

FELIX BUSS

Zur Lösemittel- diffusion in Polymernanoschichten

Schichtdicken- und Konzentrationsabhängigkeit



Scientific
Publishing

Felix Buss

Zur Lösemitteldiffusion in Polymernanoschichten

Schichtdicken- und Konzentrationsabhängigkeit

Zur Lösemitteldiffusion in Polymernanoschichten

Schichtdicken- und Konzentrationsabhängigkeit

von
Felix Buss

Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juli 2016
Referenten: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Wilhelm Schabel
Prof. Dr.-Ing. Michael Türk

Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
KIT Scientific Publishing
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark of Karlsruhe
Institute of Technology. Reprint using the book cover is not allowed.

www.ksp.kit.edu



*This document – excluding the cover, pictures and graphs – is licensed
under the Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 DE License
(CC BY-SA 3.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/de/>*



*The cover page is licensed under the Creative Commons
Attribution-No Derivatives 3.0 DE License (CC BY-ND 3.0 DE):
<http://creativecommons.org/licenses/by-nd/3.0/de/>*

Print on Demand 2017 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISBN 978-3-7315-0591-4
DOI 10.5445/KSP/1000060263

Zur Lösemitteldiffusion in Polymernanoschichten **Schichtdicken- und Konzentrationsabhängigkeit**

Zur Erlangung der akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte
DISSERTATION

von
Dipl.-Ing. Felix Buss
aus Bietigheim-Bissingen

Referent: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Wilhelm Schabel
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Michael Türk
Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juli 2016

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Thermische Verfahrenstechnik des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) in der Zeit von Februar 2011 bis Februar 2016. Ich möchte mich bei all jeden bedanken, die mich auf diesem Weg begleitet und unterstützt haben.

Meinem Doktorvater und Betreuer, Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Wilhelm Schabel und Herrn Dr.-Ing. Philip Scharfer, möchte ich an erster Stelle für die Unterstützung, das mir entgegengebrachte Vertrauen und die Freiheit bei der Durchführung meiner Arbeit bedanken. Sie ermöglichten mir auf zahlreichen Konferenzen meine wissenschaftlichen Ergebnisse vorzustellen. Herrn Prof. Dr.-Ing. Michael Türk danke ich für die Übernahme des Korreferats dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Matthias Kind und Herrn Prof. Dr.-Ing. Thomas Wetzel danke ich für die stets freundliche Unterstützung seitens der Institutsleitung. Louisa Kollmar, Caroline Klotz und insbesondere Margit Morvay möchte ich für die Hilfe in jeglicher Problemstellung seitens des Sekretariats danken. Der Aufbau der Versuchsanlage wäre ohne die tatkräftige Unterstützung der TVT-Werkstatt nicht möglich gewesen. Allen Mitarbeitern möchte ich an dieser Stelle herzlich danken.

Bei den aktuellen und ehemaligen Kollegen der TFT-Arbeitsgruppe Susanna Baesch, Michael Baunach, Philipp Cavadini, Ralf Diehm, Jochen Eser, Tobias Fritzensmeier, Stefan Jaiser, Sibylle Kachel, Benjamin Schmidt-Hansberg, Katharina Peters, Sebastian Raupp, Anna-Lena Riegel, Marcel Schmitt, David Siebel und Lukas Wengeler danke ich für die langjährige Zeit der Zusammenarbeit und die stets angenehme Arbeitsatmosphäre.

Fachlich und inhaltlich haben die von mir betreuten studentischen Arbeiter viel zu meiner wissenschaftlichen Arbeit beigetragen. Ich möchte mich bei David

Gomse, Friederike Stolz, Florian Kins, Philipp Even, Johannes Göcke, Andreas Altvater und Alejandra Lenis ganz herzlich für ihre engagierte Arbeit und die daraus resultierenden Ergebnisse bedanken.

Bei Prof. Dr. Uli Lemmer, Dr.-Ing. Alexander Colsmann, Felix Nickel und Christian Sprau vom Lichttechnischen Institut des KIT sowie Esther Barrena vom ICMA in Barcelona möchte ich mich herzlich für die fachübergreifende und bereichernde Zusammenarbeit auf dem Gebiet organischer Solarzellen bedanken.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie, insbesondere meinen Eltern und meinem Bruder. Sie haben durch die notwendige mentale Unterstützung und ihre eigenen Blickwinkel und Erfahrungen erheblich zur Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen.

Abschließend möchte ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), dem Heidelberg-Karlsruhe-Research-Partnership (HEiKA) und der Baden-Württemberg-Stiftung für die Finanzierung unterschiedlicher Projekte, die zu dieser Arbeit geführt haben, danken.

Karlsruhe im Mai 2016

Felix Buss

Kurzfassung

Nanometerskalige funktionale Polymerschichten sind Bestandteil vieler technischer Anwendungen. Ein prominentes Beispiel sind Bauteile aus der organischen Elektronik, die aus einem Stapel funktionaler Polymer- oder Polymerkompositschichten aufgebaut sind. Ein großer Vorteil dieser Materialien ist, dass sie über großflächige Beschichtungsverfahren aus der Flüssigphase prozessiert werden können. Im anschließenden Trocknungsprozess stellt sich über die Ausbildung der Schichtmorphologie deren Effizienz ein. Die Lösemittelstofftransportparameter innerhalb der Schichten sind meist unbekannt, aber entscheidende Parameter für die Bestimmung von Trocknungsdauer, Restlösemittelgehalten, Langzeitstabilität und Durchmischung in Multischichtaufbauten.

Es ist bekannt, dass sich beim Übergang von Mikro- zu Nanometerschichten aufgrund des erhöhten Grenzflächenanteils die Eigenschaften von Polymerfilmen schichtdickenabhängig ändern können. Untersuchungen zum Stofftransport in der Literatur berichten von einer Substrat- und Schichtdickenabhängigkeit des Phasengleichgewichts. Der Diffusionskoeffizient sinkt gegenüber dem Mikrometermaterial um mehrere Größenordnungen ab. Parameter wie die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, der gaseitige Stofftransportwiderstand, der Einfluss der Messroutine und die Gültigkeit der verwendeten Analysemethoden, die die Anpassung der Stofftransportgrößen maßgeblich beeinflussen, werden dabei häufig nur unzureichend oder gar nicht in die Bestimmung von Phasengleichgewicht und Diffusionskoeffizient einbezogen.

An dieser Stelle setzt die vorliegende Arbeit mit dem Hinblick auf ein tieferes Verständnis der Stofftransportvorgänge in nanometerskaligen Funktionsschichten an. Als Ausgangspunkt wurde die Hypothese formuliert, dass der Lösemittelstofftransport in Polymernanoschichten sowohl konzentrations- als auch schichtdickenabhängig ist. Dem zugrunde liegt die Vermutung, dass ein

substratnaher Bereich, in dem die Diffusionsgeschwindigkeit durch eine eingeschränkte Polymerbeweglichkeit verringert ist, existiert und die Eigenschaften im darüber liegenden Kern des Films konzentrationsabhängig sind. Wie Kern- und Grenzflächeneigenschaften miteinander wechselwirken, ist zunächst unbekannt.

