

Diplomarbeit

Untersuchung des Wasseraufnahmeverhaltens eines ausgewählten Polyimids mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-Ingenieurs
(Dipl.-Ing. oder DI), eingereicht an der TU Wien, Fakultät für Technische Chemie, von

Michael PITTENAUER

Matrikelnummer: 01225586

unter der Leitung von

Ao. Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Günter Fafilek
Institut für Chemische Technologien und Analytik, E 164

Wien, im März 2021

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen von mir selbstständig erstellt wurde. Alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, sind in dieser Arbeit genannt und aufgelistet. Die aus den Quellen wörtlich entnommenen Stellen, sind als solche kenntlich gemacht.

Das Thema dieser Arbeit wurde von mir bisher weder im In- noch Ausland einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt. Diese Arbeit stimmt mit der von den Begutachterinnen/Begutachtern beurteilten Arbeit überein.

Ich nehme zur Kenntnis, dass die vorgelegte Arbeit mit geeigneten und dem derzeitigen Stand der Technik entsprechenden Mitteln (Plagiat-Erkennungssoftware) elektronisch-technisch überprüft wird. Dies stellt einerseits sicher, dass bei der Erstellung der vorgelegten Arbeit die hohen Qualitätsvorgaben im Rahmen der geltenden Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis „Code of Conduct“ an der TU Wien eingehalten wurden. Zum anderen werden durch einen Abgleich mit anderen studentischen Abschlussarbeiten Verletzungen meines persönlichen Urheberrechts vermieden.

Wien, am 18. März 2021

Stadt und Datum

Unterschrift

Kurzfassung

Polyimide finden aufgrund ihrer hohen chemischen und physikalischen Beständigkeit breite Anwendung. In der Mikroelektronik dienen sie in Form μm -dicker Schichten als Isolatoren, wobei die Aufnahme von Wasser als ein wesentlicher Treiber der Materialermüdung betrachtet wird. Zwei mögliche Zugänge zur quantitativen Bestimmung des Wassergehalts von Polymeren umfassen die Gravimetrie und die Impedanzspektroskopie. Für letzteren Zugang gibt es verschiedene Modelle, die auf der Bestimmung der Kapazität quellender Polymerschichten beruhen. Ein Vorteil im Vergleich zur Gravimetrie besteht dabei in der Generierung elektrischer Signale. Weiters wird das Wasseraufnahmeverhalten durch den Diffusionskoeffizienten von Wasser im Polyimid charakterisiert, zu dessen Bestimmung der impedanzspektroskopische Zugang über Kapazitätsmessungen ebenso genutzt werden kann.

Es wurden zwei experimentelle Setups entwickelt, mittels derer die volumetrische Wasseraufnahme sowie der Diffusionskoeffizient von Wasser bei zweiseitiger und einseitiger Wasserexposition in Filmen eines ausgewählten Polyimids mittels impedanzspektroskopischer Kapazitätsmessungen bestimmt werden konnten. Dazu wurden jeweils zwei Methoden zur Bestimmung von Kapazität und volumetrischer Wasseraufnahme genutzt.

Auf einem bereits bestehenden beheizbaren Messstand wurde die Freisetzung zuvor aufgenommenen Wassers und die Wiederaufnahme bei unterschiedlichen Filmdicken anhand des Verlaufs der Kapazität zwischen $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ beobachtet. Dabei wurde die Kapazität sowohl rechnerisch als auch durch Anpassung von Ersatzschaltbildern bestimmt. Systematische Abweichungen durch den notwendigen Einsatz eines Stromverstärkers bei diesen Messungen wurden korrigiert.

Die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Kapazität erweisen sich für die untersuchten Proben als gleichwertig, während die beiden Ansätze zur Bestimmung der volumetrischen Wasseraufnahme sich stark unterscheidende Ergebnisse liefern. Es wurden Abschätzungen zur Aussagekraft und Anwendbarkeit dieser voneinander abweichenden Ergebnisse in Zusammenhang mit der Einsatzfähigkeit des Materials in Abhängigkeit vom Wassergehalt gemacht. Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten liefert unter Einschränkungen für gleiche Filmdicken vergleichbare Ergebnisse bei zweiseitiger und einseitiger Wasserexposition, aber abweichende Ergebnisse bei unterschiedlichen Schichtdicken.

Abstract

Due to their high chemical and physical stability and durability polyimides are broadly used materials. In microelectronic applications they are used as insulating coatings with a thickness of a few micrometers. Water uptake is seen as an essential reason for material fatigue, which is why reliable methods for quantitative determination of water content of polymers are needed. Common approaches are gravimetry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). For the latter one different models for estimating the water uptake using the capacitance of swollen polymer samples are used. In comparison with gravimetry, EIS offers the generation of electrical signals as an advantage. The diffusion coefficient of water is an additional parameter to describe the water uptake behavior of polymer materials which can be determined via EIS too.

Two experimental setups have been developed for determination of volumetric water uptake and the diffusion coefficient of water in two-sided and one-sided water exposure experiments with samples of a selected polyimide of different film thickness using capacitance values obtained from EIS data. Different methods and models for determination of capacitance and volumetric water uptake were used.

A heatable EIS setup was used to observe the release of water previously taken up and its re-uptake in samples of different thickness between 22°C and 200 °C. Capacitance was determined again calculatively as well as via fitting of different equivalent circuits. Systematic deviations due to the use of a current-to-voltage amplifier were mathematically corrected.

The different methods to determine the capacitance from EIS data showed to be essentially equal whereas the water uptake results obtained with different models deviate from each other. Estimations regarding the usability of the material depending on the water content were made. The comparability of the results of the diffusion coefficient is given for two-sided and one-sided water exposure with limitations, but not for different film thicknesses.

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei meinem Betreuer, Herrn ao. Univ. Prof. Dr. Günter Fafilek für die gleichermaßen anspruchsvolle wie interessante Themenstellung, die Möglichkeit, meine Diplomarbeit in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen und seine große Offenheit und Geduld, mit der Fragen beantwortet und Hilfestellungen gegeben wurden bedanken. Meinen besonderen Dank möchte ich ihm auch für die Ermöglichung eines Forschungsstipendiums aussprechen.

Bei meiner Lerngruppe, Carina, David, Flo, Lukas und Jessi bedanke ich mich für das gemeinsame aufgelockerte Lernen und die heiteren Erlebnisse in der Freizeit.

Ganz besonders hervorheben möchte ich an dieser Stelle meinen Kollegen und Freund Aron, dem ich für die gegenseitige Motivation im Studium und die sehr nette Freundschaft danken möchte.

Bei meiner Familie, meiner Schwester und meinen Eltern im Speziellen bedanke ich mich für die Zuwendung, den mentalen Beistand und die finanzielle Unterstützung, ohne die mein Studium nicht möglich gewesen wäre.

Zu guter Letzt bedanke ich mich bei Vera, die es auf beeindruckende Weise schafft, ein Ruhepol für mich zu sein und mir damit eine große Stütze in den intensiven Phasen des Verfassens dieser Arbeit war.

Inhaltsverzeichnis

1 Theoretische Grundlagen	8
1.1 Impedanzspektroskopie	8
1.1.1 Einleitung.....	8
1.1.2 Wechselstromwiderstände	9
1.1.3 Messaufbau	12
1.1.4 Darstellung von Impedanzspektren	14
1.1.5 Auswertung von Impedanzspektren	15
1.1.6 Anwendungsfelder.....	17
1.2 Dielektrische Eigenschaften von Materie.....	18
1.3 Aufnahme von Wasser in Polymere.....	21
1.3.1 Impedanzspektroskopische Bestimmung der Wasseraufnahme von Polymeren	23
1.3.2 Gründe für Abweichungen des Wasseraufnahmeverhaltens von der Theorie	29
1.3.2.1 Einfluss der makromolekularen Struktur von Polymeren auf den Diffusionsprozess.....	29
1.3.2.2 Berücksichtigung molekularer Wechselwirkungen mit Wassermolekülen	31
1.3.2.3 Modellierung von Diffusionsprozessen mittels mehrerer Zeitkonstanten	32
1.3.2.4 Variable Polymerdicke.....	32
1.3.2.5 Effektive Kapazität	34
2 Experimentelle Durchführung.....	37
2.1 Überblick.....	37
2.2 Materialien und Proben	38
2.3 Experimente am Autolab-Impedanzspektrometer.....	38
2.3.1 Bestimmung der zweiseitigen volumetrischen Wasseraufnahme	39
2.3.1.1 Messaufbau zur Bestimmung der zweiseitigen volumetrische Wasseraufnahme	39
2.3.1.2 Proben und Messparameter zur Bestimmung der zweiseitigen volumetrischen Wasseraufnahme	40
2.3.2 Bestimmung der einseitigen volumetrischen Wasseraufnahme	41
2.3.2.1 Messaufbau zur Bestimmung der einseitigen volumetrischen Wasseraufnahme .	41
2.3.2.2 Proben und Messparameter zur Bestimmung der einseitigen volumetrischen Wasseraufnahme	43
2.4 Experimente am SI 1260-Impedanzspektrometer zur Beobachtung der Wasserfreisetzung und -wiederaufnahme.....	44
2.4.1 Messaufbau zur Beobachtung der Wasserfreisetzung und -wiederaufnahme	45
2.4.2 Proben und Messparameter zur Beobachtung der Wasserfreisetzung und - wiederaufnahme.....	48
2.4.3 Messaufbau zur Bestimmung des Verstärkereinflusses	49

3 Auswertung	50
3.1 Bestimmung der Kapazität	50
3.2 Auswertung der Autolab-Messungen	51
3.2.1 Berechnung der volumetrischen Wasseraufnahme.....	51
3.2.2 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten	52
3.3 Auswertung der SI 1260-Messungen	53
3.3.1 Bestimmung des Geräteinflusses	53
3.3.2 Überprüfte Ersatzschaltbilder	57
3.3.3 Indirekte Bestimmung der volumetrischen Wasseraufnahme aus den SI 1260-Messungen	59
4 Resultate und Diskussion	61
4.1 Ergebnisse der Bestimmung der zweiseitigen volumetrischen Wasseraufnahme.....	61
4.1.1 Kapazitäten der 6 µm-Proben bei zweiseitiger Wasseraufnahme	61
4.1.2 Volumetrische Wasseraufnahme der 6 µm-Proben bei zweiseitiger Wasseraufnahme	63
4.2 Ergebnisse der Bestimmung der zweiseitigen volumetrischen Wasseraufnahme.....	66
4.2.1 Kapazitäten der 6 µm-Proben bei einseitiger Wasseraufnahme.....	66
4.2.2 Volumetrische Wasseraufnahme der 6 µm-Proben bei einseitiger Wasseraufnahme	67
4.2.3 Kapazitäten der 12 µm-Proben bei einseitiger Wasseraufnahme	70
4.2.4 Volumetrische Wasseraufnahme der 12 µm-Proben bei einseitiger Wasseraufnahme.....	71
4.2.5 Vergleich der Ergebnisse bei zwei- und einseitiger Wasserexposition	73
4.3 Ergebnisse zur Diffusion	79
4.3.1 Bestimmung der scheinbaren Diffusionskoeffizienten.....	79
4.3.2 Approximationen der volumetrischen Wasseraufnahme.....	84
4.4 Solartron SI 1260-Messungen	93
4.4.1 Impedanzspektren	94
4.4.2 Kapazitätsverläufe während des Temperaturprogramms	100
4.4.2.1 Verläufe bei Probe 1, 6 µm, ohne N ₂ -Spülung	100
4.4.2.2 Verläufe bei Probe 2, 6 µm, mit N ₂ -Spülung.....	104
4.4.2.3 Verläufe bei Probe 1, 12 µm, ohne N ₂ -Spülung	106
4.4.2.4 Verläufe bei Probe 2, 12 µm, mit N ₂ -Spülung.....	107
4.4.3 Verlauf der Korrekturersatzschaltelemente R3 und L1 und des dielektrischen Verlustwiderstandes R2 während des Temperaturprogramms	109
4.4.3.1 Verläufe bei Probe 1, 6 µm, ohne N ₂ -Spülung	109
4.4.3.2 Verläufe bei Probe 2, 6 µm, mit N ₂ -Spülung.....	111
4.4.3.3 Verläufe bei Probe 1, 12 µm, ohne N ₂ -Spülung	112

4.4.3.4 Verläufe bei Probe 2, 12 μm , mit N_2 -Spülung.....	113
4.4.4 Rückschluss auf die tatsächliche volumetrische Wasseraufnahme	114
5 Zusammenfassung und Ausblick	119
6 Literaturverzeichnis.....	122
7 Abbildungsverzeichnis	125
8 Tabellenverzeichnis.....	130
9 Anhang	132

1 Theoretische Grundlagen

1.1 Impedanzspektroskopie

1.1.1 Einleitung

Zur Einteilung der elektrochemischen Messtechniken und Untersuchungsmethoden ist die folgende Systematik üblich [1]:

1) Messungen im Gleichgewichtszustand

Da im Gleichgewichtszustand gemessen wird, kommt es zu keinem Nettostromfluss und -stoffumsatz. Diese Methoden dienen zur Bestimmung von Konzentrationen nach der Nernst-Gleichung und von thermodynamischen Kenngrößen.

Bsp.: Potenziometrie

2) Stationäre Methoden (Gleichstrommessungen)

An ein System werden ein konstanter Strom und eine konstante Spannung angelegt, sodass es zu einem Stoffumsatz kommt. Es können Konzentrationen und Diffusionskoeffizienten bestimmt sowie kinetische Informationen generiert werden.

Bsp.: Amperometrie

3) Quasistationäre Methoden (Wechselstrommessungen)

Der Strom und die Spannung, die an ein System angelegt werden, ändern sich periodisch (zum Beispiel sinusförmig oder dreiecksförmig). Man generiert kinetische Informationen über unterschiedlich schnell ablaufende Prozesse.

Bsp.: (elektrochemische) **Impedanzspektroskopie (IS bzw. EIS)**, Voltammetrie

4) Instationäre Methoden

Es werden nacheinander mehrere verschiedene stationäre Zustände durchlaufen, um dynamische Prozesse untersuchen zu können.

Bsp.: pulspolarographische Verfahren

Die Impedanzspektroskopie unter den quasistationären Methoden untersucht den Wechselstromwiderstand einer Probe, der als Impedanz bezeichnet wird, in Abhängigkeit von der Frequenz eines periodischen sinusförmigen Wechselstromsignals mit geringer Amplitude, das der Probe aufgeprägt wird. Der abgedeckte Frequenzbereich hängt von der konkreten Fragestellung ab und umfasst typischerweise den Bereich von 10^{-3} bis 10^7 Hz oder Teile davon. Die gebräuchliche Betriebsweise ist der potentiostatische Modus, in dem ein Wechsellspannungssignal angelegt und die Stromantwort der Probe als Ausgangssignal erfasst wird. Im Gegensatz dazu wird im galvanostatischen Modus umgekehrt vorgegangen. Weiters sind Kombinationen dieser beiden Modi für ausgewählte Problemstellungen in Gebrauch. Das

Ausgangssignal ist wie auch das Eingangssignal sinusförmig, weist jedoch eine Phasenverschiebung relativ zum Eingangssignal auf. Das Verhältnis aus Ausgangs- und Eingangssignal ergibt den komplexwertigen Wechselstromwiderstand der Probe [2, 3].

1.1.2 Wechselstromwiderstände

Das zeitabhängige Verhalten eines Wechselspannungssignals $U(t)$, dessen Polarität sich einer Sinusfunktion folgend ändert wird durch Funktionen mit der Form

$$U(t) = U_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi_U) \quad (1)$$

beschrieben. Dabei bezeichnet $U(t)$ die Spannung in Abhängigkeit von der Zeit in V, U_0 die Wechselspannungsamplitude in V, ω die Kreisfrequenz in s^{-1} , t die Zeit in s und φ_U den Phasenwinkel des Wechselspannungssignals. Ein sinusförmiges Wechselspannungssignal ruft in einem Schaltkreis einen ebenfalls sinusförmigen Wechselstrom $I(t)$ mit derselben Kreisfrequenz hervor und wird mittels

$$I(t) = I_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi_I) \quad (2)$$

beschrieben. Dabei hängen die Wechselstromamplitude I_0 und der Phasenwinkel φ_I des Wechselstroms von der Art des betrachteten Systems ab. Zur Beschreibung eines Schaltsystems existieren drei ideale Schaltelemente: der Ohm'sche Widerstand (= resistiver Widerstand, R), die Spule (= induktiver Widerstand, L) und der Kondensator (= kapazitiver Widerstand, C). Die Relationen zwischen Strom und Spannung in diesen idealen Schaltelementen werden durch die Gleichungen (3) bis (5) wiedergegeben.

$$R: U_R(t) = R \cdot I(t) \quad (3)$$

$$L: U_L(t) = L \cdot \frac{dI(t)}{dt} \quad (4)$$

$$C: U_C(t) = \frac{1}{C} \cdot \int I(t) \cdot dt \quad (5)$$

Die Funktionen zur Beschreibung der Wechselspannung von Netzwerken aus diesen und anderen Schaltelementen lassen sich mithilfe der Kirchhoff'schen Gesetze aufstellen und ergeben ein System aus linearen gewöhnlichen Differentialgleichungen.

Die Darstellung der Lösung mittels reeller Winkelfunktionen ist möglich, mit zunehmender Komplexität des Schaltsystems aber immer komplizierter. Unter Nutzung der Gleichungen (1) und (2) ergeben die Integration von Gleichung (4) nach der Zeit t für die Induktivität die Beziehungen

$$\frac{U_0}{I_0} = \omega \cdot L \quad (6)$$

$$\phi_I = \phi_U - \frac{\pi}{2} \quad (7)$$

und die Differentiation von Gleichung (5) nach der Zeit t für den Kondensator

$$\frac{U_0}{I_0} = \frac{1}{\omega \cdot C} \quad (8)$$

$$\phi_I = \phi_U + \frac{\pi}{2}. \quad (9)$$

Nach Gleichung (7) eilt in einer Spule der Strom der Spannung um $\frac{\pi}{2}$ voraus, während in einem Kondensator der Strom der Spannung um $\frac{\pi}{2}$ hinterher eilt. Für einen Ohm'schen Widerstand gilt bekanntlich

$$\frac{U_0}{I_0} = R. \quad (10)$$

Als einfacher als die reelle Darstellung erweist sich die komplexe Darstellung von Strom- und Spannungsfunktionen in der Wechselstromrechnung. Spannung und Strom werden mittels der Funktionen

$$\underline{U}(\omega, t) = U_0 \cdot e^{j(\omega t + \phi_U)} \quad (11)$$

und

$$\underline{I}(\omega, t) = I_0 \cdot e^{j(\omega t + \phi_I)} \quad (12)$$

in Polardarstellung angegeben. $\underline{U}(\omega, t)$ und $\underline{I}(\omega, t)$ sind die komplexe Spannung und der komplexe Strom. j ist die imaginäre Einheit. Der Quotient aus komplexer Spannung und komplexem Strom ergibt den komplexen Wechselstromwiderstand eines Systems, der als Impedanz Z bezeichnet wird:

$$Z = \frac{\underline{U}}{\underline{I}}. \quad (13)$$

Für die Spule ergibt sich somit

$$Z_L = j \cdot \omega \cdot L \quad (14)$$

und für den Kondensator

$$Z_C = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C} = -\frac{j}{\omega \cdot C}. \quad (15)$$

Dies sind rein imaginäre Zahlen. Die Imaginärteile für sich werden als die Blindwiderstände X_L und X_C der Spule beziehungsweise des Kondensators bezeichnet. Die Gleichungen (14) und (15) zeigen, dass die Impedanz einer Spule mit der Wechselstromfrequenz steigt und Umgekehrtes für den Kondensator gilt.

Die kartesische Form der Impedanz als zweite Darstellungsmöglichkeit ist

$$Z = |Z| \cdot \cos \phi + j \cdot |Z| \cdot \sin \phi, \quad (16)$$

wobei

$$Z' = |Z| \cdot \cos \phi \quad (17)$$

und

$$Z'' = |Z| \cdot \sin \phi \quad (18)$$

wobei Z' , Z'' und $|Z|$ der Realteil, der Imaginärteil beziehungsweise der Absolutbetrag der Impedanz Z und ϕ der Phasenunterschied zwischen Strom und Spannung sind. Umgekehrt sind

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (19)$$

und

$$\phi = \arctan \frac{Z''}{Z'}. \quad (20)$$

Entsprechend der Möglichkeit, komplexe Zahlen mittels kartesischer Koordinaten und Polarkoordinaten darzustellen, kann eine graphische Darstellung vorgenommen werden. Diese ist in Abbildung 1 gezeigt. Hier werden die Aussagen der Gleichungen (7) und (9) auch graphisch sichtbar [1, 2, 4].

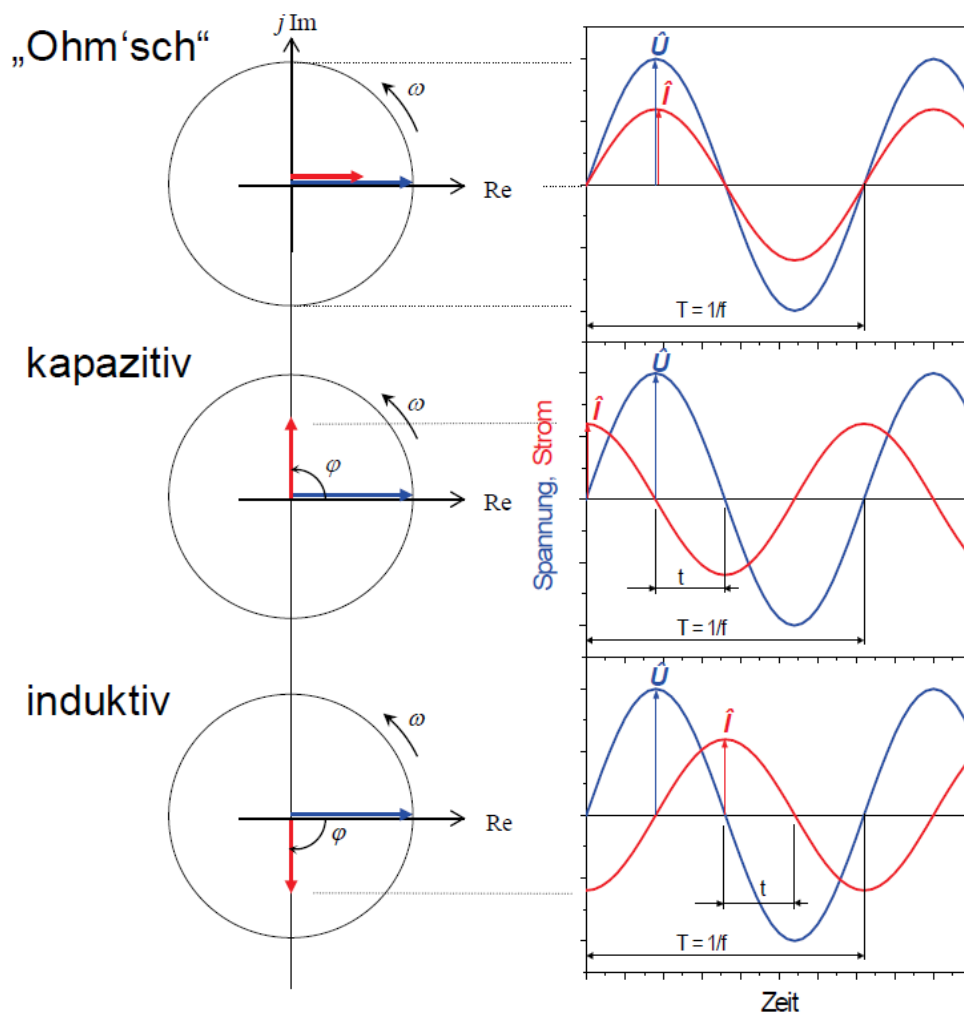


Abbildung 1: graphische Darstellung von Wechselstrom und Wechselspannung in kartesischen Koordinaten beziehungsweise Polarkoordinaten, entnommen aus [1]

1.1.3 Messaufbau

Der Aufbau zur Durchführung von impedanzspektroskopischen Messungen umfasst eine elektrochemische Zelle (der Probe), je nach Messmodus einen Potentiostaten beziehungsweise Galvanostaten und einen Frequenzganganalysator (frequency response analyser, FRA) oder eine Kombination daraus. Zur Steuerung dient ein Computer. Abbildung 2 zeigt das Blockschema einer typischen Messanordnung.

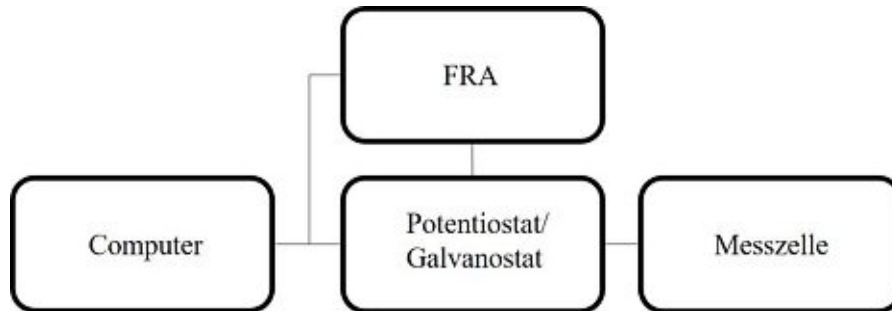


Abbildung 2: Blockschema einer typischen Messanordnung in der Impedanzspektroskopie, nach [2]

Der Anschluss der Messzelle an den Potentiostaten kann wie bei anderen elektrochemischen Messtechniken auch und je nach den experimentellen Erfordernissen als Zwei-, Drei- oder Vierelektrodenanordnung realisiert werden. Es bestehen Anschlüsse für Arbeitselektrode, Gegenelektrode, Bezugselektrode und eine Sense-Leitung. Die Messung der Spannung erfolgt zwischen Bezugs- und Referenzelektrode, der Strom wird an der Arbeitselektrode gemessen. Je nach Wahl der Elektrodenanordnung fallen einzelne der genannten Bestandteile zusammen. Die Impedanz wird wie eingangs in 1.1 erwähnt als Verhältnis zwischen Ausgangs- und Eingangssignal gemessen.

Abbildung 3 zeigt eine schematische Darstellung der Zweielektrodenanordnung.

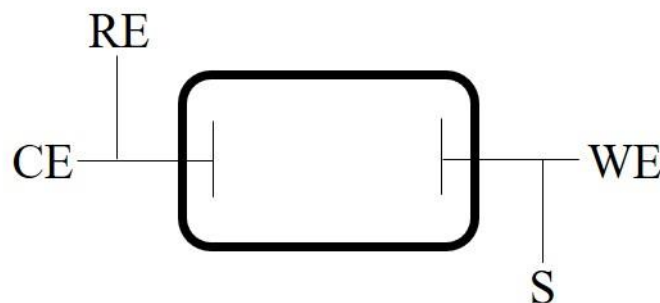


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Zweielektrodenanordnung, WE...Arbeitselektrode, CE...Gegenelektrode, RE...Bezugselektrode, S...Sense-Leitung; nach [5]

Diese Anordnung erweist sich als zielführend, wenn die exakte Einstellung einer Spannung über die gesamte Zelle keine Rolle spielt. Typische Anwendungsfelder sind die Untersuchung von Elektrolyteigenschaften oder Festkörpern.

Abbildung 4 zeigt das Schema der Dreielektrodenanordnung.

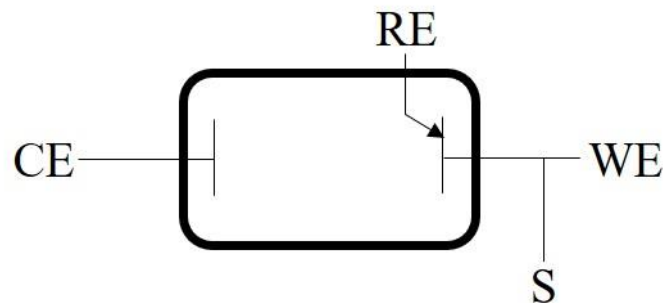


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Dreielektrodenanordnung, Legende wie in Abbildung 3; nach [5]

Mittels einer Referenzelektrode in räumlicher Nähe der Arbeitselektrode wird sichergestellt, dass ein bestimmter Spannungswert eingehalten wird. Dies ist die typische Messanordnung für gängige Anwendungen.

Abbildung 5 zeigt das Schema der Vierelektrodenanordnung.

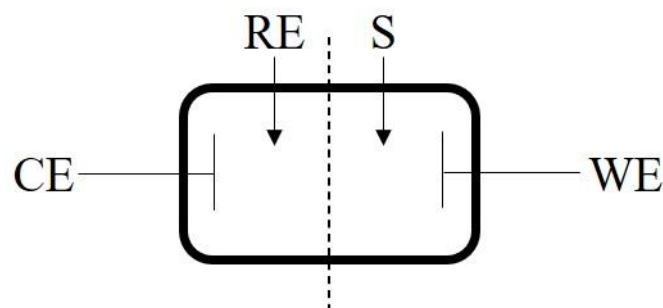


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Vierelektrodenanordnung, Legende wie in Abbildung 3; nach [5]

Diese Anordnung wird eingesetzt, wenn Prozesse innerhalb eines stromdurchflossenen Elektrolyten untersucht werden sollen. Die Arbeitselektrode und die Gegenelektrode bewerkstelligen dabei den Stromfluss.

Die wesentlichen Parameter, die für eine Messung festzulegen sind, sind die Amplitude des Eingangssignals, die Integrationszeit und das abzudeckende Frequenzintervall.

Die Amplitude des Eingangssignals muss so gewählt werden, dass das Ausgangssignal im linearen (Ohm'schen) Bereich der Strom-Spannungs-Kennlinie des untersuchten Systems liegt. Dazu sind einerseits kleine Werte für die Strom- bzw. Spannungsamplitude sinnvoll, da die Abweichung vom linearen Verhalten mit größeren Werten steigt. Andererseits muss ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis erreicht und dementsprechend ausreichend hohe

Werte eingesetzt werden. Diese Abwägung ist für den konkreten Fall zu treffen und kann durch wiederholte Ausführung eines Experiments bei unterschiedlichen Amplitudenwerten getroffen werden. Typische Werte liegen im potentiostatischen Modus bei 10 – 25 mV.

Der Begriff Integration bezeichnet die Aufzeichnung und Mittelung des Signals über mehrere Perioden des Wechselstromsignals. Die Integrationszeit ist jene Zeit, über die diese Mittelung stattfindet. Je höher die Integrationszeit, desto höher das Signal-Rausch-Verhältnis.

Zur Erfassung möglichst aller Eigenschaften eines Systems ist ein möglichst breites Frequenzintervall notwendig. Technisch abgedeckt ist typischerweise der Bereich zwischen 10^{-3} bis 10^7 Hz. Praktisch ist der zeitliche Rahmen der zu beobachtenden Prozesse oftmals limitierend, da niedrige Frequenzen lange Messzeiten erzwingen. Die Aufzeichnung einer vollständigen Periode ist der Frequenz indirekt proportional und liegt für 1 mHz bei 1000 s. Das untere Ende des abgedeckten Frequenzbereichs sollte folglich so gewählt werden, dass der Zustand des Systems im Verlauf der Messung möglichst konstant bleibt. Typischerweise wird der Frequenzbereich 10^{-1} bis 10^5 Hz gewählt. Innerhalb einer Dekade der Frequenz wird eine bestimmte Zahl von Frequenzpunkten vorgegeben, an denen gemessen werden soll. Die Verteilung der Messpunkte kann logarithmisch oder linear erfolgen [2, 5].

1.1.4 Darstellung von Impedanzspektren

Zur Darstellung der Messdaten sind zwei Möglichkeiten häufig in Gebrauch. Einerseits wird im sogenannten Bode-Diagramm die Frequenzabhängigkeit des Absolutbetrages der Impedanz und des Phasenwinkels dargestellt. Abbildung 6 zeigt das Bode-Diagramm eines 10 M Ω -Modellwiderstandes.

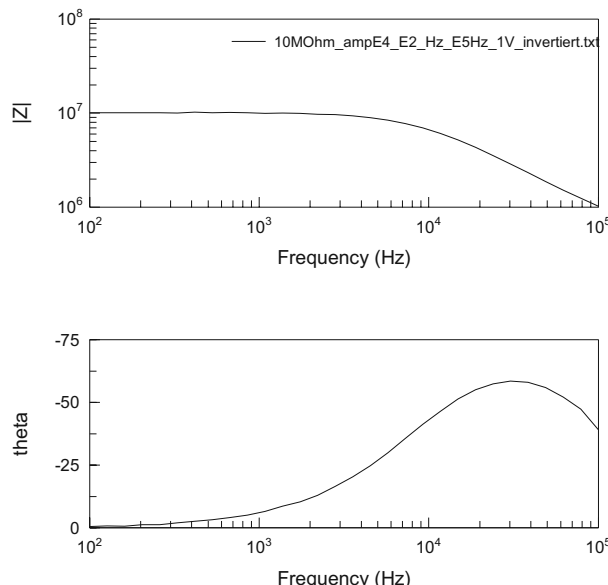


Abbildung 6: Bode-Diagramm eines 10 M Ω -Modellwiderstandes

Andererseits können aus dem Absolutbetrag der Impedanz und der Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung der Real- und Imaginärteil der Impedanz berechnet werden. Die

Auftragung des negativen Imaginärteils gegen den Realteil bezeichnet man als Nyquist-Plot oder Ortskurve. Abbildung 7 zeigt den Nyquist-Plot desselben 10 M Ω -Modellwiderstandes, dessen Bode-Diagramm in Abbildung 6 gezeigt ist.

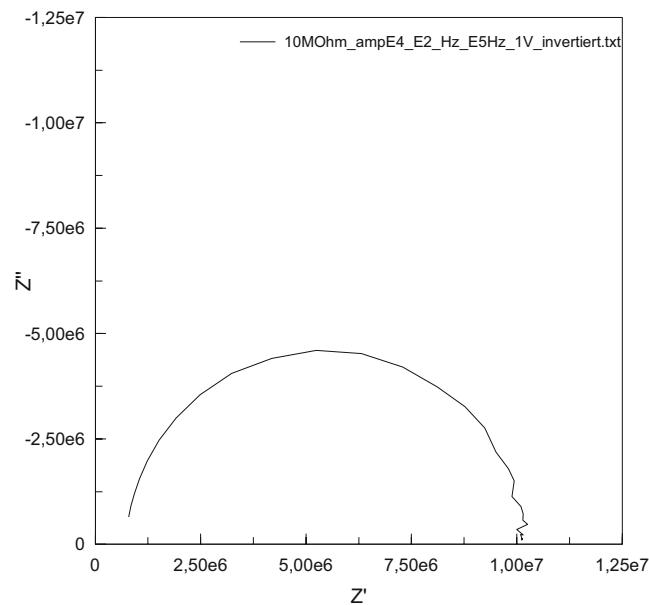


Abbildung 7: Nyquist-Plot eines 10 M-Modellwiderstandes

Beide Darstellungen sind gleichwertig. Das Bode-Diagramm bietet allerdings den Vorteil, dass die Frequenzabhängigkeit mitabgebildet wird, was im Nyquist-Plot nicht der Fall ist. Letzterer erlaubt es – bei gleicher Skalierung von Real- und Imaginärteilachse – erste qualitative Interpretationsversuche wie das Ablesen von Widerständen auf der Realteilachse zu unternehmen [6].

1.1.5 Auswertung von Impedanzspektren

Zur Auswertung von Impedanzspektren werden Modelle in Form eines Ersatzschaltbildes bestehend aus Serien- und Parallelschaltungen aus den in 1.2 beschriebenen sowie weiteren nicht idealen elektrischen Bauteilen angenommen. Diese elektrischen Bauteile werden in Zusammenhang mit der Erstellung eines Ersatzschaltbildes als Ersatzschaltelemente bezeichnet. Einem einzelnen Ersatzschaltelement beziehungsweise Schaltungen aus mehreren Ersatzschaltelementen wird ein bestimmtes chemisches oder physikalisches (Teil-)Phänomen, das im untersuchten System eine Rolle spielt, zugeschrieben. Durch die mathematische Anpassung der Werte für solche Ersatzschaltelemente an die experimentell ermittelten Daten können Rückschlüsse auf die Probe gezogen werden. Im Folgenden werden die am häufigsten vorkommenden und für diese Arbeit relevanten Ersatzschaltelemente und die Phänomene, die durch sie typischerweise repräsentiert werden, kurz beschrieben.

Der Widerstand – R

Die Impedanz des (Ohm'schen) Widerstandes ist rein reell und frequenzunabhängig. Zwischen Strom und Spannung besteht keine Phasenverschiebung. Die Gleichungen (21) bis (23) charakterisieren den Widerstand aus elektrischer Sicht.

$$Z_R = R \quad (21)$$

$$|Z_R| = R \quad (22)$$

$$\phi_R = 0 \quad (23)$$

Widerstände werden beispielsweise zur Modellierung von Elektrolyten und metallischen Phasen sowie von Polarisationswiderständen an Elektroden verwendet.

Die Spule – L

Die Impedanz der Spule ist der Frequenz direkt proportional und rein imaginär. Die Gleichungen (24) bis (26) zeigen die Eigenschaften der Spule.

$$Z_L = j \cdot \omega \cdot L \quad (24)$$

$$|Z_L| = \omega \cdot L \quad (25)$$

$$\phi_L = \frac{\pi}{2} \quad (26)$$

Die Spule liegt als Ersatzschaltelement selten in tatsächlichem Zusammenhang mit der Probe vor. Ihr Vorkommen deutet oft auf eine ungleichmäßige Stromdichteverteilung, die Induktivität von Zuleitungskabeln oder das Ansprechverhalten von Elektroden hin. Nicht zuletzt kann auch der Einfluss von Messgeräten häufig mittels einer Spule modelliert werden.

Der Kondensator – C

Die Impedanz des Kondensators ist indirekt proportional zur Frequenz und wie jene der Spule rein imaginär. Die Gleichungen (27) bis (29) zeigen die Eigenschaften des Kondensators.

$$Z_C = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C} = -\frac{j}{\omega \cdot C} \quad (27)$$

$$|Z_C| = \frac{1}{\omega \cdot C} \quad (28)$$

$$\phi_C = -\frac{\pi}{2} \quad (29)$$

Kondensatoren werden zur Modellierung von elektrochemischen Doppelschichten, Adsorbaten und Beschichtungen (z. B. Polymere, Lacke und andere isolierende Schichten) auf Substraten eingesetzt.

Das Konstant-Phasen-Element – Q oder CPE

Die Eigenschaften des Konstant-Phasen-Elementes sind in den Gleichungen (30) und (31) wiedergegeben.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0 \cdot (j \cdot \omega)^n} \quad (30)$$

$$0 < \phi_{CPE} = -\frac{\pi}{2}, \phi_{CPE} = konst. \quad (31)$$

Im Falle $n=1$ kann Y_0 als Kapazität betrachtet werden. Konstant-Phasen-Elemente werden zur Modellierung von Phänomenen in Zusammenhang mit nicht-idealen Kapazitäten verwendet. Dies ist beispielsweise dann der Fall, wenn Oberflächen untersucht werden, die mehr oder weniger ausgeprägte Inhomogenitäten aufweisen, die eine Abweichung vom ideal kapazitiven Verhalten bedingen.

Phänomene, die idealerweise mittels eines Kondensators beschrieben werden können, werden in realen Proben daher häufig mit Konstant-Phasen-Elementen beschrieben.

Ein Spezialfall des Konstant-Phasen-Elements ist das Warburg-Element (W). Es ist gekennzeichnet durch eine Phasenverschiebung von -45° . Es dient zur Beschreibung von Diffusionsprozessen und Vorgängen an Poren.

Der Zahlenwert von Y_0 gibt im Allgemeinen nicht die tatsächliche Kapazität wieder. Diese hängt im Fall eines Konstant-Phasen-Elements von der Gestalt des gesamten Ersatzschaltbildes ab und muss formelmäßig in der Regel aus diesem abgeleitet werden.

Mit einigem Vorwissen über die Beschaffenheit des zu untersuchenden Systems sowie Hinweisen aus den Impedanzspektren wird ein Ersatzschaltbild konstruiert und mittels geeigneter Simulationsprogramme versucht, die Parameter des Ersatzschaltbildes an die Messdaten anzupassen. Dazu wird die Methode der kleinsten Quadrate im Zuge einer nichtlinearen Regression genutzt [1, 7-9].

1.1.6 Anwendungsfelder

Im Folgenden sind einige Anwendungsfelder der Impedanzspektroskopie punktuell aufgelistet [1, 2]:

- Untersuchung des Ladungs- und Massentransfers in elektrochemischen Systemen
- Untersuchung der Wasseraufnahme in organischen Schichten
- Bestimmung dielektrischer Eigenschaften
- Korrosionsuntersuchungen
- Untersuchung von Spalten in Werkstücken
- Batterie- und Brennstoffzellentwicklung
- Impedanz von Solarzellen

- kinetische Untersuchungen: z. B. Bestimmung des Diffusionskoeffizienten einer bestimmten chemischen Spezies
- Untersuchung von Deckschichten: Bestimmung des Bedeckungsgrades
- unterschiedlichste Leitfähigkeitsmessungen
- Untersuchungen in der (Mikro-)Biologie: Bestimmung und Charakterisierung von Biofilmen, Gewebetypen, Zellgrößen, Membrandefekten, Nekrosen u. ä.

1.2 Dielektrische Eigenschaften von Materie

Atome bestehen aus gleich vielen positiven und negativen Ladungen und die Schwerpunkte dieser Ladungen fallen zusammen. Daher kann bei Atomen kein elektrisches Dipolmoment festgestellt werden. Im elektrischen Feld wirkt eine Kraft auf diese, sodass es zur Ladungsverschiebung und zur Entstehung eines elektrischen Dipolmoments kommt. Selbes gilt für Moleküle oder Ionenverbindungen, wengleich in deren Fall auch permanente elektrische Dipolmomente bestehen mögen, die ihrerseits mit elektrischen Feldern in Wechselwirkung treten.

Zwischen den Platten eines Kondensators, die zueinander den Abstand d haben und an denen eine Spannung U liegt, besteht ein elektrisches Feld \vec{E} mit der Stärke

$$|\vec{E}| = E = \frac{U}{d} \quad (32)$$

Da die Quellen des elektrischen Feldes die Ladungen Q sind, ist die Dichte der Ladungen Q pro Fläche A dem elektrischen Feld E direkt proportional:

$$\sigma_V = \frac{Q}{A} = \epsilon_0 \cdot E \quad (33)$$

σ_V wird als Flächenladungsdichte des Vakuums bezeichnet und die Proportionalitätskonstante zwischen der Flächenladungsdichte und dem elektrischen Feld ist die elektrische Feldkonstante ϵ_0 mit dem Wert $8,85418782 \cdot 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.

Bringt man einen isolierenden Stoff, ein sogenanntes Dielektrikum zwischen die Platten des Kondensators ein, so erhöht dies bei konstanter Spannung die Flächenladungsdichte um den Faktor ϵ_r :

$$\sigma_D = \epsilon_r \cdot \sigma_V \quad (34)$$

σ_D ist die Flächenladungsdichte im Dielektrikum und ϵ_r ist die relative Dielektrizitätskonstante. Sie ist eine dimensionslose Materialkonstante und für das Vakuum als 1 definiert. Zwischen der im Vakuum und im Dielektrikum herrschenden Flächenladungsdichte besteht eine Differenz, die als elektrische Polarisation P oder σ_P bezeichnet wird und auch als die Ableitung des elektrischen Dipolmoments nach dem Volumen betrachtet werden kann:

$$P = \sigma_p = \sigma_D - \sigma_V = \sigma_V \cdot (\epsilon_r - 1) = (\epsilon_r - 1) \cdot \epsilon_0 \cdot E = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot E - \epsilon_0 \cdot E = \frac{dp}{dV} \quad (35)$$

Der Ausdruck $(\epsilon_r - 1)$ wird als elektrische Suszeptibilität χ_e bezeichnet.

Die Summe aus der Flächenladungsdichte des Vakuums und der elektrischen Polarisation nennt man elektrische Verschiebungsdichte D:

$$D = \sigma_V + P = \epsilon_0 \cdot E + P = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot E = \epsilon \cdot E \quad (36)$$

wobei ϵ die Dielektrizitätskonstante ist.

Es gibt unterschiedliche Polarisationsmechanismen. Man spricht von Verschiebungspolarisation, wenn durch ein elektrisches Feld ein Dipolmoment in den Teilchen eines Dielektrikums induziert wird. Es kann durch die Verschiebung von Elektronen (\rightarrow Elektronenpolarisation) oder Ionen (\rightarrow Ionenpolarisation) entstehen. Dies ist der einzige mögliche Polarisationsmechanismus in Medien bestehend aus Atomen, Ionen oder Molekülen mit zentrosymmetrischer Ladungsverteilung ($H_2, N_2, O_2, CO_2, \dots$)

Polare Moleküle besitzen ein permanentes Dipolmoment μ . Unter dem Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes richten sich die im feldfreien Raum zufällig orientierten Dipole, die in Summe kein Dipolmoment ergeben, nach dem Feld aus. Dies bezeichnet man als Orientierungspolarisation [10].

In elektrischen Wechselfeldern ändert sich die die Richtung des elektrischen Feldes periodisch mit der Frequenz. Bei sehr hohen Frequenzen können die Dipole der Richtungsänderung des elektrischen Feldes in Folge der inneren Reibung mit dem sie umgebenden Medium nicht mehr folgen, sodass sie nicht mehr zur Orientierungspolarisation beitragen. Diesem Umstand wird mathematisch Rechnung getragen, indem die Dielektrizitätskonstante in den komplexen Zahlenbereich erweitert wird und unterschieden wird zwischen einer Dielektrizitätskonstante bei hohen und bei niedrigen Frequenzen. Dies sind ϵ_∞ und ϵ_S . Die Frequenzbereiche, innerhalb derer diese Dielektrizitätskonstanten tragend sind, werden von einer charakteristischen Kreisfrequenz ω_r beziehungsweise der Relaxationszeitkonstante τ_r getrennt. Mit ϵ_∞ und ϵ_S wird die komplexe Dielektrizitätskonstante $\underline{\epsilon}$ formuliert als

$$\underline{\epsilon} = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_S - \epsilon_\infty)}{1 + j \cdot \omega \cdot \tau} \quad (37)$$

Die Relaxationszeitkonstante ist

$$\tau = \frac{4 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \eta}{k' \cdot T} \quad (38)$$

(r ...Molekülradius, η ...Viskosität, k' ...Boltzmannkonstante, T ...absolute Temperatur)

Diese Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten wird als γ -Dispersion bezeichnet. In der Impedanzspektroskopie ist das einfachste Ersatzschaltbild zur Modellierung von Dielektrika in Abbildung 8 dargestellt.

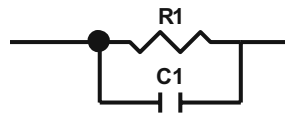


Abbildung 8: einfachstes Ersatzschaltbild zur Modellierung von Dielektrika in der Impedanzspektroskopie

Zur Modellierung der γ -Dispersion wird das obige Ersatzschaltbild aus Abbildung 8 erweitert zu jenem, das in Abbildung 9 dargestellt ist.

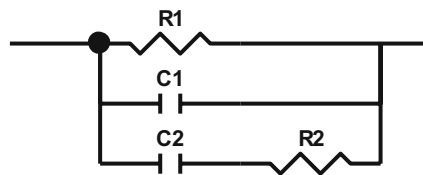


Abbildung 9: Ersatzschaltbild zur Modellierung der γ -Dispersion in der Impedanzspektroskopie

Dabei weist der Kondensator C1 eine Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_\infty \cdot \epsilon_0$ und der Kondensator C2 eine Dielektrizitätskonstante von $(\epsilon_S - \epsilon_\infty) \cdot \epsilon_0$ auf. Der Widerstand R1 repräsentiert keine Leitungseigenschaft, sondern die innere Reibung, die die Ausrichtung der Dipole nach dem Wechselfeld behindert und zum sogenannten dielektrischen Verlust führt.

Abweichungen vom Ersatzschaltbild in Abbildung 9 ergeben sich durch die Felder benachbarter Dipole, die ein lokal wirksames Feld erzeugen, das sich zum äußeren Feld addiert, und zwar in umso größeren Maß, je größer die elektrische Polarisation P ist. Dies wird im Ersatzschaltbild berücksichtigt, indem C2 ersetzt wird durch ein Konstant-Phasen-Element (CPE1). Dies ist in Abbildung 10 dargestellt.

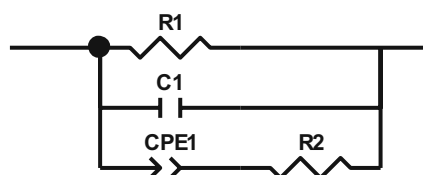


Abbildung 10: Ersatzschaltbild zur Modellierung von Abweichungen von der γ -Dispersion durch lokal wirksame Dipolfelder

Die komplexe Dielektrizitätskonstante wird dann zu

$$\underline{\epsilon} = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_S - \epsilon_\infty)}{1 + (j \cdot \omega \cdot \tau)^n} \quad (39)$$

Weitere Abweichungen kommen zustande, wenn verschiedene Moleküle vorhanden sind, die unterschiedlichen Relaxationsmechanismen unterliegen oder wenn für ein bestimmtes Molekül

mehrere Relaxationsmechanismen vorliegen. Die Frequenzbereiche, in denen diese Mechanismen tragend werden, können voneinander abgetrennt sein oder einander überlagern [11]. Im Ersatzschaltbild werden mehrere nebeneinander vorkommende Relaxationsmechanismen berücksichtigt, indem pro Mechanismus ein weiterer Kondensator beziehungsweise ein Konstant-Phasen-Element in Serie mit einem Widerstand parallel zum Ersatzschaltbild in Abbildung 9 beziehungsweise 10 modelliert wird. Dies wird in Abbildung 11 exemplarisch für das Vorhandensein von zwei Relaxationsmechanismen dargestellt.

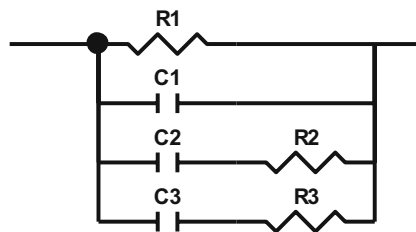


Abbildung 11: Ersatzschaltbild zur Modellierung der dielektrischen Relaxation mit zwei Relaxationsmechanismen

De Rosa et al. [12] verwenden ein solches Ersatzschaltbild mit n R – C-Gliedern parallel zu $C1$ zur Modellierung von Polymerschichten auf Metallen, die in Kontakt mit einer wässrigen Lösung stehen. Sie geben zu bedenken, dass die dielektrische Relaxation von Wasser im Frequenzbereich von mHz – kHz, der in der elektrochemischen Impedanzspektroskopie abgedeckt wird, bei weitem noch keine Rolle spielt. Die Relaxationsfrequenz von Wasser ist abhängig von seiner chemischen Umgebung und liegt für freie Wassermoleküle bei rund 16 GHz, für gebundene Wassermoleküle zwischen 0,1 und 1 GHz und für Wassermoleküle im Eis bei rund 4 kHz [11]. Aufgrund dieser Zahlen kann angenommen werden, dass chemische Umgebungen, in denen Wassermoleküle mehr oder weniger fest gebunden sind mit einer reduzierten Relaxationsfrequenz einhergehen.

