

Charakterisierung ohne Prüfkopfwechsel

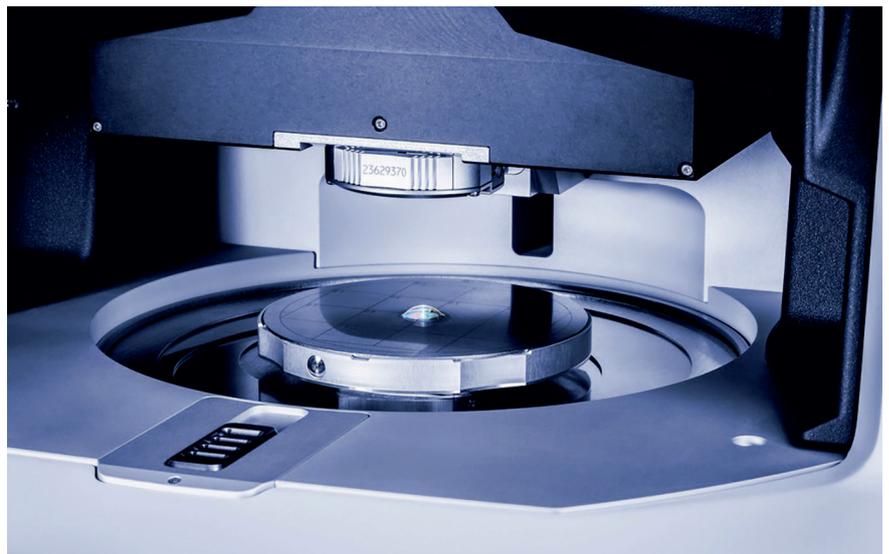
Kunststoffoberflächen einfacher mit Rasterkraftmikroskopie untersuchen

Mithilfe der Rasterkraftmikroskopie lassen sich verschiedene Eigenschaften von Kunststoffoberflächen bestimmen. Allerdings war bisher für unterschiedliche Messmethoden ein Wechsel der Hardware an dem Prüfkopf notwendig. Durch eine spezielle Sensortechnologie wird der Austausch des Kopfs unnötig. Wie dadurch die genaue Charakterisierung von Kunststoffen möglich ist, zeigt das Beispiel einer Untersuchung eines Polymer-Dünnsfilms.

Die Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic Force Microscope, AFM) wird zur Charakterisierung von sowohl mechanischen als auch elektrischen, magnetischen und weiteren Oberflächeneigenschaften von Kunststoffen schon seit Längerem verwendet. Bei der Nutzung dieser mikroskopischen Messmethode für die Charakterisierung ist es häufig entscheidend, dass alle Messungen an derselben Stelle der Probenoberfläche stattfinden. In diesem Fall können unterschiedliche Oberflächeneigenschaften entsprechend korreliert und in einen quantitativen Zusammenhang gebracht werden.

Bisher waren AFM-Messungen mit verschiedenen Modi an exakt der gleichen Stelle allerdings nur schwer umsetzbar, da dafür in der Regel ein Hardware-Wechsel am AFM-Messgerät erforderlich ist. Dabei muss der AFM-Kopf ausgebaut und nach einer entsprechenden Modifizierung erneut eingebaut werden. Das ist nicht nur aufwendig, sondern birgt ebenfalls das Risiko, den AFM-Kopf zu beschädigen. Mit der AFM-z-Sensor-Technologie hat die Anton Paar GmbH nun eine Möglichkeit entwickelt, die die Nutzung aller verfügbaren AFM-Modi im Messgerät ohne Änderungen an der Hardware erlaubt. Das ermöglicht das Umschalten zwischen den Modi ohne Anheben des AFM-Kopfs. Wie das in der Praxis funktioniert, zeigt die Charakterisierung eines Polymer-Dünnsfilms aus einer Mischung aus Polymethylmethacrylat (PMMA) und Styrol-Butadien-Styrol (SBS).