Zur Analyse des Stofftransports wurde eine Sorptionsapparatur auf Basis einer Quarz-Kristall-Mikrowaage aufgebaut. Diese bietet mit einer Auflösung von Massenänderungen im Nanogramm-Bereich die notwendige Präzision für die Erfassung kleinster Lösemittelbeladungsänderungen in einem Polymerfilm. Die gewählte Messroutine – eine stufenweise Erhöhung der Gasphasenaktivität – erlaubt die gezielte Erfassung konzentrationsabhängiger Größen. Mit einer Untersuchung unterschiedlicher Polymerfilmdicken können die Effekte „Schichtdicken-“ und „Konzentrationsabhängigkeit“ somit separat voneinander bestimmt werden. Die Hauptuntersuchungen in dieser Arbeit wurden am Stoffsystem Polyvinylacetat/Methanol durchgeführt.

Untersuchungen zum Phasengleichgewicht sind für die gewählten Stoffsysteme schichtdickenunabhängig und stimmen mit Literaturdaten, die an Mikrometerskaligen Schichten bestimmt wurden, überein. Eine Beeinflussung der Betrachtungen zum Diffusionskoeffizienten konnte ausgeschlossen werden. Eine Modellierung der Sorptionsexperimente mit der analytischen Lösung des zweiten Fick'schen Gesetzes und deren Vereinfachungen (Kurzzeit- und Langzeitlösung) bestätigen die eingangs aufgestellte Hypothese, dass ein substratnaher Bereich existiert, in dem der Lösemitteldiffusionsprozess um Größenordnungen langsamer abläuft als im Kern des Films. Für kurze Zeiten, in dem die Lösemitteldiffusion hauptsächlich im substratabgewandten Teil des Films stattfindet, wurde ein Diffusionskoeffizient entsprechend dem aus Mikrometerschichten bekannten Wert ermittelt. Aus der Langzeitlösung, bei der der Konzentrationsausgleichsprozess in die Substratumgebung vorgedrungen ist, resultiert hingegen ein um Größenordnungen geringerer Wert. Der substratnahe Diffusionskoeffizient ergibt sich als schichtdicken- und konzentrationsunabhängig, während der Kern-Diffusionskoeffizient rein konzentrationsabhängig ist. Diese Erkenntnisse wurden im Rahmen dieser

Arbeit in ein 2-Schicht-Modell übertragen, das den Diffusionskoeffizienten in zwei Bereiche unterteilt: Einen diffusionsgehemmten Bereich in Substratnähe und einen darüber liegenden Bereich mit Kerneigenschaften.

Numerische Simulationen erlauben eine detaillierte Darstellung des Diffusionskoeffizientenverlaufs innerhalb des diffusionsgehemmten Bereichs. Dieser ist durch eine alleinige Betrachtung der vorangehenden analytischen Lösungen nicht zugänglich. Durch einen Vergleich verschiedener Modellvorstellungen wurde ein sigmoidaler Diffusionskoeffizientenverlauf vorgeschlagen, nach dem der Diffusionskoeffizient in direkter Substratnähe vom konstanten Wert der Langzeitlösung in den aus Mikrometerschichten bekannten Kern-Wert übergeht. Für die Simulation von Trocknungskurven kann vereinfachend mit einer konstanten Dicke des substratnahen Bereichs und mit einem konstanten substratnahen Diffusionskoeffizienten gerechnet werden. Simulationsrechnungen zum Trocknungsverhalten nanoskaliger Polymerfilme sagen eine starke Verlangsamung der Trocknung und/oder die Bildung von Restlösemittelreservoirs an der Substratoberfläche hervor. Diese müssen im nächsten Schritt an Systemen der organischen Elektronik untersucht, quantifiziert und bewertet werden. Mit Hilfe der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse können langfristige Funktionsänderungen innerhalb einer Funktionsschicht auf Basis von Restlösemittel und Umgebungsfeuchte in Zukunft neu bewertet werden.

Abstract

Polymer nanolayers are part of many technical applications. A prominent example are organic electronic devices, which are composed of a stack of functional polymer or polymer-composite layers. One major advantage of these materials is, that they can be solution-processed by large-area coating techniques. During the subsequent drying step the layer morphology evolves. This is directly connected to its efficiency. The solvent mass transport parameters within the layers are mostly unknown. However, they are decisive factors for the determination of the drying time, amounts of trace solvent, long-term stability and intermixing of multilayer structures.

It is known that the properties of a polymer layer can change as its thickness is decreased from the micrometer to the nanometer scale due to the increasing interface-volume-ratio. Studies on mass transport in literature report a substrate and thickness dependence of the phase equilibrium. The diffusion coefficient decreases by orders of magnitudes compared to the micrometer scale material. Crucial Parameters, such as the concentration dependence of the diffusion coefficient, the gas-side mass transfer resistance, the influence of the measurement routine and the validity of the analytical method used are only insufficiently or even not included into the determination of phase equilibrium and mass transport.

At this point this thesis aims at providing a deeper understanding of mass transport in nanoscale polymer layers. As an initial hypothesis it was postulated that the solvent mass transport in polymeric nanolayers is both concentration and thickness dependent. This is based on the assumption that a substrate-near region exists where the diffusion rate is reduced by restricted polymer mobility. The bulk properties in the above region are considered to be concentration dependent as known from micrometer-scale data. How the bulk and the interfacial properties interact is so far unknown.

To quantify the mass transport properties a sorption apparatus was constructed based on a quartz-crystal-microbalance. Its resolution in the range of nanograms provides the necessary precision for the detection of minimum changes in solvent loading in a polymer film. The selected measurement routine – a gradual increase in gas phase activity – allows for the specification of concentration-dependent variables. Complemented by a variation of dry film thickness, the effects “thickness-” and “concentration-dependence” can be determined separately from each other. The main studies in this work were carried out on the material system polyvinyl acetate / methanol.

Studies on phase equilibrium revealed that the equilibrium solvent content in a polymer film at a given gas phase activity is thickness-independent for the investigated material systems. They coincide with data that were collected from micrometer-scale films. An influence on the determination of the diffusion coefficient could be excluded. A simulation of the sorption process using the analytical solution of Fick’s second law and its simplifications (short and long term solution) confirmed the outset hypothesis that a substrate-near region exists where the solvent diffusion process is slower than in the bulk of the film. For short times where solvent uptake takes mainly place in the region close to the film-air interface the short times solution yields values similar to that of the bulk-diffusion coefficient known from micrometer-scale experiments. The solution for long times, however, results in a diffusion coefficient that is decreased by orders of magnitudes. It is sensitive to the substrate-near region of the film. The substrate near diffusion coefficient was found to be independent of thickness and concentration, whereas the above region is governed by the concentration-dependent bulk diffusion coefficient. Within this thesis these findings lead to the introduction of a 2-layer-model that divides diffusion into two regions as described above.

Numerical simulations allow for an implementation of a function for the shape of the diffusion coefficient within the diffusion-hindered region that is not accessible via an exclusive consideration of the analytical solutions. By the introduction and comparison of different models a sigmoidal function was suggested that merges into the bulk value of the diffusion coefficient as it

leaves the substrate-near influence zone. However, the simulation of drying curves can be conducted using a simplified model that includes a constant thickness of the substrate-near region and a constant diffusion coefficient. Drying simulations of nanoscale polymer films predict a strong deceleration of the drying process and/or an accumulation of residual solvent at the substrate interface. In the next step, these findings need to be compared to systems from organic electronics. Using the findings of this thesis, long-term functional changes of polymeric layers based on trace solvents and ambient moisture can be evaluated from a new point of view in the future.