1.3 Aufnahme von Wasser in Polymere

Die Wasseraufnahme in Polymere ist eng mit der Diffusion von Wasser in Polymeren verknüpft. Das zweite Fick'sche Gesetz beschreibt Diffusionsprozesse, bei denen die Konzentration c der diffundierenden Komponente sowohl einen örtlichen als auch einen zeitlichen Verlauf zeigt. Es lautet für den Fall eindimensionaler Diffusion

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \cdot \left(D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \right), \quad (40)$$

wobei D den Diffusionskoeffizienten, t die Zeit und x den Ort bezeichnen. Ausschließlich für den Fall eines von der Ortskoordinate und der Konzentration unabhängigen Diffusionskoeffizienten vereinfacht sich Gleichung (40) zu

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (41)$$

Für die Schicht eines Polymers mit der Dicke l auf einem Substrat, wie zum Beispiel einem Metall sind die folgenden Randbedingungen für Zeitpunkte mit $t \geq 0$ geeignet [13]:

$$c(x, 0) = 0 \quad (42)$$

$$c(0, t) = c_\infty \quad (43)$$

$$\frac{\partial c}{\partial x}(l, t) = 0 \quad (44)$$

Crank [14] formuliert die Lösung als Quotient aus der aufgenommenen Masse M_t an der diffundierenden Spezies zu einem Zeitpunkt t und der aufgenommenen Masse M_∞ an diffundierender Spezies zum Sättigungszeitpunkt, das heißt zum Zeitpunkt der maximalen Aufnahme an diffundierender Spezies. Dieser Quotient wird als $\varphi(t)$ bezeichnet und lautet unter der Annahme idealer Fick'scher Diffusion und den Randbedingungen (42) – (44)

$$\varphi(t) = \frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2 \cdot n + 1)^2} \cdot \exp\left[\frac{-(2 \cdot n + 1)^2 \cdot D \cdot \pi^2}{4 \cdot l^2} \cdot t\right], \quad n \in \mathbb{N}. \quad (45)$$

In Polymeren ist die Annahme, dass die Diffusion von Wasser ideal im Sinne einer Fick'schen Diffusion verläuft, verknüpft damit, dass Wassermoleküle ausschließlich durch (Mikro-) Porenkanäle diffundieren, keinen Wechselwirkungen mit den Polymer(seiten-)ketten wie zum Beispiel Wasserstoffbrückenbindungen unterliegen und das Polymer lediglich vernachlässigbar verändern. Dann kann die Diffusion von Wasser in eine Polymerschicht auf einem metallischen Substrat als ein Prozess in drei Phasen modelliert werden:

- I. Wasser diffundiert durch (Mikro-)Poren. Die Lösung der Diffusionsgleichung in Form von $\varphi(t)$ ist für den Fall der Wasseraufnahme durch eine Beschichtung

$$\varphi(t) = \frac{2}{l} \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi} \cdot t}, \quad (46)$$

also

$$\varphi(t) \sim \sqrt{t} \quad (47)$$

Dies entspricht Fick'scher Diffusion.

- II. Es bildet sich ein Pfad innerhalb des Polymers, entlang dessen die Wassermoleküle sich fortbewegen. Die Funktion $\varphi(t)$ erreicht einen konstanten Wert.

- III. Die Diffusionsfront erreicht die Grenzfläche zwischen Polymer und Metall. An der Grenzfläche kommt es zur Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht.

Die experimentelle Bestimmung $\varphi(t)$ stellt eine Möglichkeit dar, die Wasseraufnahme eines Polymers gravimetrisch zu bestimmen. Die Kombination der Gleichungen (45) und (46) stellt einen Zusammenhang zwischen den durch Wägung bestimmbareren Werten M_t und M_∞ sowie dem Diffusionskoeffizienten und der Zeit her:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{2}{l} \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi} \cdot t} \quad (48)$$

Dieser Ausdruck für die Wasseraufnahme stellt insofern ein „standardisiertes“ Maß für die Wasseraufnahme dar, als dass die Masse der Probe selbst keinen Eingang in die Gleichung findet. Neben dieser Möglichkeit wird unter der gravimetrischen Wasseraufnahme der Quotient χ_m aus der Masse an aufgenommenem Wasser und der Masse des trockenen Polymers verstanden [15], also

$$\chi_m = \frac{m(t) - m_0}{m_0} = \frac{m_{\text{Wasser}}}{m_{\text{Polymer,trocken}}}, \quad (49)$$

was im Gegensatz zu Gleichung (48) die Bedeutung eines tatsächlichen Massenanteils hat.

1.3.1 Impedanzspektroskopische Bestimmung der Wasseraufnahme von Polymeren

Der elektrochemische Zugang zur Bestimmung der Wasseraufnahme eines Polymers mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie bezieht das Volumen an aufgenommenem Wasser auf das Volumen des trockenen Polymers. Der Ausgangspunkt dieses Zugangs ist das Modell von Brasher und Kingsbury [16], welches von diesen dort zur Quantifizierung der Wasseraufnahme von Anstrichlacken in Meerwasser verwendet wurde. Die Annahmen für dieses Modell sind die folgenden:

- I. Die gemessene Kapazität geht ausschließlich auf die Polymerschicht zurück und wird nicht durch die Lösung, in die die Probe taucht, beeinflusst.
- II. Die Kapazitätsänderung ist ausschließlich auf die Aufnahme von Wasser zurückzuführen.
- III. Die relative Dielektrizitätskonstante des aufgenommenen Wassers im Film beträgt 80.
- IV. Die Volumenzunahme durch die Aufnahme von Wasser ist vernachlässigbar klein.
- V. Die Verteilung des aufgenommenen Wassers im Film ist zufällig und gleichmäßig.
- VI. Es befindet sich kein polares Lösungsmittel im Film.

Die mathematische Grundlage des Modells ist eine Formel von Hartshorn, Megson & Rushton [17], die die relative Dielektrizitätskonstante ϵ_m eines Mehrkomponentensystems mit in Volumenanteilen bekannter Zusammensetzung als Produkt der nach diesen Volumenanteilen gewichteten relativen Dielektrizitätskonstanten der Einzelkomponenten betrachtet. Die Anwendung dieser Formel auf eine Polymerschicht, die einem Wasseraufnahmeprozess unterliegt, ergibt

$$\epsilon_m = \epsilon_p^{\frac{V_p}{V}} \cdot \epsilon_w^{\frac{V_w}{V}} \cdot \epsilon_a^{\frac{V_a}{V}}, \quad (50)$$

wobei ϵ_p , ϵ_w und ϵ_a beziehungsweise V_p , V_w und V_a die relativen Dielektrizitätskonstanten beziehungsweise die Volumina von Polymer, Wasser und Luft bezeichnen. V ist das Gesamtvolumen der Polymerschicht (also $V = V_p + V_w + V_a$), die Wasser aufnimmt und ϵ_m deren relative Dielektrizitätskonstante.

Für die relative Dielektrizitätskonstante von Luft kann die Vereinfachung $\epsilon_a = 1$ vorgenommen werden, sodass sich Gleichung (50) zu

$$\epsilon_m = \epsilon_p^{\frac{V_p}{V}} \cdot \epsilon_w^{\frac{V_w}{V}} \quad (51)$$

vereinfacht. ϵ_m ändert sich als Funktion der Zeit während der Aufnahme von Wasser, und bezieht man ϵ_m zum Zeitpunkt t auf ϵ_m zum Zeitpunkt $t = 0$, so ergibt sich

$$\frac{\epsilon_m}{\epsilon_{m,0}} = \frac{\epsilon_p^{\frac{V_p}{V}} \cdot \epsilon_w^{\frac{V_w}{V}}}{\epsilon_p^{\frac{V_{p,0}}{V}} \cdot \epsilon_w^{\frac{V_{w,0}}{V}}}. \quad (52)$$

Mit den Annahmen $V_p = V_{p,0}$, $V_{w,0} = 0$ und $V = \text{konst.}$ erhält man

$$\frac{\epsilon_m(t)}{\epsilon_m(t=0)} = \epsilon_w^{\frac{V_w}{V}} \quad (53)$$

Mit Modellannahme III. und der Bezeichnung

$$x = \frac{V_w}{V} \quad (54)$$

für den Volumenanteil des aufgenommenen Wassers erhält man

$$\frac{\epsilon_m}{\epsilon_{m,0}} = \epsilon_w^x = 80^x \quad (55)$$

Fasst man die wasseraufnehmende Polymerschicht als Dielektrikum im Sinne eines Plattenkondensators auf, dessen Kapazität bekanntlich

$$C = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{A}{l} \quad (56)$$

ist, wobei A die Fläche der Polymerschicht und l deren Dicke ist, so erhält man als Verhältnis der gemessenen Kapazitäten analog zum Verhältnis der gemessenen Dielektrizitätskonstanten bei zeitlich konstantem Volumen (Annahme IV) und Abmessungen A und l der Polymerschicht

$$\frac{C_m}{C_{m,0}} = \varepsilon_w^x = 80^x \quad (57)$$

und umgestellt nach x

$$x = \frac{\lg\left(\frac{C_m}{C_{m,0}}\right)}{\lg(80)} \quad (58)$$

beziehungsweise

$$X_V = \frac{100 \cdot \lg\left(\frac{C_m}{C_{m,0}}\right)}{\lg(80)} \quad (59)$$

mit x als volumetrischer Wasseraufnahme und X_V als volumetrischer Wasseraufnahme in Volumsprozent.

De Rosa et al. [12] präsentieren zwischen der gravimetrischen und der volumetrischen Wasseraufnahme den Zusammenhang

$$\varphi(t) = \frac{M_t}{M_\infty} = \frac{V \cdot \rho_w \cdot x}{V \cdot \rho_w \cdot x_\infty} = LN(t) = \frac{\ln C_m - \ln C_{m,0}}{\ln C_{m,\infty} - \ln C_{m,0}} \quad (60)$$

in logarithmischer Notation (LN) und stellen

$$\varphi(t) = \frac{M_t}{M_\infty} = \frac{V \cdot \rho_w \cdot x}{V \cdot \rho_w \cdot x_\infty} = DM(t) = \frac{C_m - C_{m,0}}{C_{m,\infty} - C_{m,0}} \quad (61)$$

als „discrete model“ (DM) die in der Literatur am häufigsten verwendete Beziehung zwischen Kapazität und Massenaufnahme her.

Weiter oben wurde festgehalten, dass unter der Voraussetzung von idealer Fick'scher Diffusion die Aufnahme von Wasser in das Polymer in drei Phasen verläuft. Der Verlauf der Kapazität gestaltet sich in diesen drei Phasen wie folgt [13]:

- I. In der Phase idealer Diffusion durch Mikroporen ist der Logarithmus der Kapazität proportional zu einer Potenzfunktion in der Zeit

$$\lg C_m \sim t^n \quad (62)$$

Für die Funktion $\varphi(t)$ gilt während dieser Phase Gleichung (46). Andererseits gibt es mit Gleichung (60) einen weiteren Ausdruck für $\varphi(t)$. Gleichsetzen und Umformulierung auf dekadische Logarithmen ergibt

$$\frac{\lg C_m - \lg C_{m,0}}{\lg C_{m,\infty} - \lg C_{m,0}} = \frac{2}{l} \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi} \cdot t} \quad (63)$$

Es ist zu betonen, dass Gleichung (63) streng nur für Fick'sche Diffusion gilt.

- II. Der Verlauf der Kapazität, die proportional zu t^n ist, zeigt einen Knick und erreicht wie die Funktion $\varphi(t)$ einen Sättigungswert, $C_{m,\infty}$.
- III. Die Diffusionsfront erreicht die Polymer-Metall-Grenzfläche. Es bildet sich eine elektrische Doppelschicht, was zu einem steilen Anstieg der Kapazität führt.

In Abbildung 12 ist der Verlauf der Kapazität im Zuge der Wasseraufnahme schematisch dargestellt.

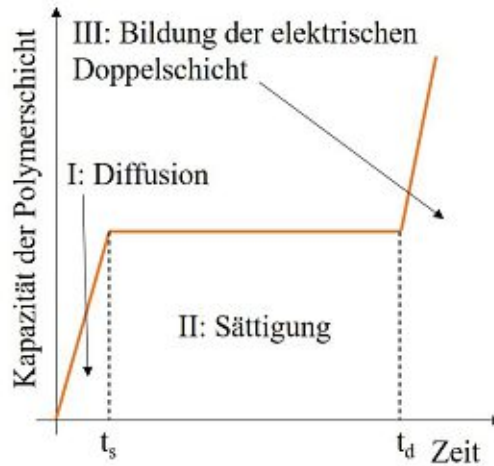


Abbildung 12: schematischer Verlauf der Kapazität einer Polymerschicht im Zuge der Wasseraufnahme; t_s und t_d bezeichnen die Zeitpunkte, zu denen die Kapazität ihr Sättigungsniveau erreicht beziehungsweise die Ausbildung der elektrischen Doppelschicht beginnt, nach [13]

Mittels Gleichung (64) kann der Diffusionskoeffizienten anhand des zeitlichen Verlaufs der Kapazität berechnet werden:

$$D = \left(\frac{\log C_m - \log C_{m,0}}{\log C_{m,\infty} - \log C_{m,0}} \right)^2 \cdot \frac{l^2 \cdot \pi}{4 \cdot t}, \quad (64)$$

Der Diffusionskoeffizient zeigt also in der Phase I grundsätzlich einen zeitabhängigen Verlauf nach

$$D \sim \frac{1}{t}, \quad (65)$$

wobei zu beachten ist, dass dieser Zusammenhang und die Anwendbarkeit von Gleichung (64) nur bei idealer Fick'scher Diffusion gegeben sind.

Castela und Simões [18] schlagen unter Bezugnahme auf [12], [17] und [19] einen weiteren Ansatz zur Bestimmung der volumetrischen Wasseraufnahme vor, dessen Anwendung sich

insbesondere im Kontext der vorliegenden Arbeit als praktikabel erweist. Sie treffen dabei die folgenden Annahmen:

- I. In der Beschichtung als feste Phase sind Luft und Flüssigkeit eingeschlossen. Die eingeschlossene Flüssigkeit wird jedenfalls als reines Wasser betrachtet. Die Bezeichnung für dieses Gesamtsystem lautet „Film“.
- II. Die einzelnen Komponenten des Films lösen sich nicht ineinander.
- III. Die Filmdicke ändert sich durch die Aufnahme von Wasser nicht.
- IV. Die Zusammensetzung des Filmes ändert sich nicht im Verlauf von dessen Durchmesser. Dies entspricht einer Steady-State-Annahme.
- V. Die feste Phase ist homogen und deren elektrische Eigenschaften deshalb räumlich konstant.
- VI. Der Film wird aufgefasst als aus einer Anzahl von n Schichten bestehend, die hinsichtlich ihres Ersatzschaltbildes jeweils beschreibbar sind mittels eines Widerstandes $R_{f,i}$ parallel zu einer Kapazität $C_{f,i}$. Die Serienschaltung der Ersatzschaltbilder der einzelnen Schichten in Serie mit einem Widerstand R_{Ω} beschreibt den gesamten Film. Dies ist in Abbildung 13 verdeutlicht.

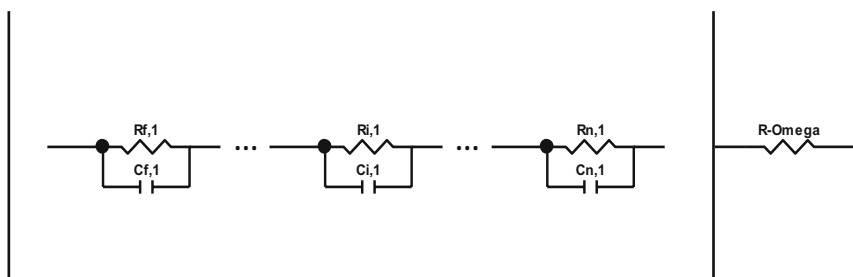


Abbildung 13: Ersatzschaltbild für ein Dielektrikum bestehend aus n Schichten, nach [18]

Dieses Ersatzschaltbild kann zusammengefasst werden zum Ersatzschaltbild, das in Abbildung 14 festgehalten ist. Im Falle sehr gut leitender Elektrolyten kann R_{Ω} vernachlässigt werden.

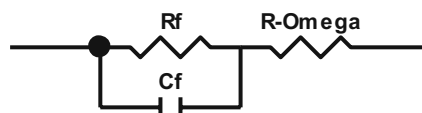


Abbildung 14: zusammengefasstes Ersatzschaltbild zur Modellierung eines Dielektrikums aus n Schichten

Zur Ableitung eines Ausdruckes für die volumetrische Wasseraufnahme wird angenommen, dass der Imaginärteil Z'' der Gesamtimpedanz des in Abbildung 14 dargestellten

Ersatzschaltbildes bei hohen Frequenzen gleichzusetzen ist mit der rein imaginären Impedanz des Kondensators, also

$$Z'' = -\frac{1}{\omega \cdot C_f} \quad (66)$$

Die relative Dielektrizitätskonstante ε eines Systems aus mehreren voneinander unabhängigen Komponenten, so wie es von den Annahmen I. bis VI. beschrieben wird, kann dargestellt werden als

$$\varepsilon = \varepsilon_s \cdot \Phi_s + \varepsilon_w \cdot \Phi_w + \varepsilon_a \cdot \Phi_a, \quad (67)$$

wobei die ε_i für die relativen Dielektrizitätskonstanten und die Φ_i für die Volumenanteile der einzelnen Komponenten stehen. Die Indizes s, w und a bezeichnen den festen Anteil des Films, Wasser und Luft. Mit der allgemein bekannten Formel für die Kapazität des Plattenkondensators

$$C = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \frac{A}{d} \quad (56)$$

und Gleichung (67) erhält man nach Substitution in Gleichung (66)

$$Z_i = -\frac{d}{A} \cdot \frac{1}{\omega \cdot \varepsilon_0 \cdot (\varepsilon_s \cdot \phi_s + \varepsilon_w \cdot \phi_w + \varepsilon_a \cdot \phi_a)} \quad (68)$$

Φ_s kann in einem ternären System, so wie es im Modell angenommen wird, ausgedrückt werden als

$$\Phi_s = 1 - \Phi_w - \Phi_a, \quad (69)$$

Damit kann die Kapazität C des Systems zu einem beliebigen Zeitpunkt ausgedrückt werden als

$$C = (C_a - C_s) \cdot \Phi_a + (C_w - C_s) \cdot \Phi_w + C_s, \quad (70)$$

wobei C_a , C_s und C_w die Kapazitäten von homogenen Schichten aus Luft, fester Phase und Wasser jeweils mit der Dicke des gesamten Films repräsentieren. Für den Zeitpunkt $t = 0$ kann

$$C_0 = (C_a - C_s) \cdot \Phi_{a,0} + (C_w - C_s) \cdot \Phi_{w,0} + C_s \quad (71)$$

geschrieben werden und zieht man Gleichung (71) von Gleichung (70) ab, so ergibt sich

$$C - C_0 = (C_a - C_s) \cdot (\Phi_a - \Phi_{a,0}) + (C_w - C_s) \cdot (\Phi_w - \Phi_{w,0}) \quad (72)$$

Für die Bilanz der Volumenanteile zwischen einem beliebigen Zeitpunkt und dem Zeitpunkt $t = 0$ gilt

$$\Phi_{s,0} + \Phi_{w,0} + \Phi_{a,0} = \Phi_s + \Phi_w + \Phi_a = 1. \quad (73)$$

Drückt man $\Phi_a - \Phi_{a,0}$ aus und setzt diesen Ausdruck in Gleichung (69) ein, so ergibt sich

$$C - C_0 = (C_a - C_s) \cdot (\Phi_{w,0} - \Phi_w) + (C_a - C_s) \cdot (\Phi_{s,0} - \Phi_s) + (C_w - C_s) \cdot (\Phi_w - \Phi_{w,0}), \quad (74)$$

was ausgerechnet

$$C - C_0 = (C_a - C_s) \cdot (\Phi_{s,0} - \Phi_s) + (C_w - C_a) \cdot (\Phi_w - \Phi_{w,0}) \quad (75)$$

ist. Setzt man niedrige Wassergehalte und eine anfangs trockene feste Phase voraus, also

$$\Phi_{s,0} \approx \Phi_s, \Phi_{w,0} = 0, \quad (76)$$

so erhält man

$$\Phi_{w,TS} = \frac{C - C_0}{C_w - C_a}. \quad (77)$$

Gleichung (77) gilt für ein Dreikomponentensystem (ternary system, TS) aus fester Phase, Wasser und Luft. C und C_0 werden aus den Imaginärteilen der Impedanz des Systems mittels Gleichung (66) berechnet. C_w und C_a berechnet man mittels Gleichung (56).

Vernachlässigt man den Einfluss von Luft, was angesichts des großen Unterschieds zwischen den relativen Dielektrizitätskonstanten von Wasser und Luft plausibel erscheint, so erhält man als Näherung für ein Zweikomponentensystem (binary system, BS) bestehend aus fester Phase und Wasser

$$\Phi_{w,BS} = \frac{C - C_0}{C_w}. \quad (78)$$

Da die Annahme Fick'scher Diffusion, also

$$\varphi(t), \lg(C(t)) \propto \sqrt{t} \quad (79)$$

in den meisten Anwendungsbeispielen eine zu grobe Näherung darstellt [13], weichen sowohl die Ergebnisse der gravimetrischen als auch der volumetrischen Methode vom Verhalten ab, das aufgrund verschiedener Modelle zu erwarten wäre. Die Kapazität als Maß für die Wasseraufnahme zeigt dann nicht den in Abbildung 12 dargestellten schematischen Verlauf. Bis dato gibt es keine vollständige Erklärung für die Wasseraufnahmephänomene in Polymeren. Im Folgenden soll skizziert werden, hinsichtlich welcher der in den verschiedenen Modellen getroffenen Annahmen sich Abweichungen ergeben und welche Verbesserungen und Korrekturen in der Literatur vorgeschlagen werden.

1.3.2 Gründe für Abweichungen des Wasseraufnahmeverhaltens von der Theorie

1.3.2.1 Einfluss der makromolekularen Struktur von Polymeren auf den Diffusionsprozess

Die Materialeigenschaften von Polymeren sind verknüpft mit deren makromolekularer Struktur. In diesem Zusammenhang klassifiziert man Polymere in Thermoplaste, Elastomere und Duroplaste (= Duromere) [20].

Thermoplaste bestehen aus linearen Makromolekülen, die durch van-der-Waals-Kräfte und mechanisches Ineinander-Verknäulen zusammengehalten werden. Aufgrund dieser relativ schwachen Kräfte zwischen den Makromolekülen sind diese leicht gegeneinander verschiebbar. Mechanische Belastungen bei Raumtemperatur führen bildlich-schematisch gesprochen zur Entknäuelung und damit zu einer plastischen Verformung. Oberhalb einer bestimmten Temperatur steigt die Beweglichkeit der linearen Makromoleküle und das Polymer geht von einem glasartigen Zustand in einen „hochviskosen, gummielastischen, flexiblen Zustand“ [21] Zustand mit erleichterter Verformbarkeit an. Diese Temperatur wird als Glasübergangstemperatur T_g bezeichnet.

In Elastomeren werden die Makromoleküle nicht nur durch van-der-Waals-Kräfte und Ineinander-Verknäulen zusammengehalten. Die einzelnen Makromoleküle sind partiell auch durch kovalente Bindungen miteinander verknüpft. Innerhalb von Grenzen nehmen Elastomere nach einer stärkeren mechanischen Belastung daher ihre ursprüngliche Form wieder an.

Die Struktur von Duroplasten ist ein dreidimensionales Netzwerk. Dieser makromolekulare Aufbau ist verknüpft mit einer hohen Steifigkeit und geringen Verformbarkeit und Bruchdehnung ähnlich einer Keramik.

Bei Polyimiden handelt es sich großteils um Thermoplaste [22].

Bereits Crank [14] erläutert, dass das Diffusionsverhalten in Polymeren oftmals nicht hinreichend mittels der Fick'schen Gesetze und einem konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten beschrieben werden könne, insbesondere dann nicht, wenn es sich um ein Polymer handelt, das einen glasartigen Zustand aufweist. Hingegen könne in Polymeren, die gummiartiges Verhalten zeigen von Fick'scher Diffusion gesprochen werden. Kennzeichnend für diese ist die Annahme, dass das Eindringen und die Diffusion von Wasser zu keiner Veränderung im Polymer führen [13]. Das Eindringen eines Wassermoleküls erzeugt im Polymer jedenfalls eine mechanische Spannung. Die Zeit, die zum Abbau dieser Spannung durch Neuordnung der Makromoleküle des Polymers benötigt wird, wird als Relaxationszeit bezeichnet. Im gummiartigen Zustand weisen die Makromoleküle in einem Polymer wie oben beschrieben eine erleichterte Beweglichkeit auf, sodass diese Neuordnung rasch bewerkstelligt werden kann. In glasartigen Polymeren mit einer eingeschränkten Makromolekülmobilität ist dies in weitaus geringerem Maß möglich. Entscheidend dafür, ob es zu Fick'scher oder nicht-Fick'scher oder anomaler Diffusion kommt, ist also das Verhältnis zwischen der Relaxationszeit und der Geschwindigkeit von Diffusion und Löslichkeit von Wasser im Polymer und somit auch, ob ein Polymer unterhalb oder oberhalb der Glasübergangstemperatur untersucht wird. Diesbezüglich sowie bezüglich der Funktion

$$\varphi(t) \propto t^n \quad (80)$$

können drei Fälle unterschieden werden [13, 14, 19]:

- I. Die Relaxationsprozesse gehen wesentlich schneller vonstatten als die Diffusion. Das Polymer kann mit Makromolekülneuanordnungen sofort auf die von den Wassermolekülen hervorgerufene Spannung reagieren. Es liegt Fick'sche Diffusion vor, sodass für die Funktion $\varphi(t)$ gilt:

$$\varphi(t) \propto t^{0,5}, \quad (81)$$

also $n = 0,5$.

- II. Die Diffusion schreitet wesentlich schneller voran als die Relaxationsprozesse. Es kommt durch die Aufnahme von Wasser zu einer Volumenerhöhung des Polymers. Es gilt $n = 1$, also

$$\varphi(t) \propto t \quad (82)$$

- III. Die Diffusion und Relaxationsprozesse sind vergleichbar schnell. Es kommt zu anomaler Diffusion. Laut [13, 19] gilt $n > 1$, laut [14] $0,5 < n < 1$.

Zur hohen Komplexität dieses Sachverhalts und zur Abweichung vom Fick'schen Verhalten trägt weiterhin wohl auch die gegenseitige Abhängigkeit zwischen der sich durch die Wasseraufnahme ändernden Polymerstruktur, der Löslichkeits- und Diffusionskinetik und der Glasübergangstemperatur bei. Dies hat zur Konsequenz, dass nicht ein konkreter Diffusionskoeffizient berechnet werden kann [23], mit dem der gesamte zeitliche Verlauf des Wasseraufnahmeprozesses beschrieben werden kann. Allerdings wurde von Diguët [24] ein Ansatz beschrieben, mittels dessen ein scheinbarer Diffusionskoeffizient D_{app} abgeschätzt werden kann:

$$D_{app} = \frac{(2 \cdot l)^2}{t_s}. \quad (83)$$

Dabei ist l die Dicke der Schicht und t_s die Zeit, nach der die Sättigung erreicht wird. Es ist zu betonen, dass mittels Gleichung (83) berechnete Werte wohl zum Vergleich verschiedener Materialien herangezogen werden und die erste Phase der Wasseraufnahme beschreiben können, jedoch keinesfalls den gesamten zeitlichen Verlauf der Wasseraufnahme korrekt beschreiben.

1.3.2.2 Berücksichtigung molekularer Wechselwirkungen mit Wassermolekülen

Die Löslichkeit von Wasser im Polymer ist aufzufassen als Interaktionsprozess zwischen Wassermolekülen und den Makromolekülen des Polymers [13]. Jenes Phänomen, das insgesamt als Diffusion beobachtet wird, ist also möglicherweise eine Kombination aus

Diffusion und Löslichkeit. Dem wird formelmäßig Rechnung getragen, in dem mit dem Permeabilitätskoeffizienten P ein Maß eingeführt wird, das Diffusion und Löslichkeit von Wasser im Polymer gleichermaßen berücksichtigt:

$$P = D \cdot S, \quad (84)$$

wobei S den Löslichkeitskoeffizienten bezeichnet.

1.3.2.3 Modellierung von Diffusionsprozessen mittels mehrerer Zeitkonstanten

Fick'sche Diffusion kennt lediglich einen Diffusionskoeffizienten und damit auch nur eine Zeitkonstante τ , wobei

$$\tau = \frac{l^2}{D} \quad (85)$$

mit l als Schichtdicke. Zur Berücksichtigung von mehreren Teilprozessen, die Diffusion beeinflussen, können Superpositionen von mehreren Funktionen des Typs $\varphi(t)$ verwendet werden. Eine Funktion charakterisiert dabei einen Teilprozess. Die einzelnen Funktionen des Typs $\varphi(t)$ beschreiben jeweils Fick'sche Diffusion. Wind et al. [25] schlagen allerdings vor, dass im Wesentlichen eine solche Funktion zur Beschreibung struktureller Inhomogenitäten im Polymer und eine weitere solche Funktion zur Berücksichtigung von Relaxationsphänomenen ausreichend sind. Damit ergibt sich eine Superpositionsfunktion des Typs

$$\varphi(t) = A_1 \cdot \varphi_0\left(\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \cdot \varphi_0\left(\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (86)$$

wobei

$$\varphi_0 = 1 - \frac{8}{\pi} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2 \cdot n + 1)^2} \cdot \exp\left[\frac{-(2 \cdot n + 1)^2 \cdot D \cdot \pi^2}{l^2} \cdot t\right], \quad n \in \mathbb{N}. \quad (87)$$

Für A_1 und A_2 gilt

$$A_1 + A_2 = 1 \quad (88)$$

und τ_1 und τ_2 beschreiben die Zeitkonstanten der einzelnen Teilphänomene.

Ein weiterer Ansatz von Frisch [19] geht von einer Zeitkonstante τ_D für schnelle Prozesse und einer Zeitkonstante τ_R für langsame Prozesse aus. Die schnellen Prozesse umfassen die Diffusion, die langsamen Prozesse die Relaxation. Damit gilt

$$\varphi(t) = A_D \cdot \varphi_0\left(\frac{t}{\tau_D}\right) + A_R \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{t}{\tau_R}\right)\right). \quad (89)$$

1.3.2.4 Variable Polymerdicke

In den präsentierten Modellen wird angenommen, dass sich die Dicke eines Polymerfilms durch die Wasseraufnahme nicht ändert. Dies kann bis zu einem bestimmten Wassergehalt nur dann

gültig sein, wenn die Relaxationsprozesse in einem Polymer mit gummiartigen Eigenschaften ausreichend schnell ablaufen, um die eindiffundierenden Wassermoleküle räumlich zwischen den Makromolekülen unterzubringen. Die wesentlichen Ursachen für die Volumenzunahme durch Wasseraufnahme sind

- Änderung des Mikroporenvolumens, entlang derer es zur Wasserdiffusion kommt durch die Wasseraufnahme selbst,
- die Bildung von Wasserclustern und
- die Neuordnung von Makromolekülen durch Relaxation [13].

Brasher und Kingsbury [16] haben direkt im Anschluss an die Herleitung ihrer Gleichung einen Vorschlag für die Berücksichtigung der Volumen- beziehungsweise Dickenzunahme gemacht. Es sei das Verhältnis im Logarithmus im Nenner ihrer Gleichung

$$x = \frac{\lg\left(\frac{C_m}{C_{m,0}}\right)}{\lg(80)} \quad (59)$$

bezeichnet als

$$\frac{C_m}{C_{m,0}} = C \quad (90)$$

Unter der Voraussetzung, dass die Volumenzunahme des Polymers gleich dem Volumen des aufgenommenen Wassers ist, bezieht sich dieses Verhältnis auf einen Film mit der tatsächlichen Dicke $l + \Delta l$. Der tatsächliche Kapazitätswert ist dann

$$C'_m = (l + \Delta l) \cdot C_m \quad (91)$$

Das korrigierte Verhältnis C' ist dann

$$C' = \frac{C'_m}{C_{m,0}} = \frac{(l + \Delta l) \cdot C_m}{C_{m,0}} = (l + \Delta l) \cdot C \quad (92)$$

und die korrigierte Wasseraufnahme

$$x' = \frac{\lg((l + \Delta l) \cdot C)}{\lg(80)} = \frac{\lg(l + \Delta l) + \lg C}{\lg(80)} \quad (93)$$

Dies lässt sich iterativ wiederholen, also

$$x^{(n)} = \frac{\lg((l + \Delta l^{(n-1)}) \cdot C)}{\lg(80)} = \frac{\lg(l + \Delta l^{(n-1)}) + \lg C}{\lg(80)} \quad (94)$$

und ist so oft durchzuführen, bis $x^{(n)}$ sich nur mehr in sehr kleinem Ausmaß im Vergleich zu $x^{(n-1)}$ ändert. Ausreichend seien gewöhnlich Iterationen bis $x^{(4)}$ oder $x^{(5)}$.

Abweichungen der Permittivität von Wasser

Weiters beschreiben Brasher und Kingsbury [16], welche qualitativen Auswirkungen die Verletzung einzelner ihrer Annahmen auf die Beziehung

$$C = \frac{C_m}{C_{m,0}} = 80^x \quad (95)$$

haben.

Annahme III besagt, dass die relative Dielektrizitätskonstante von Wasser 80 beträgt. Dies ist nicht der Fall, wenn auch nur ein gewisser Anteil der Wassermoleküle in irgendeiner Form im Polymer gebunden ist. Dann gilt $C < 80^x$ und der mittels Gleichung (59) berechnete Wert für die volumetrische Wasseraufnahme ist falsch zu klein.

Annahme V besagt, dass die Verteilung des aufgenommenen Wassers im Film zufällig und gleichmäßig ist. Obwohl dies als das wahrscheinlichste Szenario erachtet wird, gibt es vor allem zwei Abweichungen, die denkbar sind. Zum Ersten kann das Wasser in Porenkanälen senkrecht zur Polymeroberfläche konzentriert sein. Dann gilt $C > 80^x$ und der mittels Gleichung (59) berechnete Wert für die volumetrische Wasseraufnahme ist falsch zu groß.

Wenn das Wasser sich in Schichten parallel zur Polymeroberfläche befindet und senkrecht dazu ein Konzentrationsgradient besteht, dann ist $C < 80^x$ und der mittels Gleichung (59) berechnete Wert für die volumetrische Wasseraufnahme ist falsch zu klein.

Annahme VI besagt, dass sich vor Beginn der Wasseraufnahme kein polares Lösemittel im Film befindet. Ist das entgegen der Annahme der Fall, dann ist die Kapazität anfänglich größer als vom lösemittelfreien Polymer, weil die relative Dielektrizitätskonstante polarer Lösemittel in aller Regel größer ist als von Polymeren und es gilt $C < 80^x$, falls das polare Lösungsmittel von Wasser ersetzt wird. Der mittels Gleichung (59) berechnete Wert für die volumetrische Wasseraufnahme ist dann falsch zu klein. Umgekehrtes gilt für den Fall, dass sich anfänglich Luft im Polymer befindet, die dann von Wasser ersetzt wird.

1.3.2.5 Effektive Kapazität

Die Bestimmung der Wasseraufnahme mittels des zeitlichen Verlaufs der Kapazität bedient sich experimentell der elektrochemischen Impedanzspektroskopie. Mit den Messergebnissen kann entweder unter Annahmen ein Kapazitätswert berechnet oder simuliert werden. Da die Kapazität von Polymeren im Wesentlichen durch Polarisation zustande kommt und diese bei hohen Frequenzen dominiert [13], werden dazu die Messdaten eines hohen Frequenzbereichs herangezogen.

Weiter oben wurde das Model von Castela und Simões [18] zur Berechnung der volumetrischen Wasseraufnahme beschrieben. Sie haben zur Berechnung der Kapazität die Gleichung

$$C_f = -\frac{1}{\omega \cdot Z''} \quad (96)$$

vorgeschlagen.

In einer anderen Arbeit präsentieren Castela und Simões [26] basierend auf dem in Abbildung 14 dargestellten Ersatzschaltbild eine weitere Gleichung für die Berechnung der Kapazität bei hohen Frequenzen. Sie geben die Impedanz dieses Ersatzschaltkreises an als

$$Z = R_\Omega + \frac{R_f}{1 + j \cdot \omega \cdot C_f \cdot R_f} = R_\Omega + \frac{R_f}{1 + (\omega \cdot C_f \cdot R_f)^2} - j \cdot \frac{\omega \cdot C_f \cdot R_f^2}{1 + (\omega \cdot C_f \cdot R_f)^2}. \quad (97)$$

Falls der Elektrolytwiderstand sehr klein ist fällt R_Ω weg. Dann kann man schreiben:

$$\frac{Z'}{Z''} = -\frac{R_f}{\omega \cdot C_f \cdot R_f^2} \Leftrightarrow C_f = -\frac{Z''}{Z' \cdot \omega \cdot R_f}, \quad (98)$$

was äquivalent sei zu

$$C_f = -\frac{Z''}{\omega \cdot |Z|^2}. \quad (99)$$

An anderen Stellen wird C_f als C_{HF} bezeichnet [13, 15]

In 1.1.5 wurde beschrieben, wie Impedanzspektren mit geeigneten Ersatzschaltbildern ausgewertet werden. Oftmals ist es notwendig, Kondensatoren in Ersatzschaltbildern durch Konstant-Phasen-Elemente zu ersetzen. Dies ist auf die Porosität und eventuelle Oberflächeninhomogenität von Polymeren zurückzuführen [13, 27]. Die Berechnung der Kapazität eines Konstant-Phasen-Elements ist Gegenstand zahlreicher Arbeiten. Sie hängt vom konkreten Ersatzschaltbild ab. Abbildung 15 zeigt ein Ersatzschaltbild für den Fall, dass der Elektrolytwiderstand der Lösung nicht vernachlässigbar ist.

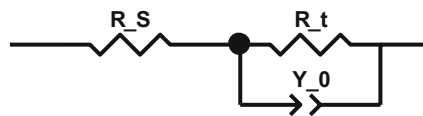


Abbildung 15: Ersatzschaltbild für eine Polymeroberfläche in Elektrolytlösung unter Berücksichtigung des Elektrolytwiderstandes, nach [12]

Für diesen Fall haben Brug et al. [28] nachfolgende Formel zur Berechnung der effektiven Kapazität vorgeschlagen:

$$C_{Brug} = Y_0^{\frac{1}{n}} \cdot \left(\frac{1}{R_s}\right)^{\frac{n-1}{n}} \quad (100)$$

Für den Fall, dass der Elektrolytwiderstand vernachlässigbar ist, haben Hirschhorn et al. [29] nachfolgende Gleichung vorgeschlagen:

$$C_{H.} = Y_0^{\frac{1}{n}} \cdot \left(\frac{1}{R_t}\right)^{\frac{n-1}{n}} \quad (101)$$

Zwischen den mit den Gleichungen (99) bis (101) berechneten Kapazitätswerten für die volumetrischen Wasseraufnahmeraten soll der folgende empirische Zusammenhang bestehen [13, 30]:

$$X_V(C_{H.}) \approx 1,5 \cdot X_V(C_{HF}) \approx 1,5^2 \cdot X_V(C_{Bruug}) \quad (102)$$

Aus praktischer Sicht ist darauf hinzuweisen, dass die Widerstände zur Berechnung der effektiven Kapazitäten mittels der Gleichungen (100) und (101) verlässlich simulierbar sein müssen. Dies ist bei sehr großen Widerständen problematisch, einerseits deshalb, weil die erforderlichen Frequenzen unter Umständen nicht innerhalb sinnvoller Messzeiten erreichbar sein können, andererseits deshalb, weil die Messzeiten zur Aufzeichnung eines zeitlichen Kapazitätsverlaufs hinreichend kurz sein müssen, um eine zufriedenstellende Zeitauflösung zu erhalten. Jedenfalls kann auf Gleichung (99) zurückgegriffen werden, da die erforderlichen Größen den Impedanzspektren entnommen werden können.

2 Experimentelle Durchführung

2.1 Überblick

Es wurden Filme eines ausgewählten Polyimids X eines Halbleiterherstellers in drei verschiedenen experimentellen Aufbauten hinsichtlich ihres Wasseraufnahmeverhaltens mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie untersucht. Dazu wurden anhand der gewonnenen Messdaten Kapazitätsbestimmungen durchgeführt. Je nach gerätebeziehungsweise steuerungssoftwaremäßiger Eignung kamen zwei verschiedene Impedanzspektrometer zum Einsatz. Diese sind zum einen ein Impedanzspektrometer der Firma Autolab und zum anderen das Impedanzspektrometer SI 1260 der Firma Solartron.

Die mittels des Autolab-Spektrometers durchgeführten Experimente und deren Zwecke sind wie folgt:

- Bestimmung der zweiseitigen volumetrischen Wasseraufnahme durch Berechnung der volumetrischen Wasseraufnahme anhand der mittels der Impedanzmessdaten bestimmten Kapazitäten in der Diffusionszelle
- Bestimmung der einseitigen volumetrischen Wasseraufnahme durch Berechnung der volumetrischen Wasseraufnahme und Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Wasser anhand der mittels der Impedanzmessdaten bestimmten Kapazitäten in der Aufsetzzelle,

wobei die Diffusionszelle und die Aufsetzzelle in ihren Grundzügen bestehende Messzellen sind, die entsprechend geeignet erscheinender Aufbauten aus der Literatur beziehungsweise nach eigener Idee an die experimentelle Fragestellung angepasst wurden. Die Bestimmung der Kapazitäten erfolgte anhand von im Theorieteil dargestellten Formeln [18].

Mittels des SI 1260-Spektrometers wurden die folgenden Experimente beziehungsweise Messungen durchgeführt:

- Beobachtung der Wasserfreisetzung und -wiederaufnahme in vorbehandelten Polyimidschichten während eines definierten Temperaturprogramms zwischen 22 °C und 200 °C anhand der mittels der Impedanzmessdaten bestimmten Kapazitäten ohne Stickstoffspülung
- Beobachtung der Wasserfreisetzung und -wiederaufnahme in vorbehandelten Polyimidschichten während eines definierten Temperaturprogramms zwischen 22 °C

und 200 °C anhand der mittels der Impedanzmessdaten berechneten Kapazitäten mit Stickstoffspülung

- Messung eines 10 M Ω -Modellwiderstands zwecks Modellierung einer Korrektur zur Eliminierung gerätetechnisch bedingter Messabweichungen in den beiden auf dem SI 1260-Spektrometer durchgeführten Experimenten

Die Bestimmung der Kapazitäten erfolgte sowohl mittels im Theorieteil präsentierter Formeln als auch durch Anpassung der Messdaten an verschiedene Ersatzschaltbilder mittels der Software ZView.

2.2 Materialien und Proben

Für die Experimente wurden die folgenden Chemikalien verwendet:

- Kaliumchlorid, > 99,5 %, Fa. Merck
- bidestilliertes Wasser, hergestellt mittels eigener Anlage am Institut
- Stickstoff, 99,999 %, Fa. Messer
- Goldleitpaste, Fa. Demetron

Die Polyimid-Proben wurden von einem Halbleiterhersteller in Form von Filmen mit den Dicken 6 μm und 12 μm auf Gold auf einem Siliciumwafer bezogen. Der Wafer ist unterteilt in verschieden große Rechtecke und Quadrate, die auf einer Kunststoffolie haften und von dieser einfach abgelöst werden können. Zur Bestimmung der zweiseitigen Wasseraufnahme wurden je nach Verfügbarkeit Stücke mit einer Größe von 3 cm mal 3 cm beziehungsweise 3 cm mal 2 cm verwendet. Die Filme selbst werden abgelöst, indem eine Ecke des Waferteilstücks mit einem Diamantstift angeritzt und dann abgebrochen wird. Mittels der abgebrochenen Ecke kann der Film ähnlich einem Sticker abgezogen werden, sodass ein freier Film zur Verfügung steht.

Zur Untersuchung der einseitigen Wasseraufnahme und der Wasserfreisetzung und -wiederaufnahme wurden Waferteilstücke mit einer Größe von 1 cm mal 1cm kontaktiert, so wie in den detaillierten Angaben zu den einzelnen Experimenten beschrieben und in dieser Form verwendet.

2.3 Experimente am Autolab-Impedanzspektrometer

Abbildung 16 zeigt das Autolab-Impedanzspektrometer. Die Steuerung erfolgte mittels der Software NOVA in der Version 2.1.4. Dieses Messgerät ist für länger angelegte Versuche mit regelmäßig wiederkehrenden Messungen nach festgelegten Zeitintervallen geeignet.



Abbildung 16: Autolab-Impedanzspektrometer

2.3.1 Bestimmung der zweiseitigen volumetrischen Wasseraufnahme

2.3.1.1 Messaufbau zur Bestimmung der zweiseitigen volumetrische Wasseraufnahme

Die Messungen zur Bestimmung der zweiseitigen Wasseraufnahme wurden mit der Diffusionszelle durchgeführt. Eine Darstellung des schematischen Aufbaus und ein Foto der Diffusionszelle sind in Abbildung 17 enthalten.

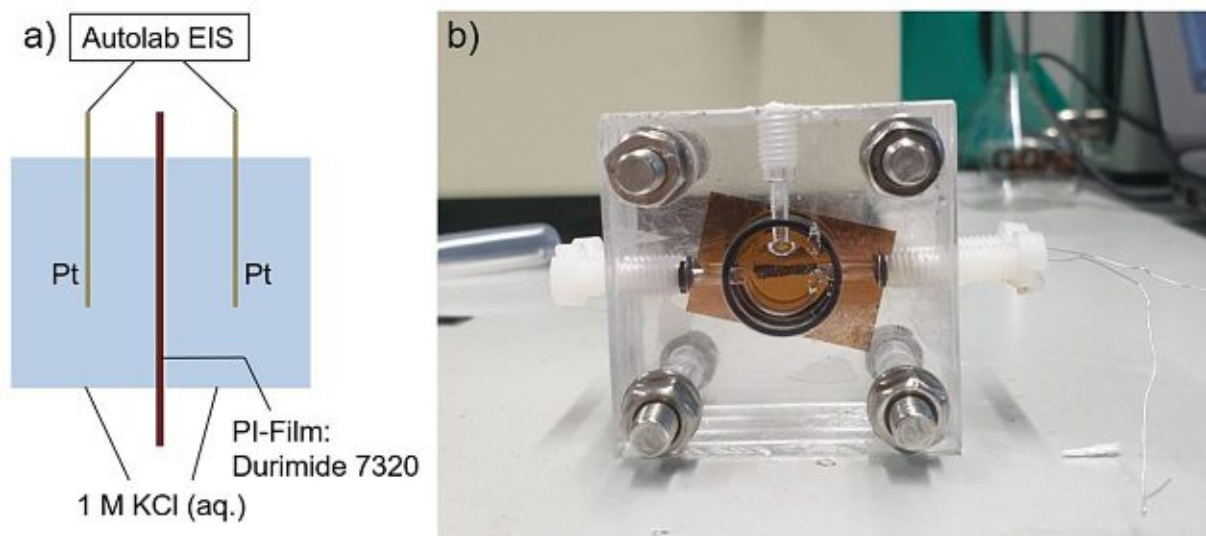


Abbildung 17: a) schematische Darstellung des Aufbaus der Diffusionszelle; b) Foto der Diffusionszelle mit eingespanntem freien Polyimidfilm, um 90° gedreht relativ zur schematischen Darstellung

Die Diffusionszelle besteht aus vier quadratischen Scheiben aus Polymethylmethacrylat (PMMA) mit einer Bohrung an jeder Ecke. Die beiden mittleren Scheiben weisen zentral eine Bohrung mit einer Querschnittfläche von 1 cm^2 auf, sowie eine kreisrunde Rille um diese Bohrung zur Unterbringung eines Dichtungsringes aus Gummi zur Abdichtung der Zelle. An drei von vier Seitenkanten befinden sich Bohrungen mit Gewinde zur Einführung von

Elektrodendrähten oder der Installation von Druckausgleichsöffnungen. Dazu werden Kunststoffschrauben mit längsaxialer Bohrung und O-Ringe verwendet. Optional können diese Bohrungen mit Kunststoffschrauben ohne Bohrung vollständig abgedichtet werden, wenn diese nicht zu den genannten Zwecken benötigt werden. Die beiden äußeren Kunststoffscheiben weisen an der nach innen gerichteten Seite ebenfalls eine Rille für den Dichtungsring auf. Die Bohrungen an den vier Ecken jeder Scheibe dienen zu deren Fixierung mittels jeweils einer Gewindestange, einer Beilagscheibe und einer Sechskantmutter, sodass zwischen die beiden mittleren Scheiben ein freier Film eingespannt werden kann. Links und rechts des eingespannten Filmes besteht ein Volumen zur Fassung von Elektrolytlösung, die über die seitlichen Bohrungen mit einer Spritzennadel eingefüllt wird. Als Elektroden dienen Platindrähte, die durch die längsaxial gebohrten Teflonschrauben geführt werden, um in die Elektrolytlösung eingetaucht werden zu können. An die Platindrähte werden die Anschlüsse des Spektrometers angeklemt, sodass eine Zweielektrodenanordnung resultiert.

2.3.1.2 Proben und Messparameter zur Bestimmung der zweiseitigen volumetrischen Wasseraufnahme

Zur Bestimmung der zweiseitigen volumetrischen Wasseraufnahme wurden bei Raumtemperatur (22 °C) Impedanzmessungen mit vom Siliciumwafer abgelösten, freien Filmen mit einer Dicke von 6 µm und 12 µm mit 1-molarer wässriger Kaliumchloridlösung als Elektrolytlösung durchgeführt. Insgesamt wurden vier 6 µm dicke und drei 12 µm dicke Filme gemessen. Letztlich gelungen sind diese lediglich mit zwei 6 µm dicken Filmen. Die anderen Filme lieferten aufgrund stark schwankender Signale unbekannter Ursache keinen sinnvollen Kapazitätsverlauf. Tabelle 1 zeigt die Messparameter, die zur Untersuchung der zweiseitigen Wasseraufnahme eingestellt wurden.

Tabelle 1: Messparameter zur Untersuchung der zweiseitigen volumetrischen Wasseraufnahme

Messparameter	Wert
Höchste Frequenz	100 kHz
Niedrigste Frequenz	10 Hz
Frequenzen pro Dekade	10
Frequenzunterteilung (je Dekade)	logarithmisch

Amplitude	50 mV
RMS Amplitude	✓
Wechselspannungsform	Sinus
Input Connection	Internal

Die Gesamtdauer des ersten gelungenen Experiments sind 44 Stunden, wobei alle vier Stunden eine Impedanzmessung durchgeführt wurde. Mit diesem ersten Experiment sollte die grundsätzliche Eignung und Funktion des Versuchsaufbaus geprüft und ein erstes Orientierungsergebnis gewonnen werden, ohne dass im Vorfeld ein Zeitrahmen bekannt war, innerhalb dessen die Wasseraufnahme im Wesentlichen stattfindet. Darauf ist die kurze Messdauer zurückzuführen. Aufgrund der schlechten Bilanz der Versuchsreihe wird auch diese Orientierungsmessung hier präsentiert werden.

Die Gesamtdauer des zweiten gelungenen Experiments sind 168 Stunden, wobei alle zwei Stunden eine Impedanzmessung durchgeführt wurde.

2.3.2 Bestimmung der einseitigen volumetrischen Wasseraufnahme

2.3.2.1 Messaufbau zur Bestimmung der einseitigen volumetrischen Wasseraufnahme

Die Messungen zur Bestimmung der einseitigen Wasseraufnahme wurden mit der Aufsetzzelle durchgeführt. Abbildung 18 zeigt eine schematische Darstellung, Abbildung 19 ein Foto der Aufsetzzelle.