Bei den AFM der Tosca-Serie von Anton Paar ist der z-Sensor ohne jegliche Kabel in einem kompakten und leichten so-



Alle AFM-Messungen können bei der Tosca-Serie mit nur einem Actuator Body und somit ohne Hardware-Austausch durchgeführt werden © Anton Paar

genannten Actuator-Body integriert, was für eine sichere und einfache Handhabung sorgt (**Bild 1**). Alle Messungen mit den verschiedenen Modi können mit nur einem Actuator Body durchgeführt werden. Dadurch können verschiedene Eigenschaften der Probe ohne Hardware-Umbau und damit verbundener Neupositionierung des Cantilever lokal auf der Nanoskala sicher und genau gemessen werden. Folgende Modi stehen zur Verfügung:

- Kontaktmodus
- Tapping-Modus
- Kraft-Abstands-Kurve (engl. Force Distance Curve, FDC)
- Kontakt-Resonanz-Amplituden-Imaging (engl. Contact Resonance Amplitude Imaging, CRAI)
- Elektrostatische Kraftmikroskopie (engl. Electric Force Microscopy, EFM)

- Magnetische Kraftmikroskopie (engl. Magnetic Force Microscopy, MFM)
- Kelvin-Sonden-Kraftmikroskopie (engl. Kelvin Probe Force Microscopy, KPFM)
- Konduktives AFM (engl. Conductive AFM, C-AFM)

Bei der erwähnten Charakterisierung wurde der Polymer-Dünnsfilm auf einer Fläche von $25\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$ mit einer Auflösung von 400×400 Pixeln und einer Scanrate von 0,5 Zeilen/s gemessen. Die Kraft-Abstands-Kurven, CRAI-Messung, EFM und KPFM wurden an der exakt gleichen Position durchgeführt. Dadurch ist es möglich, innerhalb eines Messvorgangs mehr über die Probe zu erfahren. Jeder Messschritt misst dabei weitere qualitative und quantitative Probeneigenschaften, bis hin zur gesamten Charakterisierung der Probe innerhalb der gewählten AFM-Auflösung.

Zunächst wurden die mechanischen Eigenschaften des Polymer-Dünnsfilms mithilfe des CRAI-Modus untersucht. Dieses Verfahren arbeitet im Kontaktmodus. Das bedeutet, der Cantilever befindet sich in ständigem Kontakt mit der Probe, um die Oberflächenhöhe zu erfassen. Gleichzeitig schwingt er mit einer bestimmten Frequenz um seine Kontaktresonanzfrequenz. Dieser Nah-Resonanz-Betrieb nutzt den Umstand, dass die Kontaktresonanzfrequenz und -amplitude vom Elastizitätsmodul der Probe abhängen, wodurch sich aus den gleichzeitig aufgezeichneten Amplituden- und Phasenkanälen der Unterschied in der Steifigkeit ergibt.

CRAI-Messung enthüllt Unterschiede der Höhe

Das Höhenbild aus der CRAI-Untersuchung der PMMA-SBS-Mischung zeigt Strukturen bzw. Inseln innerhalb einer Matrix, die die zwei verschiedenen Polymere in der Mischung darstellen. Aus dem Höhenprofil ist ersichtlich, dass die Strukturen höher sind, als die Matrix (**Bild 2**). Der Kontrast in Amplitude und Phase spiegelt Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften der Oberfläche wider. Dadurch sind Informationen zu erkennen, die das Topographiebild nicht zeigt: Auch die höheren Domänen (Inseln) schließen etwas von dem anderen Polymer ein, bestehen also nicht nur aus einem Material. Diese Beobachtung ist ein deutlicher Vorteil des CRAI-Modus, der eine genauere Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften im Bereich der Nanoskalierung ermöglicht (**Bild 3**).