Inhalt

Symbolverzeichnis	xiii
1 Einleitung.....	1
1.1 Einführung.....	1
1.2 Ausgangspunkt dieser Arbeit.....	5
1.2.1 Lösemittelstofftransportvorgänge in Polymersolarzellen	7
1.2.2 Schichtdickenabhängige Eigenschaften von Polymernanoschichten.....	14
1.3 Zielsetzung der Arbeit.....	17
2 Messtechnik.....	19
2.1 Auswahl der Messtechnik.....	19
2.2 Quarz-Kristall-Mikrowaagen-Messtechnik	23
2.2.1 Theoretische Grundlagen.....	23
2.2.2 Signalauswertung und Frequenzmodellierung	27
2.3 Versuchsanlage	32
3 Modellhafte Beschreibung des Stofftransports.....	39
3.1 Stofftransport in der Gasphase	41
3.2 Phasengleichgewicht	42
3.3 Diffusion im Film	46
3.4 Lösungsmethoden der Diffusionsgleichung.....	50
3.4.1 Analytische Lösungen.....	51
3.4.2 Konzentrations- und schichtdickenabhängige Diffusionskoeffizienten	55
3.4.3 Trocknungsprozesse.....	56
4 Experimentelle Untersuchungen	57
4.1 Materialauswahl	58
4.2 Probenvorbereitung.....	62

4.3	Messroutine und Auswertung	64
4.4	Untersuchungen zum Phasengleichgewicht	69
4.4.1	Validierung von Messtechnik und Auswertemethode	69
4.4.2	Schichtdicken- und Substratvariation	73
4.4.3	Zusammenfassende Diskussion.....	78
4.5	Untersuchungen zum Diffusionskoeffizienten.....	79
4.5.1	Validierung von Messtechnik und Auswertemethode	81
4.5.2	Schichtdicken- und konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten.....	86
4.5.3	Zusammenfassende Diskussion.....	102
5	Numerische Modellierung.....	105
5.1	Integrale Betrachtung von Sorptionsprozessen.....	106
5.1.1	Modellvorstellungen.....	106
5.1.2	Eignungsprüfung.....	108
5.1.3	Auswertemethode.....	111
5.1.4	Modellvergleich	114
5.2	Konzentrationsprofile im Polymerfilm	121
5.3	Zusammenfassende Diskussion	127
6	Schluss	131
6.1	Inhalt und Ergebnis der Arbeit.....	131
6.2	Bedeutung für die organische Elektronik.....	135
6.3	Ausblick.....	137
7	Literaturverzeichnis	139
8	Anhang.....	159

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

A_i	Fläche	m^2
A	Parameter für all. Exponentialansatz $D_i(X_i)$	-
a_i	Aktivität der Komp. i	-
b	Breite	m
c_i	Massenkonzentration der Komp. i	$kg\ m^{-3}$
\tilde{c}_i	Molkonzentration der Komp. i	$mol\ m^{-3}$
c_q	Schallgeschwindigkeit in Quarz	$m\ s^{-1}$
C_s	Sauerbrey-Konstante (17,7)	$ng\ cm^{-2}\ Hz^{-1}$
d	Durchmesser	m
$D_{i/j}$	Diffusionskoeffizient der Komp. i in j im volumenbezogenen Koordinatensystem	$m^2\ s^{-1}$
$D_{i/j}^{SM}$	Stefan-Maxwell-Diffusionskoeffizient	$m^2\ s^{-1}$
$D_{i/j}^P$	Diffusionskoeffizient der Komp. i in j im polymerbezogenen Koordinatensystem	$m^2\ s^{-1}$
D_n	Dissipation des n-ten Obertons	-
D_{0i}	vorexponentieller Faktor	$m^2\ s^{-1}$
E	Energie	J
e_{26}	Piezoelekt. Spannungskoeffizient ($9,54 \cdot 10^{-2}$)	$C\ m^{-2}$
f_0	Grundfrequenz	Hz
$f_{r,n}$	Resonanzfrequenz des n-ten Obertons	Hz
G	Schubmodul	Pa
ΔG_M	freie Mischungsenthalpie	J
h_i	Schichtdicke der Komp. i	m
\bar{h}_i	mittlere Schichtdicke der Komp. i	m
ΔH_M	Mischungsenthalpie	J
j_i	Flächenbezogener Diffusionsstrom der Komp. i	$kg\ m^{-2}\ s^{-1}$

k	Zeitkonstante zum Exponent n	s^{-n}
k_B	Boltzmannkonstante ($1,381 \cdot 10^{-23}$)	$J K^{-1}$
$K_{I,i}$	Parameter Freie-Volumen-Theorie	$m^3 kg^{-1} K^{-1}$
$K_{II,i}$	Parameter Freie-Volumen-Theorie	K
l	Länge	m
\dot{m}_i	flächenbezogener Massenstrom der Komp. i	$kg m^{-2} s^{-1}$
\tilde{M}_i	Molmasse der Komp. i	$kg mol^{-1}$
M_i	Masse der Komp. i	kg
m_i	flächenbezogene Masse der Komp. i	$kg m^{-2}$
n	Obertonzahl (1,3,5,7,9,11)	-
\dot{n}_i	flächenbezogener Stoffstrom der Komp. i	$mol m^{-2} s^{-1}$
N_i	Segmentanzahl der Komp. i	-
N_M	Anzahl der Messpunkte	-
n_i	Stoffmenge der Komp. i	mol
p_i^*	Sattdampfdruck der Komp. i	Pa
p_i	Partialdruck der Komp. i	Pa
	Druck bei Bedingung i	Pa
R	allgemeine Gaskonstante	$J mol^{-1} K^{-1}$
	Pearson-Korrelationskoeffizient	-
s	Schichtdicke	m
S_A	Anfangssteigung der Kurzzeitlösung	$s^{-0,5}$
S_E	Steigung der Langzeitlösung	s^{-1}
ΔS_M	Mischungsentropie	$J K^{-1}$
T	Temperatur	$^{\circ}C$ bzw. K
T_g^i	Glasübergangstemperatur der Komp. i	$^{\circ}C$ bzw. K
u	Geschwindigkeit	$m s^{-1}$
\dot{V}_i	Volumenstrom der Komponente i	$m^3 s^{-1}$
\hat{V}^{FH}	vorhandenes mittleres spez. freies Lückenvolumen	$m^{-3} kg$
\hat{V}_i	spezifisches freies Lückenvolumen der Komp. i	$m^{-3} kg$
\bar{X}_i	mittlere Beladung der Komp. i (in j) in der kondensierten Phase	$kg_i kg_j^{-1}$
\tilde{x}_i	Molenbruch der Komp. i in der kond. Phase	-

x_i	Massenbruch der Komp. i in der kond. Phase	-
X_i	Massenbeladung der Komp. i (in j) in der kondensierten Phase	$\text{kg}_i \text{ kg}_j^{-1}$
\tilde{y}_i	Molenbruch der Komp. i in der Gasphase	-
Y_i	Massenbeladung der Komp.i (in j) in der Gasph.	$\text{kg}_i \text{ kg}_j^{-1}$
z	Ortskoordinate	m
Z_L	Impedanz der akustischen Last	Pa
Z_q	Impedanz des Quarzkristalls	Pa