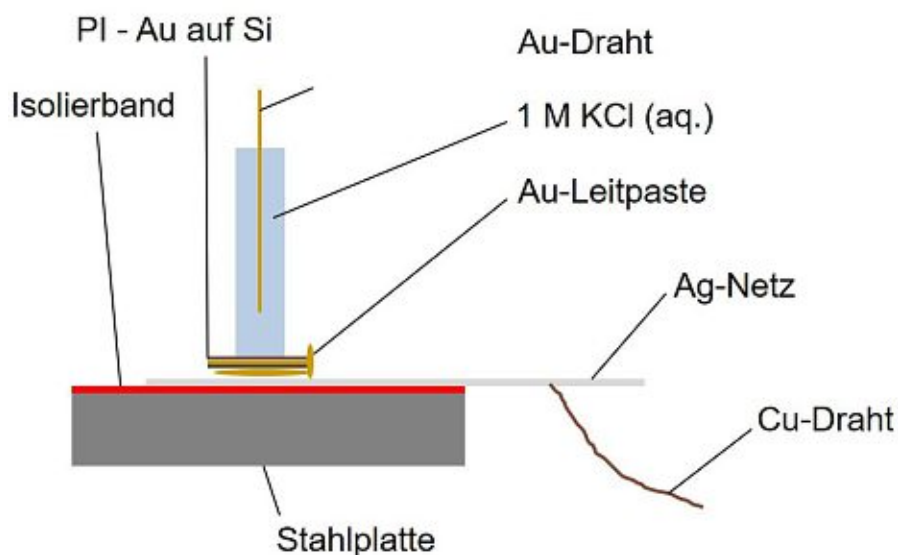


Abbildung 18: schematische Darstellung des Aufbaus der Aufsetzzelle

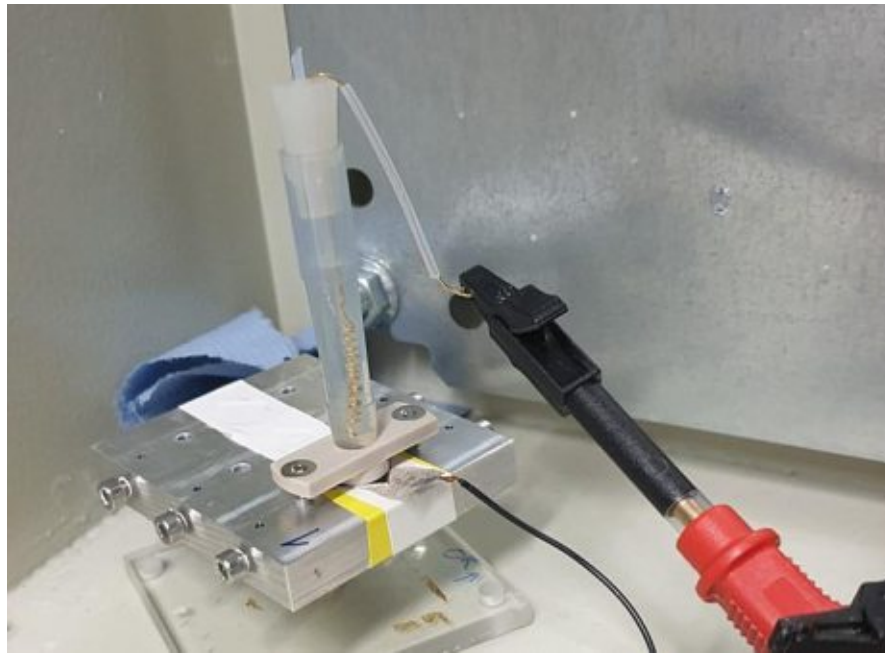


Abbildung 19: schematische Darstellung des Aufbaus der Aufsetzzelle

Der Messaufbau besteht im Wesentlichen aus einer Stahlplatte mit vier quadratischen Vertiefungen mit einer Größe von 1 cm mal 1 cm. Diese Vertiefungen werden mit Isolierband abgeklebt. Die elektrische Kontaktierung der Filme erfolgt über die Goldschicht auf dem Siliciumwafer, in dem dessen Rückseite und eine Kante mit Goldleitpaste bestrichen werden. Dies ist in Abbildung 20 dargestellt.



Abbildung 20: Kontaktierung der Proben mit Goldleitpaste

Auf das Isolierband wird ein Silbernetz gelegt, an das ein isolierter Kupferdraht gelötet ist. Dieses steht in Kontakt mit der kontaktierten Rückseite des Siliciumwafers mit dem Film. Der Siliciumwafer wird mittels einer abdichtenden Klemme mit Schrauben auf der Stahlplatte fixiert. Die Klemme weist ein rundes Loch mit einem Durchmesser von 7 mm auf, das sich

direkt über dem fixierten Film befindet und diejenige Fläche darstellt, über die der zu untersuchende Film mit Elektrolytlösung in Kontakt steht. In diese Öffnung wird eine am zulaufenden Ende passend abgeschnittene Mikroliterpipettenspitze gepresst und mittels eines Gummischlauchstücks, das manschettenartig an der abgeschnittenen Spitze angebracht wird, abgedichtet. Das Volumen der Spitze wird mit Elektrolytlösung gefüllt und mittels eines Gummistopfens verschlossen. Ein durch den Gummistopfen geführter Golddraht dient als Elektrode, sodass eine Zweielektrodenanordnung vorliegt.

2.3.2.2 Proben und Messparameter zur Bestimmung der einseitigen volumetrischen Wasseraufnahme

Zur Bestimmung der einseitigen volumetrischen Wasseraufnahme wurden fünf 6 μm dicke und fünf 12 μm dicke Filme, die auf dem Wafer belassen wurden, wiederum mit 1-molarer Kaliumchloridlösung als Elektrolytlösung gemessen. Die unter 3.1.2 beschriebene Problematik tauchte auch bei diesen Versuchen auf, sodass hiervon zwei 6 μm dicke und zwei 12 μm dicke Filme erfolgreich gemessen werden konnten. In Tabelle 2 sind die Messparameter festgehalten.

Tabelle 2: Messparameter zur Untersuchung der einseitigen volumetrischen Wasseraufnahme

Messparameter	Wert
Höchste Frequenz	100 kHz
Niedrigste Frequenz	1 kHz
Frequenzen pro Dekade	10
Frequenzunterteilung (je Dekade)	logarithmisch
Amplitude	50 mV
RMS Amplitude	✓
Wechselspannungsform	Sinus
Input Connection	Internal

Die Gesamtmessdauer aller gelungenen Experimente ist in Tabelle 3 festgehalten.

Tabelle 3: Übersicht über die gemessenen Proben zur Bestimmung der einseitigen volumetrischen Wasseraufnahme

Probe	Gesamtmessdauer und Zeitintervall
6 μm – Nr. 1	188 h, alle 2 h
6 μm – Nr. 2	292 h, alle 2 h
12 μm – Nr. 1	186 h, alle 2h
12 μm – Nr. 2	168 h, alle 2 h

2.4 Experimente am SI 1260-Impedanzspektrometer zur Beobachtung der Wasserfreisetzung und -wiederaufnahme

Abbildung 21 zeigt das Impedanzspektrometer SI 1260 der Firma Solartron. Es wurde in Verbindung mit einem Keithley 428-Spannungsverstärker eingesetzt, der in Abbildung 22 zu sehen ist. Zur Steuerung des Impedanzspektrometers wurde die früher am Institut programmierte Software FRA-ECI verwendet. Im Verbund mit dem weiter unten beschriebenen Heizsystem erlaubt es diese Messanordnung, regelmäßige Messungen nach festgelegten Zeit- und Temperaturprogrammen durchzuführen.



Abbildung 21: SI 1260-Impedanzspektrometer



Abbildung 22: Keithley-428-Stromverstärker

2.4.1 Messaufbau zur Beobachtung der Wasserfreisetzung und -wiederaufnahme
 Das oben bezeichnete Impedanzspektrometer wurde zusammen mit einem Ofenheizsystem bestehend aus einer Gleichstromquelle von Hewlett-Packard HP 6274B und zwei Thermostaten von Eurotherm eingesetzt. Abbildung 23 zeigt ein Blockschema der verwendeten Messanordnung.

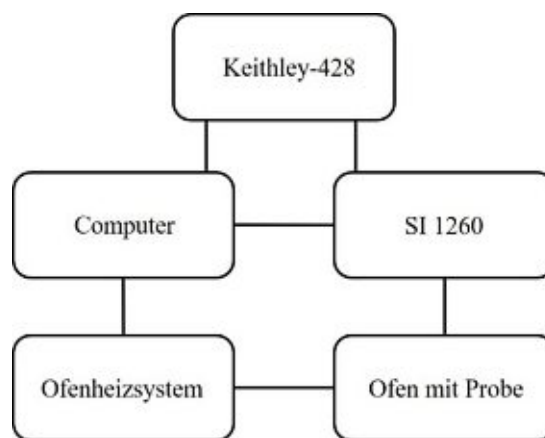


Abbildung 23: Blockschema der Messanordnung

Die Abbildungen 24 und 25 zeigen das System zur Beheizung des Ofens und den Ofen, selbst.



Abbildung 24: System zur Ofenbeheizung

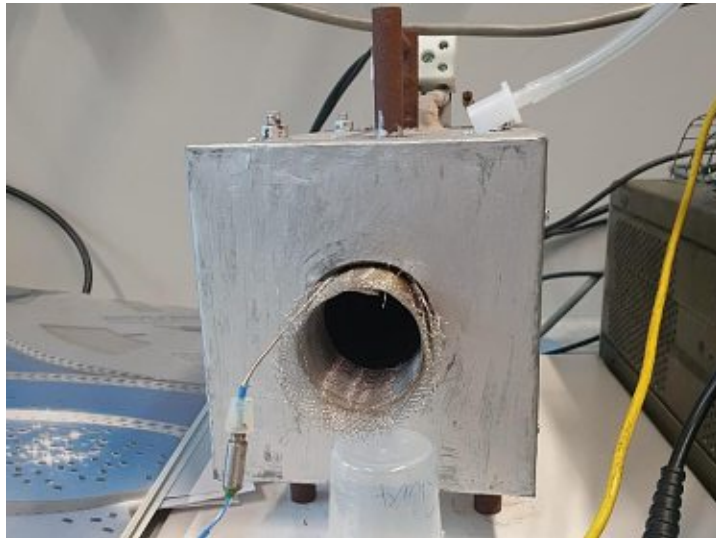


Abbildung 25: Ofen zur Beheizung des Messstandes

In den oben abgebildeten Ofen wird der Messstand eingeführt. Die Abbildungen 26 und 27 zeigen den schematischen Aufbau und ein Foto des Messstandes.

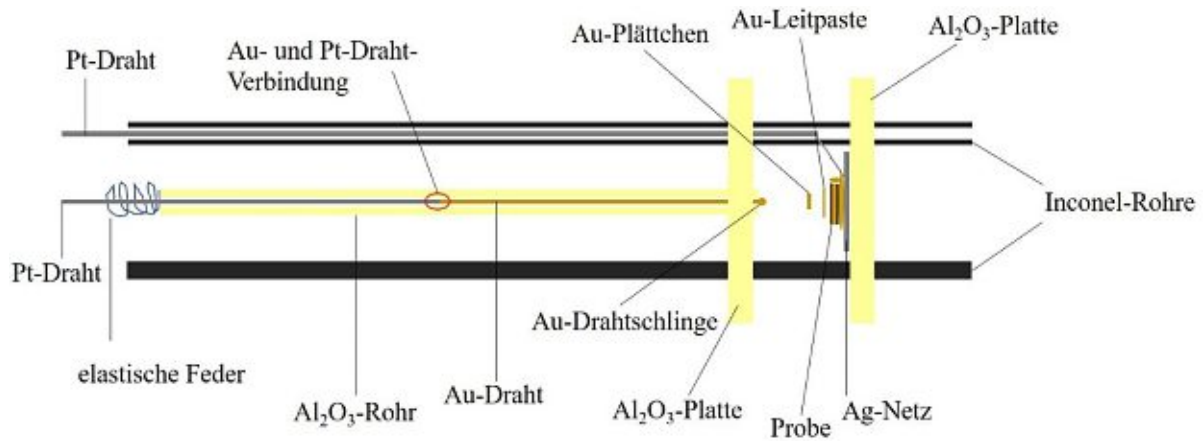


Abbildung 26: schematische Darstellung des Messstandes

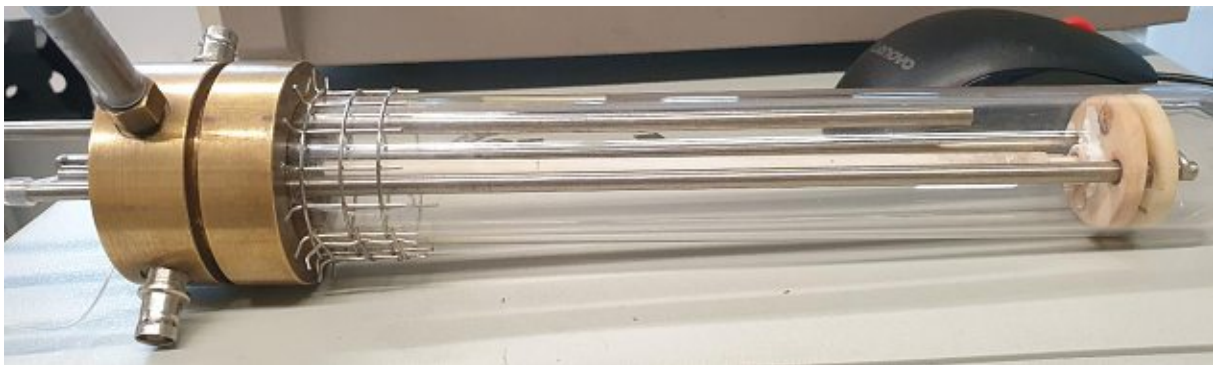


Abbildung 27: Foto des Messstandes

Der Messstand besteht aus einem Messingkopf, in dem einerseits die Kontakte zu den Anschlüssen des Spektrometers und andererseits Bohrungen zur Fixierung von Stahlrohren untergebracht sind. Zwei von diesen werden an ihren anderen Enden in den Bohrungen einer Aluminiumoxidplatte fixiert, die auch als Probenhalterungseinheit dient. In einem der Stahlrohre wird ein isolierter Platindraht geführt, an dessen Ende ein Silbernetz gelötet ist. Auf diesem kommt die Probe, der Siliciumwafer mit dem Film auf Gold zu liegen. Die Kontaktierung zum Silbernetz wird vorgenommen wie in den Experimenten zur einseitigen Wasseraufnahme. Der Film auf der Goldschicht auf der Oberseite des Siliciumwafers wird kontaktiert, indem Goldleitpaste auf genau diejenige Fläche gepinselt wird, die dem Elektrolyten in den Experimenten zur einseitigen Wasseraufnahme exponiert war. In Abbildung 28 ist die Probenhalterungseinheit selbst schematisch dargestellt sowie ein Foto einer kontaktierten Probe enthalten.

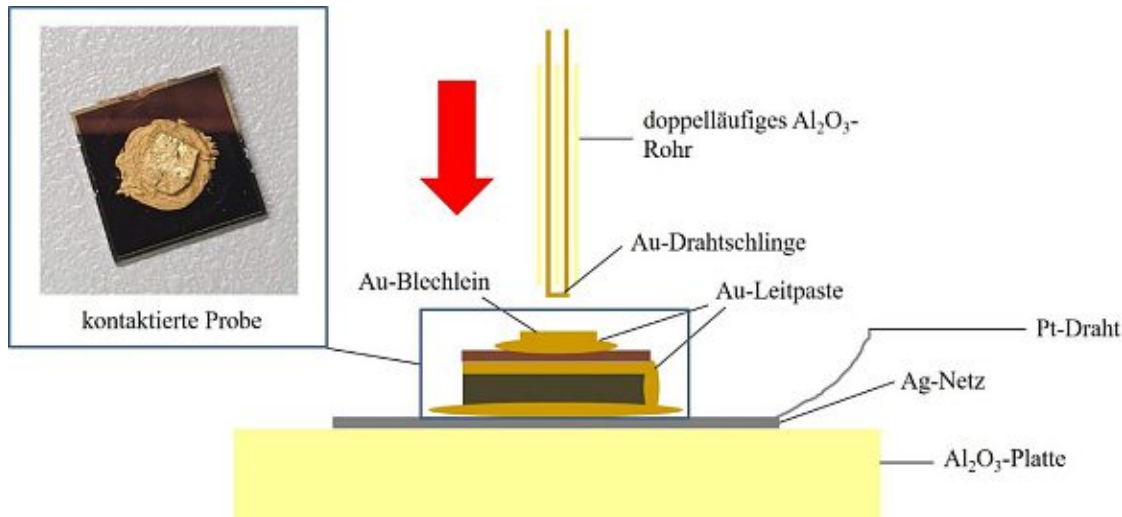


Abbildung 28: schematische Darstellung der Probenhalterungseinheit und Foto einer kontaktierten Probe

In der Mitte des Messingsockels ist ein doppeläufiges Aluminiumoxidrohr fixiert, innerhalb dessen ein Golddraht so geführt wird, dass am probenseitigen Ende dieses Röhrchens eine Golddrahtschlinge freiliegt. Es ist kopfseitig mit einem Federmechanismus ausgestattet, der es erlaubt, die Golddrahtschlinge auf die Probe zu drücken, sodass elektrischer Kontakt hergestellt wird. Um den Film nicht durch die Kraft des Federmechanismus durch die aufgetragene Goldleitpaste hindurch zu beschädigen, wird auf diese ein kleines Goldblechlein gelegt. Der gesamte Aufbau kann zur Durchführung von Experimenten unter Inert- oder Reaktivgasatmosphäre in eine Quarzküvette gesteckt werden. Dazu wird von außen Gas in das dritte Stahlrohr geleitet, welches nicht in der Aluminiumoxidplatte, auf der die Probe eingespannt wird, fixiert ist. Zwecks der Übersichtlichkeit ist dieses nicht in Abbildung 28 zu sehen. Der Messstand wird in der Quarzküvette in das Ofenrohr eingeführt.

2.4.2 Proben und Messparameter zur Beobachtung der Wasserfreisetzung und -wiederaufnahme

Zur Durchführung dieser Experimentreihe wurden zwei 6 μm dicke und zwei 12 μm dicke Filme für 1 Woche mit 1-molarer Kaliumchloridlösung behandelt, also prinzipiell in der gleichen Art, wie auch die Proben zur Bestimmung der einseitigen volumetrischen Wasseraufnahme behandelt wurden. Nach dieser Behandlung, unter der es zur Wasseraufnahme kommt, wurden die Proben jeweils in den Messstand eingebaut und dem folgenden Temperaturprogramm unterzogen:

$$22\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 80\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 200\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 80\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 22\text{ }^{\circ}\text{C}$$

Während dieses Temperaturprogrammes wurden alle fünf Minuten und dann, wenn das entsprechende Temperaturniveau erreicht war, nach einer angemessenen Zeit Impedanzmessungen durchgeführt. Die Messparameter sind in Tabelle 4 festgehalten.

Tabelle 4: Messparameter zur Beobachtung der Wasserfreisetzung und -wiederaufnahme

Messparameter	Wert
höchste Frequenz	100 kHz
niedrigste Frequenz	100 Hz
Frequenzen pro Dekade	10
Frequenzunterteilung (gesamter Messbereich)	logarithmisch
Amplitude	1 V, entsprechend 100 mV
Auto Integration	V2 long
Wechselspannungsform	Sinus
Frequenzen pro Dekade	10
Frequenzunterteilung (je Dekade)	logarithmisch
Mode	abs, phi
Source	V1/V2
Verstärkungsfaktor	10^4 V/A
Filter Rise Time	10 μ s

Von den 6 und 12 μ m dicken Proben wurde jeweils eine mit und eine ohne Stickstoffspülung während des Temperaturprogramms gemessen.

2.4.3 Messaufbau zur Bestimmung des Verstärkereinflusses

Wie eingangs erwähnt, müssen die Daten aus den Messungen am SI 1260-Impedanzspektrometer einer Korrektur unterzogen werden. Dies geht auf den Einfluss des Verstärkers zurück, der den Phasenwinkel der Impedanz proportional zu einer Polynomfunktion der Frequenz verfälscht. Um den Einfluss des Verstärkers als Ersatzschaltbild simulieren und dann von den Originalimpedanzspektren subtrahieren zu können, wird ein Dünnschichtwiderstand mit einem elektrischen Widerstand von 10 M Ω mit denselben Messparametern wie die Proben gemessen. Dazu dient der Messaufbau, der schematisch in Abbildung 29 schematisch dargestellt ist.

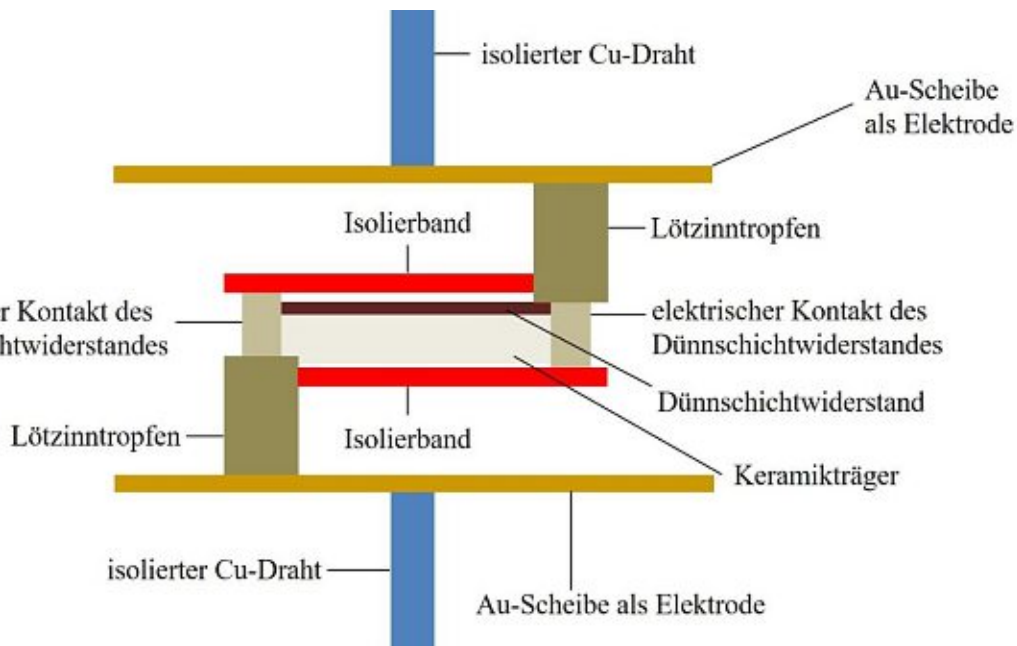


Abbildung 29: schematische Darstellung des Messaufbaus zur Durchführung der Korrekturmessungen

Kernstück des Messaufbaus sind zwei Goldscheibchen, an die jeweils ein Kupferdraht gelötet ist. Der Dünnschichtwiderstand besteht aus einem Film auf einem Keramikträger, an dessen beide Enden jeweils ein elektrischer Kontakt angebracht ist. An diese Kontakte wurde ein Lötzinntropfen angepunktet, und zwar gegengleich, das heißt mit Bezug auf Abbildung 30 ein Lötzinntropfen auf der linken Seite unten und ein Lötzinntropfen auf der rechten Seite oben. So wird der Widerstand zwischen die Goldscheiben gepresst. Zur Vermeidung unerwünschten elektrischen Kontakts werden die Kontakte an den Stellen, an denen kein Lötzinntropfen angepunktet wurde mit Isolierband verklebt.

3 Auswertung

3.1 Bestimmung der Kapazität

Die Grundlage für die Berechnung von Werten der volumetrischen Wasseraufnahme und des Diffusionskoeffizienten in dieser Arbeit ist die Bestimmung der Kapazität. Dies kann einerseits durch Berechnung aus den Impedanzmessdaten und andererseits durch Simulationen an geeigneten Ersatzschaltbildern erfolgen.

Zur Berechnung der Kapazität aus Impedanzmessdaten wurden mit den Gleichungen

$$C_{Im} = -\frac{1}{\omega \cdot Z''} \quad (96)$$

und

$$C_{HF} = -\frac{Z''}{\omega \cdot |Z|^2}. \quad (99)$$

zwei Möglichkeiten genannt. Es werden die Ergebnisse für beide Möglichkeiten dargestellt und miteinander verglichen. Dazu werden, sofern nicht anders angegeben, die Messdaten bei einer Frequenz von 10 kHz herangezogen.

Zur Simulation von Kapazitäten wird das Programm ZView[®] verwendet, mittels dessen man frequenzunabhängige Werte für die Kapazität erhält.

Zur Berechnung der volumetrischen Wasseraufnahme in % wurden die Brasher-Kingsbury-Gleichung [16]

$$X_V = \frac{100 \cdot \lg\left(\frac{C_m}{C_{m,0}}\right)}{\lg(80)} \quad (59)$$

und die Gleichung von Castela und Simões [18]

$$\Phi_{w,TS} = \frac{C - C_0}{C_w - C_a} \quad (77)$$

sowie deren Vereinfachung

$$\Phi_{w,BS} = \frac{C - C_0}{C_w}. \quad (78)$$

vorgelegt. Gleichung (77) wird als Dreikomponentennäherung und Gleichung (78) als Zweikomponentennäherung bezeichnet. Diese drei Gleichungen werden eingesetzt.

3.2 Auswertung der Autolab-Messungen

3.2.1 Berechnung der volumetrischen Wasseraufnahme

Für die Bestimmung der zweiseitigen und einseitigen volumetrischen Wasseraufnahme anhand der Kapazitätswerte aus den Messungen am Autolab-Impedanzspektrometer werden die Gleichungen (59), (77) und (78) herangezogen. Der Versuch, die Spektren an Ersatzschaltbilder anzupassen war mit Fehlern in der Größenordnung von 100 % und mehr verbunden, weshalb von dieser zweiten Möglichkeit Abstand genommen wurde.

Da drei Möglichkeiten zur Berechnung der volumetrischen Wasseraufnahme und zwei Wege zur Kapazitätsbestimmung aus den zweiseitigen und einseitigen Experimenten genutzt werden, resultieren insgesamt sechs zeitliche Verläufe für die volumetrische Wasseraufnahme, die für die einzelnen Proben miteinander verglichen werden. Diese sind systematisch aufgezählt:

- C_{Im} in Brasher-Kingsbury-Gleichung $\rightarrow X_{V, BK, Im}$
- C_{HF} in Brasher-Kingsbury-Gleichung $\rightarrow X_{V, BK, HF}$
- C_{Im} in Dreikomponenten-Castela-Simões-Modell $\rightarrow X_{V, TS, Im}$
- C_{HF} in Dreikomponenten-Castela-Simões-Modell $\rightarrow X_{V, TS, HF}$
- C_{Im} in Zweikomponenten-Castela-Simões-Modell $\rightarrow X_{V, BS, Im}$
- C_{HF} in Zweikomponenten-Castela-Simões-Modell $\rightarrow X_{V, BS, HF}$

3.2.2 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

Duncan und Broughton [31] stellen in ihrem praktischen Leitfaden des National Physical Laboratory unter Berufung auf [32, 33] die Funktion

$$\varphi(t) = \frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2 \cdot n + 1)^2} \cdot \exp \left[\frac{-(2 \cdot n + 1)^2 \cdot D \cdot \pi^2 \cdot t}{4 \cdot l^2} \right], \quad n \in \mathbb{N}. \quad (45)$$

dar als das Verhältnis der Massen des aufgenommenen Wassers bezogen auf die Masse der Probe vor der Wasseraufnahme zu einem beliebigen Zeitpunkt t und zum Zeitpunkt der Sättigung, also als

$$\varphi(t) = \frac{X_M(t)}{X_M(t = \infty)}, \quad (103)$$

wobei $X_M(t)$ den Massenanteil von Wasser an der trockenen Probe zu einem beliebigen Zeitpunkt t bezeichnet:

$$X_M(t) = \frac{M(t) - M(t = 0)}{M(t = 0)} = \frac{M_t}{M(t = 0)}. \quad (104)$$

$M(t)$ bezeichnet die Masse der Probe mitsamt dem aufgenommenen Wasser und $M(t=0)$ die Masse der trockenen Probe. Somit und unter Berücksichtigung der Gleichungen (60) beziehungsweise (61) gilt

$$\varphi(t) = \frac{X_M(t)}{X_M(t = t_\infty)} = \frac{\frac{M_t}{M(t = 0)}}{\frac{M_\infty}{M(t = 0)}} = \frac{M_t}{M_\infty} = \frac{x(t)}{x_\infty}, \quad (105)$$

weshalb man für eine Probe, die zum Zeitpunkt $t = 0$ trocken ist

$$\frac{X_V(t)}{X_{V,S}} = \sqrt{D_{app}} \cdot \frac{2 \cdot \sqrt{t}}{h \cdot \sqrt{\pi}} \quad (106)$$

schreiben kann für einseitige Wasseraufnahme beziehungsweise

$$\frac{X_V(t)}{X_{V,S}} = \sqrt{D_{app}} \cdot \frac{4 \cdot \sqrt{t}}{h \cdot \sqrt{\pi}} \quad (107)$$

für zweiseitige Wasseraufnahme. Der Unterschied bezüglich der Faktoren 2 beziehungsweise 4 geht auf die unterschiedliche Berücksichtigung der ein- bzw. zweiseitigen Wassereexposition zurück: Im Falle der einseitigen Exposition ist die doppelte Schichtdicke zu berücksichtigen [32]. Mit den unterschiedlichen Faktoren in den Gleichungen (106) und (107) kann sowohl im Falle einseitiger als auch im Falle zweiseitiger Wassereexposition die tatsächliche Schichtdicke für l eingesetzt werden.

Die Auftragung des Quotienten $\frac{x(t)}{x_\infty}$ gegen $\frac{2 \cdot \sqrt{t}}{h \sqrt{\pi}}$ beziehungsweise $\frac{4 \cdot \sqrt{t}}{h \sqrt{\pi}}$ sollte zwischen $t = 0$ und $t = t_\infty$ einen linearen Bereich zeigen mit $\sqrt{D_{app}}$ als Steigung, aus der D_{app} selbst berechnet werden kann [31, 32, 34, 35].

Durch Entwicklung von Gleichung (45) in eine Reihe, Berücksichtigung von Gleichung (106) und Umstellung nach $x(t)$ kann man die Approximation

$$x(t) = x_\infty \cdot \left\{ 1 - \frac{8}{\pi} \cdot \exp \left[-\pi^2 \cdot \left(\frac{D_{app} \cdot t}{h^2} \right) \right] \right\} \quad (108)$$

für

$$\frac{D_{app} \cdot t}{h^2} > 0,05 \Leftrightarrow t > \frac{0,05 \cdot h^2}{D_{app}} \quad (109)$$

schreiben. Eine ähnliche Approximation ist

$$x(t) = x_\infty \cdot \left\{ 1 - \exp \left[-7,3 \cdot \left(\frac{D_{app} \cdot t}{h^2} \right)^{\frac{3}{4}} \right] \right\} \quad (110)$$

[32].

3.3 Auswertung der SI 1260-Messungen

3.3.1 Bestimmung des Geräteinflusses

Der Einsatz des Keithley-428-Strom-Spannungsverstärkers zeigt sich im Bode-Diagramm in Form einer polynomiellen Abweichung vom korrekten Phasenwinkel, die von der Frequenz abhängig ist und korrigiert werden muss. Die erwähnte Abweichung sei an der folgenden Abbildung 30 demonstriert, in der diese im unkorrigierten Bode-Diagramm einer 6 μm dicken Polyimid-Folie auf Gold rot markiert zu sehen ist.

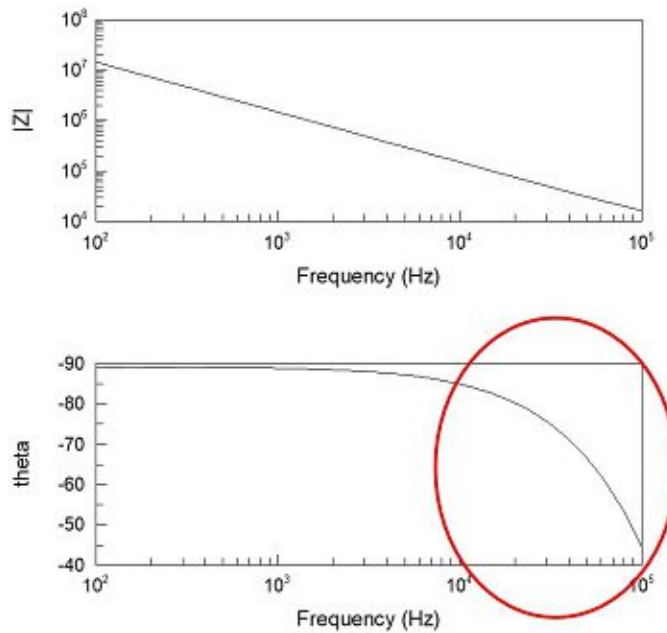


Abbildung 30: Original-Bode-Diagramm einer 6 µm dicken Polyimid-Folie auf Gold

Aufgrund des kapazitiven Verhaltens der Proben ist tatsächlich ein konstanter Phasenwinkel von rund 90° oder weniger im Falle von Nichtidealität der Kapazität zu erwarten. Um diesen Fehler quantifizieren und aus den Originaldaten zu entfernen, wird versucht, ein Ersatzschaltbild zu finden, das den Verstärkereinfluss modelliert. Zur Erlangung einer Idee, wie die Modellierung dieser Abweichung aussehen könnte, werden die Messdaten des 10 MΩ-Modellwiderstandes herangezogen. Es wird von dem in Abbildung 31 gezeigten Ersatzschaltbild als Startpunkt ausgegangen.

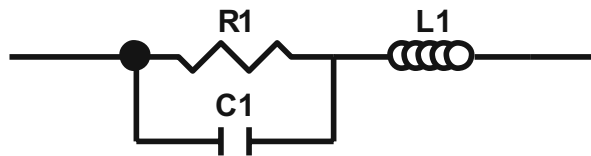


Abbildung 31: Ersatzschaltbild zur versuchsweisen Modellierung des Verstärkereinflusses

R1 soll den tatsächlichen Widerstand, C1 den Einfluss des Messaufbaus und L1 den Einfluss des Verstärkers charakterisieren. Tabelle 5 zeigt die Simulationsergebnisse.

Tabelle 5: Ergebnisse der Anpassung des Ersatzschaltbildes aus Abbildung x an das Impedanzspektrum des 10 MΩ-Widerstandes

Ersatzschaltelement	Simulationsergebnis	Fehler	Fehler in %
R1	$9,2777 \cdot 10^6 \Omega$	$3,2506 \cdot 10^5 \Omega$	3,5037
C1	$1,530 \cdot 10^{-12} \text{ F}$	$1,0412 \cdot 10^{-12} \text{ F}$	6,8043
L1	$8,2454 \cdot 10^{-6} \text{ H}$	0,30236 H	$3,667 \cdot 10^6$

Aufgrund des sehr hohen prozentuellen Fehlers für den simulierten Wert der Induktivität L1 wird dieses Ersatzschaltbild intuitiv adaptiert, bis man mit dem in Abbildung 32 gezeigten Ersatzschaltbild eine passende Modellierung des Verstärkereinflusses gefunden zu haben scheint.

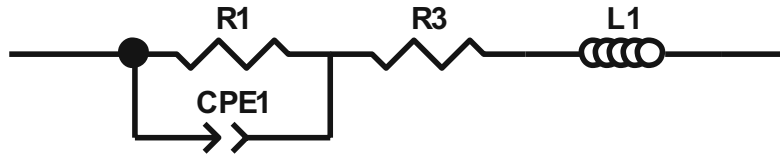


Abbildung 32: mögliches Ersatzschaltbild zur Korrektur des Verstärkereinflusses

Tabelle 6 zeigt die entsprechenden Simulationsergebnisse.

Tabelle 6: Ergebnisse der Anpassung des Ersatzschaltbildes aus Abbildung x an das Impedanzspektrum des 10 MΩ-Widerstandes

Ersatzschaltelement	Simulationsergebnis	Fehler	Fehler in %
R1	$9,4446 \cdot 10^6 \Omega$	14962 Ω	0,15842
CPE1-T	$2,208 \cdot 10^{-12}$	$3,906 \cdot 10^{-14}$	1,7692
CPE1-P	0,98671	0,0016116	0,16333
R3	704950 Ω	5173,2 Ω	0,73384
L1	0,32964 H	0,0093054 H	2,8229

Das Glied R2 – L1 scheint geeignet zu sein, den Verstärkereinfluss zu modellieren. Im Laufe der Adaptierung hat sich mit CPE1 ein Konstant-Phasen-Element zwischenzeitlich als geeignet erwiesen. Als Vereinfachung des in Abbildung 32 gezeigten Ersatzschaltbildes kann CPE1 auch wieder durch einen Kondensator ersetzt werden, sodass eine akzeptable Simulation gelingt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 festgehalten.

Tabelle 7: Ergebnisse für die Anpassung des vereinfachten Ersatzschaltbildes an das Impedanzspektrum des 10 MΩ-Widerstandes

Ersatzschaltelement	Simulationsergebnis	Fehler	Fehler in %
R1	$9,3624 \cdot 10^6 \Omega$	16301 Ω	0,17411
C1	$1,910 \cdot 10^{-12} \text{ F}$	$6,225 \cdot 10^{-15} \text{ F}$	0,32592
R3	738800 Ω	4575 Ω	0,61925
L1	0,28425 H	0,011154 H	3,924

Mit dem in Abbildung 31 gezeigten Ersatzschaltbild können – ohne die nachgeschaltete Induktivität – wie an früherer Stelle erörtert auch die Proben selbst modelliert werden. Wird versucht, ein Ersatzschaltbild zur Berücksichtigung dielektrischer Verluste an den 10 M Ω -Widerstand anzupassen, so nehmen die Simulationsergebnisse für R2 Werte um 0 an und L1 allein scheint zur Modellierung des Verstärkereinflusses zu genügen, sodass das Ersatzschaltbild in Abbildung 33 verwendet werden kann.

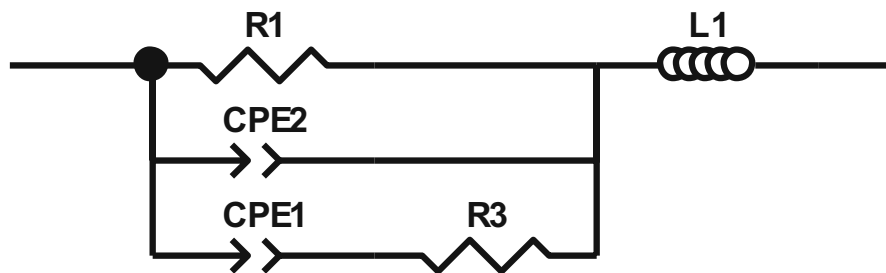


Abbildung 33: Ersatzschaltbild zur Berücksichtigung dielektrischer Verluste

Tabelle 8 zeigt die Ergebnisse der Anpassung des in Abbildung 33 gezeigten Ersatzschaltbildes.

Tabelle 8: Ergebnisse für die Anpassung des Ersatzschaltbildes zur Berücksichtigung dielektrischer Verluste an das Impedanzspektrum des 10 M Ω -Widerstandes

Ersatzschaltelement	Simulationsergebnis	Fehler	Fehler in %
R1	$1,0148 \cdot 10^7 \Omega$	14557 Ω	0,14345
CPE2-T	$7,054 \cdot 10^{-13}$	$5,1122 \cdot 10^{-13}$	72,473
CPE2-P	0,9576	0,04125	4,3076
CPE1-T	$1,222 \cdot 10^{-12}$	$3,2986 \cdot 10^{-13}$	26,987
CPE1-P	0,99877	0,014669	1,4687
R3	$1,3664 \cdot 10^6 \Omega$	$2,2342 \cdot 10^5 \Omega$	16,351
L1	0,54724 H	0,038984 H	7,1237

Abbildung 33 zeigt das Ersatzschaltbild, das an die Impedanzspektren der Proben anzupassen sein sollte. Obwohl die Fehler einzelner Parameter recht groß sind, wurden dennoch Versuche dazu unternommen mit dem Ergebniss, dass CPE1-P Werte > 1 annimmt. Unter 3.3.2 werden die Ersatzschaltbilder angeführt, die tatsächlich verwendet wurden.

Unabhängig davon, welches Glied zur Korrektur des Verstärkereinflusses benötigt wird, wird das korrigierte Impedanzspektrum berechnet, in dem das simulierte Impedanzspektrum des Korrekturgliedes – R2 – L1 oder L1 allein – vom Originalimpedanzspektrum abgezogen wird. Dazu muss berücksichtigt werden, dass

- die Gesamtimpedanz einer Serienschaltung sich additiv aus den Impedanzen der einzelnen Schaltelemente in Reihe zusammensetzt:

$$Z_{ges}(\omega) = \sum_{i=1}^n Z_i(\omega). \quad (111)$$

- der Abzug für jeden einzelnen Messpunkt bezogen auf die Frequenz durchzuführen ist.
- die Regeln für das Rechnen mit komplexen Zahlen gelten. Für beliebige komplexe Zahlen X_1 und X_2 mit den Real- und Imaginärteilen X_1' und X_1'' , dem Absolutbetrag $|X|$ und dem Argument φ gilt

$$\begin{aligned} X_2 - X_1 &= X_2' + j \cdot X_2'' - (X_1' + j \cdot X_1'') = X_2' + j \cdot X_2'' - X_1' - j \cdot X_1'' = \\ &= |X_2| \cdot \cos \varphi_2 + |X_2| \cdot j \cdot \sin \varphi_2 - |X_1| \cdot \cos \varphi_1 - |X_1| \cdot j \cdot \sin \varphi_1 = \\ &= |X_2| \cdot \cos \varphi_2 - |X_1| \cdot \cos \varphi_1 + j \cdot (|X_2| \cdot \sin \varphi_2 - |X_1| \cdot \sin \varphi_1). \end{aligned} \quad (112)$$

Um die korrigierten frequenzabhängigen Real- und Imaginärteile $Z'_{korr}(\omega)$ und $Z''_{korr}(\omega)$ zu erhalten, sind bei jeder Frequenz von den Real- und Imaginärteilen $Z'_{ges}(\omega)$ und $Z''_{ges}(\omega)$ des unkorrigierten Originalspektrums die Real- und Imaginärteile $Z'_{R2-L1}(\omega)$ und $Z''_{R2-L1}(\omega)$ beziehungsweise $Z'_{L1}(\omega)$ und $Z''_{L1}(\omega)$ des Korrekturgliedes abzuziehen. Für die Impedanz $Z_{R2-L1}(\omega)$ des Korrekturgliedes R2 – L1 gilt

$$Z_{R2-L1}(\omega) = Z'_{R2-L1}(\omega) + Z''_{R2-L1}(\omega) = R2 + j \cdot \omega \cdot L1 \quad (113)$$

und für die Impedanz $Z_{L1}(\omega)$ von L1

$$Z_{L1}(\omega) = Z'_{L1}(\omega) + Z''_{L1}(\omega) = j \cdot \omega \cdot L1. \quad (114)$$

Für den um R2 – L1 korrigierten Realteil $Z'_{korr}(\omega)$ gilt folglich

$$Z'_{korr}(\omega) = Z'_{ges}(\omega) - Z'_{R2-L1}(\omega) = Z'_{ges}(\omega) - R2 \quad (115)$$

und für den um L1 korrigierten

$$Z'_{korr}(\omega) = Z'_{ges}(\omega). \quad (116)$$

Für die korrigierten Imaginärteile gilt in beiden Fällen

$$Z''_{korr}(\omega) = Z''_{ges}(\omega) - Z''_{R2-L1/L1}(\omega) = Z''_{ges}(\omega) - j \cdot \omega \cdot L. \quad (117)$$

In dieser Weise wird jedes einzelne Spektrum, das zur Verfolgung des zeitlichen Kapazitätsverlaufs aufgezeichnet wird, korrigiert.

Es ist zu betonen, dass die simulierten Werte von R3 und L1, unabhängig davon, ob R3 und L1 in Serie oder L1 allein zur Modellierung des Verstärkereinflusses dienen, keinerlei physikalische Bedeutung haben.

3.3.2 Überprüfte Ersatzschaltbilder

Die Ersatzschaltbilder, die jeweils an das Originalspektrum des Polyimids angepasst werden, sind in den folgenden Abbildungen 34 – 37 festgehalten.

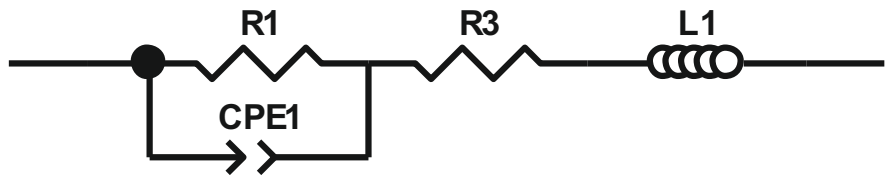


Abbildung 34: Ersatzschaltbild 1

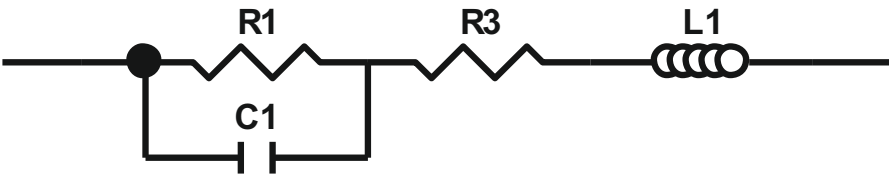


Abbildung 35: Ersatzschaltbild 2

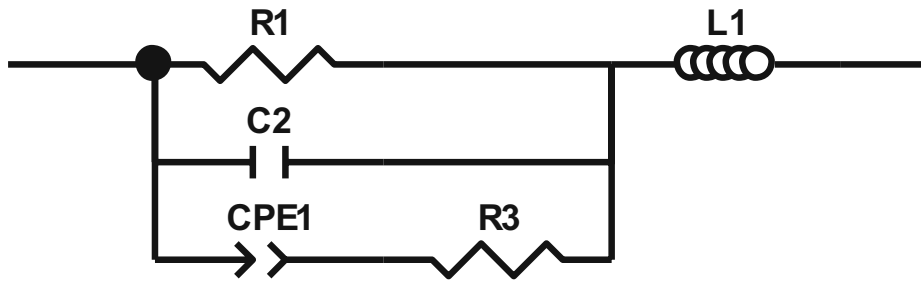


Abbildung 36: Ersatzschaltbild 3

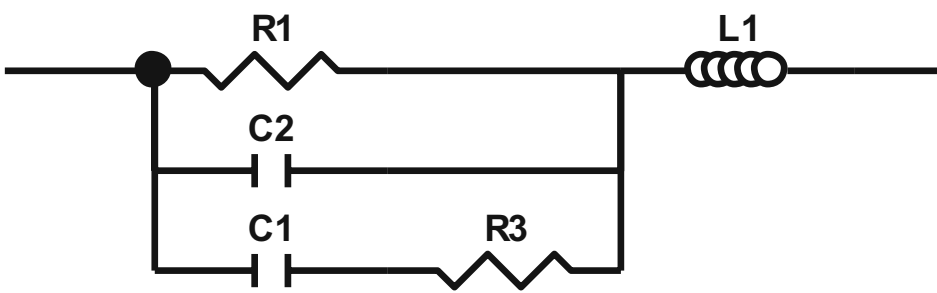


Abbildung 37: Ersatzschaltbild 4

Aus den Ersatzschaltbildern 2 und 4 können die Kapazitäten direkt den Simulationsergebnissen entnommen werden. Im Fall von Ersatzschaltbild 4 müssen die Ergebnisse für C1 und C2 gemäß der Regel zur Berechnung der Kapazität einer Parallelschaltung zweier Kapazitäten addiert werden, um die Gesamtkapazität zu erhalten. Die CPE-T-Werte der Konstant-Phasen-Elemente sind nicht mit der effektiven Kapazität identisch und könnten nur dann addiert werden, wenn die CPE-P-Werte identisch sind, was in den gegenständlichen Simulationen praktisch nicht Fall ist. Insbesondere ergibt sich daraus, dass für Ersatzschaltbild 3 die Kapazität C2 und der CPE-T1-Wert des Konstant-Phasen-Elementes CPE1 nicht addiert werden können. Die Berechnung der effektiven Kapazität aus den Werten CPE-T und CPE-P scheitert daran, dass die Verwendung der bereits vorgestellten Gleichungen

$$C_{Bruug} = Y_0^{\frac{1}{n}} \cdot \left(\frac{1}{R_s}\right)^{\frac{n-1}{n}} \quad (100)$$

und

$$C_{H.} = Y_0^{\frac{1}{n}} \cdot \left(\frac{1}{R_t}\right)^{\frac{n-1}{n}} \quad (101)$$

an das Vorliegen des in Abbildung 15 gezeigten Ersatzschaltbildes gekoppelt sind. Dieses ist entweder im Fall von Gleichung (97) nicht zutreffend oder das Ersatzschaltelement R1 kann nicht zuverlässig simuliert werden, wie dies bei Gleichung (98) der Fall ist.

Für alle Ersatzschaltbilder wird die (Gesamt-)Kapazität anhand der Gleichungen

$$C_{Im} = -\frac{1}{\omega \cdot Z''} \quad (96)$$

und

$$C_{HF} = -\frac{Z''}{\omega \cdot |Z|^2} \quad (99)$$

berechnet.

Tabelle 9 fasst zusammen, wie die Kapazitäten für die einzelnen Ersatzschaltbilder bestimmt werden.

Tabelle 9: Kapazitätsbestimmung für die einzelnen Ersatzschaltbilder

Ersatzschaltbild	aus Simulation	C _{Im}	C _{HF}
1		✓	✓
2	✓	✓	✓
3		✓	✓
4	✓	✓	✓

Es resultieren somit verschiedene Verläufe der Kapazität in Abhängigkeit der Zeit, die miteinander verglichen werden.

3.3.3 Indirekte Bestimmung der volumetrischen Wasseraufnahme aus den SI 1260-Messungen

Für diejenigen Experimente, die im Stickstoffstrom durchgeführt wurden, sollte anhand der Kapazitätsverläufe festzustellen sein, dass das in der Vorbehandlung aufgenommene Wasser zunächst bei steigender Temperatur freigesetzt wird und durch die Abfuhr des gasförmigen Wassers mit dem Stickstoffstrom auch dann, wenn nach der Abkühlphase Raumtemperatur

erreicht wird, nicht wiederaufgenommen wird. Somit kann auf das Ausmaß der volumetrischen Wasseraufnahme, die während der Vorbehandlung stattgefunden hat, mittels der Gleichungen (59), (77) und (78) rückgeschlossen werden. Für jede in Tabelle 9 gelistete Art der Kapazitätsbestimmung werden somit drei verschiedene Werte für die volumetrische Wasseraufnahme berechnet und diese miteinander verglichen.

4 Resultate und Diskussion

4.1 Ergebnisse der Bestimmung der zweiseitigen volumetrischen Wasseraufnahme

4.1.1 Kapazitäten der 6 μm -Proben bei zweiseitiger Wasseraufnahme

Abbildung 38 zeigt die Kapazitäten der beiden 6 μm dicken freien Filme im zeitlichen Verlauf sowie als Gegenüberstellung.