Bild 1. Einsetzen des Actuator Bodys inklusive Cantilever in das AFM: Der z-Sensor ist ohne jegliche Kabel in dem kompakten und leichten Actuator-Body verbaut

© Anton Paar

Die FDC-Messung wurde im nächsten Schritt zur quantitativen Bestimmung des Elastizitätsmoduls von zwei unterschiedlichen Probenbereichen verwendet. Die FDC ist eine Einzelpunktmessung der nanomechanischen Eigenschaften. Das AFM misst die Kraft zwischen der Sonde und der Probe als Funktion der Entfernung, die die Sonde zurücklegt (**Bild 4**). Für quantitative Ergebnisse ist dabei eine Kalibrierung des Cantilever erforderlich (Bestimmung der Federkonstante, Cantilever-Empfindlichkeit, Spitzegeometrie). Nach der Cantilever-Kalibrierung und der darauf direkt anschließenden Messung können unter Verwendung eines geeigneten Kontaktmechanikmodells auf einfache Weise die quantitativen Informationen über Elastizitätsmodul, aufgebrachte Kraft, Adhäsionskraft, Snap-In-Kraft und Eindringtiefe bestimmt werden.

Die ermittelten Werte liegen im Bereich üblicher Literaturwerte für PMMA bzw. SBS, stimmen aber nicht genau mit diesen überein. Das liegt daran, wie in der CRAI-Analyse ermittelt, dass die steiferen Strukturen zusätzlich auch das andere, weniger steife Polymer enthalten. Daraus lässt sich schließen, dass die Matrix über-

wiegend aus SBS und die Strukturen überwiegend aus PMMA bestehen.

In zwei Durchgängen zur Kontaktpotenzialdifferenz

Im nächsten Messabschnitt wurden die elektrischen Eigenschaften der Probe mit Hilfe der KPFM untersucht. KPFM misst ein elektrostatisches Kraftfeld zwischen Spitze und Probe und liefert quantitative Daten durch Messung der Kontaktpotenzialdifferenz zwischen Spitze und Probe. Bei dem zugrunde liegenden Messschema handelt es sich um eine sogenannte Zwei-Pass-Messung. Im ersten Durchgang wird dabei die Höheninformation durch einen Tapping-Mode-Scan erfasst. Diese wird anschließend als Input für den zweiten Durchgang (Lift-Durchgang) verwendet. Bei diesem wird der Cantilever angehoben und der Scan läuft in einer konstanten Höhe über der Probenoberfläche ab.

Die Oszillation des Cantilevers im zweiten Durchgang wird nicht mechanisch, sondern elektrisch erzeugt, durch eine angelegte externe Wechselspannung zwischen Spitze und Probe. Die »