Griechische Buchstaben

β_i	Stoffübergangskoeffizient der Komp. i	m s^{-1}
Γ_n	Bandbreite des n-ten Obertons	Hz
γ_i	Aktivitätskoeffizient der Komp. i	-
$\gamma_{i,P}$	Überlappungsfaktor	-
δ	Verlusttangente	-
ζ	Ortskoordinate im polymerbezogenen Koordinatensystem	m
η	Wirkungsgrad	-
κ_R	Federkonstante des Resonators	N m^{-1}
λ	Wellenlänge	m
	Rohrreibungskoeffizient	-
v_i	molares Volumen der Komp. i	$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$
ν_L	Kinematische Viskosität der Luft	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
$\xi_{i,P}$	Verhältnis der molaren Volumina der jumping units	-
ξ_R	Dämpfungskonstante des Resonators	N s m^{-1}
ρ_i	Massendichte der Komp. i	kg m^{-3}
$\tilde{\rho}_i$	Molare Dichte der Komp. i	mol m^{-3}
ϕ	Windungsverhältnis	-
φ_i	Volumenanteil der Komp. i	-
$\chi_{i,P}$	Flory Huggins Wechselwirkungsparameter	-
ω_R^*	komplexe Kreisfrequenz des Resonators	s^{-1}

Tiefgestellte Indizes

0	Anfangsbedingung
∞	unendliche ausgedehnte, ungestörte Strömung
abs	Absorption
besch	beschichtet
coll	Ableitung (Collection)
DCB	ortho-Dichlorbenzol
diff	Diffusion
diss	Dissoziation
f	Film
fest	Feststoff
ges	gesamt
GZL	Gesamtzeitlösung
H ₂ O	Wasser
Kern	Kern-Eigenschaften aus mikrometerskaligen Daten
KZL	Kurzzeitlösung
LM	Lösemittel
LZL	Langzeitlösung
M/P	Methanol/Polyvinylacetat
max	maximal
N	Normbedingungen
Naphthh	Naphthalin
ODT	1,8-Oktandithiol
P	Polymer
Ph	Phasengrenze
q	Quarz
QCM	QCM-Messzelle
relax	Relaxation
rough	Rauigkeit
subs	substratnaher, diffusionsgehemmter Bereich
tr	trocken
Tr	Trocknung

TwoStage	Two-Stage-Diffusion
unbesch	unbeschichtet
Verd	Verdampfer
visc	viskoelastisch

Dimensionslose Größen

$Bi_{SÜ} = \frac{\beta_{ig} L_c}{D_f} K_{GGW}$	Biot-Zahl der Stoffübertragung
$Re = \frac{u \cdot L_c}{\nu}$	Reynolds-Zahl
$Sc = \nu / \delta$	Schmidt-Zahl
$Sh = \frac{\beta_{ig} \cdot L_c}{D_{ig}^{SM}}$	Sherwood-Zahl
$\phi = \frac{c_1}{c_\infty}$	Dimensionsloses Konzentrationsverhältnis an der freien Oberfläche eines Polymerfilms
$\psi = \frac{k \cdot h^2}{D_{iP}^V}$	Verhältnis von Relaxations- zu Diffusionsgeschwindigkeit innerhalb eines Polymerfilms

Abkürzungen

DCB	ortho-Dichlorbenzol
DIO	1,8-Oktandithiol
GIXD	Röntgenbeugung im streifenden Einfall
GZB	Lösung über den gesamten Zeitbereich
HDMS	Hexadimethylsilazan
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
IMRS	Inverse Mikro Raman Spektroskopie
KZL	Kurzzeitlösung
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
LZL	Langzeitlösung
MeOH	Methanol
MSE	Mean Squared Error (mittlere quadratische Fehlerabweichung)

NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
ODT	1,8-Oktandithiol
OFET	Organischer Feldeffekttransistor
OLED	Organische Leuchtdiode
OPV	Organische Photovoltaik
P3HT	Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)
PBQCSt	Poly(tert-butoxycarboxystyrol)
PC _x BM	[6,6]-Phenyl-C _x Buttersäuremethylester
PCPDTBT	Poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta [2,1-b;3,4-b']dithiophen)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazol)]
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophen):poly(styrolsulfonat)
PHOST	Poly(4-hydroxystyrol)
PTB7	Poly([4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo [1,2-b;4,5-b']dithiophen-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2- ethylhexyl)carbonyl] thieno[3,4-b]thiophendiyl])
PVAc	Polyvinylacetat
PVP	Polyvinylpyrrolidon
QCM	Quarz-Kristall-Mikrowaage
SLA	Small Load Approximation (Näherung für geringe Lasten)
Spiro-Meo-	(2,7-bis[N,N-bis(4-methoxy-phenyl)amino]-9,9
TPD	spirobi-fluoren)

1 Einleitung

1.1 Einführung

Nanometerskalige funktionale Polymerschichten sind Bestandteil vieler technischer Anwendungen. Diese reichen von herkömmlichen, typischen Beschichtungszwecken wie Farbveränderung, Erhöhung der Kratzfestigkeit, Veränderung der Benetzungs- oder Schmierungseigenschaften bis hin zu neuartigen Anwendungen, in denen Polymermaterialien auf Basis ihrer intrinsischen Eigenschaften als Aktivkomponenten genutzt werden.

Ein prominentes Beispiel für letztere ist die organische Elektronik. Seit der Entdeckung (halb)leitender Eigenschaften speziell funktionalisierter Polymere (Shirakawa et al. 1977) werden diese in Aktivschichten organischer Solarzellen (OPV), Leuchtdioden (OLED) und Transistoren (OFET) verwendet. Spezielle Syntheserouten bieten die Möglichkeit die Funktionalität einer Polymerkomponente gezielt auf den jeweiligen Anwendungszweck anzupassen. Die Erweiterung reiner Polymerschichten auf Mischsysteme, wie zum Beispiel im Falle photoaktiver Polymer-Fulleren-Schichten in organischen Solarzellen, bietet zusätzlich die Möglichkeit das Funktionsspektrum einzelner organischer Materialien auszudehnen. Eine Integration in Multischichtaufbauten erlaubt die Realisierung komplexer Bauteilgeometrien, innerhalb derer jeder Schicht eine eigene Funktion (z. B. Elektrode, Aktivschicht, Anpassungsschicht) zugeordnet werden kann. Die Schichtdicke, bei der jeweils ein Funktionsoptimum innerhalb eines Bauteils erreicht wird, muss für jedes System angepasst werden und liegt im Bereich einiger weniger bis einiger 100 nm. Tabelle 1.1 gibt eine Übersicht über im Bereich der organischen Elektronik verwendete Polymermaterialien, deren Funktion und typische Schichtdicken.

Aufgrund ihrer Vorteile gegenüber herkömmlichen Halbleitermaterialien wird der organischen Elektronik großes Entwicklungspotential zugeschrieben. Dadurch, dass sich die Aktivmaterialien aus der Lösung großflächig auf flexible

Substrate abscheiden lassen, können etablierte, kostengünstige Beschichtungsverfahren in kontinuierlichen Rolle-zu-Rolle Prozessen für die Herstellung genutzt werden. Zusätzlich ergibt sich durch Materialeigenschaften wie Flexibilität, Farbgebung, (Semi-) Transparenz und geringes Gewicht ein erweitertes Anwendungsspektrum: In der Gebäudeintegration bietet sich die Perspektive ganze Wände als Leuchfläche oder Fassadenelemente als photoaktive Flächen zu nutzen. Durch die Wahl entsprechender Aktivkomponenten können Farbe und Transparenz bei gleichzeitig geringer statischer Last angepasst werden. Die mechanische Flexibilität von Nanopolymerschichten erlaubt die Herstellung biegebarer Anzeigemodule oder eine Integration elektronischer Komponenten in Kleidung.