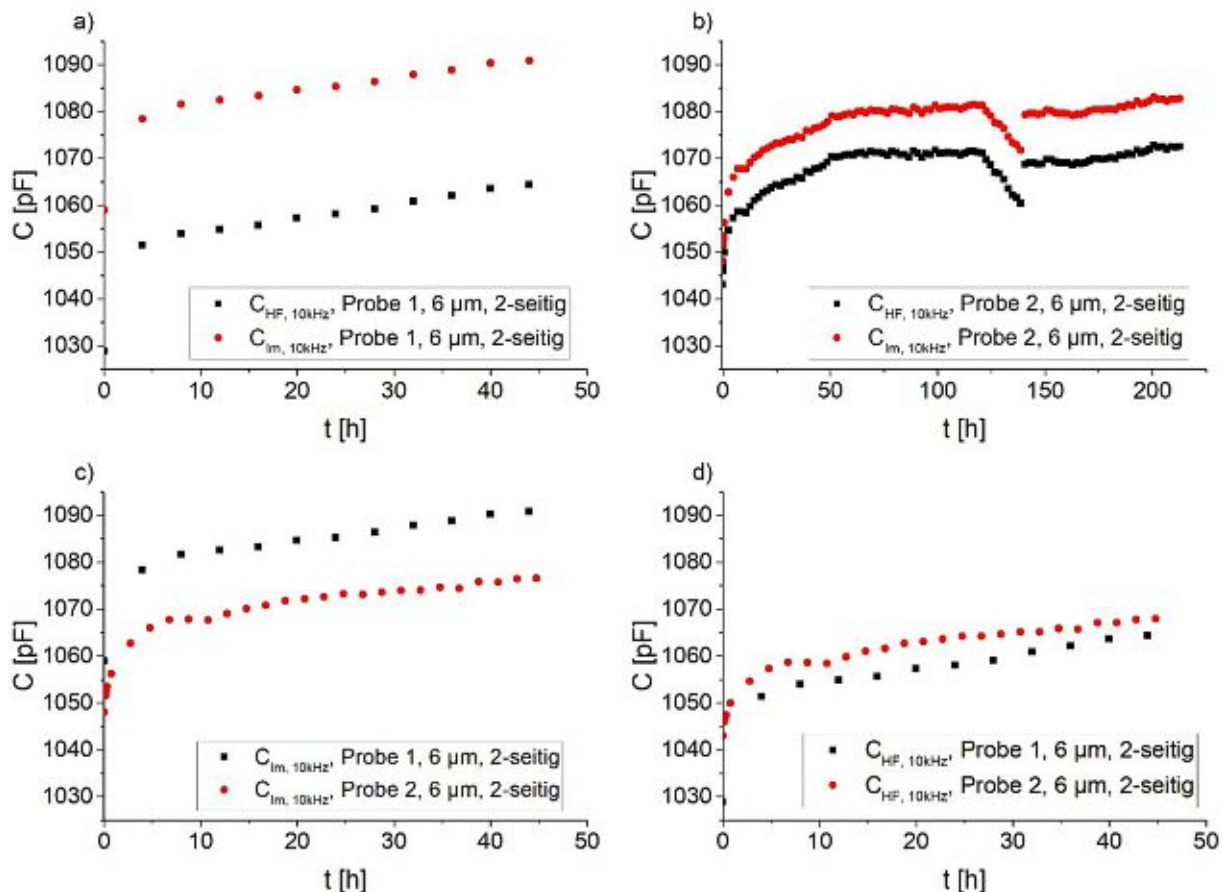


Abbildung 38: C_{HF} und C_{Im} für a) Probe 1, 6 μm , 2-seitig, b) Probe 1, 6 μm , 2-seitig; Gegenüberstellung von c) C_{Im} von Probe 1 und Probe 2, jeweils 6 μm , zweiseitig, d) C_{HF} von Probe 1 und Probe 2, jeweils 6 μm , zweiseitig

Die Kapazitätsverläufe der beiden Proben starten und entwickeln sich auf einem ähnlichen Niveau zwischen rund 1030 und 1090 pF und haben die gleiche prinzipielle Form. Bei Probe 1 (Abbildung 38 a)) verläuft C_{HF} niedriger als C_{Im} . Innerhalb der ersten vier Stunden des Experimentes kommt es zum größten Kapazitätsanstieg. Bei den Anstiegen handelt es sich um $\Delta C_{HF} \approx 23$ pF und $\Delta C_{Im} \approx 19$ pF. Bei Probe 2 (Abbildung 38 b)) liegen die Startwerte der Kapazitäten wesentlich näher beieinander als bei Probe 1, wobei C_{HF} ebenso niedriger als C_{Im} verläuft. Die Kapazität ist aufgrund der dichteren Messintervalle insbesondere in der Anfangsphase des Experimentes zeitlich höher aufgelöst. Wieder ist der größte

Kapazitätsanstieg in der Anfangsphase auszumachen, wobei es bereits in dieser besser aufgelösten Phase sukzessive zu einer Verlangsamung des Kapazitätsanstiegs kommt. Bis zum Zeitpunkt $t = 4,76$ h (Vergleichsergebnis für exakt vier Stunden nicht verfügbar) kommt es zu Kapazitätsanstiegen von $\Delta C_{HF} \approx 14$ pF und $\Delta C_{Im} \approx 18$ pF. Tendenziell geht der Anstieg in dieser Phase bei Probe 2 langsamer vonstatten. Ab dem Zeitpunkt $t = 10,76$ h kommt es zu einer Verlangsamung des Anstiegs. Nach 50 Stunden wird ein Plateau erreicht, was mit dem Sättigungsniveau im in Abbildung 12 dargestellten schematischen Verlauf der Kapazität während der Wasseraufnahme durch ein Polymer kompatibel ist. Etwa zwischen den Zeitpunkten 125 h und 150 h kommt es zu einem Abfall der Kapazitäten. Dafür kann keine Erklärung gefunden werden. Ursächlich für den Kapazitätsanstieg ist die Aufnahme von Wasser und es ist nicht davon auszugehen, dass es dabei zu abrupten Veränderungen kommt, wie es die Kapazitätsverläufe nahelegen würden.

Dass C_{Im} höher liegt als C_{HF} ist prinzipiell zu erwarten. Zur Begründung seien nochmals die Gleichungen

$$C_{Im} = -\frac{1}{\omega \cdot Z''} \quad (96)$$

und

$$C_{HF} = -\frac{Z''}{\omega \cdot |Z|^2} \quad (99)$$

angeführt. Erweitert man den Bruch in Gleichung (96) mit Z'' , so zeigt sich im Vergleich mit Gleichung (99), dass

$$-\frac{Z''}{\omega \cdot Z''^2} \geq -\frac{Z''}{\omega \cdot |Z|^2}, \quad (118)$$

also

$$C_{Im} \geq C_{HF} \quad (96)$$

da

$$Z''^2 \leq |Z|^2. \quad (119)$$

Aus Abbildung 38 c) und d) ist ersichtlich, dass C_{Im} bei Probe 1 höher verläuft als bei Probe 2 und auf C_{HF} das Gegenteil zutrifft. Es scheint zwischen den beiden Kapazitätsverläufen eine Art von „Aufspaltung“ relativ zueinander zu geben, die bei Probe 1 wesentlich größer ausfällt als bei Probe 2 (vergleiche Abbildung 38 a) und b)). Dies kann entweder ein Zufall sein, oder es gibt einen Unterschied zwischen den beiden Proben. Es ist anzunehmen, dass sich diese Eigenschaft der Kapazitätsverläufe in den Wasseraufnahmeverläufen wiederfinden wird.

Von der Herstellerseite gibt es die Information, dass zwischen der Goldschicht und dem Polyimidfilm eine zusätzliche Schicht liegt, über deren genaue Beschaffenheit aus Gründen der

Geheimhaltung keine näheren Informationen vorliegen. Es ist möglich, dass beim Ablösen der Filme vom Siliciumwafer diese zusätzliche Schicht bei den beiden Proben in unterschiedlichem Ausmaß mitabgelöst wurde und diese Schicht besagte Unterschiede hinsichtlich der beiden Kapazitätsverläufe bedingt.

4.1.2 Volumetrische Wasseraufnahme der 6 µm-Proben bei zweiseitiger Wasseraufnahme

Abbildung 39 zeigt die volumetrischen Wasseraufnahmen der freien 6 µm dicken Filme.

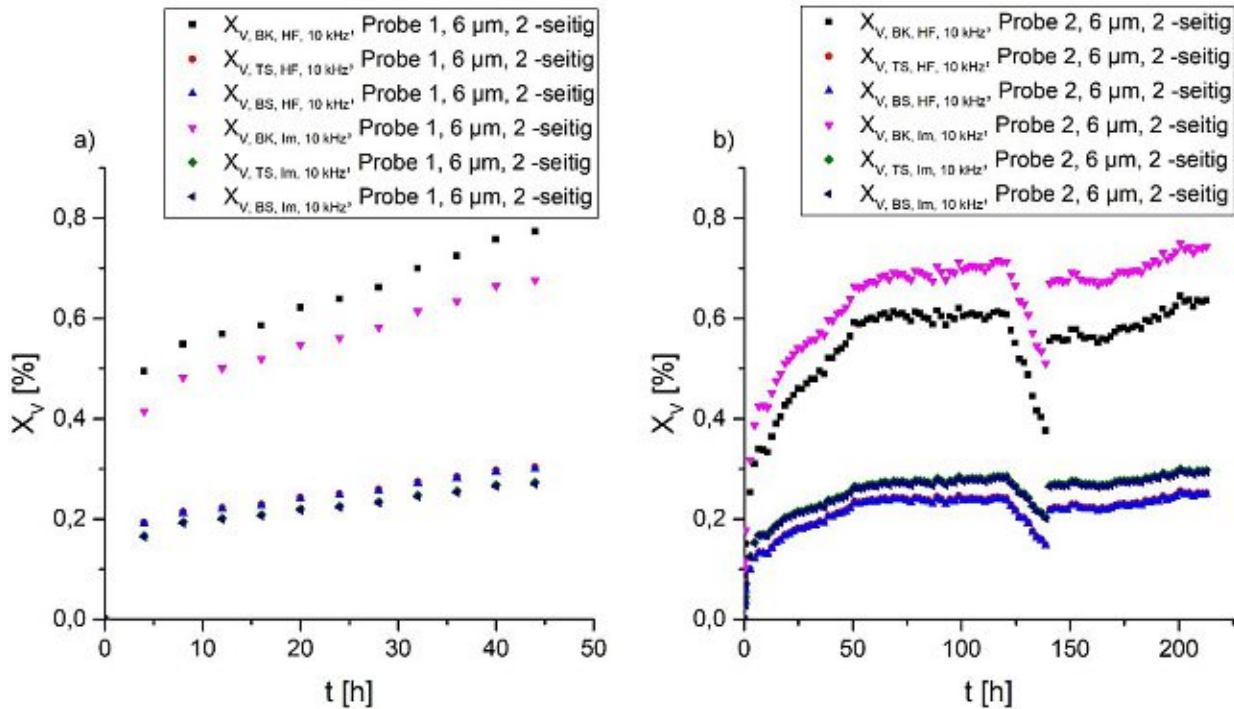


Abbildung 39: a) volumetrische Wasseraufnahmen nach der Brasher-Kingsbury-Formel (BK), der Dreikomponentennäherung (TS) und der Zweikomponentennäherung (BS) nach Castela und Simões [18] für a) Probe 1, 6 µm, 2-seitig, b) Probe 1, 6 µm, 2-seitig

Da die volumetrischen Wasseraufnahmen anhand von Kapazitätswerten berechnet werden, haben deren Verläufe die gleiche Form. In Probe 1 wird innerhalb der Gesamtversuchsdauer von 44 Stunden eine zum Sättigungsniveau von Probe 2 vergleichbare Wasseraufnahme erreicht. Tabelle 10 zeigt die berechneten volumetrischen Wasseraufnahmen für die Proben 1 und 2 für die Zeiten $t = 44$ h beziehungsweise $t = 44,76$ h sowie die Werte für die Wasseraufnahmen für Probe 2 am Sättigungsniveau, berechnet als Durchschnittswert zwischen $t = 50,76$ h und $t = 120,76$ h, ohne dass Vergleichswerte für das Sättigungsniveau von Probe 1 zur Verfügung stehen. Dieses wurde offensichtlich nicht erreicht.

Tabelle 10: Werte für die volumetrische Wasseraufnahme, berechnet anhand der C_{HF} - und C_{Im} -Werte für Probe 1 am Ende des Experiments zu $t = 44$ h und für Probe 2 zur Zeit $t = 44,76$ h

	Probe 1, $t = 44$ h	Probe 2, $t = 44,76$ h	Probe 2, Sättigungsniveau
$X_{V, BK, HF, 10\text{ kHz}}$	0,77 %	0,54 %	0,60 %
$X_{V, TS, HF, 10\text{ kHz}}$	0,30 %	0,21 %	0,24 %
$X_{V, BS, HF, 10\text{ kHz}}$	0,30 %	0,21 %	0,24 %
$X_{V, BK, Im, 10\text{ kHz}}$	0,69 %	0,61 %	0,69 %
$X_{V, TS, Im, 10\text{ kHz}}$	0,27 %	0,24 %	0,28 %
$X_{V, BS, Im, 10\text{ kHz}}$	0,27 %	0,24 %	0,27 %

Aus Tabelle 10 ist ersichtlich, dass nach den ähnlich langen Zeiträumen von $t = 44$ h beziehungsweise $t = 44,76$ h bei Probe 1 höhere Werte erreicht werden.

Bei der Betrachtung der relativen Lagen der C_{HF} - und C_{Im} -Verläufe war prognostiziert worden, dass sich die anhand von Abbildung 38 c) und d) gemachten Beobachtungen auf die Wasseraufnahmeverläufe auswirken werden. Bei Probe 1 fällt nun tatsächlich auf, dass die Verläufe der Wasseraufnahmen, die mittels C_{HF} berechnet wurden, höher liegen als diejenigen, die mittels C_{Im} berechnet wurden, obwohl der Verlauf von C_{Im} in Abbildung 38 a) über jenem von C_{HF} liegt. Betrachtet man die Gleichungen (59), (77) und (78), so wird klar, dass für die unterschiedlich berechneten Werte der volumetrischen Wasseraufnahme nicht die Absolutwerte der Kapazität selbst, sondern die Differenzen der Logarithmen beziehungsweise die Differenzen zwischen dem augenblicklichen Kapazitätswert und dem Startwert herangezogen werden. Die Differenzen zwischen dem Startwert und den Kapazitätswerten zu den Zeitpunkten $t = 4$ h für Probe 1 beziehungsweise $t = 4,76$ h für Probe 2 wurden bereits weiter oben gezeigt und sind in Tabelle 11 nochmals angeführt.

Tabelle 11: Differenzen zwischen dem Startwert der Kapazität und der Kapazität zum Zeitpunkt $t = 4$ h für Probe 1 beziehungsweise $t = 4,76$ h für Probe 2

	ΔC_{HF} [pF]	ΔC_{Im} [pF]
Probe 1, 6 μm , 2-seitig	23 pF	19 pF
Probe 2, 6 μm , 2-seitig	14 pF	18 pF

Dass ΔC_{HF} bei Probe 1 größer ist als bei Probe 2 erklärt den fraglichen Sachverhalt.

Der Verlauf von $X_{V, TS, Im, 10\text{ kHz}}$ liegt stets über jenem von $X_{V, BS, Im, 10\text{ kHz}}$. Dies ist klar, da in der Gleichung für die Dreikomponentennäherung (TS) der Einfluss von Luft in der Schicht

berücksichtigt wird, was sich in einem kleineren Nenner und damit einem größeren Wert von X_V , TS , Im , 10 kHz äußert.

An den Wasseraufnahmeverläufen beider Proben ist zu erkennen, dass die mittels der Brasher-Kingsbury-Gleichung berechneten Verläufe mit zunehmender Versuchsdauer immer stärker von denjenigen Verläufen abweichen, die mittels der Dreikomponenten- und Zweikomponentennäherung von Castela und Simões [18] berechnet wurden. Eine graphische Darstellung dieser Beobachtung ist in Abbildung 40 zu sehen.

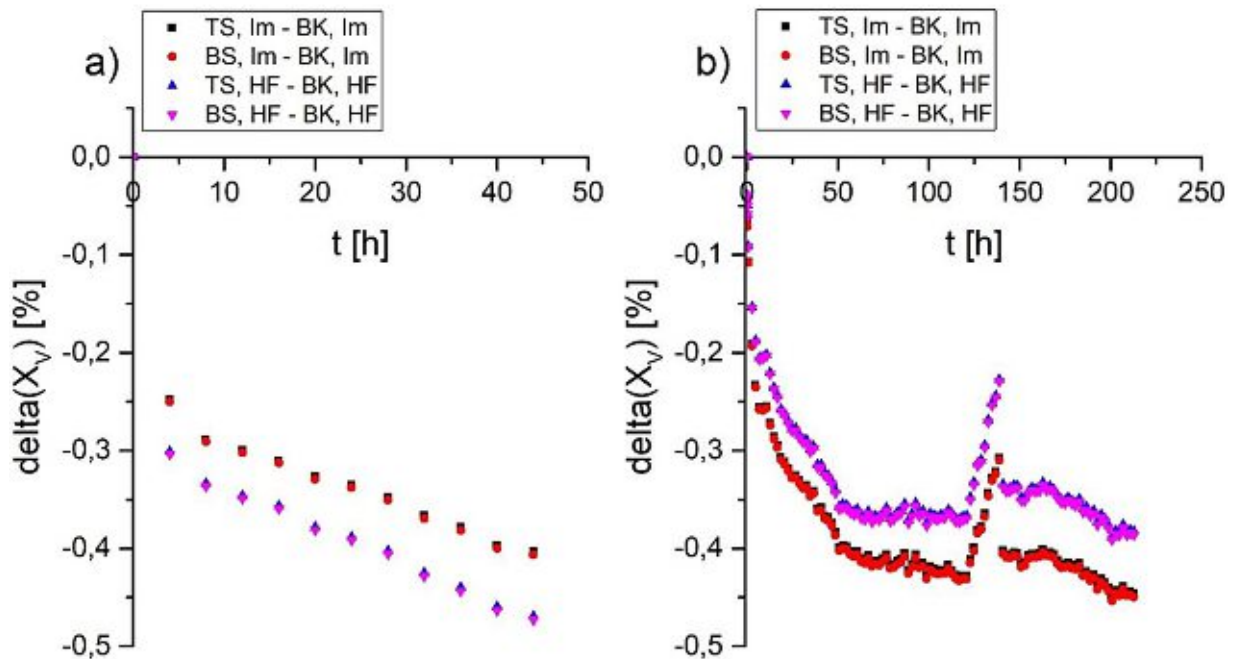


Abbildung 40: Differenzen zwischen den mittels der Brasher-Kingsbury-Gleichung und der Dreikomponentennäherung (TS) beziehungsweise der Zweikomponentennäherung (BS) berechneten Wasseraufnahmeverläufe für a) Probe 1, $6\text{ }\mu\text{m}$, 2-seitig und b) Probe 2, $6\text{ }\mu\text{m}$, 2-seitig

Auch diese Beobachtung wird durch die Vergegenwärtigung der Tatsache, dass die Brasher-Kingsbury-Gleichung die Differenz der Logarithmen und die Dreikomponenten- und Zweikomponentennäherung von Castela und Simões die Differenzen zwischen dem augenblicklichen Kapazitätswert und dem Startwert heranziehen geklärt.

4.2 Ergebnisse der Bestimmung der zweiseitigen volumetrischen Wasseraufnahme

4.2.1 Kapazitäten der 6 μm -Proben bei einseitiger Wasseraufnahme

Abbildung 41 zeigt die Kapazitätsverläufe der beiden 6 μm dicken Polymerschichten auf Gold.

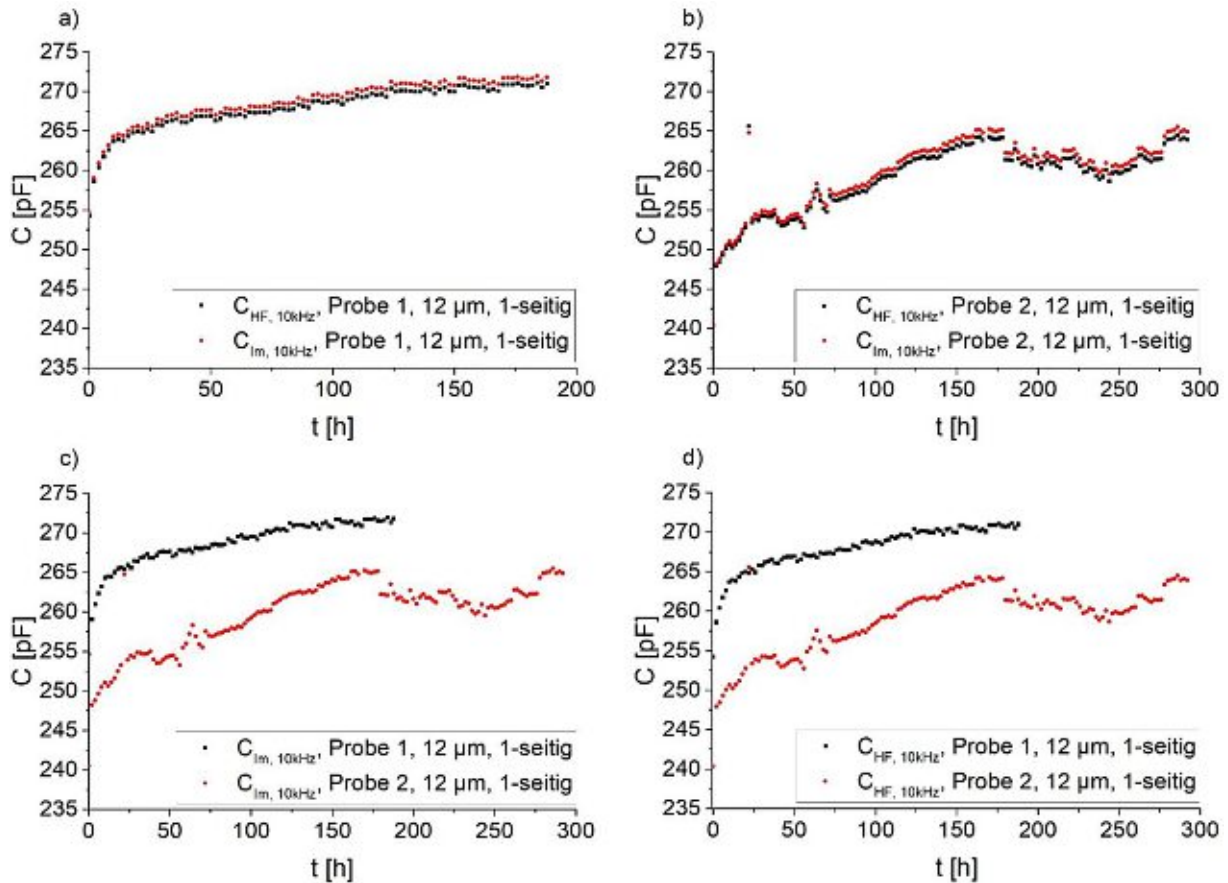


Abbildung 41: C_{HF} und C_{Im} für a) Probe 1, 6 μm , 1-seitig, b) Probe 1, 6 μm , 1-seitig; Gegenüberstellung von c) C_{Im} von Probe 1 und Probe 2, jeweils 6 μm , einseitig, d) C_{HF} von Probe 1 und Probe 2, jeweils 6 μm , einseitig

Die Kapazitäten der beiden nunmehr diskutierten Proben sind hinsichtlich ihres Niveaus wie auch bei der zweiseitigen Wasseraufnahme miteinander vergleichbar und die mittels der unterschiedlichen Gleichungen berechneten Kapazitätsverläufe weisen im Gegensatz zu den Verläufen bei der zweiseitigen Wasseraufnahme nur eine minimale Differenz zueinander auf. Die Kapazitätsverläufe von Probe 1 zeigen eine für die Absorptionskurve eines Polymerfilms erwartbare Form. Bei Probe 2 sind die Verläufe unregelmäßiger. Insbesondere der Anstieg zwischen den Startwerten und dem zweiten Messpunkt zum Zeitpunkt $t = 2$ h ist wesentlich größer als bei Probe 1. Bei beiden Proben sind Werte von ΔC_{HF} und ΔC_{Im} zwischen dem Startwert und dem ersten Messwert jeweils miteinander vergleichbar, was bei den Proben, die in den Experimenten zur zweiseitigen Wasseraufnahme untersucht wurden, nicht der Fall war. In Tabelle 12 ist dies zahlenmäßig festgehalten.

Tabelle 12: Differenzen zwischen dem Startwert der Kapazität und der Kapazität zum Zeitpunkt $t = 2$ h für Probe 1 und Probe 2, jeweils $6 \mu\text{m}$, 1-seitig

	ΔC_{HF} [pF]	ΔC_{Im} [pF]
Probe 1, $6 \mu\text{m}$, 2-seitig	4,4	4,4
Probe 2, $6 \mu\text{m}$, 2-seitig	7,5	7,7

Das Experiment mit Probe 2 wurde bis zu einer Dauer von 292 Stunden weitergeführt, weil das Erreichen eines Sättigungswertes der Kapazität abgewartet werden sollte. Dies konnte jedoch nicht in dem Sinn erzielt werden, wie es bei Probe 1 der Fall ist.

Im Unterschied zu den Ergebnissen der zweiseitigen Wasseraufnahme verlaufen hier bei Probe 1 sowohl C_{HF} als auch C_{Im} über jenen von Probe 2.

4.2.2 Volumetrische Wasseraufnahme der $6 \mu\text{m}$ -Proben bei einseitiger Wasseraufnahme

Abbildung 42 zeigt die Verläufe der volumetrischen Wasseraufnahme der beiden $6 \mu\text{m}$ dicken Proben bei einseitiger Wasseraufnahme.

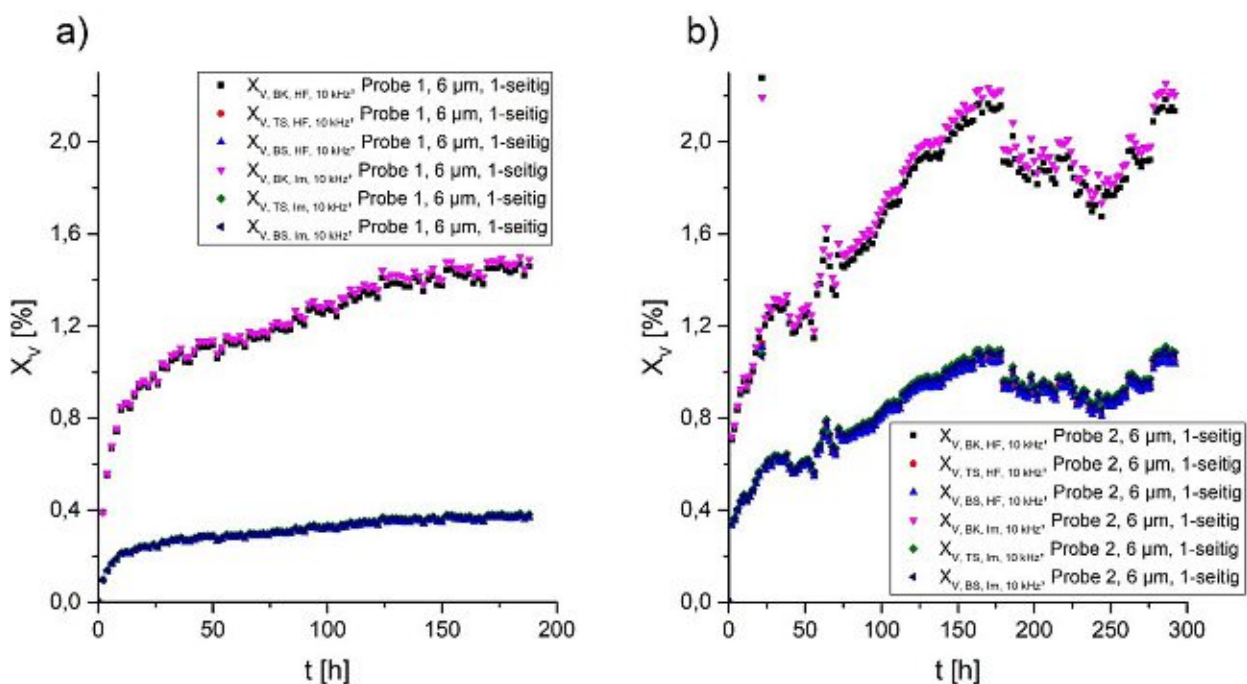


Abbildung 42: a) volumetrische Wasseraufnahmen nach der Brasher-Kingsbury-Formel (BK), der Dreikomponentennäherung (TS) und der Zweikomponentennäherung (BS) nach Castela und Simões [18] für a) Probe 1, $6 \mu\text{m}$, 1-seitig, b) Probe 1, $6 \mu\text{m}$, 1-seitig

Bei beiden Proben besteht eine große Diskrepanz zwischen den Ergebnissen, die mittels der Brasher-Kingsbury-Gleichung [16] und den Gleichungen von Castela und Simões [18] präsentiert werden. Tabelle 13 stellt die Werte der volumetrischen Wasseraufnahmen am Ende

der Experimente einander gegenüber. Für Probe 1 wurde als End- und Sättigungswert der Durchschnitt der Werte zwischen $t = 156$ h und $t = 188$ h verwendet, für Probe 2 zwischen $t = 252$ h und $t = 292$ h.

Tabelle 13: Werte für die volumetrische Wasseraufnahme, berechnet anhand der C_{HF} - und C_{Im} -Werte am Ende der Experimente für Probe 1 und Probe 2, $6 \mu\text{m}$, 1-seitig

	Probe 1	Probe 2
X_V, BK, HF, 10 kHz	1,43 %	1,98 %
X_V, TS, HF, 10 kHz	0,37 %	0,97 %
X_V, BS, HF, 10 kHz	0,36 %	0,96 %
X_V, BK, Im, 10 kHz	1,46 %	2,04 %
X_V, TS, Im, 10 kHz	0,38 %	1,00 %
X_V, BS, Im, 10 kHz	0,37 %	0,99 %

Weder sind die Ergebnisse für diese beiden Proben für unterschiedliche Gleichungen zur Berechnung der Wasseraufnahme untereinander vergleichbar, noch stehen sie im zeitlichen Verlauf in Relation zu den Ergebnissen der gleich dicken zweiseitig gegenüber Wasser exponierten Proben. Zu erwarten wäre, dass bei zweiseitiger und einseitiger Wasseraufnahme die Sättigungswerte für die volumetrische Wasseraufnahme gleich sind, bei zweiseitiger Wasseraufnahme aber in der Hälfte der Zeit im Vergleich zur einseitigen Wasseraufnahme erreicht werden.

Abbildung 43 zeigt die Differenzen zwischen den mittels der Brasher-Kingsbury-Gleichung und der Dreikomponentennäherung (TS) beziehungsweise der Zweikomponentennäherung (BS) berechneten Wasseraufnahmeverläufe für die beiden Proben.

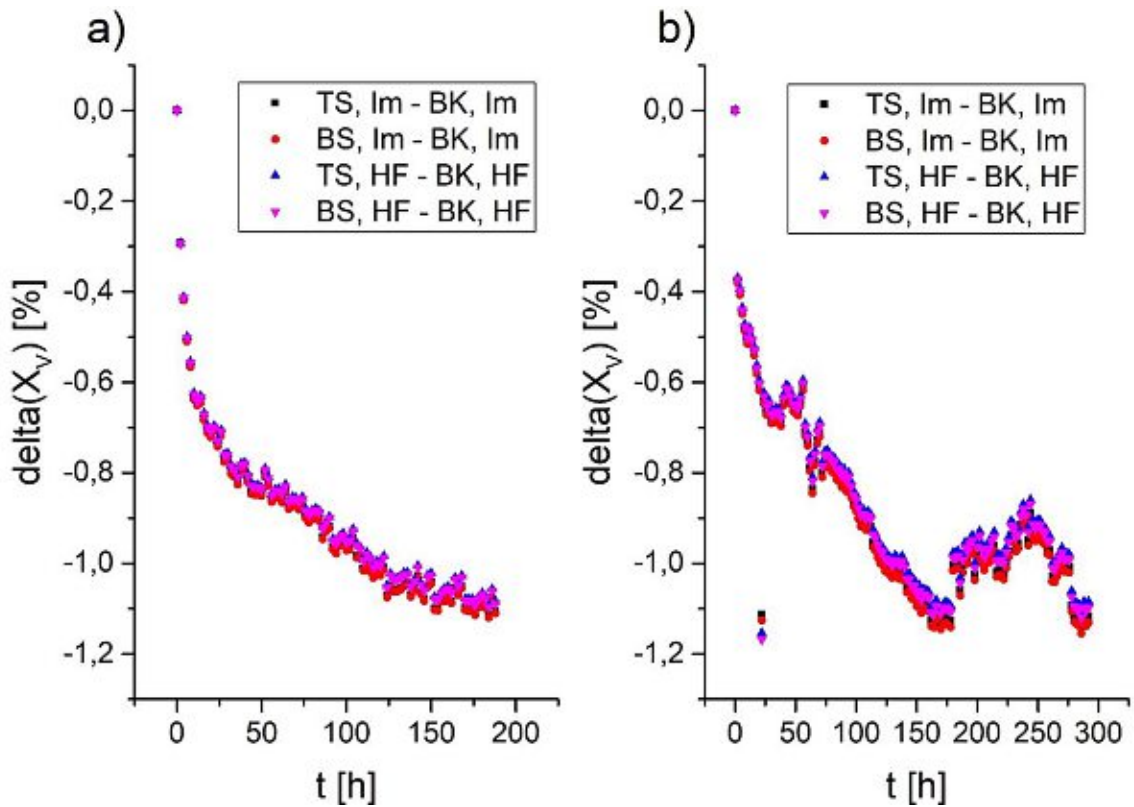


Abbildung 43: Differenzen zwischen den mittels der Brasher-Kingsbury-Gleichung und der Dreikomponentennäherung (TS) beziehungsweise der Zweikomponentennäherung (BS) berechneten Wasseraufnahmeverläufe für a) Probe 1, 6 μm , 1-seitig und b) Probe 2, 6 μm , 1-seitig

Auch bei der einseitigen Wasseraufnahme zeigt sich die anhand Abbildung 42 für die zweiseitige Wasseraufnahme geschilderte Beobachtung.

4.2.3 Kapazitäten der 12 μm -Proben bei einseitiger Wasseraufnahme

Abbildung 44 zeigt die Kapazitätsverläufe der 12 μm dicken Proben.

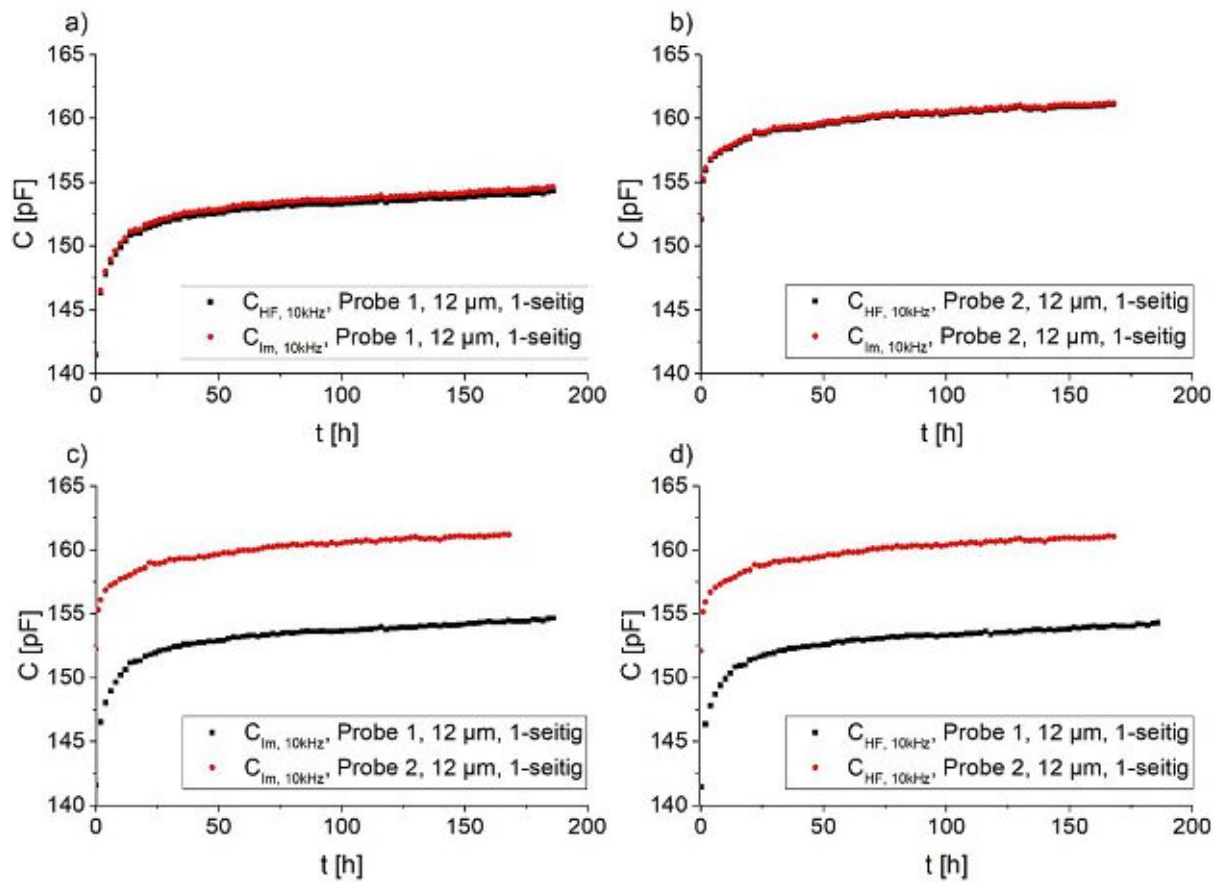


Abbildung 44: C_{HF} und C_{Im} für a) Probe 1, 12 μm , 1-seitig, b) Probe 1, 12 μm , 1-seitig; Gegenüberstellung von c) C_{Im} von Probe 1 und Probe 2, jeweils 12 μm , einseitig d) C_{HF} von Probe 1 und Probe 2, jeweils 12 μm , einseitig

Die Ergebnisse hinsichtlich der Kapazitätsverläufe der 12 μm dicken Proben decken sich insofern mit jenen der 6 μm dicken Proben aus den Experimenten zur einseitigen Wasseraufnahme, als dass wieder Kapazitäten auf vergleichbaren Niveaus vorliegen und die Verläufe für C_{HF} und C_{Im} sich für dieselbe Probe kaum unterscheiden. Liegen die Kapazitäten bei den 6 μm dicken Proben bei der einseitigen Wasseraufnahme in der Größenordnung von rund 250 pF, liegen nun bei den 12 μm dicken Proben Kapazitäten von rund 150 pF vor. Würden sich die Polyimidfilme in dieser Messzelle wie ideale Plattenkondensatoren verhalten, so sollte die doppelte Schichtdicke mit nur 50 % der Kapazität einhergehen. Hier ist dieser Anteil mit rund 60 % zu beziffern.

Die Anstiege zwischen den Startwerten der Kapazität und dem zweiten Messpunkt nach zwei Stunden sind in Tabelle 14 festgehalten.

Tabelle 14: Differenzen zwischen dem Startwert der Kapazität und der Kapazität zum Zeitpunkt $t = 2$ h für Probe 1 und Probe 2, jeweils $12 \mu\text{m}$, 1-seitig

	ΔC_{HF} [pF]	ΔC_{Im} [pF]
Probe 1, $12 \mu\text{m}$, 1-seitig	4,9	5,0
Probe 2, $12 \mu\text{m}$, 1-seitig	3,1	3,1

Zu erwarten wäre, dass über die gleich große Oberfläche der $12 \mu\text{m}$ dicken Proben die gleiche Menge an Wasser aufgenommen wird wie bei den $6 \mu\text{m}$ dicken Proben, diese Menge aber bei doppelter Schichtdicke nur den halben Kapazitätsanstieg bewirkt. Das zeichnet sich an den Werten aus Tabelle 14 ansatzweise ab.

Weiters zeigt sich, dass die unterschiedlich hohen Werte für ΔC_{HF} und ΔC_{Im} bei den zweiseitig exponierten Proben tatsächlich eine Besonderheit darstellen.

4.2.4 Volumetrische Wasseraufnahme der $12 \mu\text{m}$ -Proben bei einseitiger Wasseraufnahme

Abbildung 45 zeigt die volumetrischen Wasseraufnahmen der $12 \mu\text{m}$ dicken Proben im zeitlichen Verlauf.

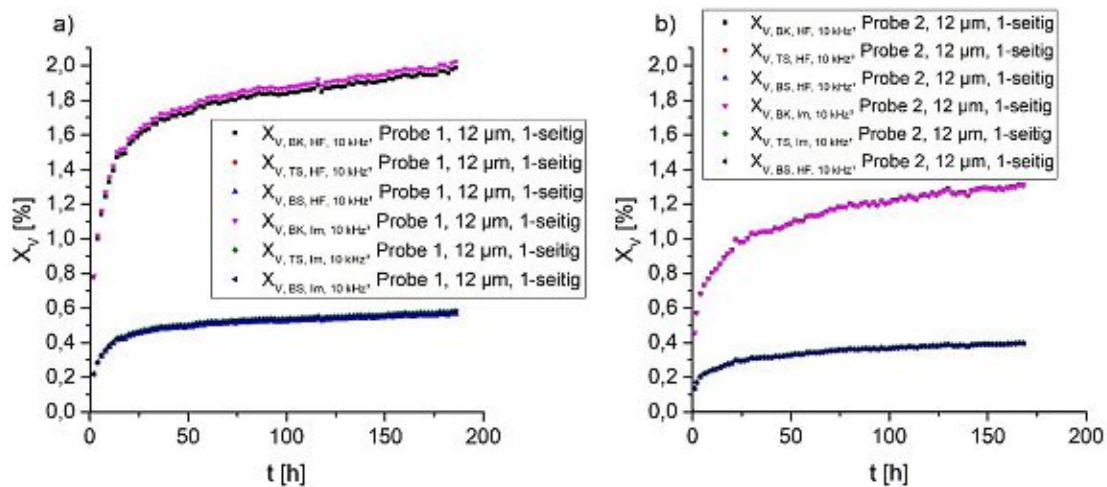


Abbildung 45: a) volumetrische Wasseraufnahmen nach der Brasher-Kingsbury-Formel (BK), der Dreikomponentennäherung (TS) und der Zweikomponentennäherung (BS) nach Castela und Simões [18] für a) Probe 1, $12 \mu\text{m}$, 1-seitig, b) Probe 2, $12 \mu\text{m}$, 1-seitig

In Einklang mit der Beobachtung des höheren initialen Kapazitätsanstiegs bei Probe 1 und mit der Erfahrung, dass bei allen bisher diskutierten Proben die Kapazitätsanstiege von Messpunkt zu Messpunkt kleiner werden, sind bei Probe 1 erwartungsgemäß die höheren Wasseraufnahmen zu beobachten. Wie auch bei den $6 \mu\text{m}$ dicken Proben besteht ein großer Unterschied zwischen den Wasseraufnahmen, die die Brasher-Kingsbury-Gleichung und die Drei- und Zweikomponentennäherung von Castela und Simões liefern. Tabelle 15 stellt die volumetrischen Wasseraufnahmen am Ende des Experiments einander gegenüber. Für Probe 1

wurde als Sättigungswert der Durchschnitt der Werte zwischen $t = 156$ h und $t = 188$ h verwendet, für Probe 2 zwischen $t = 154$ h und $t = 168$ h.

Tabelle 15: Werte für die volumetrische Wasseraufnahme, berechnet anhand der C_{HF} - und C_{Im} -Werte am Ende der Experimente für Probe 1 und Probe 2, 12 μm , 1-seitig

	Probe 1	Probe 2
X_V, BK, HF, 10 kHz	1,95 %	1,30 %
X_V, TS, HF, 10 kHz	0,56 %	0,40 %
X_V, BS, HF, 10 kHz	0,56 %	0,39 %
X_V, BK, Im, 10 kHz	1,99 %	1,29 %
X_V, TS, Im, 10 kHz	0,57 %	0,40 %
X_V, BS, Im, 10 kHz	0,57 %	0,39 %

Es können wie auch bei Ergebnissen aus den Experimenten zur einseitigen Wasseraufnahme der 6 μm dicken Proben keine Regelmäßigkeiten erkannt werden, außer, dass die Ergebnisse, die mittels der Brasher-Kingsbury-Gleichung berechnet wurden, um ein Vielfaches höher sind als jene, die mittels der Dreikomponenten- und Zweikomponentennäherung erhalten wurden. Grundsätzlich sollten die Ergebnisse aus denselben Gründen wie die Kapazitätsanstiege etwa bei der Hälfte von jenen der 6 μm dicken einseitig exponierten Proben liegen: Ist es bei den Kapazitäten der doppelte Schichtdurchmesser, so ist es nun das doppelte Volumen der 12 μm dicken Schichten, das nur halb so große Ergebnisse hinsichtlich der volumetrischen Wassergehalte nach sich ziehen sollte, wenn die gleiche Menge an Wasser über eine gleich große Fläche nun in eine 12 μm dicke Schicht eindringt. Erst bei maximaler Wasseraufnahme, also am Sättigungsniveau sollten die volumetrischen Wasseraufnahmen gleich sein.

Abbildung 46 zeigt die Differenzen zwischen den mittels der Brasher-Kingsbury-Gleichung und der Dreikomponentennäherung (TS) beziehungsweise der Zweikomponentennäherung (BS) berechneten Wasseraufnahmeverläufe für die beiden 12 μm dicken Proben.

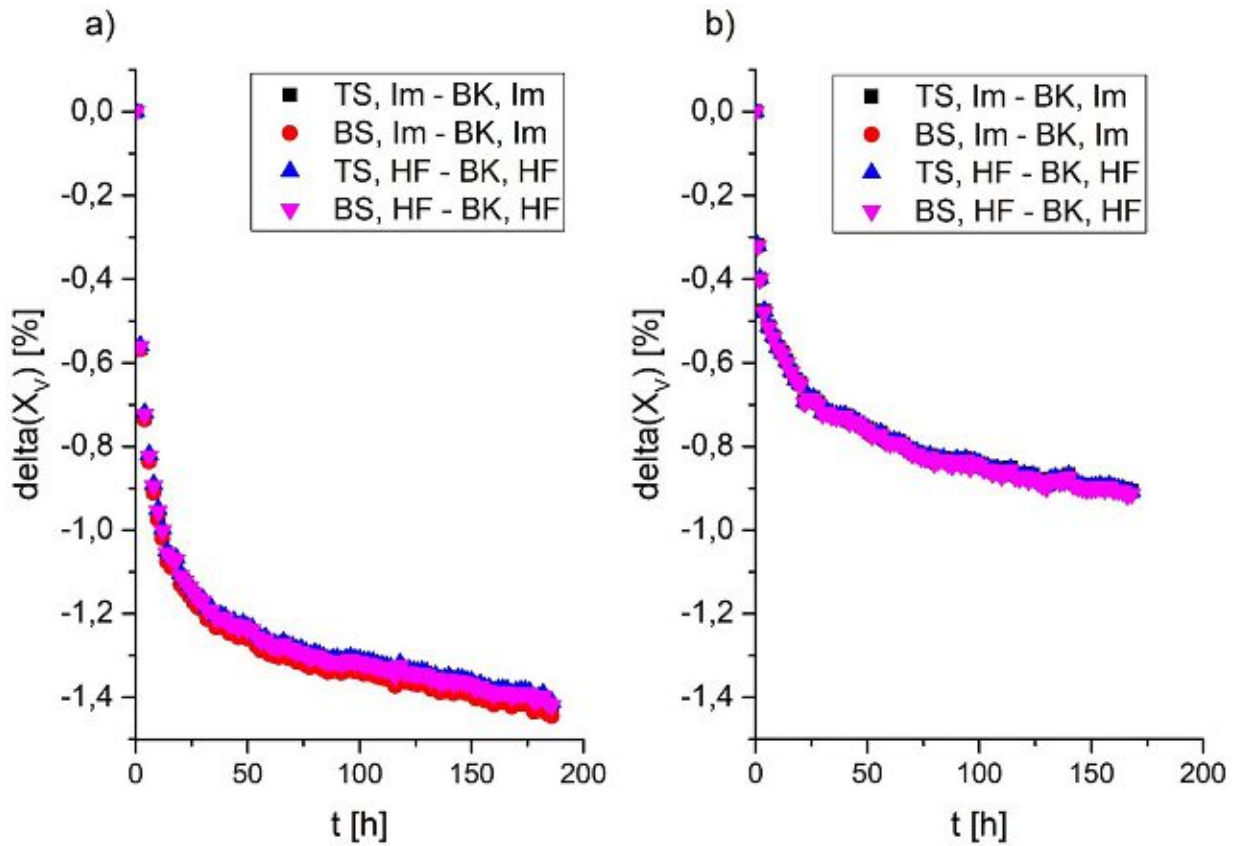


Abbildung 46: Differenzen zwischen den mittels der Brasher-Kingsbury-Gleichung und der Dreikomponentennäherung (TS) beziehungsweise der Zweikomponentennäherung (BS) berechneten Wasseraufnahmeverläufe für a) Probe 1, 6 μm , 1-seitig und b) Probe 2, 6 μm , 1-seitig

Hinsichtlich dieser Ergebnisse besteht Übereinstimmung zu den 6 μm dicken einseitig exponierten Proben.

4.2.5 Vergleich der Ergebnisse bei zwei- und einseitiger Wasserexposition

In den unmittelbar vorangehenden Abschnitten wurde festgestellt, dass zwischen den absoluten Kapazitätsniveaus bei zweiseitiger und einseitiger Exposition auch bei gleicher Schichtdicke große Unterschiede bestehen, während zwischen den einseitig exponierten Proben eine mit der unterschiedlichen Schichtdicke einigermaßen vernünftig erklärbare Relation zwischen den Kapazitätsniveaus besteht.

Wie im experimentellen Teil erläutert, unterscheiden sich die Expositionsflächen bei den Experimenten zur zweiseitigen und einseitigen Wasseraufnahme (zweiseitig: 1 cm^2 , einseitig 0,38 cm^2 , entsprechend einer kreisförmigen Fläche mit einem Durchmesser von 7 mm). Dies muss bei einem Vergleich der Kapazitäten jedenfalls berücksichtigt werden. Abbildung 47 stellt die flächenbezogenen Kapazitäten aller Proben im zeitlichen Verlauf dar.