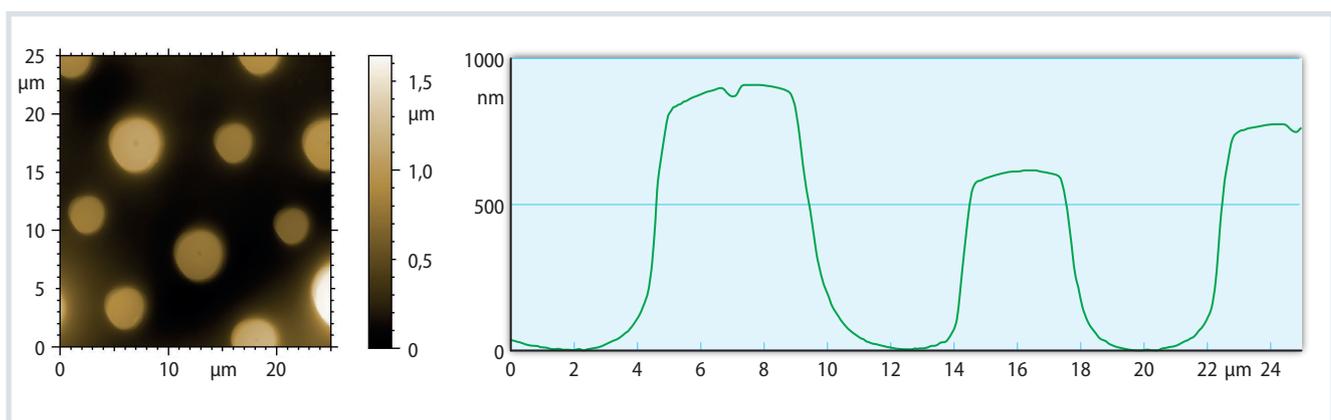


Bild 2. Das Höhenbild aus der CRAI-Untersuchung enthält Höhenunterschiede in dem Polymer-Dünnsfilm. Die ermittelten Inseln sind höher als die Matrix Quelle: Anton Paar; Grafik: © Hanser

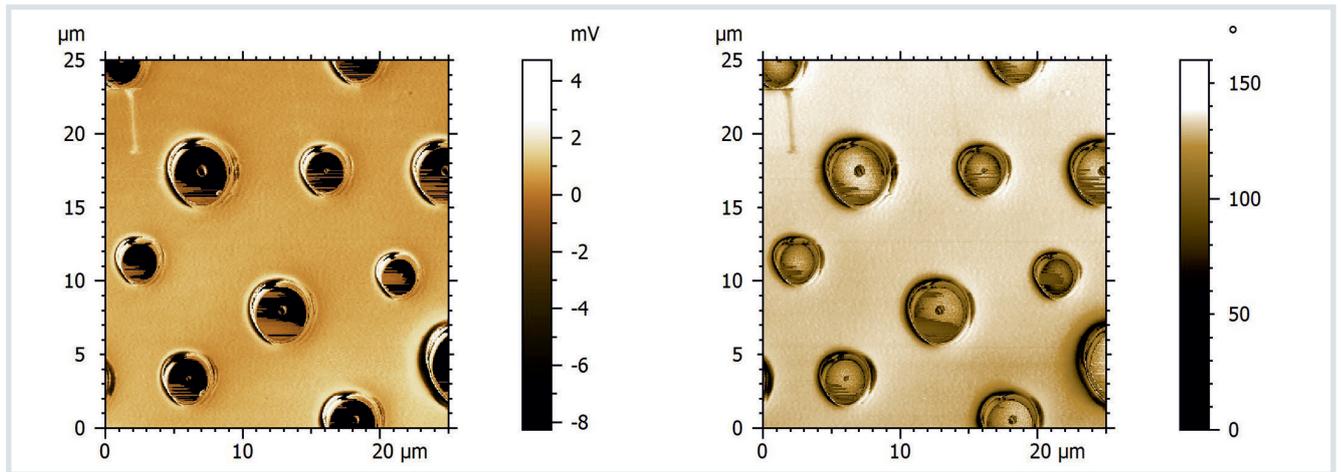


Bild 3. Die CRAI-Messung zeigt einen Kontrast zwischen der Amplitude (links) und dem Phasenbild (rechts). Daraus lässt sich schließen, dass die höheren Strukturen nicht nur aus einem, sondern aus beiden Polymeren bestehen © Anton Paar

Rückkopplungselektronik stellt die Vorspannung ein, bis die Schwingungsamplitude aufgehoben ist. Als Ergebnis erhält man die Kontakt-Potenzial-Differenz zwischen Spitze und Probe bzw. das Oberflächenpotenzial. Diese Kontaktpotenzialdifferenz ist abhängig von der Differenz der Arbeitsfunktion zwischen Spitze und Probe. Die Arbeitsfunktion (Φ) ist definiert als die minimale Energie, die benötigt wird, um ein Elektron aus einem Festkörper zu entfernen, und ist deshalb materialspezifisch. Sie kann ver-

wendet werden, um die Materialzusammensetzung zu charakterisieren und sie mit der Topographie in Beziehung zu setzen.