Tab. 1.1: Übersicht typische Polymernanoschichtmaterialien und ihren jeweiligen Anwendungsbereich.

Bauteil	Material	Funktion	Schichtdicke [nm]
OPV	P3HT:PCBM	Photoaktive Schicht	80-300
OPV / OLED	PEDOT:PSS (VPAI40.83)	Lochtrans- portschicht	20-50
OPV	PEDOT:PSS (PH1000)	Transparente Elekt- rode	100
OLED	PVK:Ir(ppy) ₃	Aktivschicht (Emit- ter-Host System)	40
OLED	SuperYellow	Emitter	50

Andererseits stellt die flüssigphasenbasierte Herstellung nanoskaliger Polymer-schichten erhebliche Anforderungen an Reinheit, Präzision und Kontrolle des Produktionsprozesses. Die Wahl der Trocknungsgeschwindigkeit hat entscheidenden Einfluss auf die Bauteileffizienz, da sich während der Lösemittelver-dunstung die Schichteigenschaften einstellen (Schmidt-Hansberg et al. 2011b). Die Grenzflächeneigenschaften, die durch die Auswahl von Substratmaterialien oder den Schichtaufbau eines Bauteils vorgegeben sind, entscheiden bei-spielsweise durch die Bereitstellung von Nukleationszentren und materialspe-zifische Oberflächenwechselwirkungen über die substratseitige Schicht-konformation (Boltau et al. 1998; Li Destri et al. 2012). Bauteile enthalten oft nanostrukturierte Teilelemente. Es ist bekannt, dass sich elektrische, optische, magnetische und thermodynamische Eigenschaften in diesem Größenbereich

ändern. Es ist weitgehend unbekannt, wie sich diese Eigenschaftsveränderungen auf den Lösemittelstofftransport auswirken.

In der Biosensorik werden vermehrt leitfähige Polymere als Matrixmaterial zur Immobilisierung von Enzymen genutzt. Durch verkürzte Ladungsträgerpfade und Entfallen von Zwischenreaktionen können Stabilität, Geschwindigkeit und Sensitivität in der medizinischen Diagnostik erhöht werden (Ates 2013). Es ist notwendig die Enzymverteilung über die Höhe des mikro- bis nanoskaligen Polymerfilms genau zu kontrollieren. Dies kann allgemein über die gezielte Wahl geeigneter Trocknungsbedingungen nach der Flüssigphasenabscheidung erreicht werden. Elektrochemische Umwandlungen zur Detektion eines Analyten aus wässriger Phase finden häufig an der Polymer-Lösemittel-Grenzfläche statt (Xia et al. 2010). Das Eindringen von Lösemittel in die Funktionsschicht und der notwendige Transport des Analyten an die entsprechenden Reaktionszentren sind stark diffusionskontrolliert. Beide Prozesse sind konzentrationsabhängig und stellen für den quantitativen Auswerteprozess eine erhebliche Herausforderung dar.

Im Gegensatz zu anorganischen Materialien reagieren organische Halbleiter mit starken Eigenschaftsveränderungen auf wechselnde Umgebungsbedingungen (Niu et al. 2003). Während dies für mikrometerdicke Schichten irrelevant sein kann, können bei nanoskaligen Schichtsystemen aufgrund des hohen Grenzflächenanteils erhebliche Funktionsbeeinträchtigungen auftreten. Die Bauteildegradation organischer Solarzellen wird durch das Eindringen von Luftsauerstoff und Wasser beschleunigt (Kawano et al. 2006; Jørgensen et al. 2008; Norrman et al. 2010). Der Verlangsamung des Wasserstofftransports in ein Bauteil, sowie innerhalb der Schichtstapel wird folglich eine hohe Bedeutung zugeschrieben.

Die genannten Bereiche zeigen das breite Einsatzspektrum nanoskaliger, funktionaler Polymer- und Polymerkompositschichten und gleichzeitig deren enge Verknüpfung mit lösemittelbasierten Prozessen auf. Trotz dieser weiten Anwendungsvielfalt greifen viele Produktionsprozesse auf eine gemeinsame Klasse der Herstellungsverfahren zurück: die Abscheidung aus der Flüssigphase

über großflächig einsetzbare, kostengünstige Beschichtungs- und Druckverfahren (Krebs 2009; Søndergaard et al. 2013; Choi et al. 2015).

Um einen methodischen Übertrag der etablierten Abscheide- und Nachbehandlungstechniken auf diese neuartigen Materialklassen zu gewährleisten, ist eine Kenntnis der Lösemittelstofftransportparameter zwingend notwendig. Diese bestimmen primär wie schnell Lösemittel aus einer Polymerschicht entfernt oder in diese eindringen kann. Abhängig von ihrer kinetischen Ausprägung können diese Transportprozesse in unterschiedlichem Ausmaß grundlegende Eigenschaftsveränderungen der Schicht wie zum Beispiel Ent- und Durchmischung, Kristallisation oder Entnetzung bewirken. Insbesondere beim Übergang von Mikrometer- zu Nanometerdicken Schichten sind durch den zunehmenden Grenzflächenanteil starke Eigenschaftsveränderungen zu erwarten, die für eine effiziente Auslegung der entsprechenden Produktionsprozesse bekannt sein müssen.

Für ein grundlegendes Verständnis der Wirkmechanismen auf den Lösemittelstofftransport in nanoskaligen Polymerschichten sind die Schaffung einer Datenbasis und darin die gezielte experimentelle Überprüfung des Schichtdickeneinflusses auf die Stofftransportdynamik notwendig. Eine begleitende mathematische Modellbildung erlaubt den Vergleich zwischen Mikrometer- und Nanometerdicken Schichtsystemen und kann für die Auslegung flüssigphasenbasierter Produktionsprozesse genutzt werden. All diese Fragestellungen basieren auf einem weit gefächerten Kenntnishintergrund grundlegender materialwissenschaftlicher, physikalischer und prozesstechnischer Herkunft. Für die Anwendung in der Trocknungstechnik sollen diese in dieser Arbeit vom verfahrenstechnischen Standpunkt aus erfasst und bewertet werden.

1.2 Ausgangspunkt dieser Arbeit

Initiiert wurde die vorliegende Arbeit durch grundlegende Untersuchungen zum Trocknungsverhalten nanoskaliger Funktionsschichten in Polymersolarzellen. Diese werden flüssig prozessiert und anschließend getrocknet. Es wurde gezeigt, dass die Kinetik des Trocknungsprozesses maßgeblich für die Effizienz der photoaktiven Schichten verantwortlich ist. (Schmidt-Hansberg 2012; Barrena et al. 2016).