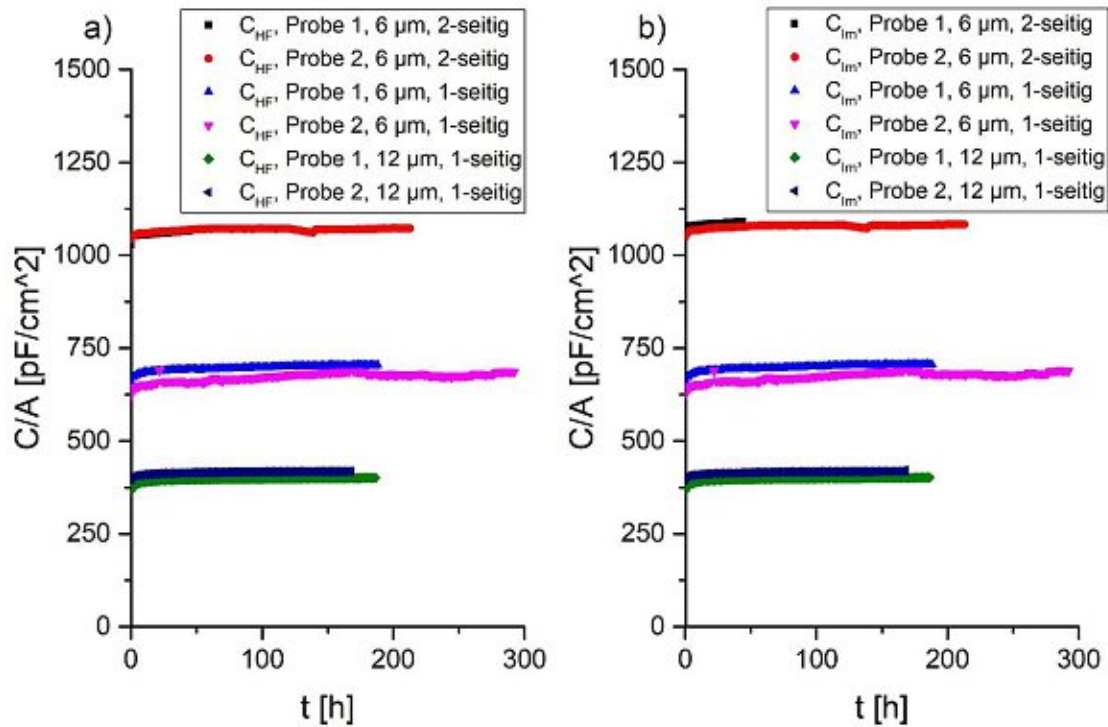


Abbildung 47: Vergleich der Verläufe der flächenbezogenen Kapazitäten a) C_{HF} und b) C_{im} für alle Proben

Auch unter Berücksichtigung des Flächenbezugs ist die hohe Lage der Kapazitätsniveaus bei zweiseitiger Wassereexposition nicht erklärbar. Es kommt hinzu, dass bei der zweiseitigen Wassereexposition das wesentlich höhere Kapazitätsniveau nicht erst im Laufe des Experiments erreicht wird, weil etwa die beidseitige Wasseraufnahme zu einem so viel größeren Kapazitätsanstieg führt, sondern von Anfang an besteht.

Die Wasseraufnahmeverläufe aller Proben sind in Abbildung 48 zu sehen.

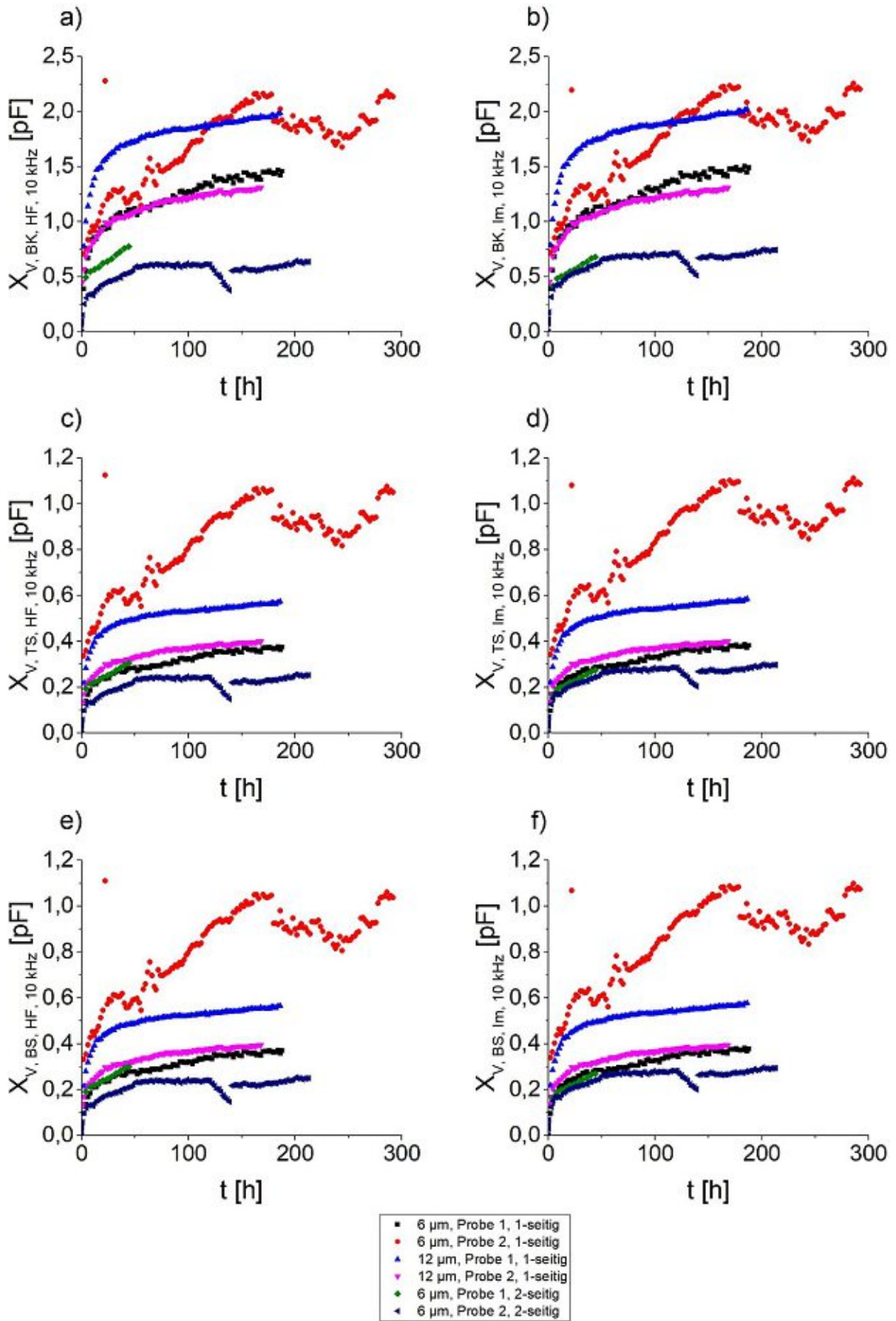


Abbildung 48: Wasseraufnahmeverläufe aller Proben

Wie schon in 4.2.2 festgehalten, sollten die Sättigungswerte für die volumetrische Wasseraufnahme unabhängig davon sein, ob die Wasserexposition einseitig oder zweiseitig erfolgt. Allerdings sollten die Sättigungswerte bei zweiseitiger Wasserexposition doppelt so schnell erreicht werden, die Absorptionskurve sich also schneller an den Sättigungswert annähern. Dazu sei auf die weiter unten folgende Erläuterung von Abbildung 49 verwiesen.

Bei keiner einzigen Berechnungsmethode kann festgestellt werden, dass die volumetrische Wasseraufnahme bei zweiseitiger Wasserexposition ähnliche Werte wie bei einseitiger Wasserexposition erreicht. Vielmehr sind die Sättigungswerte sogar tendenziell geringer. Es bieten sich mehrere Möglichkeiten zur Erklärung dieser (scheinbaren) Inkonsistenz an: Zum Ersten besteht die Möglichkeit, dass die Schicht unbekannter Zusammensetzung, die sich zwischen der Goldschicht und der Polyimidfolie befindet und bei zweiseitiger Wasserexposition in Kontakt mit der Elektrolytlösung steht, eine mehr oder weniger effektive Barriere gegenüber Wasser darstellen könnte und in Wahrheit somit nur eine der beiden Seiten der Polymerschicht tatsächlich und vollumfänglich exponiert ist. Wie sich das auf die gemessenen Kapazitäten und damit auf das Sättigungsniveau der volumetrischen Wasseraufnahme auswirkt, bleibt unklar. Zum Zweiten ist darauf hinzuweisen, dass es sich um zwei unterschiedliche Messzellen handelt. Im Wesentlichen besteht der Unterschied darin, dass der Aufbau zur Messung der zweiseitigen Wasseraufnahme zwei Elektroden in Kontakt mit der Elektrolytlösung enthält, während der Aufbau zur Messung der einseitigen Wasseraufnahme nur eine solche Elektrode enthält. Zum Dritten bleibt unklar, in welcher Relation die berechneten Werte für die volumetrische Wasseraufnahme zum realen Wassergehalt stehen und in welchem Ausmaß Volumenänderungen durch die Wasseraufnahme die gemessenen Kapazitäten und die Werte der volumetrischen Wasseraufnahme beeinflussen.

Möglich ist auch, dass eine Kombination dieser Vermutungen zutreffend ist.

In Abbildung 49 sind nochmals die Kapazitätsverläufe bis zum Zeitpunkt $t = 20 \text{ h}$ gegenübergestellt.

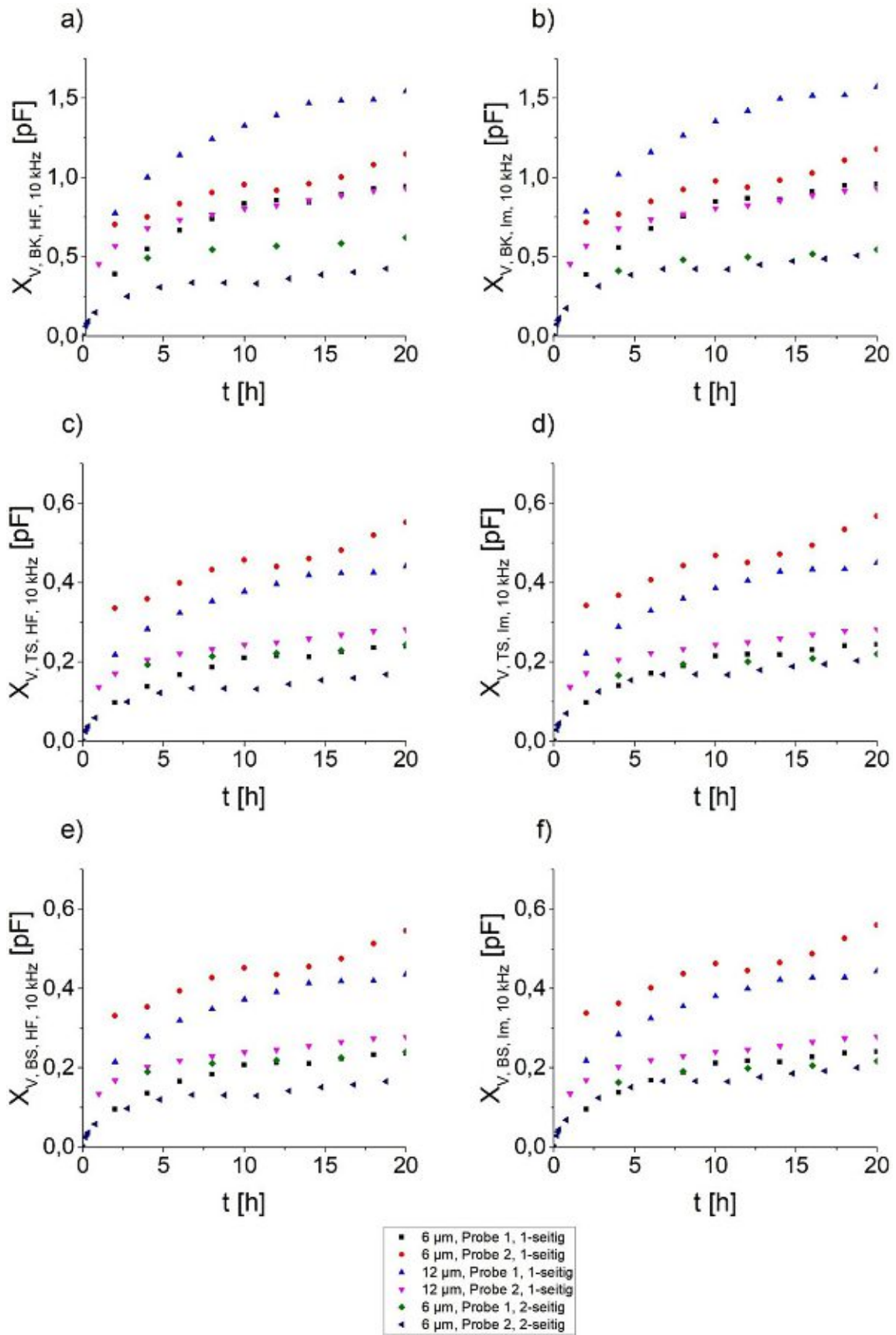


Abbildung 49: Wasseraufnahmeverläufe aller Proben bis t = 20 h

Am deutlichsten ist an den mittels der Brasher-Kingsbury-Gleichung ermittelten Ergebnissen zu sehen, dass bei zweiseitiger Wasserexposition die Kurve nach kürzeren Zeiten beginnt abzufallen und ein Quasisättigungsniveau erreicht als bei einseitiger Wasserexposition. An den Ergebnissen, die mittels der Dreikomponenten- und Zweikomponentennäherung von Castela und Simões berechnet wurden, zeichnet sich dies weniger deutlich ab.

In der Gegenüberstellung aller Verläufe deutet sich an, dass die Verläufe, die bei zweiseitiger Wasserexposition unter Heranziehung der C_{Im} -Werte ermittelt wurden in größerem Ausmaß von den mit den C_{HF} -Werten berechneten Verläufen abweichen als bei einseitiger Wasserexposition. Diese Beobachtung sei auch an Tabelle 16 verdeutlicht, die alle volumetrischen Wasseraufnahmewerte am End- und Sättigungsniveau beziehungsweise am Ende des Experiments im Fall von Probe 1 bei zweiseitiger Wasserexposition mit einer Dicke von $6 \mu\text{m}$ enthält.

Tabelle 16: Gegenüberstellung der Ergebnisse zur volumetrischen Wasseraufnahme für alle Proben am Sättigungsniveau beziehungsweise am Experimentende bei Probe 1, $6 \mu\text{m}$, 2-seitige Wasserexposition

	6 μm , 2-seitig		6 μm , 1-seitig		12 μm , 1-seitig	
	Probe 1	Probe 2	Probe 1	Probe 2	Probe 1	Probe 2
Sättigungszeit	-	50,76 h – 120,76 h	156 h – 188 h	252 h – 292 h	156 h – 186 h	154 h – 168 h
X_V, BK, HF, 10 kHz	0,77 %	0,60 %	1,43 %	1,98 %	1,95 %	1,30 %
X_V, TS, HF, 10 kHz	0,30 %	0,24 %	0,37 %	0,97 %	0,56 %	0,40 %
X_V, BS, HF, 10 kHz	0,30 %	0,24 %	0,36 %	0,96 %	0,56 %	0,39 %
X_V, BK, Im, 10 kHz	0,69 %	0,69 %	1,46 %	2,04 %	1,99 %	1,29 %
X_V, TS, Im, 10 kHz	0,27 %	0,28 %	0,38 %	1,00 %	0,57 %	0,40 %
X_V, BS, Im, 10 kHz	0,27 %	0,27 %	0,37 %	0,99 %	0,57 %	0,39 %

Es ist festzuhalten, dass keine plausible Regelmäßigkeit anhand dieser Werte zu erkennen ist, weder was die Wasserexposition von einer oder von zwei Seiten betrifft, noch was die Schichtdicke der Proben bei der einseitigen Wasserexposition betrifft.

4.3 Ergebnisse zur Diffusion

4.3.1 Bestimmung der scheinbaren Diffusionskoeffizienten

Der Diffusionskoeffizient wurde für alle Proben mit Ausnahme der 6 µm dicken zweiseitig exponierten Probe 1 bestimmt. Bei der genannten Probe war die Versuchsdauer zu kurz, als dass ein Sättigungsniveau bestimmt werden hätte können. Die Diffusionskoeffizienten werden wie im Auswertungsteil dargelegt anhand einer linearen Approximation der experimentellen Verläufe der Funktion

$$\frac{X_V(t)}{X_{V,s}} = \sqrt{D_{app}} \cdot \frac{2 \cdot \sqrt{t}}{h \cdot \sqrt{\pi}} \quad (106)$$

für einseitige Wassereexposition beziehungsweise

$$\frac{X_V(t)}{X_{V,s}} = \sqrt{D_{app}} \cdot \frac{4 \cdot \sqrt{t}}{h \cdot \sqrt{\pi}} \quad (107)$$

für zweiseitige Wassereexposition für alle Verläufe der volumetrischen Wasseraufnahme bestimmt. Dazu wird der Quotient $\frac{X_V(t)}{X_{V,s}}$ gegen $\frac{2 \cdot \sqrt{t}}{h \cdot \sqrt{\pi}}$ beziehungsweise $\frac{4 \cdot \sqrt{t}}{h \cdot \sqrt{\pi}}$ aufgetragen und die Wurzel des scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_{app} als Steigung in der Anfangsphase des jeweiligen Experimentes bestimmt. Abbildung 50 zeigt diese Verläufe für alle Proben. Die Wahl von $X_{V,s}$ wurde getroffen wie in Tabelle 16 festgehalten. Bedingt dadurch, dass $X_{V,s}$ gemittelt und nicht als Einzelpunkt festgesetzt wurde, kommen am Ende des Verlaufs von $\frac{X_V(t)}{X_{V,s}}$ Werte vor, die größer als 1 sind. Dies hat selbstverständlich keinen Sinn und ist für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten aus dem initialen Anstieg unerheblich, weshalb die entsprechenden Wertepaare in Abbildung 50 nicht geplottet wurden. Die Regressionsfunktionen befinden sich der Übersichtlichkeit halber im Anhang.

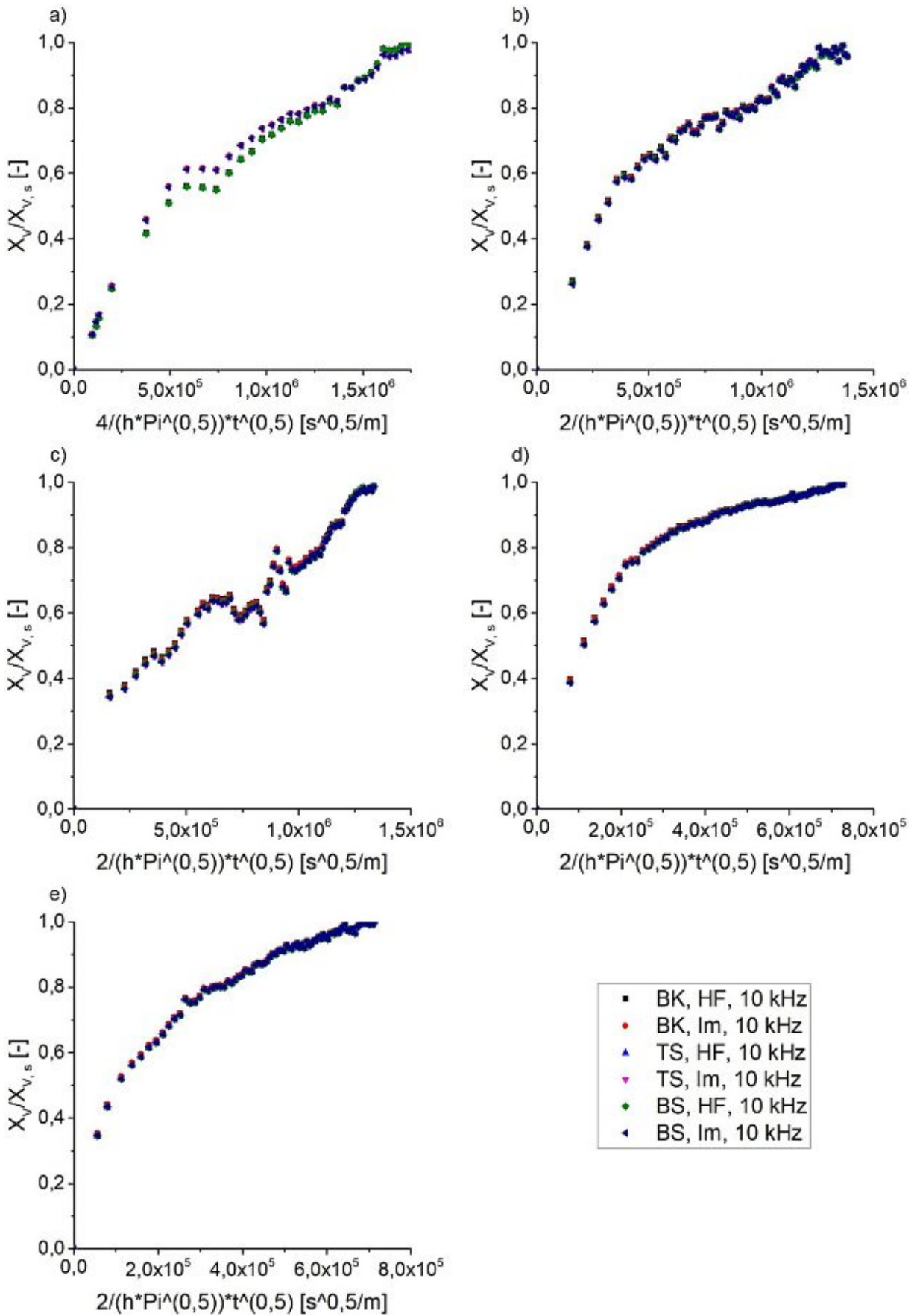


Abbildung 50: Auftragungen zur Bestimmung des scheinbaren Diffusionskoeffizienten für a) Probe 2, 6 μm , 2-seitig, b) Probe 1, 6 μm , 1-seitig, c) Probe 2, 6 μm , 1-seitig, d) Probe 1, 12 μm , 1-seitig und e) Probe 1, 12 μm , 1-seitig

Für alle einseitig exponierten Proben ist der Verlauf dieser Auftragungen jeweils nahezu gleich für alle Arten von Berechnung der Kapazität und der volumetrischen Wasseraufnahme. Bei der zweiseitig exponierten Probe besteht wieder eine größere Abweichung zwischen den mit C_{HF} und C_{Im} berechneten Werte der Wasseraufnahme. Nach Duncan und Broughton [31] sollte der Verlauf dieser Auftragungen für den Fall Fick'scher Diffusion bis zu einem Wert von

$\frac{x_V(t)}{x_{V,s}} = 0,7$ näherungsweise linear sein und bis zu diesem Wert von $\frac{x_V(t)}{x_{V,s}}$ daher die lineare

Approximation erfolgen. Dies ist allerdings bei keiner Probe mit Ausnahme der 12 μm dicken einseitig exponierten Probe 1 der Fall, sodass für jede Probe einzeln der lineare Bereich ausgewählt werden muss. Ob die Erfüllung der Bedingung der Linearität bis $\frac{x_V(t)}{x_{V,s}} = 0,7$ ein

Erfordernis ist, um von Fick'scher Diffusion sprechen zu können oder nicht, geht nicht aus den Unterlagen von Duncan und Broughton [31] hervor. Bei Shen und Springer [32], auf die Duncan und Broughton sich berufen und die das auch hier benutzte Verfahren in geringfügig anderer Form ausführlich beschreiben ist von dieser Bedingung nicht explizit die Rede. Die Wasserexpositionsexperimente ergeben Kurven nach der Art von jenen in Abbildung 50 und die Steigung des linearen Bereichs sei proportional zum Diffusionskoeffizienten. Weitere Angaben werden nicht gemacht.

In Tabelle 17 sind die Zeitspannen ab Beginn des jeweiligen Experiments und die Anzahl der Messpunkte inklusive des Nullpunktes, die zur Erstellung der linearen Approximation herangezogen wurden und die Werte der Diffusionskoeffizienten für alle Wasseraufnahmeverläufe angeführt.

Tabelle 17: Ergebnisse und Eckdaten der Berechnung des scheinbaren Diffusionskoeffizienten von Wasser für alle Proben

	$D_{app} [cm^2 \cdot s^{-1}]$				
	6 μm, 2-seitig	6 μm, 1-seitig		12 μm, 1-seitig	
	Probe 2	Probe 1	Probe 2	Probe 1	Probe 2
Sättigungszeit [h]	50,76 – 120,76	156 – 188	252 – 292	156 – 186	154 – 168
Zeitspanne ab $t = 0$ [h]	4,76	10	2	4	2
Anzahl der Messpunkte für linearen Fit	7	6	2	3	3
BK, HF, 10 kHz	$1,10 \cdot 10^{-12}$ $\pm 1,77 \cdot 10^{-15}$	$2,66 \cdot 10^{-12}$ $\pm 1,12 \cdot 10^{-15}$	$4,98 \cdot 10^{-12}$	$2,15 \cdot 10^{-11}$ $\pm 1,14 \cdot 10^{-13}$	$3,19 \cdot 10^{-11}$ $\pm 3,01 \cdot 10^{-13}$
TS, HF, 10 kHz	$1,09 \cdot 10^{-12}$ $\pm 1,69 \cdot 10^{-15}$	$2,59 \cdot 10^{-12}$ $\pm 8,68 \cdot 10^{-16}$	$4,71 \cdot 10^{-12}$	$2,06 \cdot 10^{-11}$ $\pm 9,73 \cdot 10^{-14}$	$3,09 \cdot 10^{-11}$ $\pm 2,85 \cdot 10^{-13}$
BS, HF, 10 kHz	$1,09 \cdot 10^{-12}$ $\pm 1,69 \cdot 10^{-15}$	$2,59 \cdot 10^{-12}$ $\pm 8,68 \cdot 10^{-16}$	$4,71 \cdot 10^{-12}$	$2,06 \cdot 10^{-11}$ $\pm 9,73 \cdot 10^{-14}$	$3,09 \cdot 10^{-11}$ $\pm 2,85 \cdot 10^{-13}$
BK, Im, 10 kHz	$1,33 \cdot 10^{-12}$ $\pm 1,42 \cdot 10^{-15}$	$2,66 \cdot 10^{-12}$ $\pm 9,17 \cdot 10^{-16}$	$4,86 \cdot 10^{-12}$	$2,14 \cdot 10^{-11}$ $\pm 1,03 \cdot 10^{-13}$	$3,22 \cdot 10^{-11}$ $\pm 3,12 \cdot 10^{-13}$
TS, Im, 10 kHz	$1,32 \cdot 10^{-12}$ $\pm 1,33 \cdot 10^{-15}$	$2,58 \cdot 10^{-12}$ $\pm 7,22 \cdot 10^{-16}$	$4,58 \cdot 10^{-12}$	$2,05 \cdot 10^{-11}$ $\pm 8,66 \cdot 10^{-14}$	$3,11 \cdot 10^{-11}$ $\pm 2,89 \cdot 10^{-13}$
BS, Im, 10 kHz	$1,32 \cdot 10^{-12}$ $\pm 1,33 \cdot 10^{-15}$	$2,58 \cdot 10^{-12}$ $\pm 7,22 \cdot 10^{-16}$	$4,58 \cdot 10^{-12}$	$2,05 \cdot 10^{-11}$ $\pm 8,66 \cdot 10^{-14}$	$3,11 \cdot 10^{-11}$ $\pm 2,89 \cdot 10^{-13}$

Mit Ausnahme der zweiseitig exponierten Probe 2 mit einer Schichtdicke von 6 μm macht es bei keiner der Proben einen wesentlichen Unterschied, ob zur Berechnung der scheinbaren Diffusionskoeffizienten C_{HF} oder C_{Im} verwendet wird.

Jeweils nur die Werte der 6 μm dicken und 12 μm dicken Proben passen zueinander, unabhängig davon, ob im Experiment die Wassereexposition von einer Seite oder von zwei Seiten erfolgte. An den 12 μm dicken Proben sind die scheinbaren Diffusionskoeffizienten um eine Größenordnung höher. Zu erwarten wäre, dass unabhängig von der Schichtdicke alle Werte innerhalb einer Schwankungsbreite liegen, da der Diffusionskoeffizient einer chemischen

Spezies materialabhängig ist, nicht aber schichtdickenabhängig sein sollte. Hinsichtlich der Ergebnisse für die volumetrische Wasseraufnahme für die 12 µm dicken Proben war bereits aufgefallen, dass die Werte wesentlich höher in Relation zu den Ergebnissen der 6 µm dicken Proben sind, als zu erwarten wäre. Dies selbst sollte allerdings keinen Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten haben, wie ein nochmaliger Blick auf Gleichung (106) zeigt:

$$\frac{X_V(t)}{X_{V,s}} = \sqrt{D_{app}} \cdot \frac{2 \cdot \sqrt{t}}{h \cdot \sqrt{\pi}} \Leftrightarrow D_{app} = \frac{h^2 \cdot \pi}{4 \cdot t} \cdot \left(\frac{X_V(t)}{X_{V,s}} \right)^2 \quad (106)$$

Entscheidend dafür, dass bei den 12 µm dicken Proben höhere Werte erreicht werden, muss das Verhältnis $\frac{X_V(t)}{X_{V,s}}$ sein. $X_V(t)$ wurde experimentell bestimmt, $X_{V,s}$ wurde durch Mittelung von Wasseraufnahmewerten in einem geeigneten Zeitintervall vorzugsweise am Ende des jeweiligen Experimentes, wenn sich $X_V(t)$ nur mehr kaum ändert, bestimmt. Dieses Vorgehen ist diskutabel, zumal verschiedene Methoden zur Berechnung des Sättigungswertes existieren. Duncan und Broughton [31] sprechen dann vom Sättigungsniveau, wenn sich der Anteil an aufgenommenem Wasser um weniger als 1 % im Vergleich zum vorher festgestellten Wert ändert. Pérez et al. [23] wenden ein graphisches Verfahren an. Shen und Springer [32] geben an, dass der maximale Wassergehalt nach einer langen Zeitdauer („after a long period of time“) erreicht wird. Mit der gewählten Vorgangsweise wurde wohl dem von Duncan und Broughton dargestellten Ansatz entsprochen.

De Rosa et al. [12] führen aus, dass bereits geringe Fehler bei der Bestimmung des Sättigungsniveaus der Kapazität und damit des volumetrischen Wassergehalts zu erheblichen Verfälschungen betreffend den linearen Bereich, aus dessen Steigung der Diffusionskoeffizient zu bestimmen ist, führen. Betrachtet man die Wasseraufnahmeverläufe aller Proben im Vergleich (Abbildung 50), so wird klar, dass die Wahl wesentlich anderer Sättigungswerte, die das Verhältnis $\frac{X_V(t)}{X_{V,s}}$ so verändern, dass die Werte der Diffusionskoeffizienten entsprechend niedriger sind, nicht möglich oder sinnvoll ist: Um einen Diffusionskoeffizienten zu erhalten der um den Faktor 10 kleiner ist, müsste ein etwa dreimal höheres Sättigungsniveau gewählt werden können (siehe Gleichung (106)), was die bestehende Datenlage nicht erlaubt, jedoch möglich wäre, wenn bei wesentlich längeren Messungen über mehrere Monate wesentlich höhere Kapazitäten und damit Wasseraufnahmen festgestellt werden könnten. Umgekehrt erscheint es auch nicht argumentierbar, das Sättigungsniveau für die 6 µm dicken Proben niedriger anzusetzen, um höhere Ergebnisse für den Diffusionskoeffizienten zu erhalten. Die Wasseraufnahmeverläufe der beiden 12 µm dicken Proben unterscheiden sich insofern nicht merklich voneinander, als dass die Kurven nach vergleichbaren Zeiten vom Stadium des steilen

Anstiegs in das abgeflachte Quasisättigungsstadium übergehen, was ein solches Vorgehen in die eine oder andere Richtung mitrechtfertigen könnte (siehe Abbildung 50). Die Diagramme in Abbildung 50 zeigen, dass bei den 12 µm dicken Proben $\frac{X_V(t)}{X_{V,s}}$ höhere Werte bei niedrigeren Abszissenwerten als bei den 6 µm dicken annimmt. Die Inkonsistenzen unter den Ergebnissen für die volumetrischen Wasseraufnahme setzen sich bezüglich der Schichtdicken zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten fort.

Mit der starken Einschränkung, dass für den Diffusionskoeffizienten bei zweiseitiger Wasserexposition nur ein einziges Ergebnis vorliegt, kann ausgesagt werden, dass die Ergebnisse bei zweiseitiger und einseitiger Wasserexposition bei gleicher Schichtdicke von 6 µm zueinander passen.

4.3.2 Approximationen der volumetrischen Wasseraufnahme

Mit den Gleichungen

$$X_V(t) = X_{V,s} \cdot \left\{ 1 - \frac{8}{\pi} \cdot \exp \left[-\pi^2 \cdot \left(\frac{D_{app} \cdot t}{h^2} \right) \right] \right\} \quad (108)$$

mit

$$\frac{D_{app} \cdot t}{h^2} > 0,05 \Leftrightarrow t > \frac{0,05 \cdot h^2}{D_{app}} \quad (109)$$

als Bedingung für die Gültigkeit der Näherung,

$$X_V(t) = X_{V,s} \cdot \left\{ 1 - \exp \left[-7,3 \cdot \left(\frac{D_{app} \cdot t}{h^2} \right)^{\frac{3}{4}} \right] \right\} \quad (110)$$

und den nun berechneten scheinbaren Diffusionskoeffizienten werden Approximationen für die volumetrische Wasseraufnahme erstellt. Gleichung (108) wird im Folgenden Approximation 1 genannt, Gleichung (109) Approximation 2.

Die Bedingungen, unter denen Gleichung (108) gilt, sind in Tabelle 18 für alle Proben, für die der scheinbare Diffusionskoeffizient bestimmt werden konnte, festgehalten.

Tabelle 18: Bedingungen unter denen Approximation 1 gültig sei, für alle Proben

	t > ... [h]				
	6 μm, 2-seitig	6 μm, 1-seitig		12 μm, 1-seitig	
	Probe 2	Probe 1	Probe 2	Probe 1	Probe 2
BK, HF, 10 kHz	4,55	7,52	4,01	3,72	2,51
TS, HF, 10 kHz	4,61	7,73	4,25	3,89	2,59
BS, HF, 10 kHz	4,61	7,73	4,25	3,89	2,59
BK, Im, 10 kHz	3,75	7,54	4,11	3,74	2,49
TS, Im, 10 kHz	3,80	7,75	4,36	3,91	2,57
BS, Im, 10 kHz	3,80	7,75	4,36	3,91	2,57

Gleichung (108) ist eine Vereinfachung der Gleichung

$$\varphi(t) = \frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2 \cdot n + 1)^2} \cdot \exp \left[\frac{-(2 \cdot n + 1)^2 \cdot D \cdot \pi^2}{4 \cdot l^2} \cdot t \right], \quad n \in \mathbb{N} \quad (45)$$

die Werte in Tabelle 18 sind diejenigen Zeitpunkte, ab denen Gleichung (108) als Vereinfachung von Gleichung (45) gültig ist [31].

Die Abbildungen 51 bis 55 zeigen für alle Proben mit Ausnahme der 6 μm dicken zweiseitig exponierten Probe 1 die Approximationen 1 und 2 gemeinsam mit den gemessenen Verläufen.

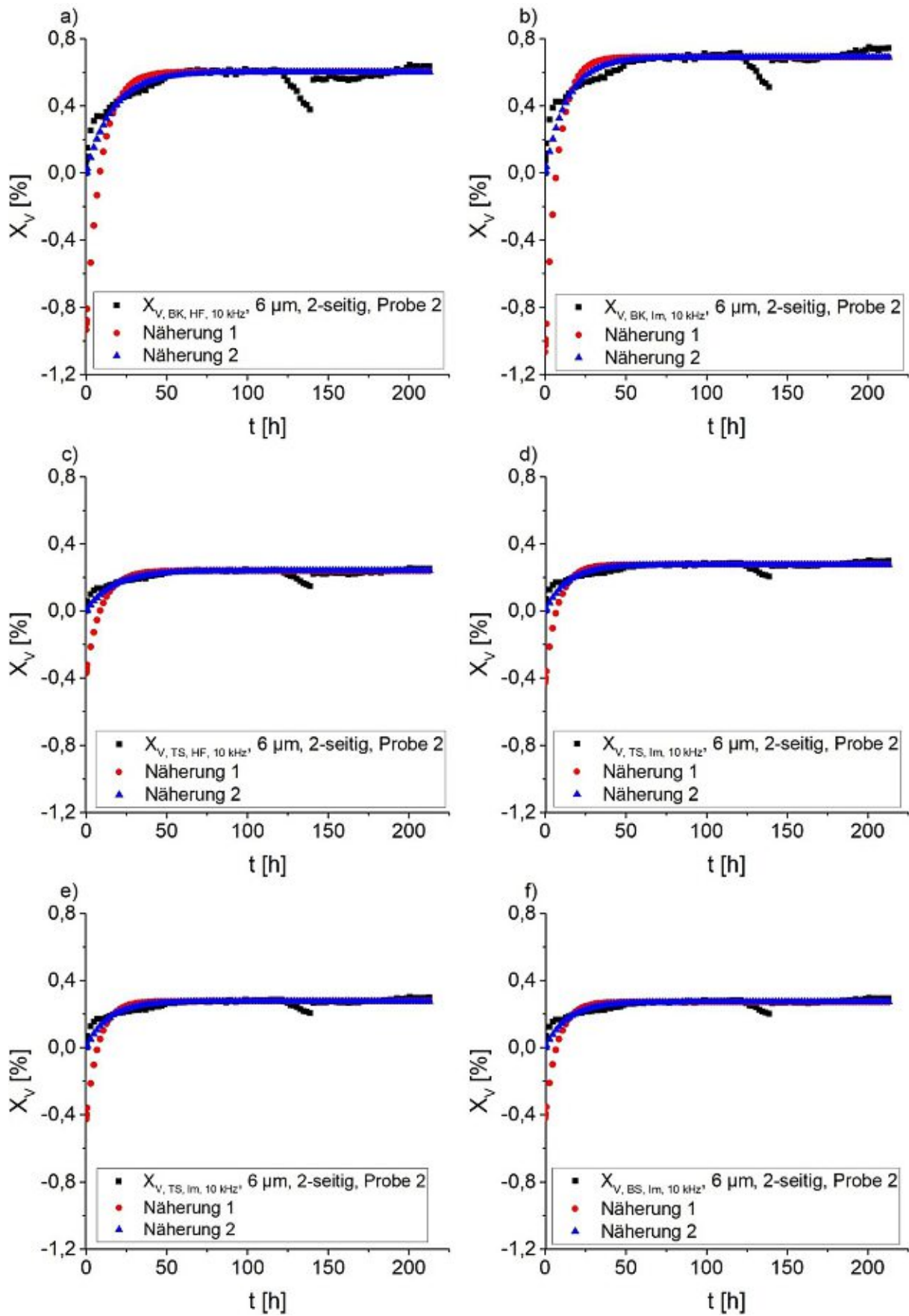


Abbildung 51: Approximationen für 6 μm , 2-seitig, Probe 2

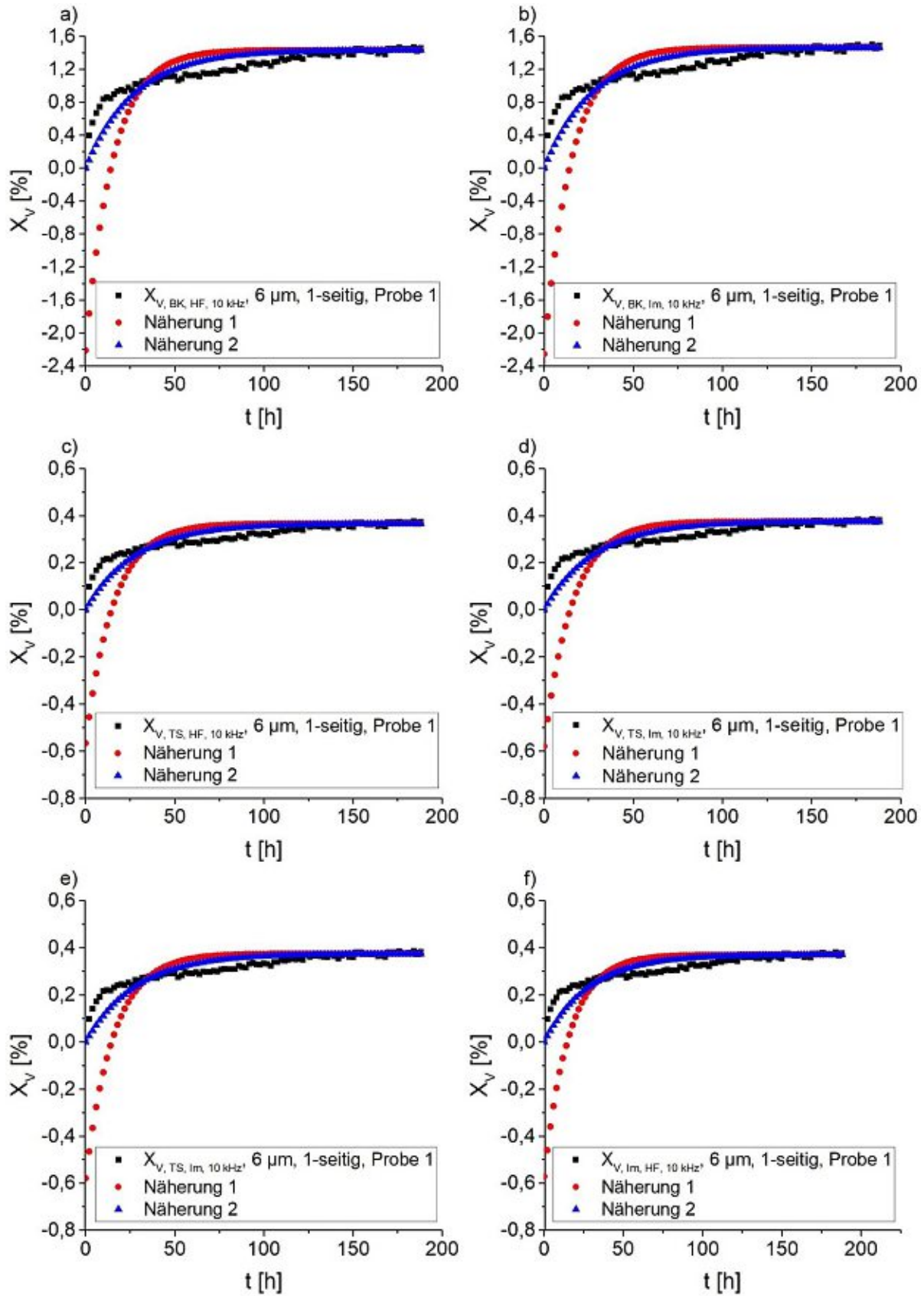


Abbildung 52: Approximationen für 6 μm , 1-seitig, Probe 1

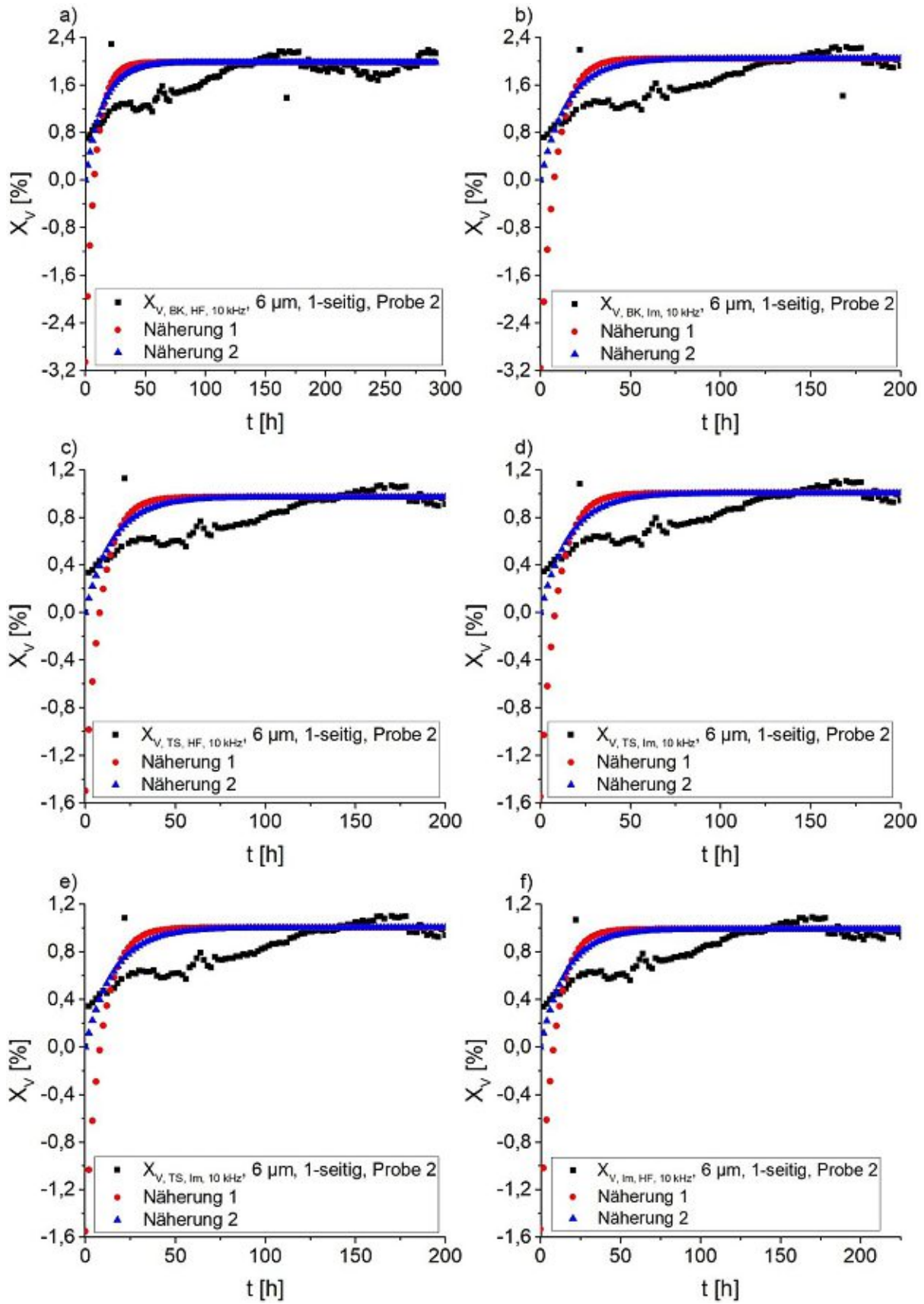


Abbildung 53: Approximationen für 6 μm , 1-seitig, Probe 2

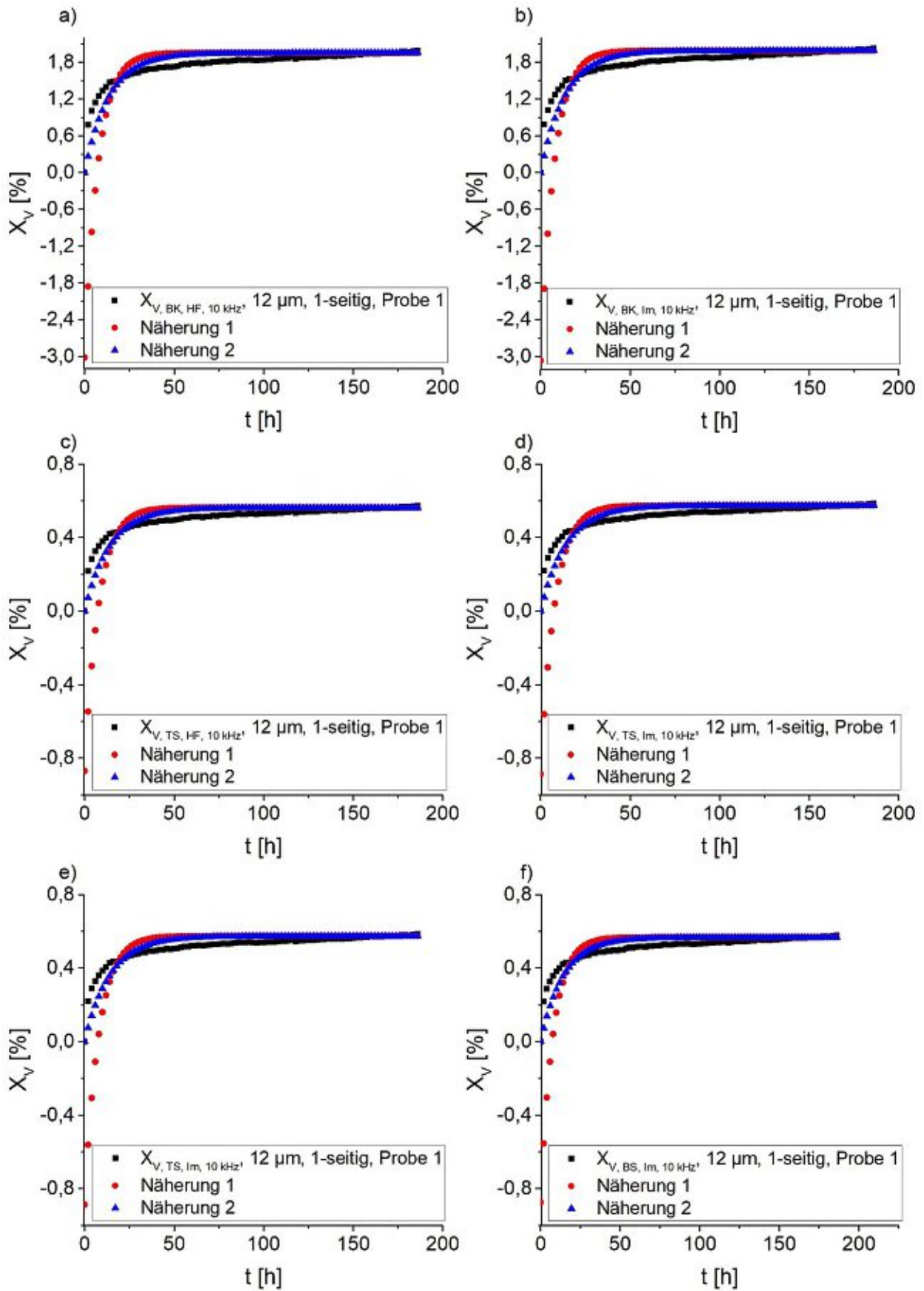


Abbildung 54: Approximationen für 12 μm , 1-seitig, Probe 1

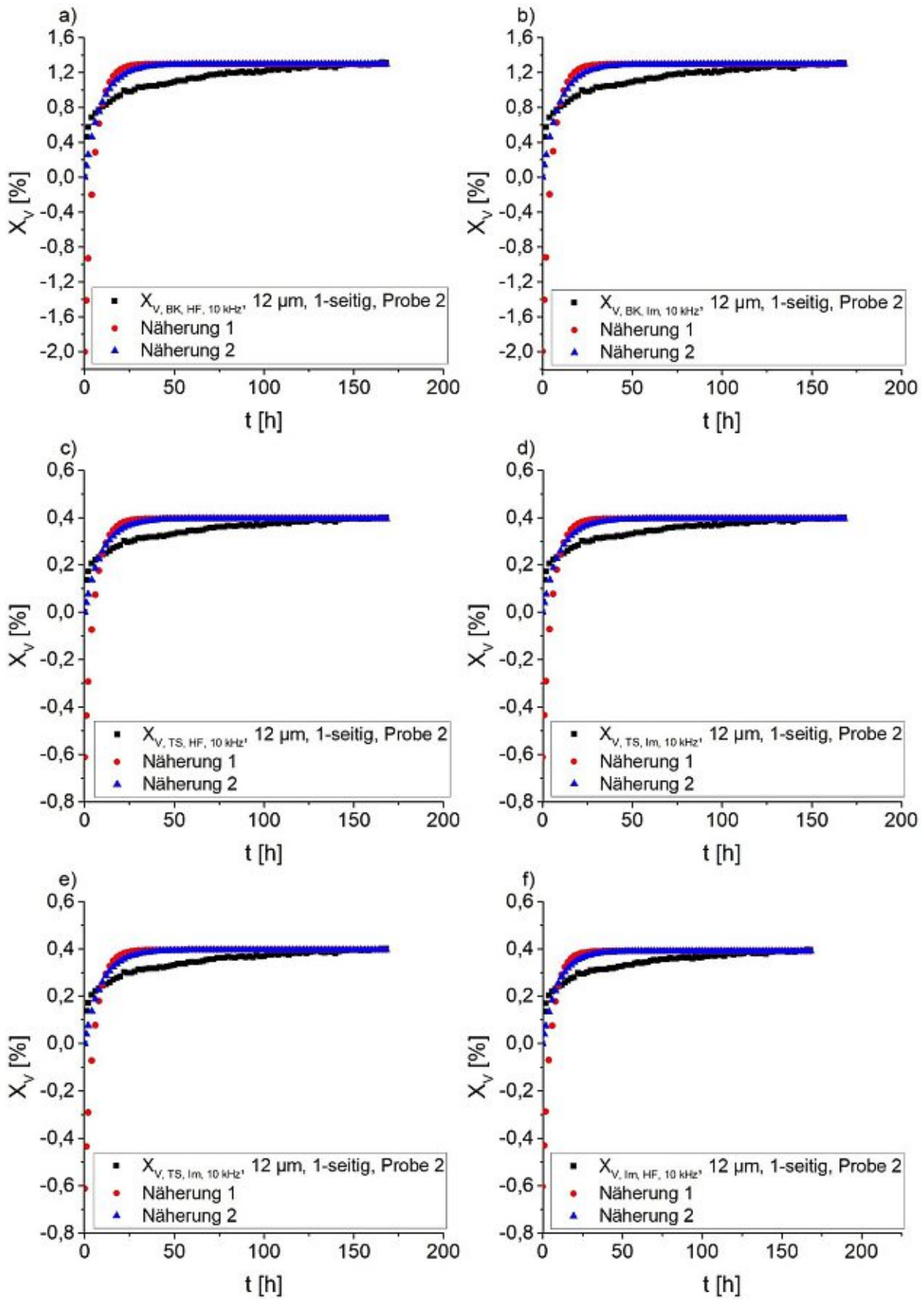


Abbildung 55: Approximationen für 6 μm , 2-seitig, Probe 2

Anhand der Betrachtung von Approximation 1

$$X_V(t) = X_{V,s} \cdot \left\{ 1 - \frac{8}{\pi} \cdot \exp \left[-\pi^2 \cdot \left(\frac{D_{app} \cdot t}{h^2} \right) \right] \right\} \quad (108)$$

und Approximation 2

$$X_V(t) = X_{V,s} \cdot \left\{ 1 - \exp \left[-7,3 \cdot \left(\frac{D_{app} \cdot t}{h^2} \right)^{\frac{3}{4}} \right] \right\} \quad (110)$$

seien einige Aussagen über die Graphen der Approximationen im Allgemeinen gemacht.