Unterschiede im Kontaktpotenzial zeigen Materialzusammensetzung

Die Ergebnisse der KPFM-Messung offenbaren unterschiedliche elektrochemische Eigenschaften der Matrix und der Strukturen. Durch Korrelation der extrahierten Höhe und des KPFM-Potenzialprofils wurde geschlossen, dass die maximale Kontaktpotenzialdifferenz zwischen der Matrix und den Strukturen bei ungefähr 250 mV liegt. Außerdem ist eine nahezu konstante und gleichmäßige Kontaktpotenzialdifferenz für die Matrix zu beobachten. Das ist jedoch nicht der Fall bei den Strukturen. Bei diesen liegt eine recht starke Variation des Oberflächenpotenzials vor. Es stellt sich die Frage, ob der Unterschied im Kontaktpotenzial ein-

deutig der Materialzusammensetzung zugeordnet werden kann.

Um die Frage nach der genauen Polymerverteilung und der Zusammensetzung der Strukturen zu beantworten, wird eine Überlagerung von 3D-CRAI- und KPFM-Messungen vorgenommen. Das ist allerdings nur möglich, wenn beide Messungen an exakt der gleichen Position durchgeführt werden können. Die Überlagerung der beiden Ergebnisse liefert wichtige Zusatzinformationen. Feststellen lässt sich damit beispielsweise, dass die Kontaktpotenzialdifferenz deutlich von der Zusammensetzung der einzelnen Strukturen abhängt. Die Strukturen, bei welchen ein Polymer überwiegt, zeigen die höchste Potenzialdifferenz. Gleichmäßig aus beiden Polymeren bestehende Strukturen weisen hingegen eine geringere Potenzialdifferenz auf (Bild 5).

Durch die Analyse der KPFM-Ergebnisse lassen sich die quantitativen Material-

Die Autoren

Dr. Dr. Jelena Fischer ist seit 2012 als Produktmanagerin für die Anton Paar GmbH in Graz tätig.

Dirk Meister arbeitet seit 2019 als Produktspezialist Mechanische Oberflächencharakterisierung für die Anton Paar Germany GmbH; dirk.meister@anton-paar.com

Michael Schäffler ist seit 2002 in verschiedenen Funktionen für Anton Paar Germany tätig, aktuell als Market Development Manager.

Service

Digitalversion

➤ Ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/onlinearchiv

English Version

➤ Read the English version of the article in our magazine *Kunststoffe international* or at www.kunststoffe-international.com

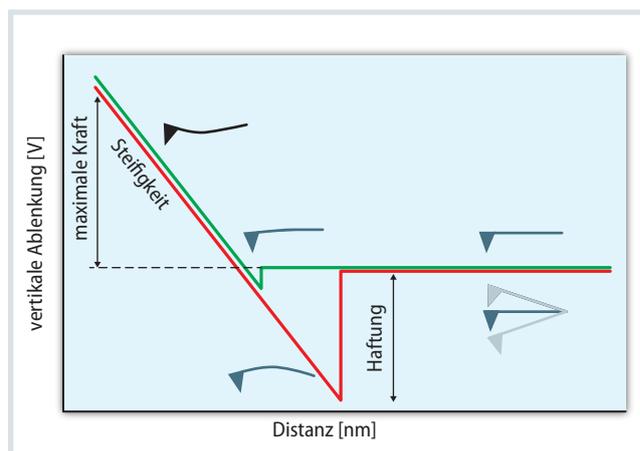


Bild 4. Schematische Darstellung der Kraft-Abstands-Kurve (FDC): Dabei wird die Kraft zwischen der Sonde und der Probe als Funktion der zurückgelegten Entfernung der Sonde gemessen

Quelle: Anton Paar;

Grafik: © Hanser

eigenschaften mithilfe der Austrittsarbeit bestimmen. Für die Analyse wurde eine Struktur gewählt, in welcher ein Polymer vorherrscht. Aus der gemessenen maximalen Kontaktpotenzialdifferenz, bei der die Zusammensetzung am stärksten von einem einzelnen Polymer dominiert wird, wurde für die Matrix eine Arbeitsfunktion von $4,1 \pm 0,1$ eV und für die Strukturen von $4,3 \pm 0,1$ eV ermittelt.