In Abb. 1.1 ist der schematische Aufbau einer Polymersolarzelle dargestellt. Bei Lichtabsorption werden in der photoaktiven Polymerschicht gebundene Elektronen-Loch-Paare (Exzitonen) gebildet, die zur Erzeugung einer elektrischen Spannung getrennt und an die Elektroden abgeleitet werden müssen. Durch den allgemein hohen Absorptionskoeffizienten (ca. 10^5cm^{-1}) halbleitender Polymere sind nur sehr geringe Schichtdicken im Bereich weniger 100 nm für eine effiziente Absorptionsausbeute erforderlich (Blom et al. 2007). Aufgrund hoher Exzitonenbindungsenergien in organischen Materialien werden Polymersolarzellen nach dem Heterojunction-Konzept realisiert, bei dem durch das Einbringen einer zweiten Komponente, einem Fulleren, ein intrinsisches elektrisches Feld erzeugt wird. An der Grenzfläche zwischen beiden Materialien erfolgt durch unterschiedliche HOMO (höchstes besetztes Molekülorbital) und LUMO (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) Energieniveaus der Komponenten ein Dissoziationsprozess und die getrennten Ladungsträger werden anschließend entlang der jeweiligen Materialdomänen an die Elektroden abgeleitet (Servaites et al. 2011; Scharber et al. 2013). Loch- bzw. elektronenleitende Schichten (Transportschichten) können zusätzlich zur Energieniveaueinstellung und Verhinderung von Ladungsträgerrekombination in den Zellaufbau integriert werden. Zur Einkopplung von Sonnenlicht müssen mindestens eine Elektrode, die entsprechende Anpassungsschicht und das Substrat im absorbierten Spektralbereich transparent sein. Die Verwendung aller Materialien im transparenten Bereich ermöglicht die Realisierung semitransparenter Bauteile (Colsmann et al. 2011; Chen et al. 2012).

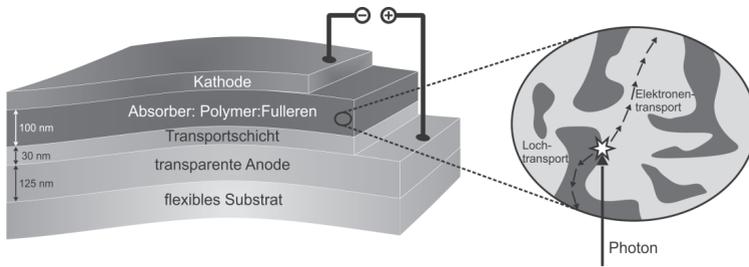


Abb. 1.1: Aufbau einer Polymersolarzelle aus nanoskaligen Funktionsschichten. Die Aktivmaterialien (Polymer, Fulleren) liegen in stark vermischter Form in der photoaktiven Schicht vor. Bei Lichteinfall werden Exzitonen erzeugt. Diese dissoziieren an der Polymer-Fulleren-Grenzfläche und die jeweiligen Ladungsträger werden entlang der Materialdomänen an die Elektroden abgeleitet.

Ein zentraler Ansatz zur Effizienzoptimierung ist die gezielte Beeinflussung der Morphologie des Aktivgemischs. Ein erhöhter Kristallinitätsgrad erhöht das Absorptionsvermögen und die Ladungsträgermobilität innerhalb semikristalliner photoaktiver Polymermaterialien, wie P3HT (Merlo et al. 2003; Zhang et al. 2006). Die Diffusionslänge eines Exzitons vor Rekombination beträgt ca. 10 nm, weshalb zur Ladungsträgerdissoziation ein möglichst hoher Grenzflächenanteil zwischen Polymer und Fulleren angestrebt wird (Nelson 2011). Gleichzeitig müssen ausreichend große, kontinuierliche Ladungsträgerpfade für die Ableitung an die Elektroden gewährleistet werden. Materialdomänen, die nicht mit einer der Elektroden verbunden sind, tragen aufgrund von Rekombinationsvorgängen nicht zur Gesamteffizienz des Bauteils bei. Für eine maximale Ladungsträgerausbeute ist folglich die Optimierung der Nanomorphologie der Aktivschicht entscheidend. Die Definition der internen Quanteneffizienz (IQE) der Aktivschicht spiegelt die relevanten Teilaspekte Absorption (abs), Diffusion (diff), Dissoziation (diss) und Ableitung (coll) wider (Forrest 2005; Yeh et al. 2013):

$$\eta_{IQE} = \eta_{abs} \cdot \eta_{diff} \cdot \eta_{diss} \cdot \eta_{coll} \quad (1.1)$$

Im Rahmen der Flüssigphasenprozessierung kann die Schichtmorphologie durch gezielte Prozessführung eingestellt werden. Diese und eng mit dieser

Fragestellung verknüpfte Lösemittelstofftransportprozesse in nanoskaligen Schichten werden im folgenden Abschnitt eingeführt und erläutert.

1.2.1 Lösemittelstofftransportvorgänge in Polymersolarzellen

Die Strukturbildung von Polymer-Fulleren-Lösungen für die organische Photovoltaik ist vielfach untersucht. Es ist bekannt, dass Herstellungsprozess, Schichtmorphologie und Bauteileffizienz stark miteinander verknüpft sind. Die Wahl der Trocknungsrandbedingungen und die Substrateigenschaften beeinflussen die vertikale Komponentenverteilung, den Grad der Phasenseparation, Domänengrößen, Kristallinität und Aggregationsgrad (Bulliard et al. 2010; Germack et al. 2010; Andrew et al. 2013; Hu et al. 2015; van Franeker et al. 2015b). Diese morphologischen Modifikationen wirken sich nach Gl. (1.1) direkt auf die Effizienz von Aktivschichten aus.

Ein Großteil der Untersuchungen in der Literatur fokussiert sich auf die ex-situ Analyse von Strukturmerkmalen im trockenen Zustand (Yang et al. 2005; Andersson et al. 2009; Oosterhout et al. 2009; Pfanmöller et al. 2011; Klein et al. 2012; Muller-Buschbaum 2014). In-situ-Messtechniken erlauben einen Einblick in den dynamischen Trocknungsprozess, sind jedoch mit experimentellen Herausforderungen verbunden, da zusätzlich zu einer höheren messtechnischen Zeitauflösung unterhalb der Trocknungsdauer die Trocknungsrandbedingungen kontrolliert werden müssen. Mit simultaner in-situ Röntgenbeugung im streifenden Einfall (Grazing Incidence X-Ray Diffraction, GIXD) und Laserreflektometrie ist bei Schmidt-Hansberg et. al ein Versuchsaufbau beschrieben, der die gleichzeitige Analyse von Strukturbildung (Kristallinität) und aktueller Schichtdicke bzw. Lösungszusammensetzung unter definierter Einstellung der Trocknungsrandbedingungen erlaubt¹ (Schmidt-Hansberg et al. 2011b). Dort wurde gezeigt, dass die Trocknungstemperatur (Sanyal et al. 2011a), die Feststoffzusammensetzung (Sanyal et al. 2011b) und das Lösemittel (Schmidt-Hansberg et al. 2012) für das photoaktive Stoffsystem

¹ Zum Zeitpunkt der Dissertation befinden sich die Ergebnisse im Rahmen eines Reviewarbeits in Advances in Polymer Science im Publikationsprozess

P3HT:PC₆₁BM zu unterschiedlichen morphologischen Zuständen und in Folge zu variierenden Zelleffizienzen führen. Der Wirkungsgrad der einzelnen Zellen kann durch eine thermische Nachbehandlung in allen Fällen gesteigert werden, jedoch zeigen Bauteile mit langsam getrockneten Aktivschichten auch nach dem Annealingprozess höhere Effizienzen. Eine vordefinierte Einstellung der gaseitigen Stofftransportbedingungen ist im Umkehrschluss ein kritischer Faktor für die Zellproduktion.