Approximation 1 hat die Eigenschaft, zum Zeitpunkt $t = 0$ und abhängig vom scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_{app} und der Schichtdicke h noch für eine gewisse Zeitspanne negativ zu sein, nämlich solange, bis

$$\frac{8}{\pi} \cdot \exp \left[-\pi^2 \cdot \left(\frac{D_{app} \cdot t}{h^2} \right) \right] = 1. \quad (120)$$

Aufgelöst nach t ergibt sich

$$t = -\frac{h^2 \cdot \ln \left(\frac{\pi}{8} \right)}{\pi^2 \cdot D_{app}} = 0,09471 \cdot \frac{h^2}{D_{app}}. \quad (121)$$

Es ist unklar, worauf die von Duncan und Broughton [31] gebrachte Bedingung

$$\frac{D_{app} \cdot t}{h^2} > 0,05 \Leftrightarrow t > \frac{0,05 \cdot h^2}{D_{app}} \quad (109)$$

zurückgeht, stellt dies doch im Vergleich zu Gleichung (121) eine Bedingung dar, unter der die Approximationsfunktion jedenfalls negativ ist, was im Zusammenhang mit der volumetrischen Wasseraufnahme keinen Sinn ergibt. Gleichung (109) mag eine Bedingung sein, unter der Gleichung (45) sich zu Gleichung (108) vereinfachen lässt, ohne dass für Funktionswerte an Stellen mit $t > \frac{0,05 \cdot h^2}{D_{app}}$ eine praktische Bedeutung zu erkennen ist. Diese kann rein prinzipiell

frühestens dann gegeben sein, wenn $t > \frac{0,09471 \cdot h^2}{D_{app}}$, was zumindest nicht im Widerspruch zu

$t > \frac{0,05 \cdot h^2}{D_{app}}$ steht. In Tabelle 19 sind diese Zeitpunkte aufgelistet.

Tabelle 19: Bedingungen für positive Funktionswerte in Approximation 1

	t > ... [h]				
	6 µm, 2-seitig	6 µm, 1-seitig		12 µm, 1-seitig	
	Probe 2	Probe 1	Probe 2	Probe 1	Probe 2
BK, HF, 10 kHz	8,62	14,24	7,60	7,05	4,75
TS, HF, 10 kHz	8,73	14,64	8,05	7,37	4,91
BS, HF, 10 kHz	8,73	14,64	8,05	7,37	4,91
BK, Im, 10 kHz	7,10	14,28	7,78	7,08	4,72
TS, Im, 10 kHz	7,20	14,68	8,26	7,41	4,87
BS, Im, 10 kHz	7,20	14,68	8,26	7,41	4,87

Approximation 2 hingegen ergibt für $t = 0$ jedenfalls $X_V = 0$. Für diese Approximation sind weder bei Duncan und Broughton [31] noch bei Shen und Springer [32] Bedingungen wie für Approximation 1 zu finden. Durch den Exponenten $\frac{3}{4}$ im Argument der Exponentialfunktion von Approximation 2 steigen Graphen nach Art von Approximation 2 langsamer an als solche nach Art von Approximation 1. Für den Beginn eines Wasseraufnahmeexperimentes liefert Approximation 2 zunächst höhere Näherungswerte. Approximationsfunktionen, die die gleichen Parameter $X_{V,s}$, D_{app} und h aufweisen, besitzen einen Schnittpunkt.

Beide Approximationen nehmen für hinreichend große Zeiten den Sättigungswert der volumetrischen Wasseraufnahme $X_{V,s}$ an.

In der Anwendung auf die Proben erweisen sich beide Approximationen als nur wenig genau. In der Anfangsphase des Experimentes werden die Werte unterschätzt, danach überschätzt. Beides ist bei Approximation 1 stärker ausgeprägt. Die beste Näherung wird mit Approximation 2 für die 6 µm dicke zweiseitig exponierte Probe erreicht, gute Ergebnisse liegen auch für die 6 µm dicke einseitig exponierte Probe 1 und die 12 µm dicke einseitig exponierte Probe 1 mit Approximation 2 vor.

4.4 Solartron SI 1260-Messungen

Die Abbildungen 56 – 59 zeigen nochmals die Ersatzschaltbilder, die geprüft wurden.

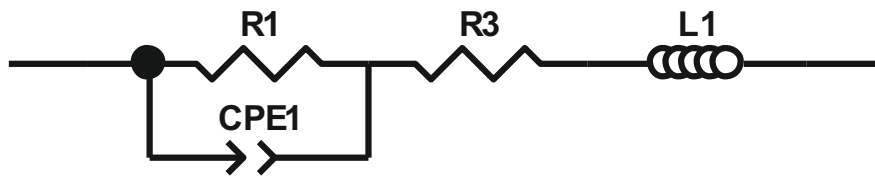


Abbildung 56: Ersatzschaltbild 1

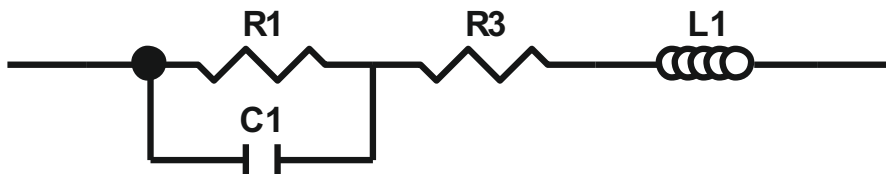


Abbildung 57: Ersatzschaltbild 2

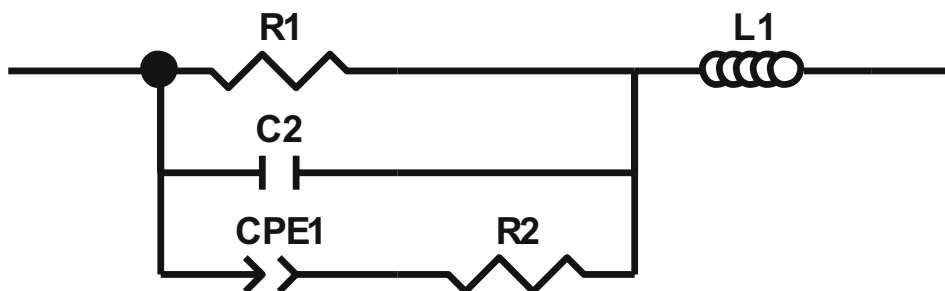


Abbildung 58: Ersatzschaltbild 3

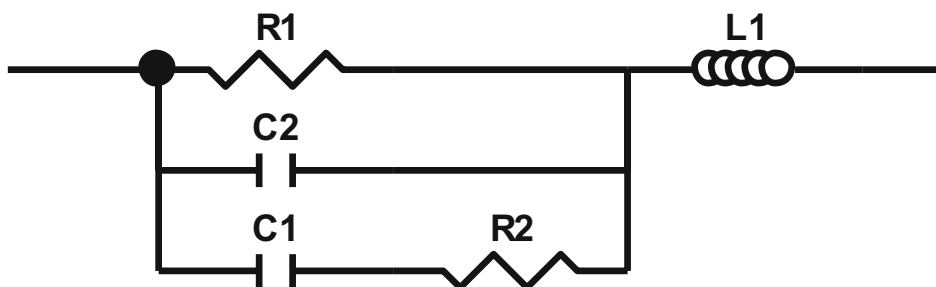


Abbildung 59: Ersatzschaltbild 4

Im Folgenden werden exemplarisch einige Impedanzspektren, die zeitlichen Verläufe der Kapazitäten, der simulierten Werte der Korrekturerschaltelemente sowie des dielektrischen Verlustwiderstandes – so ein solcher Bestandteil des Ersatzschaltbildes war – während des Temperaturprogrammes dargestellt. Weiters werden die tatsächlichen Werte der volumetrischen Wasseraufnahme betrachtet.

4.4.1 Impedanzspektren

Im Zuge der Messungen kommt es hinsichtlich der bestimmaren Kapazitäten und Widerstände zu sehr kleinen, aber wesentlichen Änderungen, die in den Impedanzspektren kaum erkennbar sind. Beobachtungen werden erst anhand aufbereiteter Darstellungen und Auswertungen sichtbar. Deshalb und weil die Gestalt der Impedanzspektren für alle Proben den gleichen Charakter hat, werden an dieser Stelle lediglich jene der 6 μm dicken Probe 1 ohne N_2 -Spülung für die Temperaturstufe zwischen 22 °C und 80 °C am Beginn des Temperaturprogrammes für alle Ersatzschaltbilder angeführt. Die Abbildungen 60 bis 63 zeigen die Nyquist-Plots und Bode-Diagramme der nach den Ersatzschaltbildern 1 und 2 korrigierten Probenimpedanzen für den besagten Teil des Temperaturprogrammes.

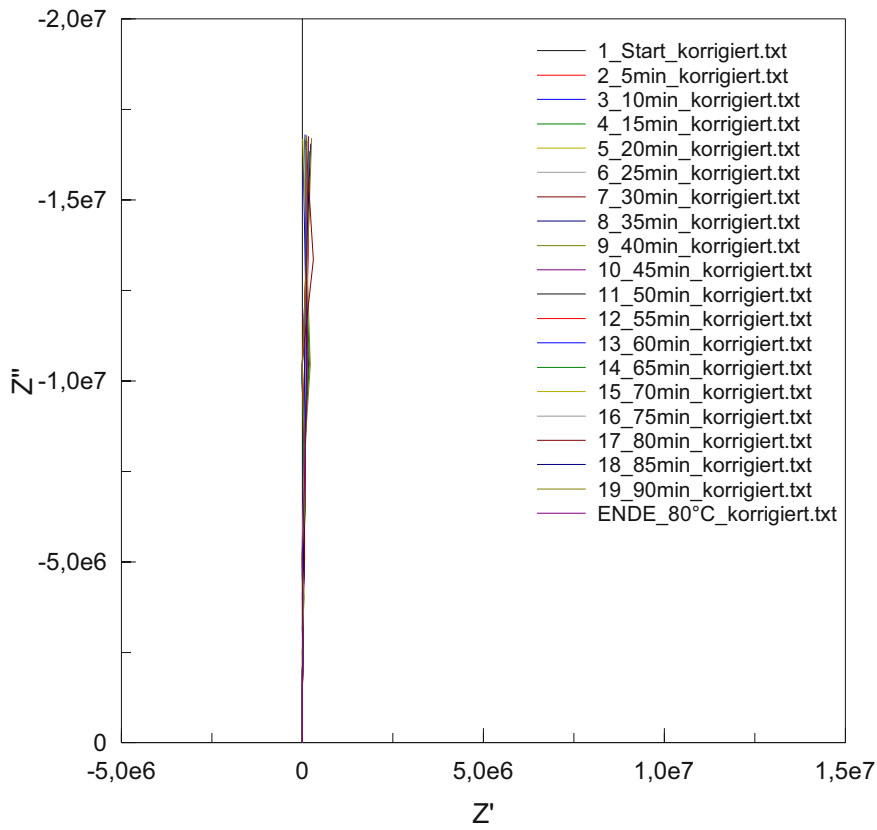


Abbildung 60: Nyquist-Plot für Probe 1, 6 μm , ohne N_2 -Spülung, 22 °C bis 80 °C, Ersatzschaltbild 1

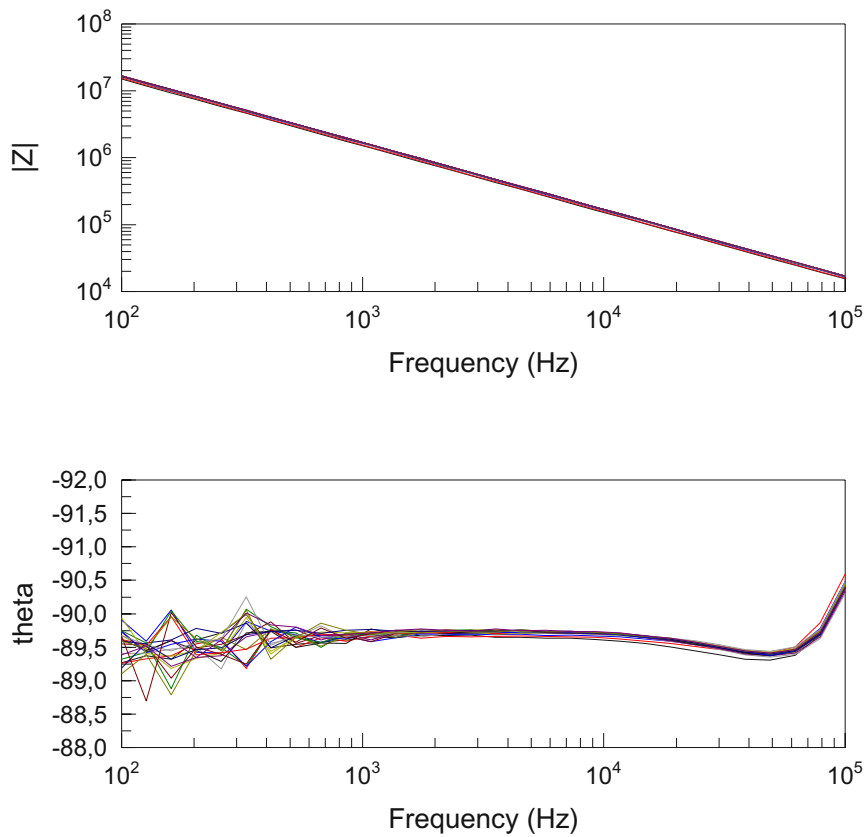


Abbildung 61: Bode-Diagramm für Probe 1, 6 μm , ohne N_2 -Spülung, 22 °C bis 80 °C, Ersatzschaltbild 1

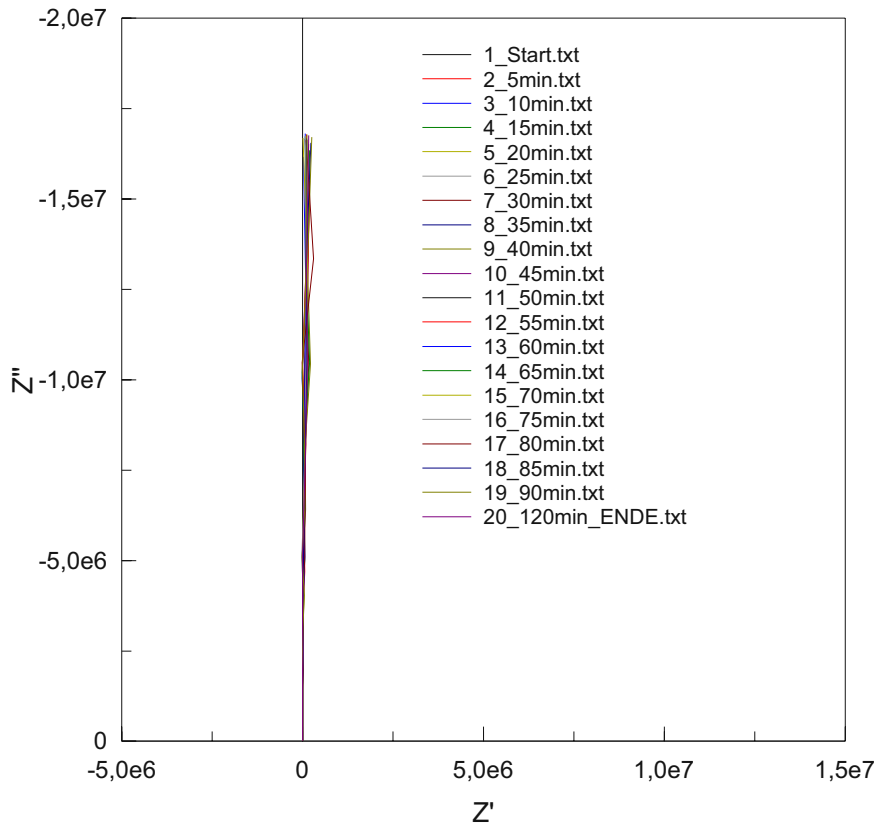


Abbildung 62: Nyquist-Plot für Probe 1, 6 μm , ohne N_2 -Spülung, 22 °C bis 80 °C, Ersatzschaltbild 2

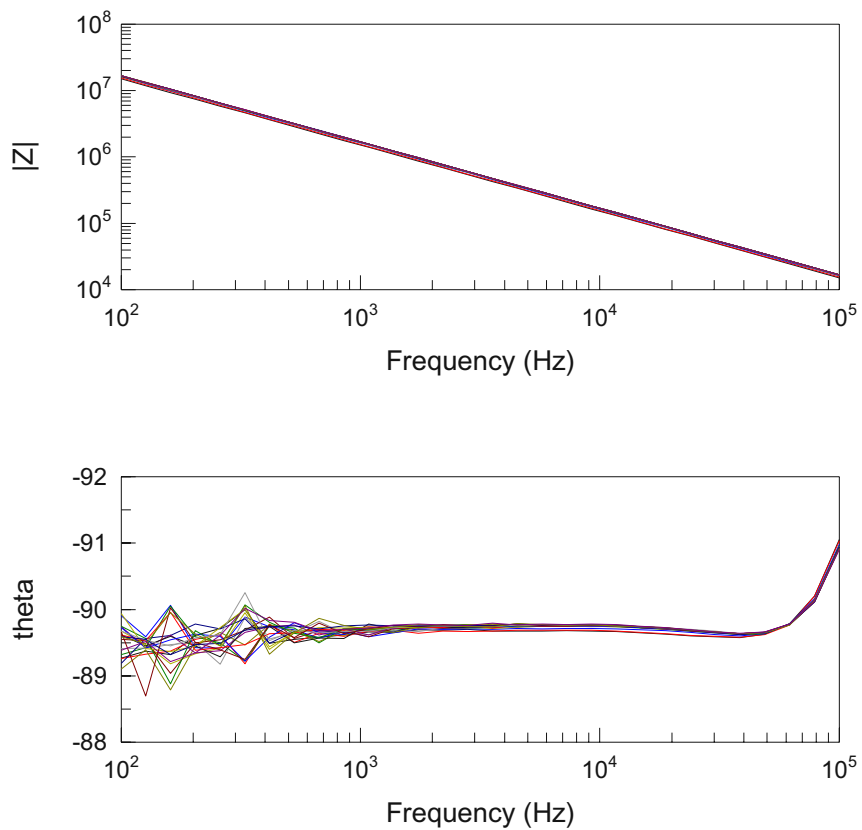


Abbildung 63: Bode-Diagramm für Probe 1, 6 μm , ohne N_2 -Spülung, 22 °C bis 80 °C, Ersatzschaltbild 2

Der stark kapazitive Charakter der Proben äußert sich in fast senkrechten Graphen im Nyquist-Plot beziehungsweise Geraden mit negativer Steigung in der doppelt logarithmischen Auftragung des Absolutbetrages gegen die Frequenz. Unterschiedliche hohe Kapazitäten zeigen sich in Form von zueinander parallel verschobenen Geraden. Je niedriger die Kapazität, desto weiter oben im Impedanzspektrum verläuft die Gerade. Der Phasenwinkel verläuft nahe bei -90° . Bei höheren Frequenzen neigen sich die Kurven zunächst zu geringfügig höheren Werten. Die Messpunkte an den höchsten Frequenzen zeigen Phasenwinkel kleiner als -90° . Für diesen Bereich versagen die Ersatzschaltbilder 1 und 2 mit $R3 - L1$ als Korrekturglied. Ursächlich dafür ist, dass zwecks der Eliminierung des Verstärkereinflusses der für $R3$ simulierte Wert von den Realteilen der Messwerte der Proben in Abzug zu bringen ist und an den höchsten Frequenzen $R3$ die Realteile übersteigt. Demzufolge sind die Realteile in den korrigierten Spektren bei den höchsten Frequenzen negativ, mit einem Phasenwinkel kleiner als -90° als Konsequenz. Mit fallender Frequenz bleibt $R3$ absolut unverändert, wird aber im Verhältnis zum gemessenen Realteil immer kleiner, sodass dessen Einfluss auf den korrigierten Realteil zunehmend kleiner wird. Dasselbe gilt bezüglich $L1$ und dem Imaginärteil, da die nur aus einem Imaginärteil bestehende Impedanz einer Spule direkt proportional zur Wechselstromfrequenz ist und deren Einfluss vor allem im hochfrequenten Bereich gegeben ist. Dies ist das Ziel, da sich im hochfrequenten Bereich wie in Abbildung 30 gezeigt der Verstärkereinfluss äußert. Mit den Ersatzschaltbildern 1 und 2 können die Proben rein mathematisch modelliert werden, der Realteil wird insbesondere am hochfrequenten Ende des Messbereichs allerdings viel zu stark verändert.

Die Abbildungen 64 bis 67 zeigen die Nyquist-Plots und Bode-Diagramme der nach den Ersatzschaltbildern 3 und 4 korrigierten Probenimpedanzen für den besagten Teil des Temperaturprogrammes.

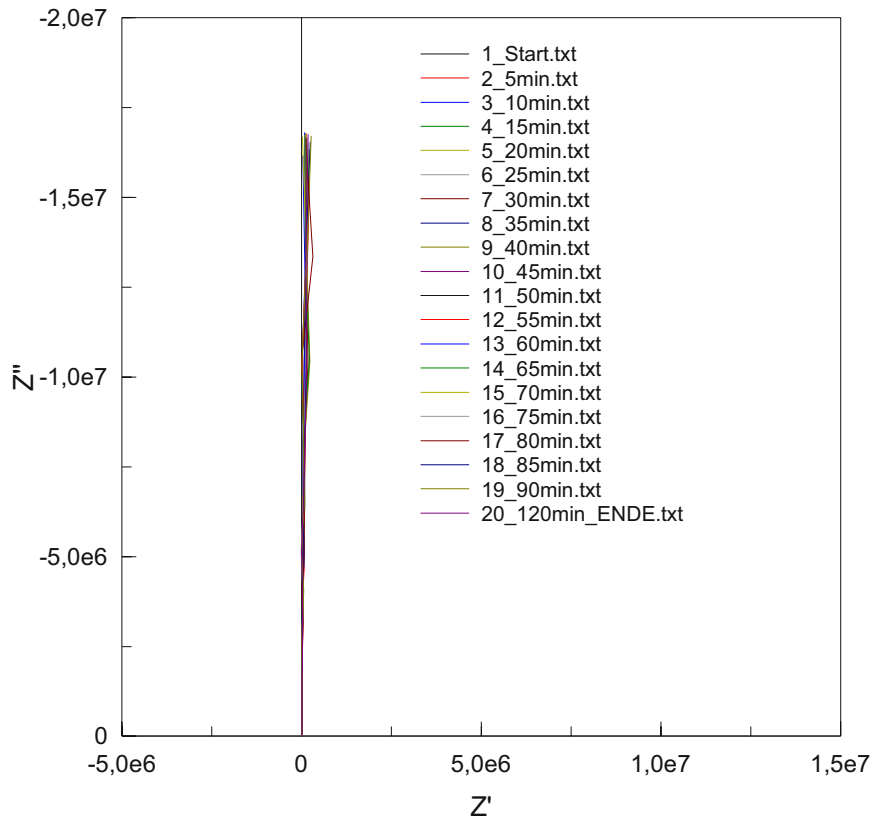


Abbildung 64: Nyquist-Plot für Probe 1, 6 μm , ohne N_2 -Spülung, 22 °C bis 80 °C, Ersatzschaltbild 3

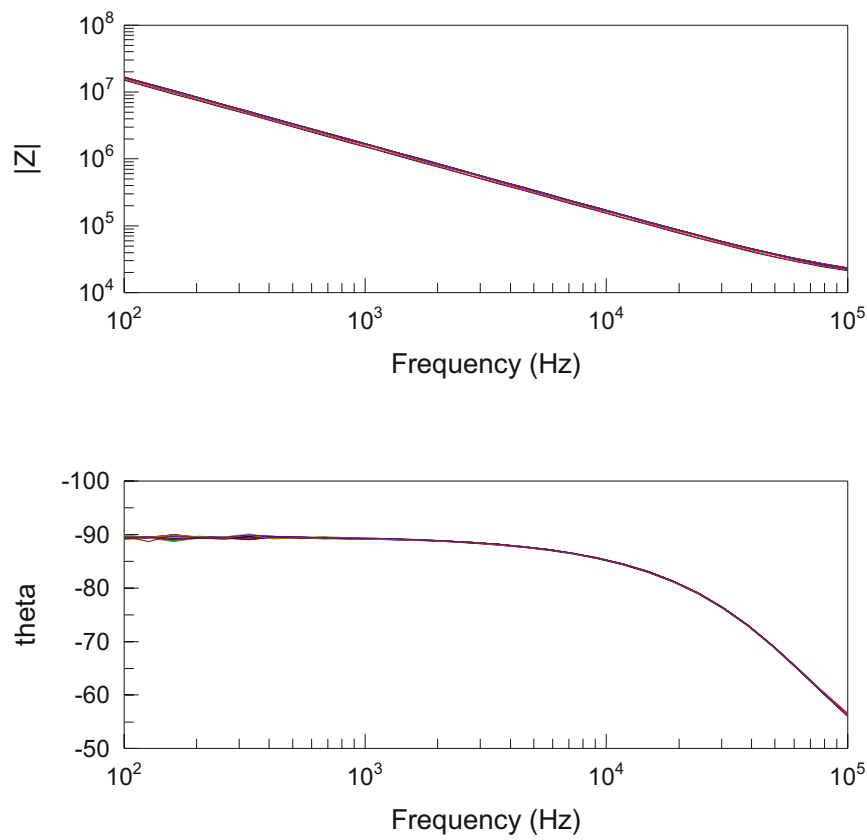


Abbildung 65: Bode-Diagramm für Probe 1, 6 μm , ohne N_2 -Spülung, 22 °C bis 80 °C, Ersatzschaltbild 3

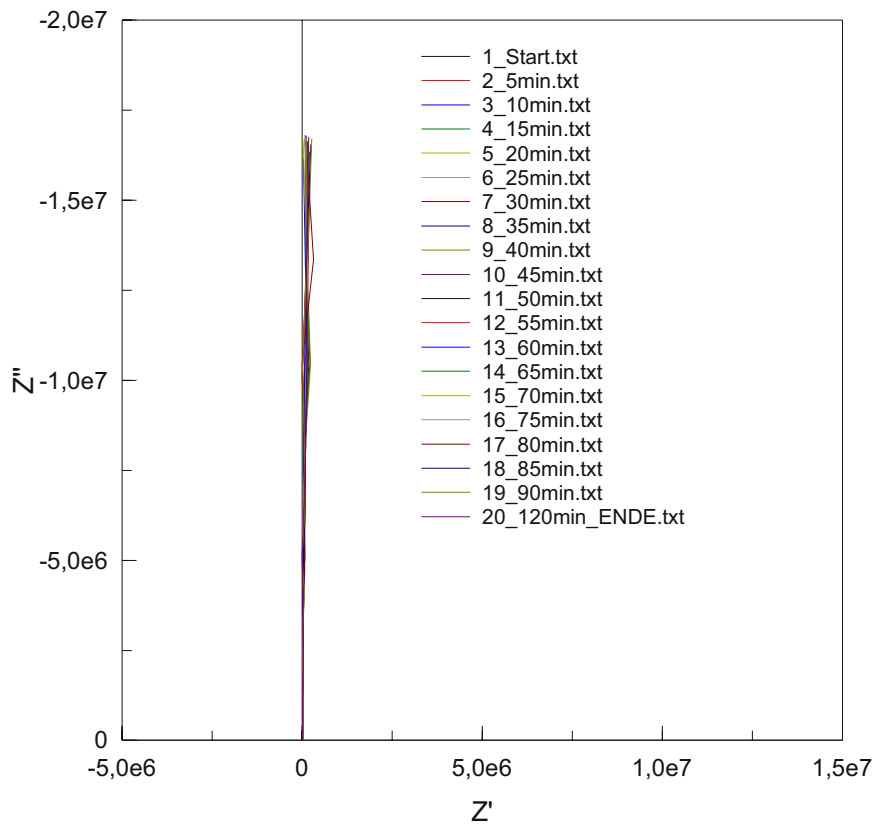


Abbildung 66: Nyquist-Plot für Probe 1, 6 μm , ohne N_2 -Spülung, 22 °C bis 80 °C, Ersatzschaltbild 4

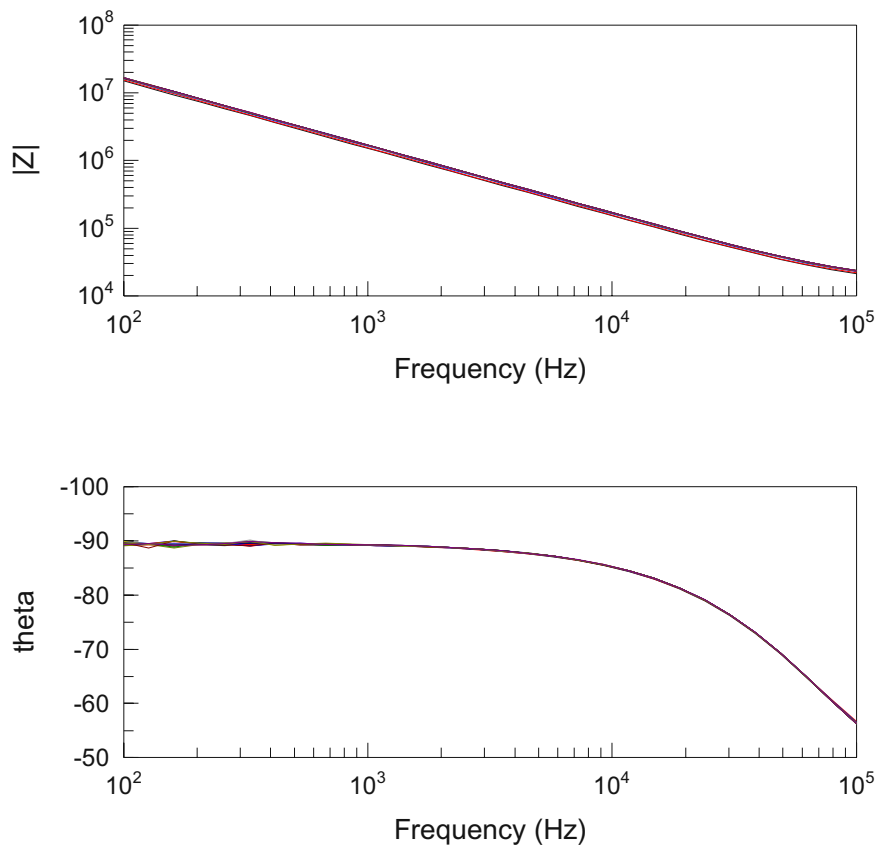


Abbildung 67: Bode-Diagramm für Probe 1, 6 μm , ohne N_2 -Spülung, 22 °C bis 80 °C, Ersatzschaltbild 4

Hinsichtlich der Nyquist-Plots gleichen sich alle Ersatzschaltbilder. In den Bode-Diagrammen der Impedanzspektren, die sich aus den Modellierungen mit den Ersatzschaltbildern 3 und 4 ergeben, deutet sich im hochfrequenten Bereich ein Widerstand an. Dabei handelt es sich um den dielektrischen Verlustwiderstand R_2 . Die Gestalt des Graphen im Phasenwinkeldiagramm erinnert an die des durch den Verstärkereinfluss deformierten Graphen, allerdings ist die Krümmung in den unkorrigierten Impedanzspektren noch stärker. Der zu einer Kapazität gehörige Phasenwinkel von -90° wird erst bei rund 1 kHz erreicht.

4.4.2 Kapazitätsverläufe während des Temperaturprogramms

4.4.2.1 Verläufe bei Probe 1, 6 μm , ohne N_2 -Spülung

Abbildung 68 zeigt den Verlauf der Kapazitäten für Probe 1 mit einer Dicke von 6 μm ohne N_2 -Spülung für alle Ersatzschaltbilder. Dabei bezeichnen in dieser und in allen folgenden Abbildungen dieses Typs die Kapazitäten $C_{\text{HF}, 11,72 \text{ kHz}}$ und $C_{\text{Im}, 11,72 \text{ kHz}}$ berechnete Kapazitäten und die Kapazitäten C_1 und C_2 simulierte Kapazitäten. Es wird auf die Werte bei der Frequenz $f = 11,72 \text{ kHz}$ zurückgegriffen, da die Festlegung der Messpunkte für $f = 10 \text{ kHz}$ keine Messung vorgesehen hat und 11,72 kHz der nächste höherfrequente Wert ist.

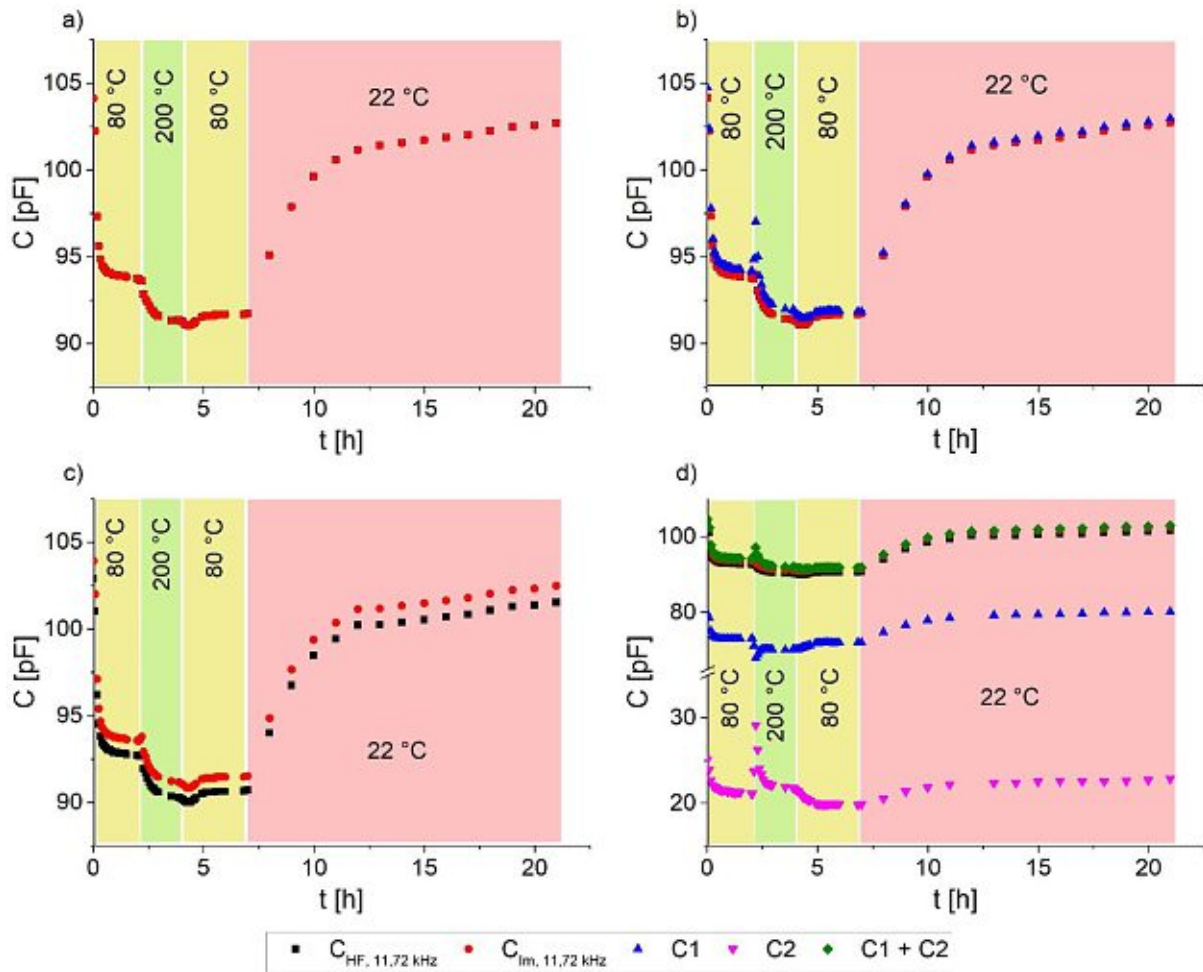


Abbildung 68: zeitlicher Verlauf der Kapazitäten für Probe 1, 6 µm, ohne N₂-Spülung für a) Ersatzschaltbild 1, b) Ersatzschaltbild 2, c) Ersatzschaltbild 3 und d) Ersatzschaltbild 4

Initial beträgt die Kapazität bei allen Ersatzschaltbildern unabhängig davon, ob es sich um berechnete oder simulierte Werte handelt rund 105 pF. Bei allen Ersatzschaltbildern zeigt sich nach Beginn des Aufheizens auf 80 °C innerhalb kurzer Zeit ein starker Kapazitätsabfall, der sich bei weiterem Aufheizen auf 200 °C fortsetzt. Bei der Abkühlung von 200 °C auf 80 °C kommt es zu einem Kapazitätsanstieg, wobei die Kapazität, die beim anfänglichen Heizschritt auf 80 °C erreicht wurde, nun bei weitem nicht erreicht wird. Wird die Raumtemperatur von 22 °C nach der Abkühlung wieder erreicht, so steigt die Kapazität fast wieder auf den Ausgangswert an, wobei ein konstantes Niveau nach der letzten Messung noch nicht erreicht zu sein scheint.

Abbildung 69 zeigt die ersten drei Temperaturstufen vor der finalen Abkühlung im Detail.

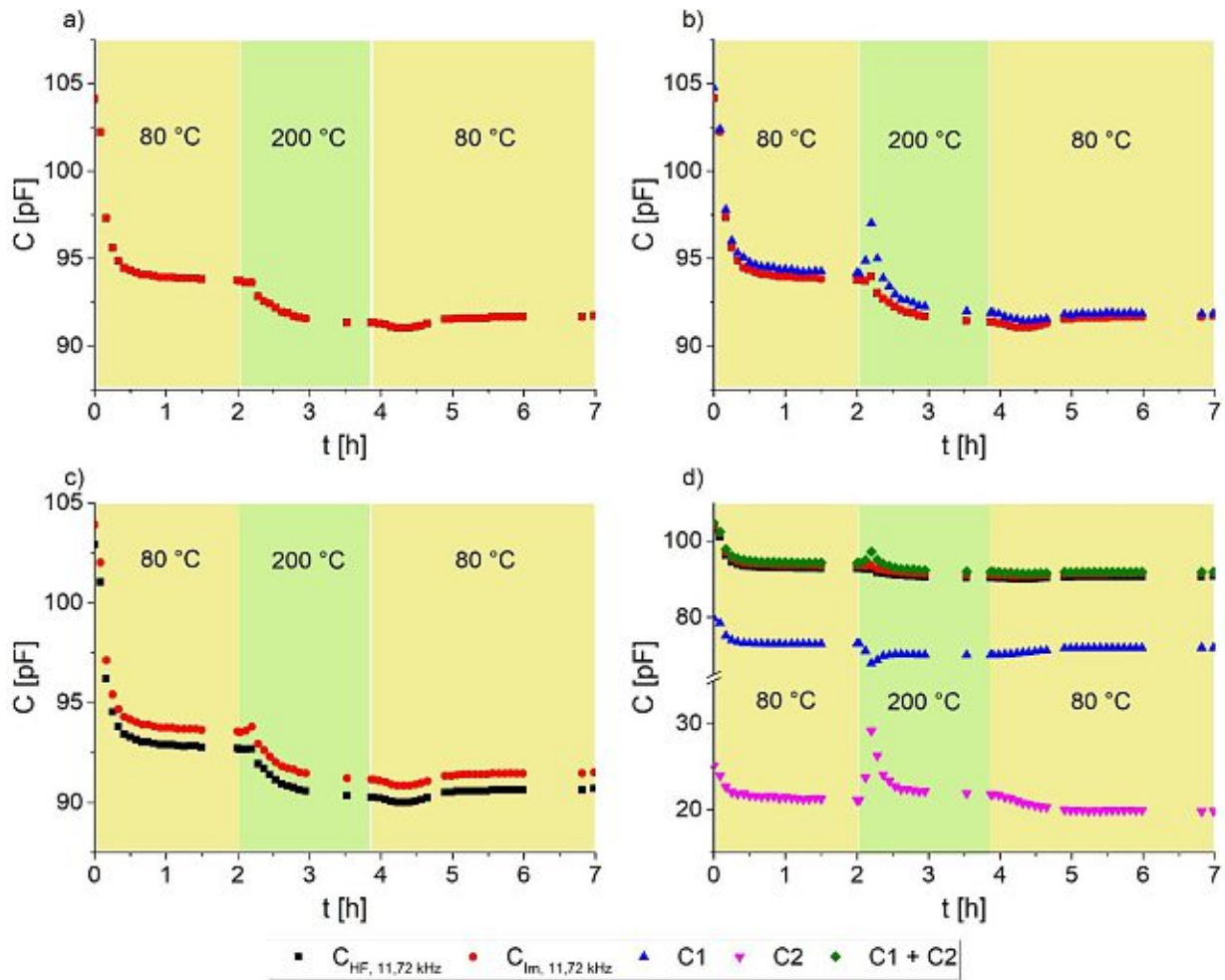


Abbildung 69: zeitlicher Verlauf der Kapazitäten für Probe 1, 6 μm , ohne N_2 -Spülung im Detail für a) Ersatzschaltbild 1, b) Ersatzschaltbild 2, c) Ersatzschaltbild 3 und d) Ersatzschaltbild 4

Man erkennt nun noch deutlicher, dass zwischen den Kapazitäten bei 80 °C vor und nach dem Erreichen des Temperaturmaximums von 200 °C ein Unterschied besteht. Für gleiche Bedingungen dürfen die bereits bekannten Gleichungen zur Berechnung der volumetrischen Wasseraufnahme verwendet werden. Nach der Abkühlung von 200 °C auf 80 °C ist der volumetrische Wassergehalt nach der Brasher-Kingsbury-Gleichung um 0,5 % und nach dem Modell von Castela und Simões um rund 0,15 % kleiner als davor. Zwischen dem Anfang und dem Ende des Temperaturprogrammes bei 22 °C beträgt der Unterschied rund 0,3 % beziehungsweise 0,1 %. Beide Unterschiede gelten für alle Ersatzschaltbilder. Es kann nicht ausgesagt werden, welche Unterschiede zwischen 22 °C und 80 °C, 22 °C und 200 °C und 80 °C und 200 °C bestehen, da alle zur Berechnung des volumetrischen Wassergehalts eingesetzten Modelle voraussetzen, dass der sich ändernde Wassergehalt die einzige Ursache für Kapazitätsänderungen ist. In der Regel besteht aber eine Abhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstante eines Materials von der Temperatur, sodass dies nicht gewährleistet ist und für Rechnungen mit Werten von unterschiedlichen Temperaturniveaus möglicherweise ein

Fehler in unbekanntem Ausmaß zustande kommt. Größere Änderungen hinsichtlich der Dielektrizitätskonstante sind prinzipiell erst ab der Glasübergangstemperatur zu erwarten. Darunter hängt das Ausmaß der Temperaturabhängigkeit von der Frequenz und von der chemischen Struktur des Polyimids ab. Bei vielen Polyimiden ist die Dielektrizitätskonstante bei einer Frequenz von 10 kHz bei 200 °C um etwa 10 – 15 % höher als bei 20 °C [36]. Aufgrund der geschilderten Beobachtungen und der zitierten Literaturstelle kann vorerst nicht ausgesagt werden, ob das Wiedererreichen des initialen Kapazitätsniveaus mit der Temperaturabhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstante oder der Wiederaufnahme zuvor aufgenommenen und dann im Zuge der Erhitzung freigesetzten Wassers zu erklären ist. Dies wird erst im Unterschied zu den Experimenten mit N₂-Spülung deutlich werden.

Bei den Ersatzschaltbildern 1 und 2 sind die Verläufe von $C_{HF, 11,72 \text{ kHz}}$ und $C_{Im, 11,72 \text{ kHz}}$ praktisch identisch und sind daher nicht als zwei verschiedene Verläufe erkennbar, während bei den Ersatzschaltbildern 3 und 4 diese beiden Verläufe sich um rund 0,8 pF unterscheiden. Dies geht zurück auf die unterschiedliche Art der Korrektur, die im Falle der Ersatzschaltbilder 1 und 2 bewirkt, dass der korrigierte Realteil im hochfrequenten Bereich klein im Vergleich zum Imaginärteil ist. Bei 11,72 kHz ist das Verhältnis von Realteil zu Imaginärteil kleiner als 1:100, sodass der Fehler bei der Berechnung von C_{Im} durch Vernachlässigung des Realteils unbedeutend ist. Die Korrektur bei den Ersatzschaltbildern 3 und 4 verändert den Realteil nicht, sodass C_{HF} einen kleineren Wert liefert.

Insbesondere die simulierten Kapazitätswerte in den Ersatzschaltbildern 2 und 4 sind bei Beginn des Aufheizens von 80 °C auf 200 °C Schwankungen unterworfen. Dies fällt bei den berechneten Kapazitäten in denselben sowie den anderen beiden Ersatzschaltbildern weniger auf. Am Beginn der Abkühlung von 200 °C auf 80 °C sinkt die Kapazität vorübergehend in Form einer Mulde ab.

Die Summe $C_1 + C_2$ der simulierten Kapazitäten in Ersatzschaltbild 4 stimmt gut mit den berechneten Kapazitäten überein. Sowohl C_1 als auch C_2 sinken beim initialen Heizschritt ab. Beim Aufheizen von 80 °C auf 200 °C steigt C_1 kurzzeitig relativ stark, C_2 sinkt kurzzeitig relativ stark. Beim Abkühlen von 200 °C auf 80 °C steigt C_1 leicht, C_2 sinkt leicht. Bei der finalen Abkühlung steigen sowohl C_1 als auch C_2 . Die Gesamtkapazität $C_1 + C_2$ verläuft nicht „glatt“, sondern folgt eher dem Verlauf von C_2 , da deren Schwankungen stärker ausfallen als von C_1 .

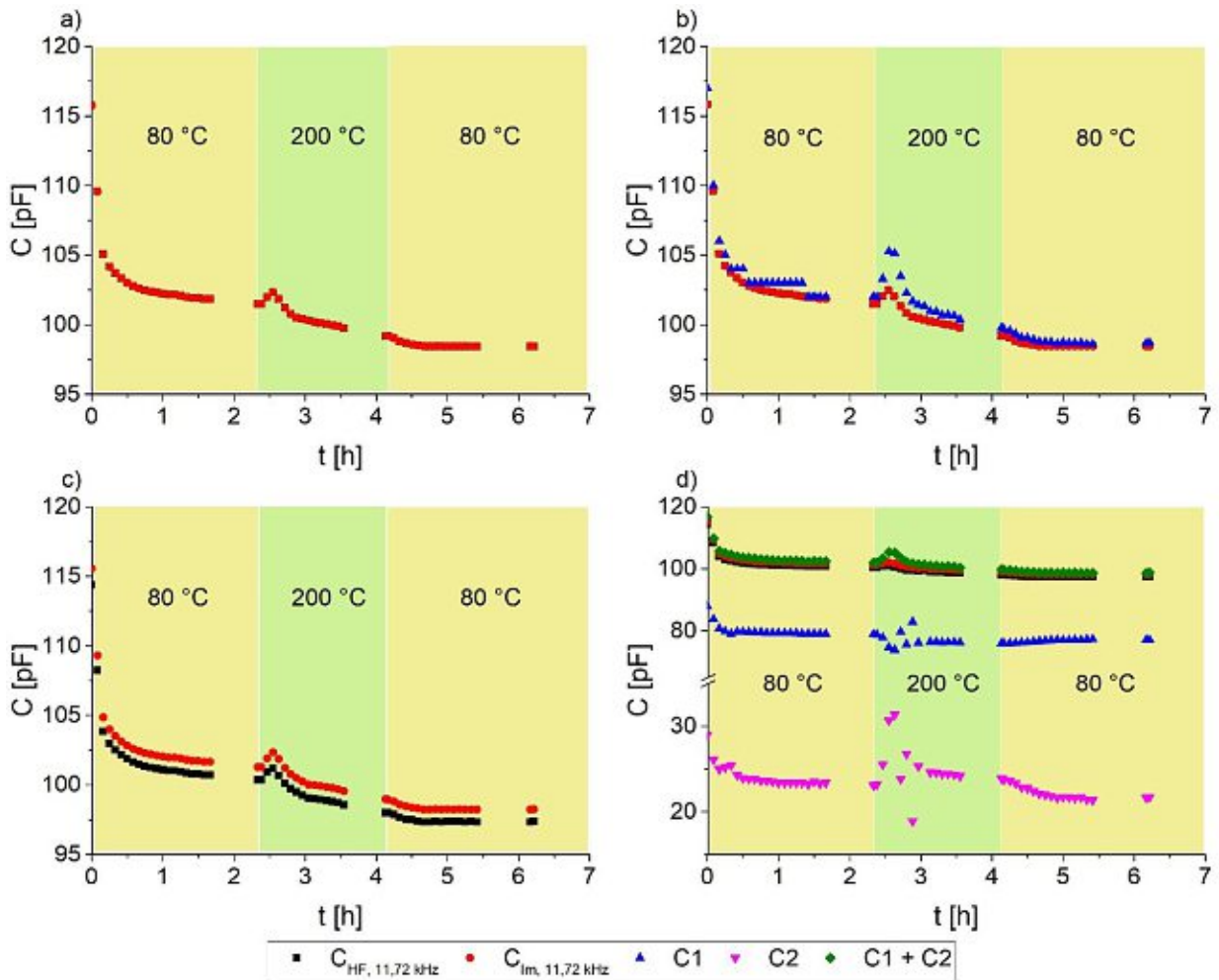


Abbildung 71: zeitlicher Verlauf der Kapazitäten für Probe 2, 6 µm, mit N₂-Spülung im Detail für a) Ersatzschaltbild 1, b) Ersatzschaltbild 2, c) Ersatzschaltbild 3 und d) Ersatzschaltbild 4

Initial betragen die Kapazitäten dieser Probe rund 115 pF, was einen zur Probe 1 vergleichbaren Wert darstellt. Der wesentliche Unterschied zum Ergebnis des Experimentes ohne N₂-Spülung besteht darin, dass bereits bei der Abkühlung von 200 °C auf 80 °C ein konstanter (Gesamt-)Kapazitätswert erreicht wird, der sich auch bei weiterer Abkühlung auf 22 °C nicht mehr ändert. War die Bedeutung der Kapazitätsänderung mit der Temperatur im Experiment ohne N₂-Spülung noch nicht klar, so kann mit dieser Beobachtung nun ausgesagt werden, dass die Kapazitätsänderungen zwischen dem Beginn und dem Ende des Experimentes auf Änderungen des Wassergehaltes zurückzuführen sind. Darüber hinaus ist die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des Polyimids zumindest zwischen 22 °C und 80 °C vernachlässigbar. Die Auffälligkeiten im Kapazitätsverlauf am Beginn des Aufheischrittes von 80 °C auf 200 °C zeigen sich auch hier und sind nun nicht nur an den simulierten Kapazitäten in den Ersatzschaltbildern 2 und 4 zu erkennen, sondern auch an den berechneten Kapazitäten in den Ersatzschaltbildern 1 und 3. Vom muldenartigen Kapazitätsabfall am Beginn der Abkühlung

von 200 °C auf 80 °C ist falls überhaupt nur die erste Hälfte sichtbar. Es wird darauf zu achten sein, ob sich diese Beobachtungen an den 12 µm dicken Proben wiederholen.

