polymeren sind somit nur physikalische Wechselwirkungen wahrscheinlich. Wesentlich stärkere Wechselwirkungen bestehen zwischen dem Polythiophen und Kupfer. Dabei sind sogar chemische Bindungen wahrscheinlich.

Obwohl die ermittelte maximale Abreißfestigkeit insgesamt als zufriedenstellend angesehen werden kann, bedarf es angesichts der notwendigen mechanischen Aufrauung der Substrate weiterer Untersuchungen, da das Ziel darin besteht einen Polypropylen-Kupfer-Verbund herzustellen, bei dem auf das Schleifen des Substratmaterials verzichtet werden kann.

Hinsichtlich der Haftvermittlung zeigt die über den Plasmapolymerisationsprozeß hergestellte Schicht aus *Diaminocyclohexan* ausgezeichnete Eigenschaften. Als wichtige Einflußgrößen stellen sich die Leistung der Plasmaquelle und die Prozeßzeit heraus. Die Korrelation zwischen den Parametern der Plasmapolymerisation und der Festigkeit im Verbund besteht darin, daß die Abreißfestigkeit mit zunehmender HF-Leistung und Prozeßzeit größer wird. Als Gründe hierfür werden angenommen, daß die höhere HF-Leistung eine stärkere Fragmentierung der DACH-Schicht und somit eine bessere Anbindung an das Polypropylen nach sich zieht (chemische Bindung). Die längere Prozeßzeit ermöglicht die Erzeugung einer größeren und homogeneren Schicht, welche sich positiv auf die Haftung auswirkt. Neben den Parametern der Plasmapolymerisation beeinflusst auch beim Verbund PP-DACH-Cu ebenso wie beim PP-PT-Cu-Verbund die mechanische Vorbehandlung die Haftung deutlich. Der wohl wichtigste Aspekt ist allerdings, daß beim PP-DACH-Cu-Verbund die Abscheidung einer fest haftenden Kupferschicht ohne ein mechanisches Schleifen der Substrate möglich ist. Mit einer Leistung von 300 W und einer Zeit von 60 s für die Plasmapolymerisation beträgt die Abreißfestigkeit max. 2,2 MPa. Mit zunehmender Aufrauung der Polypropylensubstrate (vergleichbar dem Verbund PP-PT-Cu) ist diese auf max. 3,9 MPa gesteigert worden. Durch die Verlängerung des Plasmapolymerisationsprozesses auf 180 s beträgt die Festigkeit der

Verbunde aus den nicht mechanisch vorbehandelten Substraten $\leq 4,2$ MPa. Diese Werte verdeutlichen die gegenüber dem Poly-thiophen wesentlich stärkeren Wechselwirkungen des Diaminocyclohexans mit Polypropylen. Der Bruch dieses Verbundes erfolgt hauptsächlich in der Grenzschicht PP / DACH, d.h. in geringem Maße ist ein Bruch in der polymeren Zwischenschicht beobachtet worden. Deshalb und aufgrund der hohen Festigkeitswerte wird vermutet, daß sich für die Haftung zwischen den beiden Polymeren sowohl physikalische Wechselwirkungen als auch, wenn auch nur zu einem geringen Teil, chemische Bindungen verantwortlich zeigen. Die Haftung zwischen dem Diaminocyclohexan und Kupfer ist stärker. In diesem Fall werden hauptsächlich chemische Bindungen vermutet. Aufgrund des hohen Sauerstoffgehalts der DACH-Schicht (≈ 24 %) können diese in der Form C-O-Cu bestehen.

Ziel dieser Arbeit war die Herstellung eines Polypropylen-Kupfer-Verbundes ausreichender Festigkeit, ohne daß die Substrate einer mechanischen Vorbehandlung unterzogen werden mußten. Mit dem plasmapolymersierten Diaminocyclohexan als haftvermittelte Zwischenschicht ist dies gelungen. Entscheidend sind hierbei die Parameter der Plasmapolymersation. Ausblickend kann gesagt werden, daß der Verbund trotz der guten Ergebnisse weiterer Untersuchungen bedarf. Es ist zu vermuten, daß die Abreißfestigkeit durch die Verlängerung der Prozeßzeit, welche aus technischen Gründen nicht durchgeführt werden konnte, weiter erhöht werden kann. Eine Erhöhung der Leistung der HF-Plasmaquelle ist aufgrund der dadurch starken thermischen Belastung des Substrats nicht zu empfehlen.

Die mechanische Vorbehandlung führt ebenso wie die Niederdruckplasmabehandlung grundsätzlich zu einer Verbesserung der Festigkeit im Verbund. Beide Vorbehandlungsmethoden stellen notwendige aber keine hinreichenden Verfahren zur Haftungsverbesserung dar.

Hinsichtlich der Haftvermittlung weist die Plasmapolymerschicht deutliche Vorteile gegenüber einer Schicht aus dem selbstleitenden Polythiophen auf.

Eine Verbindung zwischen den praktischen Ergebnissen und den Adhäsionsmodellen ist nur bedingt festzustellen. Zu favorisieren ist die Adsorptionstheorie. Die darin aufgeführten Wechselwirkungen erklären die Benetzung bzw. Festigkeit zweier Kontaktpartner. Für die Grenzfläche Polypropylen / polymere Zwischenschicht sind die physikalischen Wechselwirkungen zu favorisieren. Diese dürften Van der Waals-Kräfte beinhalten. Außerdem werden mit Wasserstoffbrückenbindungen und Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen gerechnet. Mit einer chemischen Bindung ist zwischen Polypropylen und Polythiophen nicht und zwischen Polypropylen und Diaminocyclohexan in geringem Maße zu rechnen. Dagegen dürfte diese Form der Wechselwirkung für die Grenzflächen Polythiophen / Kupfer und Diaminocyclohexan / Kupfer favorisiert werden.