Innerhalb eines Trocknungsversuches werden photoaktive Aktivgemische typischerweise von einer anfänglichen Nassfilmdicke von $\sim 10 \mu\text{m}$ auf einen Trockenfilm von $\sim 100 \text{ nm}$ verfestigt. Abhängig von der eingesetzten Laserwellenlänge und den geometrischen Randbedingungen können reflektometrisch Schichtdickenänderungen $\geq 100 \text{ nm}$ aufgelöst werden. Filmseitig gehemmte Stofftransportvorgänge, bei denen die Lösemitteldiffusion innerhalb der Funktionsschicht der limitierende Faktor des Verdunstungsprozesses ist, werden unzureichend erfasst, da die geringen Trockenfilmdicken eine Detektion von Schichtdickenänderungen bis hinunter in den einstelligen Nanometerbereich erfordern. Eine Bestimmung von Lösemitteldiffusionskoeffizienten ist für die untersuchten Schichtsysteme mit dieser Messtechnik nicht möglich. Untersuchungen bei Schmidt-Hansberg et al. sind folglich auf eine Analyse des ersten, durch die gaseitigen Randbedingungen dominierten Trocknungsabschnitts beschränkt. Ein entsprechendes Simulationsmodell unter Berücksichtigung der gaseitigen Stofftransportrandbedingungen wurde für die Beschreibung des Trocknungsprozesses aufgestellt und validiert (Schmidt-Hansberg et al. 2009).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden in-situ GIXD/Reflektometrie-Messungen auf Lösemitteladditive erweitert². Diese werden allgemein zur Unterstützung der Polymerkristallisation durch selektives Lösen der Fullerenkomponente zugesetzt (Gu et al. 2012; Liu et al. 2012). Allgemeine Auswahlregeln sind: das Lösemitteladditiv (i) ist ein relativer Schwersieder im Vergleich zum Hauptlösemittel, (ii) löst selektiv das Fulleren, (iii) wird nur in geringen Mengen zugesetzt (Peet et al. 2007; Lee et al. 2008; Machui et al. 2015).

² Zum Zeitpunkt der Dissertation sind die Ergebnisse zur Veröffentlichung beim Journal *Macromolecules* eingereicht.

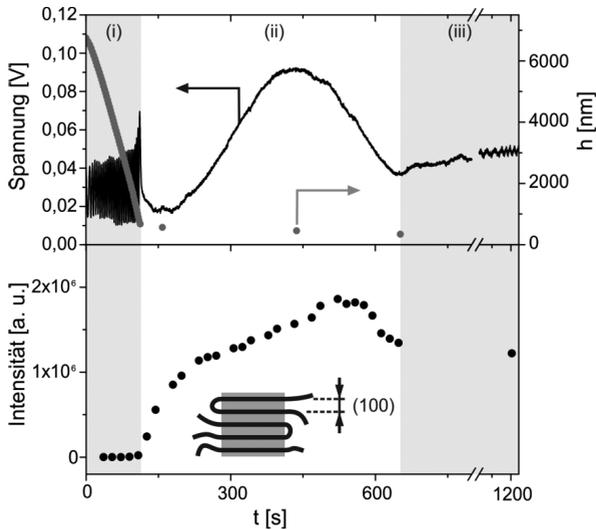


Abb. 1.2: Trocknung von PCPDTBT:PC₇₁BM (4,4 Ma%) aus dem Lösemittelgemisch DCB/ODT (92,6 / 3 Ma%) bei $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ und $u = 0,15 \text{ m s}^{-1}$. (a) Reflektometersignal und daraus errechneter Schichtdickenverlauf, (b) Integriertes GIXD Intensitätssignal für die Entwicklung des PCPDTBT (100) peaks.

Abb. 1.2 zeigt einen Trocknungsversuch für das photoaktive Polymer:Fullerengemisch PCPDTBT:PC₇₁BM aus einem Lösemittelgemisch aus Dichlorbenzol (DCB) und 1,8-Oktandithiol (ODT). ODT ist nur zu geringem Anteil im Gemisch enthalten ($x_{\text{DCB}} = 0,926$, $x_{\text{ODT}} = 0,03$) und bei Versuchstemperatur die schwer siedende Komponente. Nach der Verdunstung eines Großteils des relativen Leichtsieders DCB (Bereich (i)) findet eine starke Verlangsamung der Trocknung statt (Bereich (ii)), in der nur noch ODT aus dem Film entweicht. Diese beiden ersten Phasen erstrecken sich über eine Filmschrumpfung von 7000 – 3400 nm, die anhand der regelmäßigen Oszillationen der Photospannung des Reflektometersignals detektiert werden kann.

Der Übergang in den zweiten Trocknungsabschnitt, in dem bei geringen Lösemittelgehalten durch den konzentrationsabhängigen filmseitigen Diffusionskoeffizienten (siehe Kap. 3.3) eine starke Verlangsamung des Trocknungsprozesses stattfindet, und die damit verbundene restliche Schrumpfung auf

Trockenfilmdicke (286nm) können messtechnisch nicht erfasst werden. Aufgrund der geringen Schichtdickenänderungen unterhalb des messtechnischen Auflösungsvermögens wird in diesem Bereich (iii) nur eine geringe Änderung der Photospannung verzeichnet. Strukturbildungsprozesse finden jedoch genau in den schlecht auflösbaren Bereichen statt, wie beispielhaft an der Entwicklung der PCPDTBT-(100)-Kristallinität dargestellt. Für den Hauptteil der Strukturbildung in Bereich (ii) sind vier Schichtdickenmesspunkte verfügbar, für den Rückgang der Kristallinität ab 600 s kann keine quantitative Aussage über den Trocknungsprozess getroffen werden.

Einschlägige Untersuchungen, die explizit die Analyse der Trocknungskinetik nanoskaliger OPV-Schichten ins Zentrum stellen, sind nur in sehr begrenztem Umfang vorhanden. Insbesondere der diffusionskontrollierte zweite Trocknungsabschnitt ist nur unzureichend untersucht. Durch in-situ Reflektometrie-messungen wurde ein Zusammenhang zwischen Trocknungsrate im ersten Trocknungsabschnitt und Domänengrößen in trockenen Polymer-Fulleren-Schichten hergestellt (van Franeker et al. 2015b). Eine Erweiterung auf Lösemitteladditive zeigt, dass die Strukturbildung verschiedener Polymer-Fulleren-Lösungen im ersten Trocknungsabschnitt erfolgen kann (van Franeker et al. 2015a). Li et. al. ermitteln dagegen mit einer Quarz-Kristall-Mikrowaage (QCM), dass heterogene Nukleation von TIPS-Pn am Substrat am Übergang zum zweiten Trocknungsabschnitt bei Lösemittelgehalten < 5 Ma% beginnt (Li et al. 2013).

Eigene Voruntersuchungen zum Diffusionsverhalten schwersiedender Additive³ in PTB7:PC₇₁BM-Gemischen wurden durch gravimetrische Messungen mit einer Quarz-Kristall-Mikrowaage vorgenommen. Die messtechnische Auflösung ist deutlich höher als nach dem Reflektometerprinzip und für die Detektion des diffusionskontrollierten Bereichs geeignet. Für die Bestimmung der Massenänderung einer Probe muss diese auf der Sensoroberfläche haften. Im Bereich hochverdünnter Lösungen können nur sehr begrenzt Aussagen über den Trocknungsverlauf getroffen werden. Daher können mit der QCM-Messtechnik keine Informationen über den gesamten Trocknungsverlauf ge-

³ Die Ergebnisse sind in En. & Environmental Science 9 (2015), 2744-2752 publiziert.

wonnen werden. Eine detaillierte Erläuterung des Messprinzips wird in Kap. 2.2 vorgenommen.