5.4.2.3 Verläufe bei Probe 1, 12 µm, ohne N₂-Spülung

Die Abbildungen 72 und 73 zeigen den Verlauf der Kapazitäten für Probe 1 mit einer Dicke von 12 µm ohne N₂-Spülung für alle Ersatzschaltbilder insgesamt und im Detail für die ersten drei Temperaturstufen.

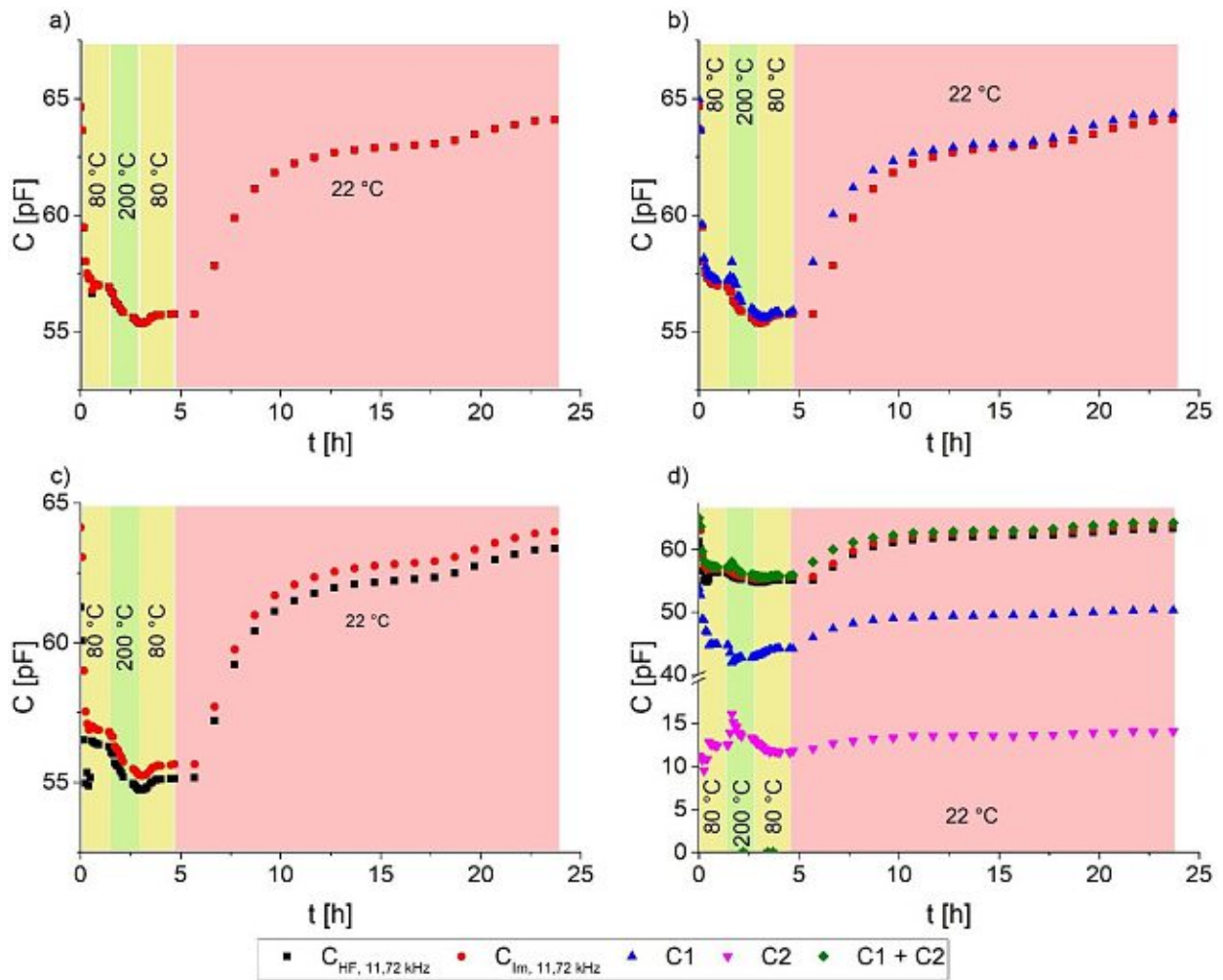


Abbildung 72: zeitlicher Verlauf der Kapazitäten für Probe 1, 12 µm, ohne N₂-Spülung für a) Ersatzschaltbild 1, b) Ersatzschaltbild 2, c) Ersatzschaltbild 3 und d) Ersatzschaltbild 4

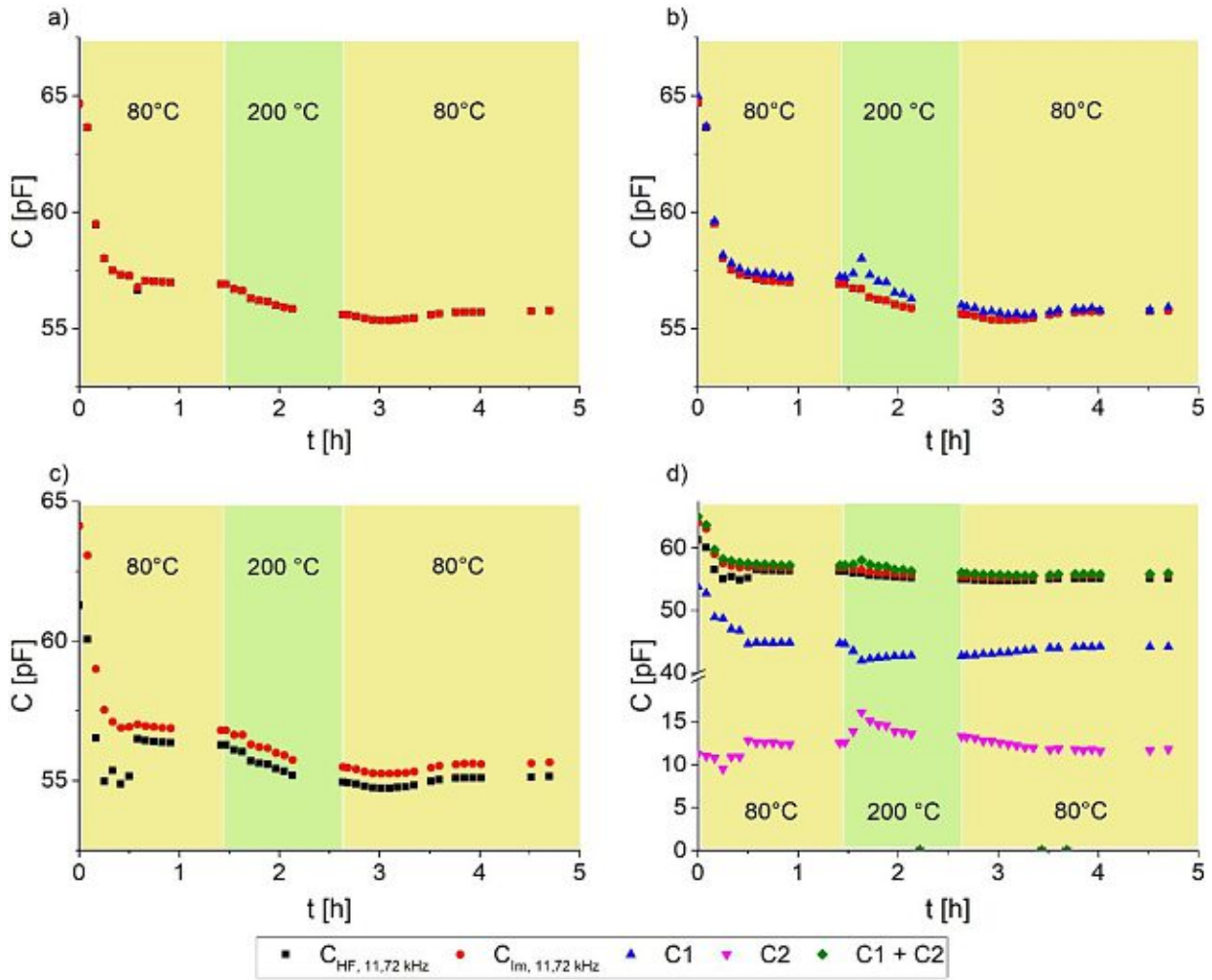


Abbildung 73: zeitlicher Verlauf der Kapazitäten für Probe 1, 12 μm , ohne N_2 -Spülung im Detail für a) Ersatzschaltbild 1, b) Ersatzschaltbild 2, c) Ersatzschaltbild 3 und d) Ersatzschaltbild 4

Initial beträgt das Kapazitätsniveau nun rund 65 pF. Die Erwartung der halben Kapazität bei doppelter Schichtdicke wird somit grob erfüllt. Hinsichtlich der Verläufe der Kapazitäten können dieselben Beobachtungen gemacht werden, wie sie auch an den 6 μm dicken Proben ohne N_2 -Spülung gemacht werden konnten.

4.4.2.4 Verläufe bei Probe 2, 12 μm , mit N_2 -Spülung

Die Abbildungen 74 und 75 zeigen den Verlauf der Kapazitäten für Probe 2 mit einer Dicke von 12 μm mit N_2 -Spülung für alle Ersatzschaltbilder insgesamt und im Detail für die ersten drei Temperaturstufen.

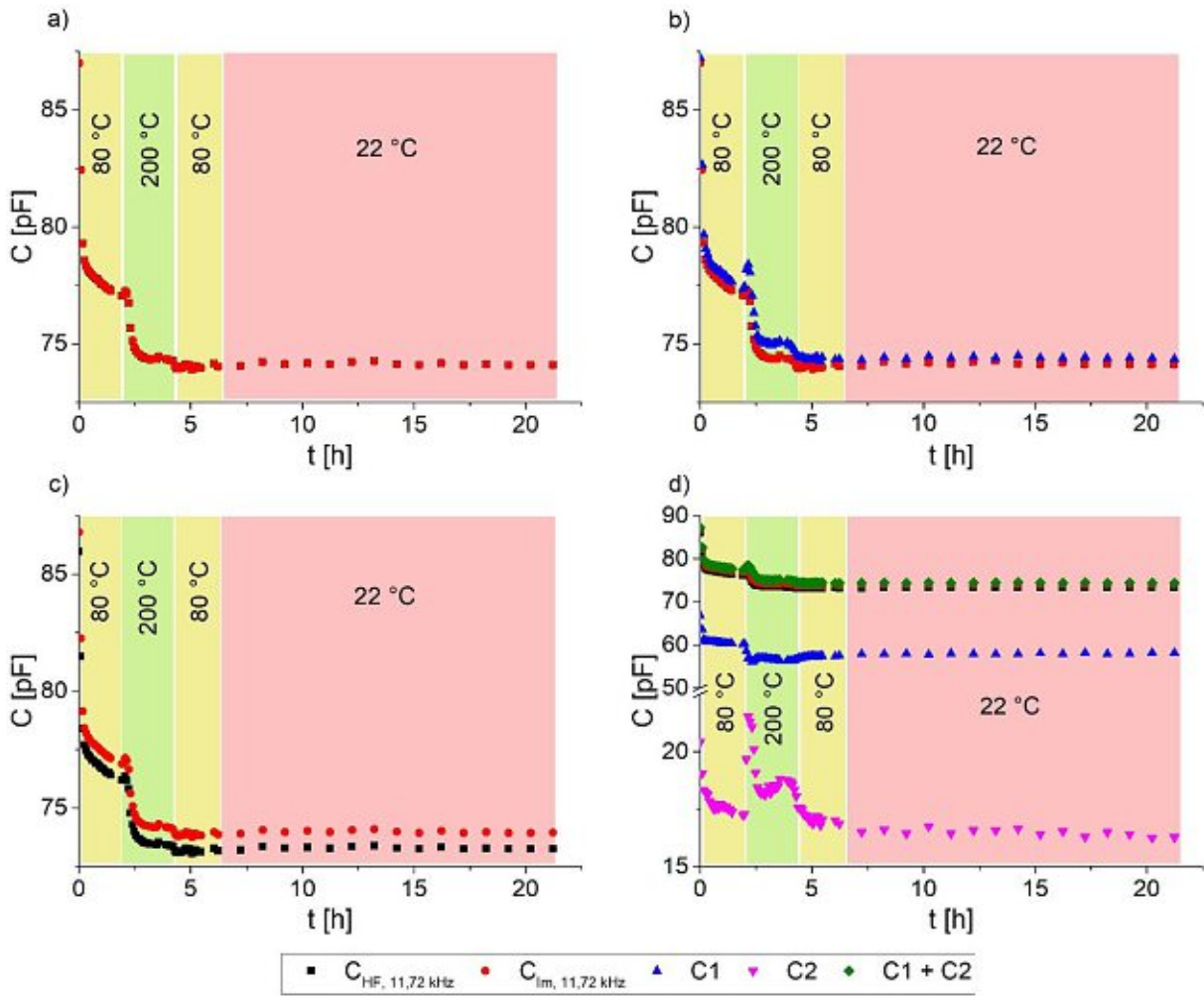


Abbildung 74: zeitlicher Verlauf der Kapazitäten für Probe 2, 12 μm , mit N_2 -Spülung für a) Ersatzschaltbild 1, b) Ersatzschaltbild 2, c) Ersatzschaltbild 3 und d) Ersatzschaltbild 4

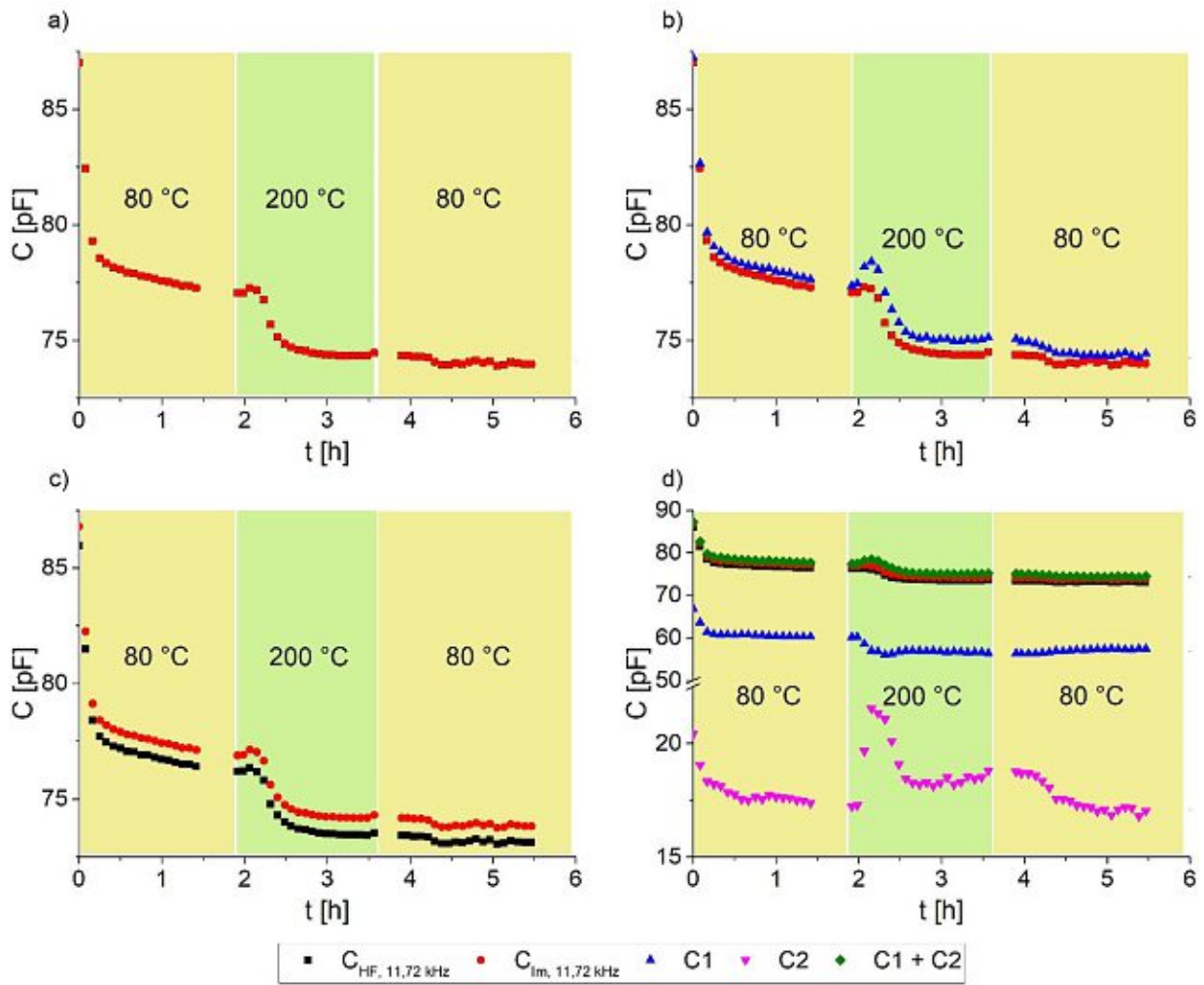


Abbildung 75: zeitlicher Verlauf der Kapazitäten für Probe 2, 12 µm, mit N₂-Spülung im Detail für a) Ersatzschaltbild 1, b) Ersatzschaltbild 2, c) Ersatzschaltbild 3 und d) Ersatzschaltbild 4

Auch auf die 12 µm dicke Probe 2, die mit N₂-Spülung gemessen wurde sind die Ergebnisse, der 6 µm dicken Probe 2 übertragbar.

4.4.3 Verlauf der Korrekturersatzschaltelemente R3 und L1 und des dielektrischen Verlustwiderstandes R2 während des Temperaturprogramms

4.4.3.1 Verläufe bei Probe 1, 6 µm, ohne N₂-Spülung

Abbildung 76 zeigt den Verlauf von R3, L1 und R2 für die 6 µm dicke Probe 1 ohne N₂-Spülung.

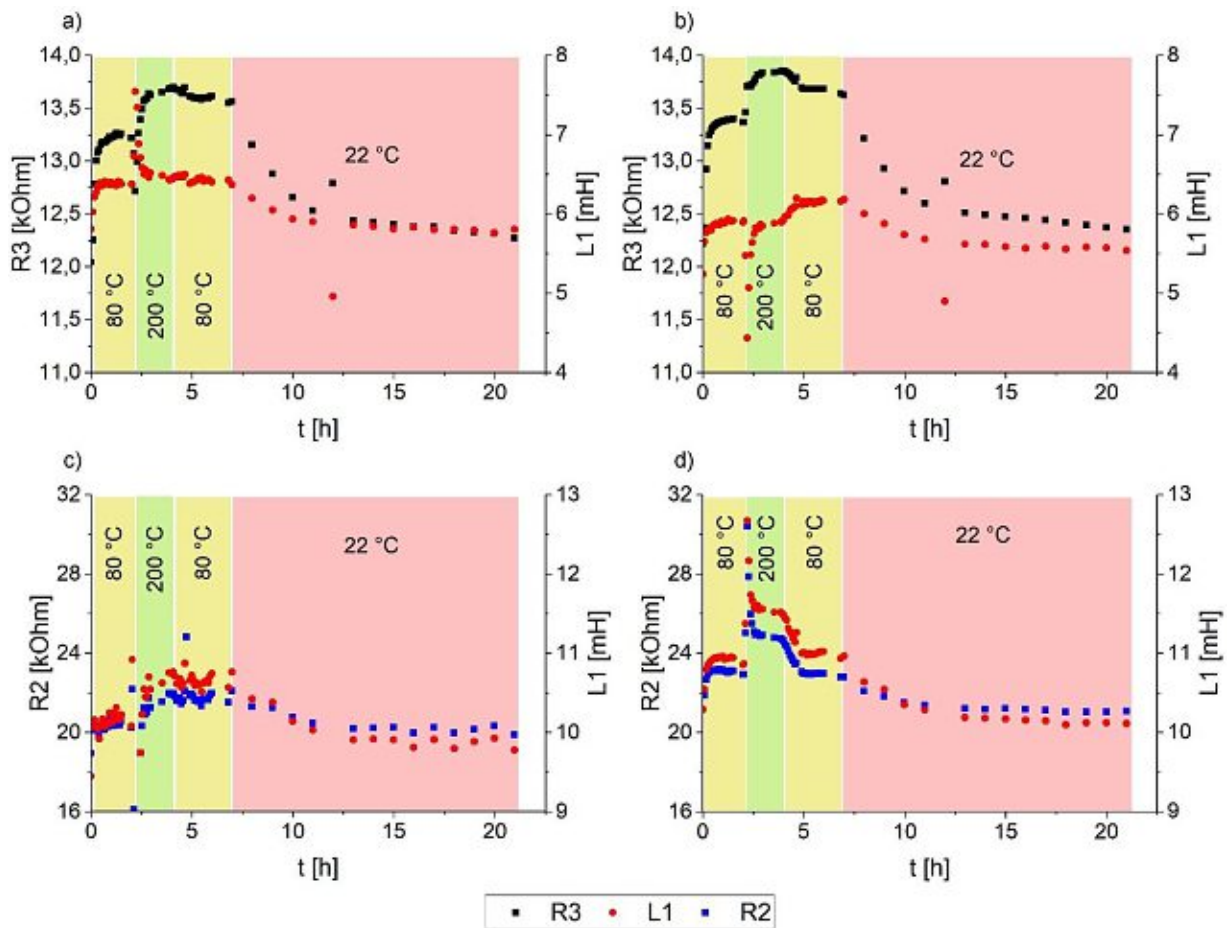


Abbildung 76: zeitlicher Verlauf von R3, L1 und R2 für Probe 1, 6 µm, ohne N₂-Spülung für a) Ersatzschaltbild 1, b) Ersatzschaltbild 2, c) Ersatzschaltbild 3 und d) Ersatzschaltbild 4

Für alle Ersatzschaltbilder zeigt sich bei allen Ersatzschaltelementen eine Veränderlichkeit mit der Temperatur und beziehungsweise oder dem volumetrischen Wassergehalt. Alle Ersatzschaltelemente erreichen nach dem Experiment annähernd wieder ihren Ausgangswert. Da dies hier auch für die Temperatur und den volumetrischen Wassergehalt gilt, ist es anhand der Ergebnisse dieses Experimentes nicht möglich, die Veränderlichkeit von R3, L1 und R2 mit einem dieser beiden Parameter exklusiv in Zusammenhang zu bringen.

Grundsätzlich überrascht es, dass für R3 und L1 überhaupt eine solche Abhängigkeit besteht, da es sich bei diesen um Ersatzschaltelemente handelt, die zur Modellierung des Verstärkereinflusses dienen sollen. Hinsichtlich R3 ist ein Irrtum in dieser Annahme möglich, hinsichtlich L1 nicht. Umso mehr überrascht es, dass der Wert von L1 abhängig vom Ersatzschaltbild ist und bei den Ersatzschaltbildern 3 und 4 doppelt so groß wie bei den Ersatzschaltbildern 1 und 2. R2 als dielektrischer Verlustwiderstand hingegen ist eine Probeneigenschaft, für die ein Verlauf erwartet wird und beobachtet werden soll.

4.4.3.2 Verläufe bei Probe 2, 6 μm , mit N_2 -Spülung

Abbildung 77 zeigt den Verlauf von R3, L1 und R2 für die 6 μm dicke Probe 2 mit N_2 -Spülung.

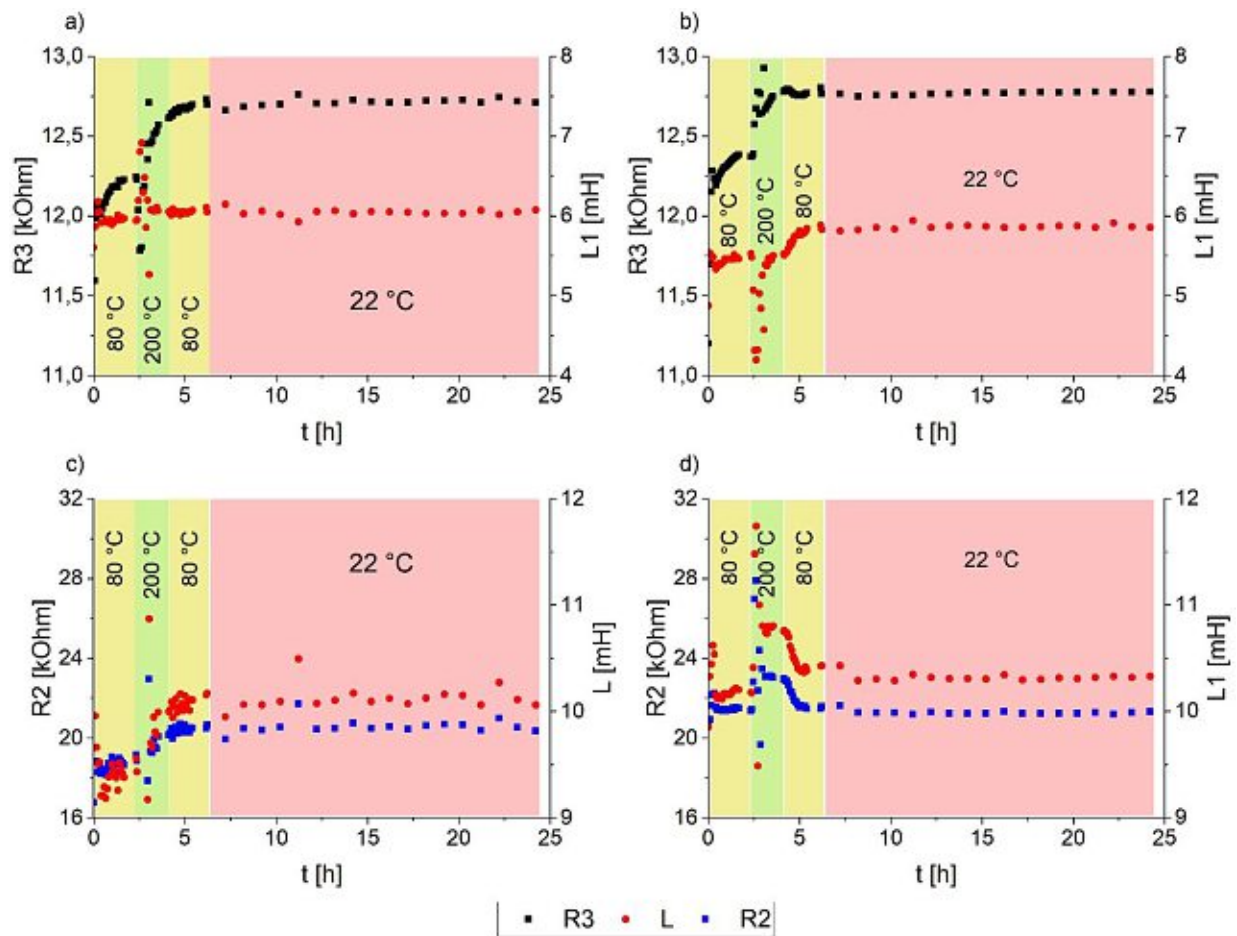


Abbildung 77: zeitlicher Verlauf von R3, L1 und R2 für Probe 2, 6 μm , mit N_2 -Spülung für a) Ersatzschaltbild 1, b) Ersatzschaltbild 2, c) Ersatzschaltbild 3 und d) Ersatzschaltbild 4

Mit N_2 -Spülung bleiben R3 und L1 in den Ersatzschaltbildern 1 und 2 sowie R2 und L1 im Ersatzschaltbild 3 am Ende des Experimentes erhöht. Im Ersatzschaltbild 4 fallen R2 und L1 wieder ab. R2 wird im Ersatzschaltbild 4 modelliert als eine Größe, die zu einem bestimmten Anteil temperaturabhängig ist. Aus den zu Ersatzschaltbild 3 gehörenden Verläufen von R2 und L1 ist das nicht zu entnehmen.

4.4.3.3 Verläufe bei Probe 1, 12 μm , ohne N_2 -Spülung

Abbildung 78 zeigt den Verlauf von R3, L1 und R2 für die 12 μm dicke Probe 1 ohne N_2 -Spülung.

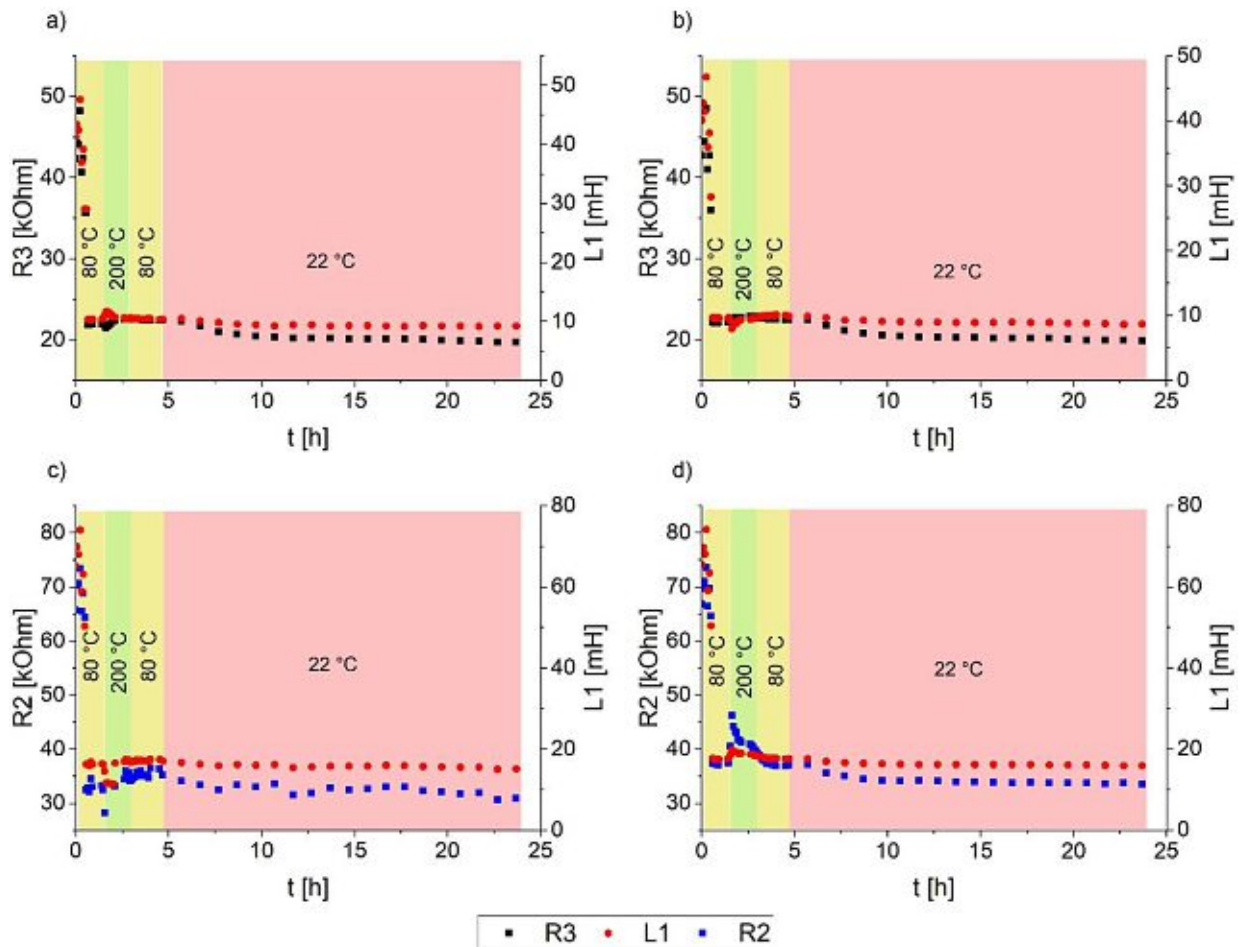


Abbildung 78: zeitlicher Verlauf von R3, L1 und R2 für Probe 1, 12 μm , ohne N_2 -Spülung für a) Ersatzschaltbild 1, b) Ersatzschaltbild 2, c) Ersatzschaltbild 3 und d) Ersatzschaltbild 4

Am Beginn des Experimentes lagen offensichtlich Störungen vor, sodass über die anfänglichen Werte von R3, L1 und R2 nichts ausgesagt werden kann. Am Ende des Experimentes erreichen die Werte das Doppelte jener Werte, die die 6 μm dicken Proben liefern. Für Ersatzschaltelemente, die eine Probeneigenschaft repräsentieren ist dies plausibel, für Ersatzschaltelemente, die einen Geräteeinfluss modellieren sollen, hingegen nicht unmittelbar.

4.4.3.4 Verläufe bei Probe 2, 12 μm , mit N_2 -Spülung

Abbildung 79 zeigt den Verlauf von R3, L1 und R2 für die 12 μm dicke Probe 2 mit N_2 -Spülung.

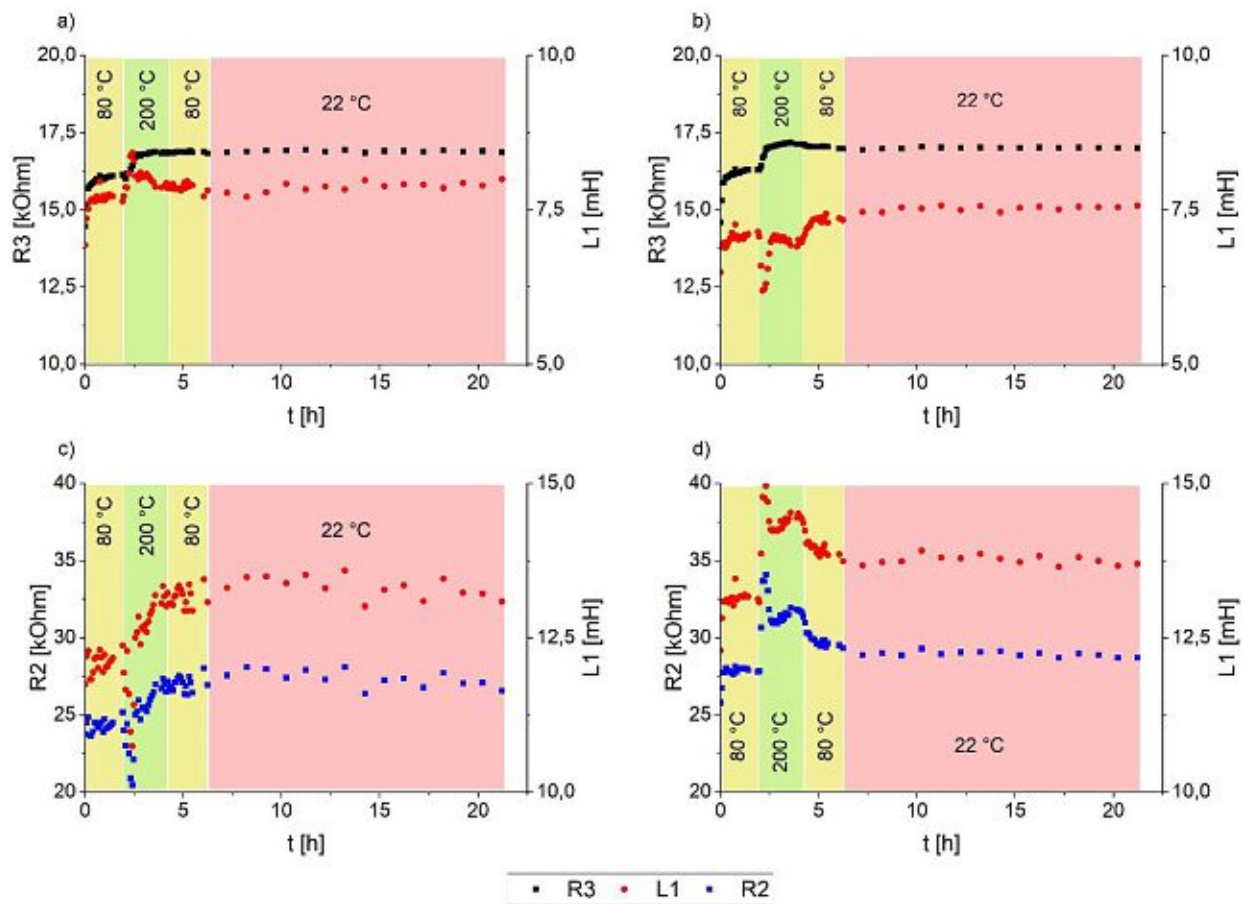


Abbildung 79: zeitlicher Verlauf von R3, L1 und R2 für Probe 2, 12 μm , mit N_2 -Spülung für a) Ersatzschaltbild 1, b) Ersatzschaltbild 2, c) Ersatzschaltbild 3 und d) Ersatzschaltbild 4

Die Beobachtungen, die an der 6 μm dicken Probe 2 mit N_2 -Spülung gemacht werden konnten, sind auch hier wahrnehmbar.

Der Vergleich der Diagramme in den Abbildungen 76 bis 79 zeigt zusammenfassend, dass die für L1 simulierten Werte von den Werten von R3 und R2 abhängen. Je größer R3 beziehungsweise R2, desto größer ist auch L1. Es zeichnet sich ab, dass R3 und R2 umso größer sind, je kleiner die (Gesamt-)Kapazität der Probe ist. Kleine Gesamtkapazitäten würden demnach große Werte für L1 nach sich ziehen.

4.4.4 Rückschluss auf die tatsächliche volumetrische Wasseraufnahme

Für die beiden Proben, die mit N₂-Spülung untersucht wurden, kann anhand eines Vergleichs der Kapazitätswerte, die am Anfang und am Ende des Experiments jeweils bei 22 °C aus den Messdaten berechnet wurden die freigesetzte Gesamtmenge an Wasser bestimmt werden. Diese setzt sich zusammen aus dem im Zuge der Vorbehandlung aufgenommenen Wasser und dem etwaig im Zuge der Aufbewahrung bereits davor aufgenommenen Wasser. Die Ergebnisse dafür sind in Tabelle 20 festgehalten.

Tabelle 20: tatsächliche volumetrische Wasseraufnahme von Probe 2, 6 µm und Probe 2, 12 µm, beide mit N₂-Spülung für alle Ersatzschaltbilder, bestimmt anhand der berechneten Kapazitäten C_{HF} und C_{Im}

	X_{V, BK, HF}, 11,72 kHz	X_{V, BK, Im}, 11,72 kHz	X_{V, TS, HF}, 11,72 kHz	X_{V, TS, Im}, 11,72 kHz	X_{V, BS, HF}, 11,72 kHz	X_{V, BS, Im}, 11,72 kHz
Ersatzschaltbild 1						
Probe 2, 6 µm	-3,69 %	-3,70 %	-0,39 %	-0,39 %	-0,38 %	-0,38 %
Probe 2, 12 µm	-3,65 %	-3,65 %	-0,29 %	-0,29 %	-0,28 %	-0,28 %
Ersatzschaltbild 2						
Probe 2, 6 µm	-3,70 %	-3,70 %	-0,39 %	-0,39 %	-0,38 %	-0,38 %
Probe 2, 12 µm	-3,65 %	-3,65 %	-0,29 %	-0,29 %	-0,28 %	-0,28 %
Ersatzschaltbild 3						
Probe 2, 6 µm	-3,67 %	-3,70 %	-0,38 %	-0,39 %	-0,37 %	-0,38 %
Probe 2, 12 µm	-3,64 %	-3,65 %	-0,28 %	-0,29 %	-0,28 %	-0,28 %
Ersatzschaltbild 4						
Probe 2, 6 µm	-3,66 %	-3,69 %	-0,38	-0,38	-0,37 %	-0,38 %
Probe 2, 12 µm	-3,64 %	-3,64 %	-0,28 %	-0,29 %	-0,28 %	-0,28 %

Die Brasher-Kingsbury-Gleichung liefert rund zehnmals größere Werte in ähnlicher Höhe für beide Schichtdicken als die Gleichungen von Castela und Simões [18] und rund doppelt so große Werte, wie sie mittels des Autolab-Impedanzspektrometers ermittelt wurden. Die Werte, die mit den Gleichungen von Castela und Simões berechnet wurden, unterscheiden sich insofern für die beiden Schichtdicken, als dass für die 6 µm dicke Probe um ein Drittel höhere Werte bestimmt werden. Dies entspricht der Erwartung, dass die gleiche Menge an Wasser, die über die gleiche Fläche aufgenommen wird, in einem kleineren Volumen einen höheren Volumenanteil ausmacht. Die Werte aus den Gleichungen von Castela und Simões sind größenordnungsmäßig vergleichbar mit jenen, die am Autolab-Gerät bestimmt wurden. Mit den simulierten Kapazitäten der Proben steht an dieser Stelle eine weitere Zahlenbasis zur Bestimmung der volumetrischen Wasseraufnahme zur Verfügung. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 21 bis 23 festgehalten.

Tabelle 21: tatsächliche volumetrische Wasseraufnahme von Probe 2, 6 µm und Probe 2, 12 µm, beide mit N₂-Spülung, für die Ersatzschaltbilder 1 und 4 berechnet anhand der simulierten Kapazitäten mit der Brasher-Kingsbury-Gleichung

	X_{V, BK, C1}	X_{V, BK, C2}	X_{V, BK, C1 + C2}
Ersatzschaltbild 1			
Probe 2, 6 µm	-3,91 %	-	-
Probe 2, 12 µm	-3,62 %	-	-
Ersatzschaltbild 4			
Probe 2, 6 µm	-2,83 %	-7,33 %	-3,87 %
Probe 2, 12 µm	-3,26 %	-4,82 %	-3,62 %

Tabelle 22: tatsächliche volumetrische Wasseraufnahme von Probe 2, 6 μm und Probe 2, 12 μm , beide mit N_2 -Spülung, für die Ersatzschaltbilder 1 und 4 berechnet anhand der simulierten Kapazitäten mit der Dreikomponentennäherung von Castela und Simões

	$\bar{X}_V, \text{TS}, C_1$	$\bar{X}_V, \text{TS}, C_2$	$\bar{X}_V, \text{TS}, C_1 + C_2$
Ersatzschaltbild 1			
Probe 2, 6 μm	-0,41 %	-	-
Probe 2, 12 μm	-0,28 %	-	-
Ersatzschaltbild 4			
Probe 2, 6 μm	-0,23 %	-0,18 %	-0,41 %
Probe 2, 12 μm	-0,20 %	-0,09 %	-0,28 %

Tabelle 23: tatsächliche volumetrische Wasseraufnahme von Probe 2, 6 μm und Probe 2, 12 μm , beide mit N_2 -Spülung, für die Ersatzschaltbilder 1 und 4 berechnet anhand der simulierten Kapazitäten mit der Dreikomponentennäherung von Castela und Simões

	$\bar{X}_V, \text{BS}, C_1$	$\bar{X}_V, \text{BS}, C_2$	$\bar{X}_V, \text{BS}, C_1 + C_2$
Ersatzschaltbild 1			
Probe 2, 6 μm	-0,41 %	-	-
Probe 2, 12 μm	-0,28 %	-	-
Ersatzschaltbild 4			
Probe 2, 6 μm	-0,23 %	-0,18 %	-0,40 %
Probe 2, 12 μm	-0,20 %	-0,09 %	-0,28 %

Die Ergebnisse sind kompatibel mit jenen, die anhand der berechneten Kapazitäten bestimmt wurden. Zusätzlich zu Wasseraufnahmewerten, die aus berechneten Gesamtkapazitäten bestimmt wurden, sind nun auch Werte für C_1 und C_2 getrennt ausweisbar. Bei Anwendung der Brasher-Kingsbury-Gleichung kommt es dabei offenbar zu einer Art Gewichtung, sodass die Differenz der Wasseraufnahmewerte von C_2 und $C_1 + C_2$ das 3,33-fache der Differenz der

Wasseraufnahmewerte von $C_1 + C_2$ und C_1 ausmacht. Bei der Dreikomponenten- und Zweikomponentennäherung verhalten sich die Wasseraufnahmewerte, die anhand der Teilkapazitäten C_1 und C_2 berechnet werden, additiv in Bezug auf den Wert, der mittels der Gesamtkapazität C_1 und C_2 berechnet werden kann.

Die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen, die bei den Messungen am Autolab-Impedanzspektrometer und am SI 1260-Impedanzspektrometer erhalten werden, kann einerseits darauf zurückzuführen sein, dass die Proben vor den Experimenten am Autolab-Gerät nicht getrocknet wurden. Im Zuge der Experimente am SI 1260-Gerät wurden die mit N_2 -Spülung gemessenen Proben in vermutlich weitgehendem Ausmaß bei 200 °C ausgeheizt, sodass die gesamte aufgenommene Wassermenge aus dem Polymer entfernt wurde, sowohl jene, die vor als auch jene, die während der Behandlung mit Kaliumchloridlösung aufgenommen wurde. Andererseits bestehen diese Diskrepanzen nur bei Verwendung der Brasher-Kingsbury-Gleichung und nicht bei den Gleichungen von Castela und Simões [18]. Die Brasher-Kingsbury-Gleichung nutzt den Logarithmus des Verhältnisses aus End- und Anfangskapazität, also die Differenzen der Logarithmen. Dieser Ausdruck ist von den Absolutwerten der Kapazitäten abhängig. Bei niedrigen Absolutwerten erhält man bei einer bestimmten Kapazitätsänderung somit höhere Werte für die volumetrische Wasseraufnahme als bei höheren Absolutwerten der Kapazität. Bei den Experimenten am Autolab-Impedanzspektrometer waren als Kapazitätsniveau bei einseitiger Wasserexposition für die $6\text{ }\mu\text{m}$ dicken Proben rund 250 pF und für die $12\text{ }\mu\text{m}$ dicken Proben rund 150 pF festgestellt worden. Bei den Experimenten am SI 1260-Impedanzspektrometer wurden Kapazitäten um 110 pF bei der $6\text{ }\mu\text{m}$ dicken Probe und 90 pF bei der $12\text{ }\mu\text{m}$ dicken Probe festgestellt (gemeint sind jeweils die mit N_2 -Spülung gemessenen Proben). Auf beiden Geräten sind die Kapazitätsänderungen zwischen Anfangs- und Sättigungswert beziehungsweise trockener und feuchter Probe bei einseitiger Wasserexposition miteinander vergleichbar. Wohlgermerkt handelt es sich dabei nicht um die gleichen Proben. Tabelle 24 stellt diese Kapazitätsänderungen für die am Autolab- und am SI 1260-Impedanzspektrometer untersuchten Proben einander gegenüber. Für letztere beziehen sich diese Werte auf alle Ersatzschaltbilder.

Tabelle 24: Kapazitätsdifferenzen für die Messungen die am Autolab-Spektrometer bei einseitiger Wassereexposition und die am SI 1260-Spektrometer gemessenen Proben

	Autolab				SI 1260	
	Probe 1, 6 μm	Probe 2, 6 μm	Probe 1, 12 μm	Probe 2, 12 μm	Probe 2, 6 μm , mit N ₂	Probe 2, 12 μm , mit N ₂
ΔC_{HF} [pF]	16	22	13	9	-17	-13
ΔC_{Im} [pF]	17	23	13	9	-17	-13

Die Gleichungen von Castela und Simões [18] nutzen die einfachen Differenzen, die unabhängig von den Absolutwerten der Kapazität sind. Gleiche Kapazitätsänderungen bedingen somit gleiche Wasseraufnahmewerte, was bei Proben gleichen Typs, die mit unterschiedlichen Messaufbauten untersucht werden, plausibel ist.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Zwischen den Ergebnissen für die Kapazitäten beziehungsweise die volumetrische Wasseraufnahme, die mittels der Messungen am Autolab- und am SI 1260-Impedanzspektrometer bestimmt wurden, bestehen erhebliche Unterschiede, sodass anzunehmen ist, dass die zur Bestimmung der zweiseitigen und einseitigen Wasseraufnahme verwendeten Messzellen mit einem beträchtlichen Kapazitätsbeitrag zusätzlich zur Kapazität der Probe verbunden sind. Dieser wird bei den Experimenten mitgemessen, beinhaltet aber wahrscheinlich keine oder kaum eine Aussage über die Wasseraufnahme. Eine Modellannahme, die von Brasher und Kingsbury [16] getroffen wurde, fordert, dass die gemessene Kapazität allein auf die Polymerschicht zurückgeht und nicht auch andere Beiträge umfasst. Die Verletzung dieser Annahme wiegt offensichtlich schwer, sodass zum Teil nicht vergleichbare Ergebnisse erzielt wurden. Daher muss es das Ziel zukünftiger Auseinandersetzungen mit diesen Messzellen sein, ein Ersatzschaltbild zur Modellierung dieser Kapazitätsbeiträge zu finden, diese zu identifizieren und zu minimieren. Mögliche Ursachen für diese zusätzlichen Kapazitätsbeiträge können zum einen durch die Streukapazitäten und Eingangsimpedanzen des Messgerätes bedingt sein. Zum anderen unterscheiden sich die Messaufbauten hinsichtlich der Anzahl der Elektroden, die mit Elektrolytlösung in Kontakt stehen. Diese Anzahl reicht von null bis zwei und bei denjenigen Messungen, die ohne flüssige Elektrolytlösung durchgeführt wurden, sind die zusätzlichen Kapazitätsbeiträge offensichtlich am kleinsten. Dieses Ergebnis ist kompatibel mit dem Wissen, dass die Streukapazitäten und die Eingangsimpedanzen der Messgeräte bei diesen Experimenten am kleinsten sind. Nichtsdestotrotz lohnt sich der Einsatz der beiden Messzellen mit einem flüssigen Elektrolyten, da diese eine unterbrechungsfreie Wasseraufnahme und eine in-situ-Verfolgung der sich infolgedessen ändernden Kapazität erlauben. Insbesondere sind die beiden Messzellen an den zu untersuchenden Proben typ gut angepasst.