Genauere Charakterisierung durch die Kombination der Messmethoden

Die Ergebnisse zeigen, dass durch die Kombination der verschiedenen Messmethoden eine genaue Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften von Kunststoffen möglich ist. CRAI- und FDC-Messungen wurden zunächst zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften des untersuchten Polymer-Dünnsfilms verwendet. Amplituden- und Phasenbilder des CRAI-Modus offenbaren wichtige Informationen über Stellen mit Unterschieden in den mechanischen Eigenschaften, also zur Steifigkeit zwischen den verschiedenen Regionen der Polymermischung. FDC-Messungen liefern quantitative Informationen über diese Unterschiede in Form des Elastizitätsmoduls.

Messergebnisse zusammenführen

Die KPFM zeigt die elektrochemischen Eigenschaften der Matrix und der Strukturen. Die Analyse mechanischer und elektrischer Eigenschaften an exakt derselben Stelle der Oberfläche ermöglicht die Überlagerung der CRAI- und KPFM-Ergebnisse, was wichtige Erkenntnisse über die Polymerverteilung liefert. Darüber hinaus erlaubt die Arbeitsfunktion eine quantitative Analyse der Materialeigenschaften.

Die Untersuchungen illustrieren gut die Messmöglichkeiten der AFM-Tosca-Serie. Bedingt durch die AFM-Technologie der z-Sensor-Integration ermöglicht sie eine schnellere und breitere Charakterisierung des Polymer-Dünnsfilms. Es können dadurch mit verschiedenen Modi unterschiedliche Materialeigenschaften an der exakt gleichen Position sequenziell gemessen werden. ■

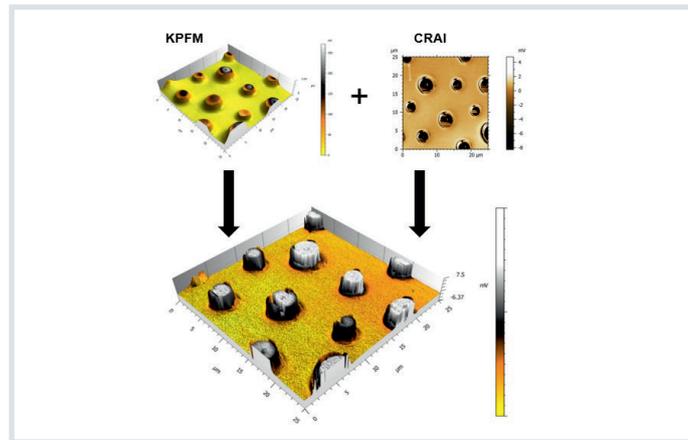


Bild 5. Die Überlagerung von 3D-CRAI-Amplitude und Kontaktpotenzialdifferenz (CPD) zeigt die höhere Potenzialdifferenz bei Strukturen, die hauptsächlich aus einem Polymer bestehen

© Anton Paar



Engineering und Verfahrenstechnik aus einer Hand

BUSS – das ist Compoundiertechnologie auf höchstem Niveau. Und langjährige Kompetenz in Planung, Engineering und Implementierung schlüsselfertiger Compoundieranlagen. Im Zentrum: Das COMPEO Compoundier-System. Mit seiner verfahrenstechnischen Flexibilität sorgt COMPEO als Herzstück einer Gesamtanlage für maximale Leistung, Effizienz und Produktqualität.

www.busscorp.com



BUSS

excellence in compounding