Mit den beiden eingesetzten Modellen zur Berechnung der volumetrischen Wasseraufnahme stehen zwei Werkzeuge zur Verfügung, mittels derer sich aus ein und demselben Experiment teils erheblich voneinander abweichende Werte für die volumetrische Wasseraufnahme ergeben. Welches oder ob eines der beiden hier verwendeten oder andere gebräuchliche Modelle korrekte Werte liefert, ist Gegenstand von Diskussionen und auch im Zuge dieser Arbeit kann keine Klarheit bezüglich dieser Frage geschaffen werden. Wohl konnte jedoch die unterschiedliche Bedeutung der Kapazitätsänderungen durch die Aufnahme von Wasser und der absoluten Kapazitäten in der Anwendung der beiden Modelle als eine Begründung für die

beobachteten Abweichungen zwischen den Ergebnissen, die mit unterschiedlichen Messzellen erhalten wurden, gefunden werden. Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass die absoluten Kapazitäten für das in der Brasher-Kingsbury-Gleichung genutzte Verhältnis der momentanen Kapazität zur Anfangskapazität eine Rolle spielt, nicht aber für deren Differenz, die die Gleichungen von Castela und Simões nutzen. Daher ist möglicherweise auch nach Finden eines Ersatzschaltbildes für die beiden Messzellen bei Verwendung der beiden Modelle weiterhin mit unterschiedlichen Ergebnissen für die Wasseraufnahme zu rechnen. Jedenfalls sollten dann aber konsistente Ergebnisse bei gleichwertigen Proben auch bei der Brasher-Kingsbury-Gleichung gefunden werden.

Die Aussagekraft der elektrochemischen Impedanzspektroskopie zur Bestimmung der Wasseraufnahme eines Polymers ist als mangelhaft einzustufen, wenn der absolut korrekte (maximale) Wassergehalt bestimmt werden soll. Dann ist der gravimetrische Zugang sicherlich der zielführende, da eine durch Wägung erfassbare Massenzunahme durch Wasseraufnahme wohl untrüglich ist. Geht es um die Beantwortung der Frage, ob beispielsweise der vom Feuchtegehalt einer Polyimidschicht abhängige technische Einsatzbereich eines Bauteils eingehalten wird, so kann mit einem der beiden Modelle ermittelt werden, bis zu welchem volumetrischen Wassergehalt und wie lange bei gegebener Art der Feuchtigkeitsexposition Funktionalität gegeben ist, und das unabhängig davon, wie hoch die Wasseraufnahme absolut ist. Der große Vorteil des impedanzspektroskopischen Zuganges besteht in der Generierung elektrischer Signale, zu der eine Unterbrechung des Experimentes wie zu einer Wägung in der Gravimetrie nicht notwendig ist. Insbesondere bei dichten Messintervallen sind wiederkehrende Wägungen wohl nicht praktikabel. Soll die Brasher-Kingsbury-Gleichung zur Bestimmung der Wasseraufnahme eingesetzt werden, so ist absehbar, dass für jeden konkreten Versuchsaufbau ein Ersatzschaltbild ermittelt werden muss, sodass eine separate Ausweisung des durch die Wasseraufnahme bedingten Kapazitätsanstiegs möglich ist.

Die am Autolab-Impedanzspektrometer erhaltenen Ergebnisse zur Kapazität und zur volumetrischen Wasseraufnahme zeigen nach der Filmdicke der Proben betrachtet keine Konsistenz. Insbesondere ist in den Experimenten zur einseitigen Wasserexposition nicht beobachtbar, dass die Verdoppelung der Filmdicke mit einer Halbierung der Kapazität einhergeht. Die Ergebnisse zum Diffusionskoeffizienten von Wasser sind insofern auffällig, als dass an den Proben mit größerer Filmdicke um rund eine Größenordnung höhere Werte zu bestimmen waren, obwohl Werte in gleicher Höhe zu erwarten wären. Bei zweiseitiger Wasserexposition ist die Anzahl der erfolgreich untersuchten Proben zu gering, als dass gültige Aussagen über die Konsistenz der Ergebnisse gemacht werden können. Tendenziell sind die

volumetrischen Wassergehalte widersprüchlich und die Diffusionskoeffizienten ähnlich zu den Ergebnissen der gleich dicken Proben bei einseitiger Wasserexposition. Alle ermittelten Werte liegen aber innerhalb der in der Literatur angegebenen Bandbreite für Polymere [13]. Da die Diffusionskoeffizienten aus den Kapazitäten berechnet werden und diese nicht im zu erwartenden Ausmaß niedriger sind, ist zu erwarten, dass entsprechende Ersatzschaltbilder eine Ausweisung der tatsächlichen Probenkapazität und damit die Ermittlung konsistenter Ergebnisse erlauben. Die Ergebnisse zur volumetrischen Wasseraufnahme, die am SI 1260-Impedanzspektrometer erhalten wurden zeigen für sich genommen den für unterschiedliche Filmdicken erwartbaren Trend, sind aufgrund der geringen Anzahl von nur zwei Proben aber zu wenig aussagekräftig.

Die an den SI 1260-Impedanzspektren geprüften Ersatzschaltbilder sind gleichwertig bezüglich der gemessenen (Gesamt-)Kapazitätsverläufe. Sie liefern unabhängig davon, ob Kapazitäten im Ersatzschaltbild durch einen idealen Kondensator oder durch ein Konstant-Phasen-Element modelliert werden, auch dieselben Werte für die volumetrischen Wassergehalte, die an den mit N₂-Spülung untersuchten Proben im Umkehrschluss festzustellen waren, solange die Kapazitäten rechnerisch bestimmt wurden. Die Verwendung simulierter (Gesamt-) Kapazitäten zur Berechnung des volumetrischen Wassergehaltes führt je nach Ersatzschaltbild zu leicht abweichenden Ergebnissen, was für zukünftige Anwendungen noch zu hinterfragen sein wird. Jedenfalls ist hinsichtlich der Ersatzschaltbilder 1 und 2 zu klären, ob R3 tatsächlich einen Teil des Verstärkereinflusses oder doch eine Probeneigenschaft modelliert.

6 Literaturverzeichnis

- [1] G. Fafilek, Unterlagen zur VO *Elektrochemische Messtechniken und Untersuchungsmethoden*.
- [2] C. Knoblauch. *Impedanzspektroskopie – ein Überblick von der Theorie bis zur Anwendung*. verfügbar unter https://www.wotech-technical-media.de/womag/ausgabe/2015/09/31_knoblauch_impedanz_09j2015/31_knoblauch_impedanz_09j2015.php, abgerufen am 19.1.2021.
- [3] D. U. Sauer. *Impedanzspektroskopie – Eine Methode, viele Anwendungen*; Technische Mitteilungen 99(2006)1/2, S. 7-11; ISSN 0040-1439.
- [4] N. N.: *Apparative Methoden in der physikalischen Chemie – Impedanzspektroskopie*, verfügbar unter https://www.uni-muenster.de/imperia/md/content/physikalische_chemie/app_impedanz.pdf, abgerufen am 19.1.2021.
- [5] *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Part 2 – Experimental Setup, Application Note AN-EIS-002*. September 2019, Metrohm Autolab. Verfügbar unter <https://www.metrohm.com/de-at/applications/AN-EIS-002>, abgerufen am 19.1.2021.
- [6] *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Part 1 – Basic Principles, Application Note AN-EIS-001*. September 2019, Metrohm Autolab. Verfügbar unter <https://www.metrohm.com/de-at/applications/AN-EIS-001>, abgerufen am 19.1.2021.
- [7] *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Part 3 – Data Analysis, Application Note AN-EIS-003*. September 2019, Metrohm Autolab. verfügbar unter <https://www.metrohm.com/de-at/applications/AN-EIS-003>, abgerufen am 19.1.2021.
- [8] *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Part 4 – Equivalent Circuit Models, Application Note AN-EIS-004*. September 2019, Metrohm Autolab. verfügbar unter <https://www.metrohm.com/de-at/applications/AN-EIS-004>, abgerufen am 19.1.2021.
- [9] *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Part 5 – Parameter Estimation, Application Note AN-EIS-005*. September 2019, Metrohm Autolab. verfügbar unter <https://www.metrohm.com/de-at/applications/AN-EIS-005>, abgerufen am 19.1.2021.
- [10] G. Wedler, H. Freund. *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, Sechste Auflage. Wiley-VCH Verlag, 2012. ISBN: 978-3-527-33426-1.
- [11] G. Fafilek, Unterlagen zur VO *Bioelektrochemie*.
- [12] L. De Rosa, T. Monetta, D.B. Mitton, F. Bellucci. *Monitoring Degradation of Single and Multilayer Organic Coatings: I. Absorption and Transport of Water: Theoretical Analysis and Methods*. 1998 J. Electrochem. Soc. **145** 3830.
- [13] C. Yang, X. Xing, Z. Li, S. Zhang. *Comprehensive Review on Water Diffusion in Polymers*. Polymers **2020**, *12*, 138.
- [14] J. Crank. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press: Oxford, UK, 1967.

- [15] C. Vosgien Lacombe, G. Bouvet, D. Trinh, S. Mallarino, S. Touzain. *Water uptake in free films and coatings using the Brasher and Kingsbury equation: a possible explanation of the different values obtained by electrochemical Impedance spectroscopy and gravimetry*. *Electrochimica Acta*, **2017**, *231*, 162–170.
- [16] D. M. Brasher, A. H. Kingsbury. *Electrical measurements in the study of immersed paint polymer on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetry methods of estimating water-uptake*. *J. Appl. Chem.* **1954**, *4*, 62–72.
- [17] L. Hartshorn, N. J. L. Megson, & E. Rushton. *The structure and electrical properties of protective films*. *J. SOC. chem. Ind. Lond.*, **1937**, *56*, 266-270.
- [18] A. S. Castela, A. M. Simões. *Assessment of water uptake in coil coatings by capacitance measurements*. *Progress in Organic Coatings* **2003**, *46*, 55–61.
- [19] H. L. Frisch. *Sorption and Transport in Glassy Polymers—A review*. *Polym. Eng. Sci.* **1980**, *20*, 2–13.
- [20] N. N. *Mechanische Relaxationsspektroskopie an Polymeren*, verfügbar unter https://www.uni-muenster.de/imperia/md/content/physikalische_chemie/app_mech_rel.pdf, abgerufen am 25.01.2021.
- [21] http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/9/mac/polymere_werkstoff/molekulare_ordnung/glastemperatur/glastemperatur.vlu.html, abgerufen am 16.02.2021.
- [22] https://de.wikipedia.org/wiki/Liste_der_Kunststoffe, abgerufen am 25.01.2021.
- [23] C. Pérez, A. Collazo, M. Izquierdo, P. Merino, X. R. Nóvoa. *Characterisation of the barrier properties of different paint systems Part II. Non-ideal diffusion and water uptake kinetics*. *Progress in Organic Coatings* **1999**, *37*, 169–177.
- [24] L. Diguët. *Protection Contre la Corrosion Par des Revêtements Fluorés: Etude par Voie Electrochimique*. Ph.D. Thesis, Université Paris VI, Paris, France, 1996.
- [25] M. M. Wind, H. J. W. Lenderink. *A capacitance study of pseudo-fickian diffusion in glassy polymer coatings*. *Progress in Organic Coatings* **1996**, *28*, 239–250.
- [26] A. S. Castela, A. M. Simões. *Water sorption in freestanding PVC films by capacitance measurements*. *Progress in Organic Coatings* **2003**, *46*, 130–134.
- [27] S. M. Hoseinieh, A. M. Homborg, T. Shahrabi, J. M. C. Molc, B. Ramezanzadehd. *A novel approach for the evaluation of under deposit corrosion in marine environments using combined analysis by electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise*. *Electrochimica Acta* **2016**, *217*, 226–241.
- [28] G. J. Brug, A. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters. *The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.* **1984**, *176*, 275–295.
- [29] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani. *Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters*. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 6218–6227.

- [30] V. N. Nguyen, F. X. Perrin, J. L. Vernet. *Water permeability of organic/inorganic hybrid polymer prepared by sol–gel method: A comparison between gravimetry and capacitance measurements and evaluation of non-Fickian sorption models*. *Corros. Sci.* **2005**, *47*, 397–412.
- [31] B. C. Duncan, W. R. Broughton. Measurement Good Practice Guide No. 102. Absorption and Diffusion of Moisture In Polymeric Materials. Industry and Innovation Division, National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, United Kingdom, TW11 0LW, 2007. ISSN 1368-6550.
- [32] C. H. Shen, G. S. Springer. *Moisture Adsorption and Desorption of Composite Materials*. *J. Composite Materials*, vol 10, pp 2-20, 1976.
- [33] W. K. Loh, A. D. Crocombe, M. M. Abdel Waugh and I. A. Ashcroft. *Modelling anomalous moisture uptake and thermal characteristics of a rubber toughened epoxy adhesive*. *Int. J. Adhesion and Adhesives*, vol 25, pp1-12, 2005.
- [34] G. S. Springer. *Environmental effects on composite materials, Volume 1*. Technomic Publishing Company, Westport CT, 1981.
- [35] G. S. Springer. *Environmental effects on composite materials, Volume 2*. Technomic Publishing Company, Lancaster Pa, 1984.
- [36] J. Ho, M. Schroeder. *Polyimides as High Temperature Capacitor Dielectrics*. Verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.92643>, abgerufen am 12.02.2021.

7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: graphische Darstellung von Wechselstrom und Wechselspannung in kartesischen Koordinaten beziehungsweise Polarkoordinaten, entnommen aus [1].....	11
Abbildung 2: Blockschema einer typischen Messanordnung in der Impedanzspektroskopie, nach [2].....	12
Abbildung 3: Schematische Darstellung der Zweielektrodenanordnung, WE...Arbeitselektrode, CE...Gegenelektrode, RE...Bezugselektrode, S...Sense-Leitung; nach [5]	12
Abbildung 4: Schematische Darstellung der Dreielektrodenanordnung, Legende wie in Abbildung 3; nach [5]	13
Abbildung 5: Schematische Darstellung der Vierelektrodenanordnung, Legende wie in Abbildung 3; nach [5]	13
Abbildung 6: Bode-Diagramm eines 10 M Ω -Modellwiderstandes	14
Abbildung 7: Nyquist-Plot eines 10 M-Modellwiderstandes.....	15
Abbildung 8: einfachstes Ersatzschaltbild zur Modellierung von Dielektrika in der Impedanzspektroskopie	20
Abbildung 9: Ersatzschaltbild zur Modellierung der γ -Dispersion in der Impedanzspektroskopie	20
Abbildung 10: Ersatzschaltbild zur Modellierung von Abweichungen von der γ -Dispersion durch lokal wirksame Dipolfelder.....	20
Abbildung 11: Ersatzschaltbild zur Modellierung der dielektrischen Relaxation mit zwei Relaxationsmechanismen	21
Abbildung 12: schematischer Verlauf der Kapazität einer Polymerschicht im Zuge der Wasseraufnahme; t_s und t_d bezeichnen die Zeitpunkte, zu denen die Kapazität ihr Sättigungsniveau erreicht beziehungsweise die Ausbildung der elektrischen Doppelschicht beginnt, nach [13].....	26
Abbildung 13: Ersatzschaltbild für ein Dielektrikum bestehend aus n Schichten, nach [18]..	27
Abbildung 14: zusammengefasstes Ersatzschaltbild zur Modellierung eines Dielektrikums aus n Schichten	27
Abbildung 15: Ersatzschaltbild für eine Polymeroberfläche in Elektrolytlösung unter Berücksichtigung des Elektrolytwiderstandes, nach [12]	35
Abbildung 16: Autolab-Impedanzspektrometer.....	39

Abbildung 17: a) schematische Darstellung des Aufbaus der Diffusionszelle; b) Foto der Diffusionszelle mit eingespanntem freien Polyimidfilm, um 90° gedreht relativ zur schematischen Darstellung	39
Abbildung 18: schematische Darstellung des Aufbaus der Aufsetzzelle.....	41
Abbildung 19: schematische Darstellung des Aufbaus der Aufsetzzelle.....	42
Abbildung 20: Kontaktierung der Proben mit Goldleitpaste	42
Abbildung 21: SI 1260-Impedanzspektrometer	44
Abbildung 22: Keithley-428-Stromverstärker	45
Abbildung 23: Blockschema der Messanordnung	45
Abbildung 24: System zur Ofenbeheizung	46
Abbildung 25: Ofen zur Beheizung des Messstandes	46
Abbildung 26: schematische Darstellung des Messstandes	47
Abbildung 27: Foto des Messstandes	47
Abbildung 28: schematische Darstellung der Probenhalterungseinheit und Foto einer kontaktierten Probe	48
Abbildung 29: schematische Darstellung des Messaufbaus zur Durchführung der Korrekturmessungen	50
Abbildung 30: Original-Bode-Diagramm einer 6 µm dicken Polyimid-Folie auf Gold.....	54
Abbildung 31: Ersatzschaltbild zur versuchsweisen Modellierung des Verstärkereinflusses .	54
Abbildung 32: mögliches Ersatzschaltbild zur Korrektur des Verstärkereinflusses.....	55
Abbildung 33: Ersatzschaltbild zur Berücksichtigung dielektrischer Verluste	56
Abbildung 34: Ersatzschaltbild 1	58
Abbildung 35: Ersatzschaltbild 2	58
Abbildung 36: Ersatzschaltbild 3	58
Abbildung 37: Ersatzschaltbild 4	58
Abbildung 38: C_{HF} und C_{Im} für a) Probe 1, 6 µm, 2-seitig, b) Probe 1, 6 µm, 2-seitig; Gegenüberstellung von.....	61
Abbildung 39: a) volumetrische Wasseraufnahmen nach der Brasher-Kingsbury-Formel (BK), der Dreikomponentennäherung (TS) und der Zweikomponentennäherung (BS) nach Castela und Simões [18] für a) Probe 1, 6 µm, 2-seitig, b) Probe 1, 6 µm, 2-seitig.....	63
Abbildung 40: Differenzen zwischen den mittels der Brasher-Kingsbury-Gleichung und der Dreikomponentennäherung (TS) beziehungsweise der Zweikomponentennäherung (BS) berechneten Wasseraufnahmeverläufe für a) Probe 1, 6 µm, 2-seitig und b) Probe 2, 6 µm, 2-seitig	65

Abbildung 41: C_{HF} und C_{Im} für a) Probe 1, 6 μm , 1-seitig, b) Probe 1, 6 μm , 1-seitig; Gegenüberstellung von.....	66
Abbildung 42: a) volumetrische Wasseraufnahmen nach der Brasher-Kingsbury-Formel (BK), der Dreikomponentennäherung (TS) und der Zweikomponentennäherung (BS) nach Castela und Simões [18] für a) Probe 1, 6 μm , 1-seitig, b) Probe 1, 6 μm , 1-seitig.....	67
Abbildung 43: Differenzen zwischen den mittels der Brasher-Kingsbury-Gleichung und der Dreikomponentennäherung (TS) beziehungsweise der Zweikomponentennäherung (BS) berechneten Wasseraufnahmeverläufe für a) Probe 1, 6 μm , 1-seitig und b) Probe 2, 6 μm , 1- seitig	69
Abbildung 44: C_{HF} und C_{Im} für a) Probe 1, 12 μm , 1-seitig, b) Probe 1, 12 μm , 1-seitig; Gegenüberstellung von.....	70
Abbildung 45: a) volumetrische Wasseraufnahmen nach der Brasher-Kingsbury-Formel (BK), der Dreikomponentennäherung (TS) und der Zweikomponentennäherung (BS) nach Castela und Simões [18] für.....	71
Abbildung 46: Differenzen zwischen den mittels der Brasher-Kingsbury-Gleichung und der Dreikomponentennäherung (TS) beziehungsweise der Zweikomponentennäherung (BS) berechneten Wasseraufnahmeverläufe für a) Probe 1, 6 μm , 1-seitig und b) Probe 2, 6 μm , 1- seitig	73
Abbildung 47: Vergleich der Verläufe der flächenbezogenen Kapazitäten a) C_{HF} und b) C_{Im} für alle Proben	74
Abbildung 48: Wasseraufnahmeverläufe aller Proben.....	75
Abbildung 49: Wasseraufnahmeverläufe aller Proben bis $t = 20$ h.....	77
Abbildung 50: Auftragungen zur Bestimmung des scheinbaren Diffusionskoeffizienten für a) Probe 2, 6 μm , 2-seitig, b) Probe 1, 6 μm , 1-seitig, c) Probe 2, 6 μm , 1-seitig, d) Probe 1, 12 μm , 1-seitig und e) Probe 1, 12 μm , 1-seitig.....	80
Abbildung 51: Approximationen für 6 μm , 2-seitig, Probe 2	86
Abbildung 52: Approximationen für 6 μm , 1-seitig, Probe 1	87
Abbildung 53: Approximationen für 6 μm , 1-seitig, Probe 2	88
Abbildung 54: Approximationen für 12 μm , 1-seitig, Probe 1	89
Abbildung 55: Approximationen für 6 μm , 2-seitig, Probe 2	90
Abbildung 56: Ersatzschaltbild 1	93
Abbildung 57: Ersatzschaltbild 2	93
Abbildung 58: Ersatzschaltbild 3	93
Abbildung 59: Ersatzschaltbild 4	93

Abbildung 60: Nyquist-Plot für Probe 1, 6 μm , ohne N_2 -Spülung, 22 °C bis 80 °C, Ersatzschaltbild 1	95
Abbildung 61: Bode-Diagramm für Probe 1, 6 μm , ohne N_2 -Spülung, 22 °C bis 80 °C, Ersatzschaltbild 1	95
Abbildung 62: Nyquist-Plot für Probe 1, 6 μm , ohne N_2 -Spülung, 22 °C bis 80 °C, Ersatzschaltbild 2	96
Abbildung 63: Bode-Diagramm für Probe 1, 6 μm , ohne N_2 -Spülung, 22 °C bis 80 °C, Ersatzschaltbild 2	96
Abbildung 64: Nyquist-Plot für Probe 1, 6 μm , ohne N_2 -Spülung, 22 °C bis 80 °C, Ersatzschaltbild 3	98
Abbildung 65: Bode-Diagramm für Probe 1, 6 μm , ohne N_2 -Spülung, 22 °C bis 80 °C, Ersatzschaltbild 3	98
Abbildung 66: Nyquist-Plot für Probe 1, 6 μm , ohne N_2 -Spülung, 22 °C bis 80 °C, Ersatzschaltbild 4	99
Abbildung 67: Bode-Diagramm für Probe 1, 6 μm , ohne N_2 -Spülung, 22 °C bis 80 °C, Ersatzschaltbild 4	99
Abbildung 68: zeitlicher Verlauf der Kapazitäten für Probe 1, 6 μm , ohne N_2 -Spülung für a) Ersatzschaltbild 1, b) Ersatzschaltbild 2, c) Ersatzschaltbild 3 und d) Ersatzschaltbild 4.....	101
Abbildung 69: zeitlicher Verlauf der Kapazitäten für Probe 1, 6 μm , ohne N_2 -Spülung im Detail für a) Ersatzschaltbild 1, b) Ersatzschaltbild 2, c) Ersatzschaltbild 3 und d) Ersatzschaltbild 4	102
Abbildung 70: zeitlicher Verlauf der Kapazitäten für Probe 2, 6 μm , mit N_2 -Spülung für a) Ersatzschaltbild 1, b) Ersatzschaltbild 2, c) Ersatzschaltbild 3 und d) Ersatzschaltbild 4.....	104
Abbildung 71: zeitlicher Verlauf der Kapazitäten für Probe 2, 6 μm , mit N_2 -Spülung im Detail für a) Ersatzschaltbild 1, b) Ersatzschaltbild 2, c) Ersatzschaltbild 3 und d) Ersatzschaltbild 4	105
Abbildung 72: zeitlicher Verlauf der Kapazitäten für Probe 1, 12 μm , ohne N_2 -Spülung für a) Ersatzschaltbild 1, b) Ersatzschaltbild 2, c) Ersatzschaltbild 3 und d) Ersatzschaltbild 4.....	106
Abbildung 73: zeitlicher Verlauf der Kapazitäten für Probe 1, 12 μm , ohne N_2 -Spülung im Detail für a) Ersatzschaltbild 1, b) Ersatzschaltbild 2, c) Ersatzschaltbild 3 und d) Ersatzschaltbild 4	107
Abbildung 74: zeitlicher Verlauf der Kapazitäten für Probe 2, 12 μm , mit N_2 -Spülung für a) Ersatzschaltbild 1, b) Ersatzschaltbild 2, c) Ersatzschaltbild 3 und d) Ersatzschaltbild 4.....	108

Abbildung 75: zeitlicher Verlauf der Kapazitäten für Probe 2, 12 μm , mit N_2 -Spülung im Detail für a) Ersatzschaltbild 1, b) Ersatzschaltbild 2, c) Ersatzschaltbild 3 und d) Ersatzschaltbild 4	109
Abbildung 76: zeitlicher Verlauf von R3, L1 und R2 für Probe 1, 6 μm , ohne N_2 -Spülung für a) Ersatzschaltbild 1, b) Ersatzschaltbild 2, c) Ersatzschaltbild 3 und d) Ersatzschaltbild 4.	110
Abbildung 77: zeitlicher Verlauf von R3, L1 und R2 für Probe 2, 6 μm , mit N_2 -Spülung für a) Ersatzschaltbild 1, b) Ersatzschaltbild 2, c) Ersatzschaltbild 3 und d) Ersatzschaltbild 4.....	111
Abbildung 78: zeitlicher Verlauf von R3, L1 und R2 für Probe 1, 12 μm , ohne N_2 -Spülung für a) Ersatzschaltbild 1, b) Ersatzschaltbild 2, c) Ersatzschaltbild 3 und d) Ersatzschaltbild 4.	112
Abbildung 79: zeitlicher Verlauf von R3, L1 und R2 für Probe 2, 12 μm , mit N_2 -Spülung für a) Ersatzschaltbild 1, b) Ersatzschaltbild 2, c) Ersatzschaltbild 3 und d) Ersatzschaltbild 4.	113
Abbildung 80: lineare Fits zur Bestimmung des scheinbaren Diffusionskoeffizienten für Probe 2, 6 μm , 2-seitige Wasserexposition	133
Abbildung 81: lineare Fits zur Bestimmung des scheinbaren Diffusionskoeffizienten für Probe 1, 6 μm , 1-seitige Wasserexposition	134
Abbildung 82: lineare Fits zur Bestimmung des scheinbaren Diffusionskoeffizienten für Probe 1, 6 μm , 1-seitige Wasserexposition	135
Abbildung 83: lineare Fits zur Bestimmung des scheinbaren Diffusionskoeffizienten für Probe 1, 12 μm , 1-seitige Wasserexposition	136
Abbildung 84: lineare Fits zur Bestimmung des scheinbaren Diffusionskoeffizienten für Probe 1, 6 μm , 1-seitige Wasserexposition	137

8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Messparameter zur Untersuchung der zweiseitigen volumetrischen Wasseraufnahme	40
Tabelle 2: Messparameter zur Untersuchung der einseitigen volumetrischen Wasseraufnahme	43
Tabelle 3: Übersicht über die gemessenen Proben zur Bestimmung der einseitigen volumetrischen Wasseraufnahme	44
Tabelle 4: Messparameter zur Beobachtung der Wasserfreisetzung und -wiederaufnahme....	49
Tabelle 5: Ergebnisse der Anpassung des Ersatzschaltbildes aus Abbildung x an das Impedanzspektrum des 10 M Ω -Widerstandes	54
Tabelle 6: Ergebnisse der Anpassung des Ersatzschaltbildes aus Abbildung x an das Impedanzspektrum des 10 M Ω -Widerstandes	55
Tabelle 7: Ergebnisse für die Anpassung des vereinfachten Ersatzschaltbildes an das Impedanzspektrum des 10 M Ω -Widerstandes	55
Tabelle 8: Ergebnisse für die Anpassung des Ersatzschaltbildes zur Berücksichtigung dielektrischer Verluste an das Impedanzspektrum des 10 M Ω -Widerstandes	56
Tabelle 9: Kapazitätsbestimmung für die einzelnen Ersatzschaltbilder.....	59
Tabelle 10: Werte für die volumetrische Wasseraufnahme, berechnet anhand der C _{HF} - und C _{Im} -Werte für Probe 1 am Ende des Experiments zu t = 44 h und für Probe 2 zur Zeit t = 44,76 h.....	64
Tabelle 11: Differenzen zwischen dem Startwert der Kapazität und der Kapazität zum Zeitpunkt t = 4 h für Probe 1 beziehungsweise t = 4,76 h für Probe 2.....	64
Tabelle 12: Differenzen zwischen dem Startwert der Kapazität und der Kapazität zum Zeitpunkt t = 2 h für Probe 1 und Probe 2, jeweils 6 μ m, 1-seitig	67
Tabelle 13: Werte für die volumetrische Wasseraufnahme, berechnet anhand der C _{HF} - und C _{Im} -Werte am Ende der Experimente für Probe 1 und Probe 2, 6 μ m, 1-seitig.....	68
Tabelle 14: Differenzen zwischen dem Startwert der Kapazität und der Kapazität zum Zeitpunkt t = 2 h für Probe 1 und Probe 2, jeweils 12 μ m, 1-seitig	71
Tabelle 15: Werte für die volumetrische Wasseraufnahme, berechnet anhand der C _{HF} - und C _{Im} -Werte am Ende der Experimente für Probe 1 und Probe 2, 12 μ m, 1-seitig.....	72
Tabelle 16: Gegenüberstellung der Ergebnisse zur volumetrischen Wasseraufnahme für alle Proben am Sättigungsniveau beziehungsweise am Experimentende bei Probe 1, 6 μ m, 2-seitige Wasserexposition	78

Tabelle 17: Ergebnisse und Eckdaten der Berechnung des scheinbaren Diffusionskoeffizienten von Wasser für alle Proben	82
Tabelle 18: Bedingungen unter denen Approximation 1 gültig sei, für alle Proben.....	85
Tabelle 19: Bedingungen für positive Funktionswerte in Approximation 1	92
Tabelle 20: tatsächliche volumetrische Wasseraufnahme von Probe 2, 6 μm und Probe 2, 12 μm , beide mit N_2 -Spülung für alle Ersatzschaltbilder, bestimmt anhand der berechneten Kapazitäten C_{HF} und C_{Im}	114
Tabelle 21: tatsächliche volumetrische Wasseraufnahme von Probe 2, 6 μm und Probe 2, 12 μm , beide mit N_2 -Spülung, für die Ersatzschaltbilder 1 und 4 berechnet anhand der simulierten Kapazitäten mit der Brasher-Kingsbury-Gleichung	115
Tabelle 22: tatsächliche volumetrische Wasseraufnahme von Probe 2, 6 μm und Probe 2, 12 μm , beide mit N_2 -Spülung, für die Ersatzschaltbilder 1 und 4 berechnet anhand der simulierten Kapazitäten mit der Dreikomponentennäherung von Castela und Simões	116
Tabelle 23: tatsächliche volumetrische Wasseraufnahme von Probe 2, 6 μm und Probe 2, 12 μm , beide mit N_2 -Spülung, für die Ersatzschaltbilder 1 und 4 berechnet anhand der simulierten Kapazitäten mit der Dreikomponentennäherung von Castela und Simões	116
Tabelle 24: Kapazitätsdifferenzen für die Messungen die am Autolab-Spektrometer bei einseitiger Wassereexposition und die am SI 1260-Spektrometer gemessenen Proben	118

9 Anhang

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.



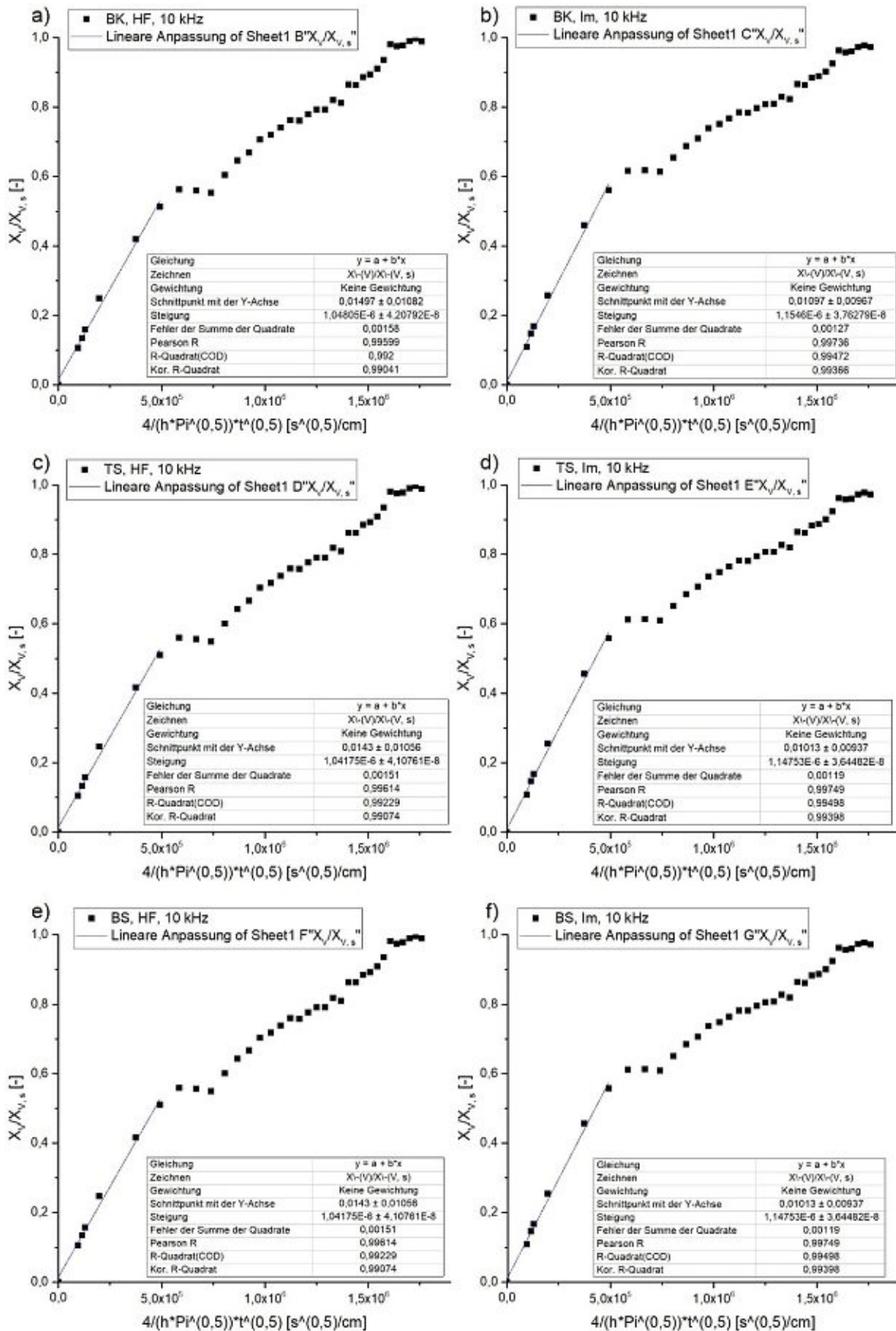


Abbildung 80: lineare Fits zur Bestimmung des scheinbaren Diffusionskoeffizienten für Probe 2, 6 µm, 2-seitige Wassorexposition

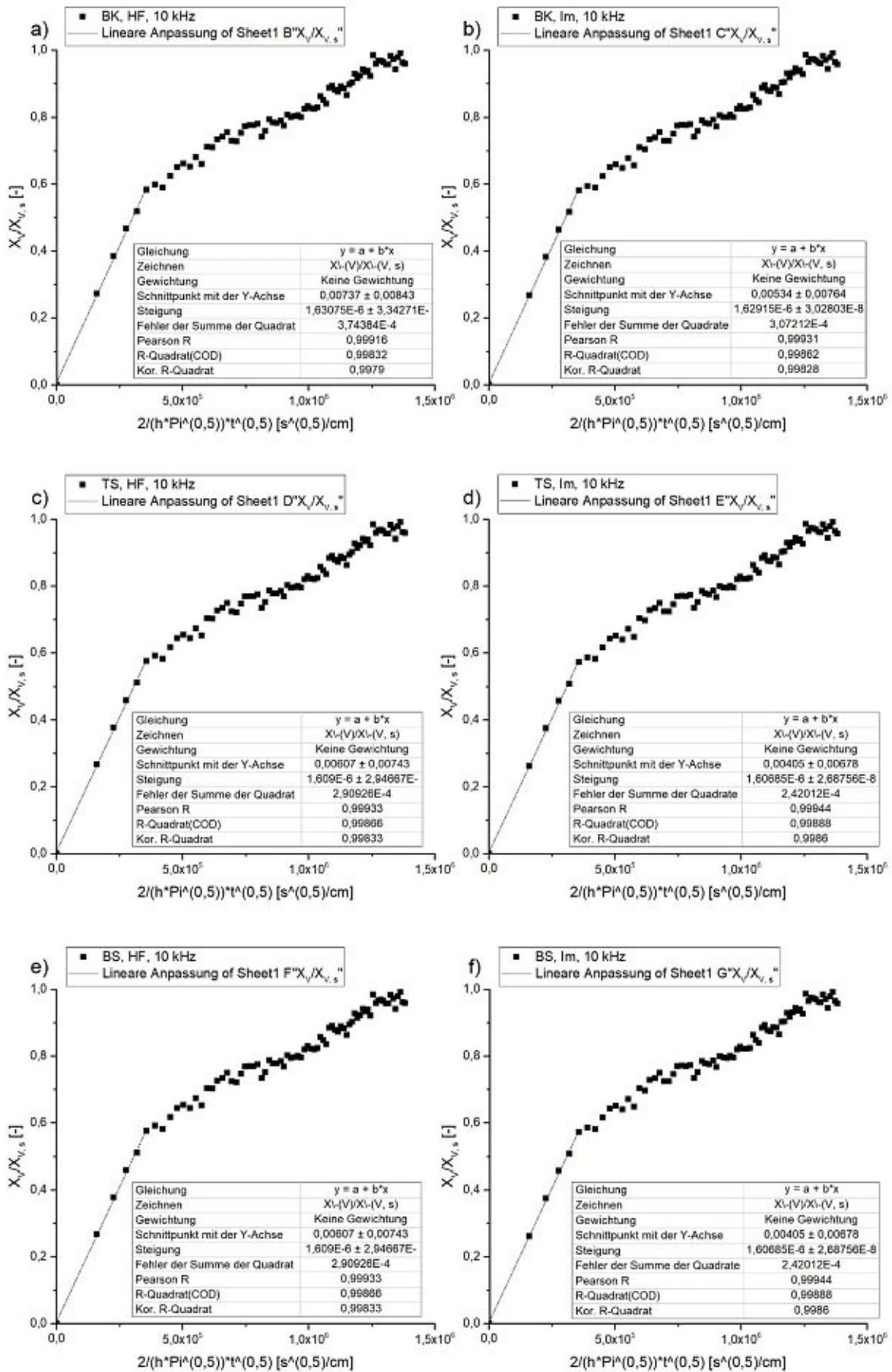


Abbildung 81: lineare Fits zur Bestimmung des scheinbaren Diffusionskoeffizienten für Probe 1, 6 µm, 1-seitige Wassorexposition

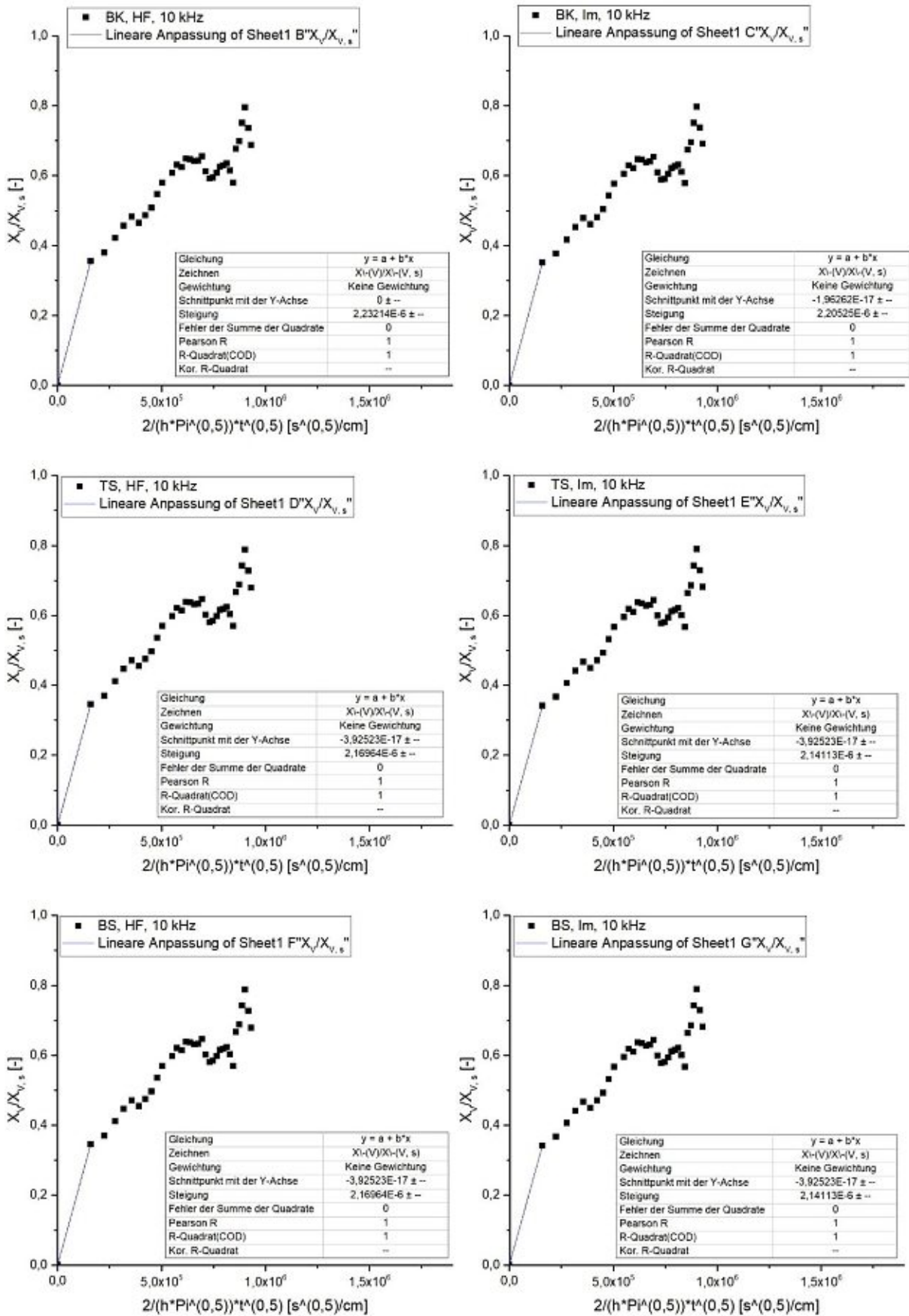


Abbildung 82: lineare Fits zur Bestimmung des scheinbaren Diffusionskoeffizienten für Probe 1, 6 µm, 1-seitige Wassorexposition

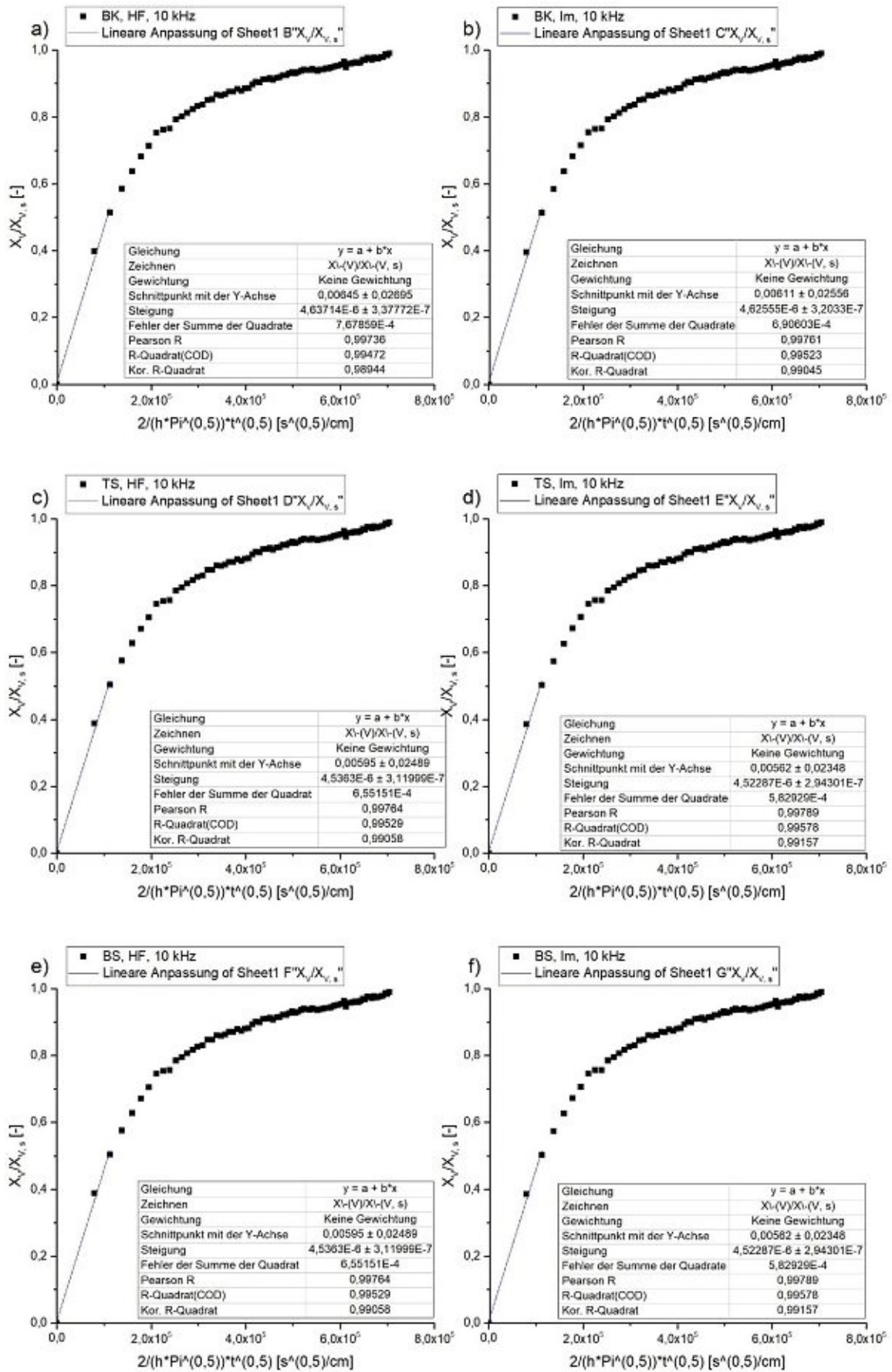


Abbildung 83: lineare Fits zur Bestimmung des scheinbaren Diffusionskoeffizienten für Probe 1, 12 µm, 1-seitige Wasserexposition

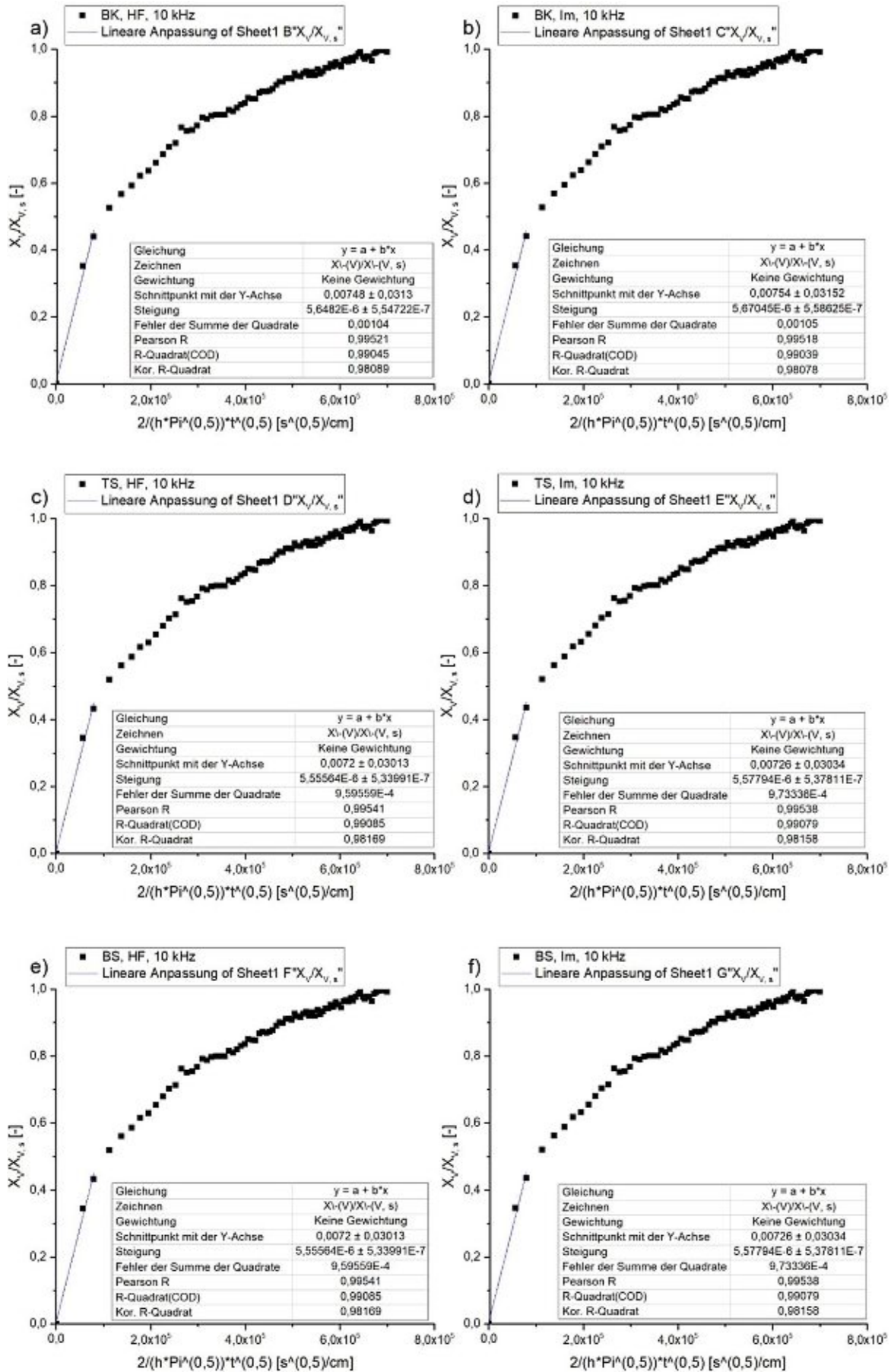


Abbildung 84: lineare Fits zur Bestimmung des scheinbaren Diffusionskoeffizienten für Probe 1, 6 µm, 1-seitige Wasserexposition