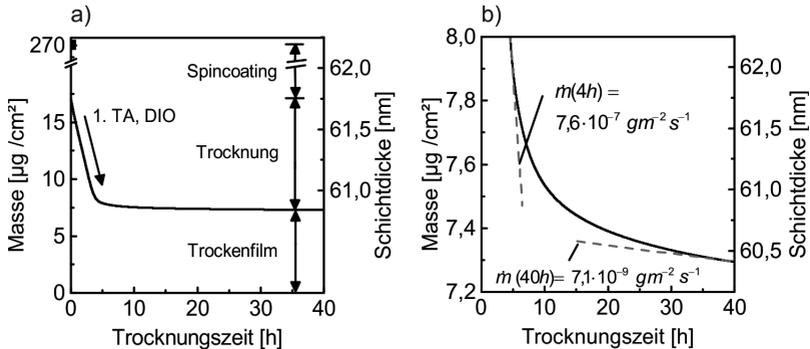


Abb. 1.3: Trocknung von PTB7:PC₇₁BM (1:1.5 Ma, Feststoffkonzentration: 25 g/l) aus dem Lösemittelgemisch Xylol/DIO (98:2 vol) bei T = 25 °C. (a) Trocknungskurve direkt nach Spincoating (b) Vergrößerung des diffusionskontrollierten Bereichs von Teil a. Die Schichtdicke ist aufgrund der unterschiedlichen Dichten von Feststoff und Lösemittel nicht direkt proportional zur Filmmasse. Sie ist auf der Sekundärachse daher nur für den Bereich des Lösemittels oberhalb der Trockenfilmdicke angegeben.

In Abb. 1.3 ist der Trocknungsverlauf von PTB7:PC₇₁BM aus einer Mischung aus Xylol und 1,8-Diiodooktan (DIO) dargestellt. Durch Spincoating wird ein auf der Sensoroberfläche haftender Film erzeugt und vorgetrocknet. Die Trockenfilmdicke kann mit einer typischen Polymer-Fulleren-Gemischdichte $\rho_{fest} = 1,2 \text{ g cm}^{-3}$ unter der Voraussetzung eines trockenen Films nach 40 h Messzeit auf 60 nm berechnet werden. Nach Beschichtung und Vortrocknung wird der weitere Trocknungsverlauf bei Lösemittelgehalten $X_{LM} < 1,3 \text{ g}_{LM} \text{ g}_{fest}^{-1}$ aufgezeichnet (Anfangsbeladung: $X_{LM} = 36 \text{ g}_{LM} \text{ g}_{fest}^{-1}$). Vergleichsmessungen zeigen, dass der anfängliche Bereich konstanter Steigung dem ersten Trocknungsabschnitt des schwersiedenden Additives DIO entspricht, nachdem Xylol schon während des Spincoatings größtenteils aus dem Gemisch entwichen ist (Sprau et al. 2015).

Nach ca. 4 h wird der zweite Trocknungsabschnitt erreicht, bei dem Lösemittel diffusionskontrolliert anfangs mit einer Trocknungsrate von $7,6 \cdot 10^{-7} \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ aus dem Film entweicht. Im vergrößerten Ausschnitt des Diagramms wird deutlich, dass die Trocknungsrate nach 40h um einen Faktor ~ 100 auf $7,1 \cdot 10^{-9} \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ absinkt, jedoch auch zu diesem Zeitpunkt noch DIO aus dem Film entweicht. Inwiefern dieser Bereich sehr langsamer Trocknung Einfluss auf die Schichtfunktionalität nimmt, ist aufgrund fehlender in-situ-Analysen nicht bekannt. Vor dem Hintergrund der Diskussion des Einflusses von Restlösemittelgehalten in nanoskaligen Funktionsschichten und den Strukturbildungsuntersuchungen in Abb. 1.2 ist aber eindeutig, dass dieser Bereich bisher noch ungenügend untersucht ist.

Gaschromatografische Messungen zeigen qualitativ, dass spingecoatete P3HT:PC₆₁BM-Filme Restlösemittel enthalten können (Chang et al. 2011). Ebenfalls qualitative Kinetikbetrachtungen beschränken sich auf einen nachgeschalteten Annealingprozess: Die Gegenwart von Lösemittelmolekülen im Film begünstigt die PC₆₁BM-Diffusion und Aggregatbildung. Sie ist zusätzlich beschleunigt durch die erhöhte Annealingtemperatur. Aggregatbildung kann dagegen verhindert werden, falls die Probe während des Annealings mit Stickstoff überströmt wird, somit der gaseitige Stofftransportkoeffizient erhöht wird, Lösemittelreste aus der Gasphase abtransportiert werden und nicht wieder in den Film sorbieren können. Schwersiedende Additive führen in diesen Untersuchungen stets zur PC₆₁BM-Aggregation, da sie aufgrund des geringen Dampfdrucks nur langsam aus dem Film entweichen und ein großes zeitliches Mobilitätsfenster ermöglichen.

In weiterführenden Arbeiten werden Restlösemittelgehalte in „trockenen“ Schichten mittels NMR quantifiziert (Chang et al. 2013a). Tournebize et al. detektieren qualitativ Restlösemittel in P3HT:PC₆₁BM-Schichten mittels IR-Messungen. Durch die Überschichtung mit wasserlöslichem PEDOT:PSS wird eine Diffusionsbarriere für organische Lösemittelmoleküle in das System eingebracht. Anhand von Photooxidationsversuchen kann gezeigt werden, dass PEDOT:PSS organische Lösemittelmoleküle im Film hält, während PEDOT:PSS-freie Systeme einen geringeren Degradationsgrad aufweisen, da Rest-

lösemittel entweichen kann (Tournebize et al. 2015). Untersuchungen zur Menge an Restlösemittel in organischen Funktionsschichten sind vorhanden, beziehen sich jedoch hauptsächlich auf Nachbehandlungsprozesse. Die Kinetik, die aufgrund des vorausgehenden Trocknungsprozesses für die Einstellung eines Restlösemittelgehalts verantwortlich ist, ist hingegen unzureichend untersucht.

Die Fragestellung zu Restlösemittelgehalten und deren Mobilität in Polymernanoschichten ist eng verknüpft mit Untersuchungen zur Langzeitstabilität organischer Solarzellen. Eindiffusion von Wasser in den Schichtstapel einer Solarzelle führt durch Photooxidation zur elektrochemischen Degradation der organischen Komponenten und metallischer Kathodenmaterialien (Jørgensen et al. 2008). Über Poren in angrenzenden Schichten oder die Seiten hygroskopischer PEDOT:PSS-Lochleiterschichten dringt Wasser in das Bauteil ein. Das Einbringen einer 35 nm dicken PEDOT:PSS Schicht erhöht die Wassereindringrate um den Faktor 10 (Feron et al. 2013). Dies führt trotz erhöhter Leitfähigkeit (Nardes et al. 2008) zu einer Abnahme der Effizienz durch Phasenseparation von PEDOT:PSS (Norrman et al. 2010), mechanisch induzierte Delamination durch den Quellvorgang der Schicht (Grossiord et al. 2012) oder Oxidation der angrenzenden Elektrode (Adams et al. 2015). Organische Schichten wie P3HT:PC₆₁BM fungieren als Diffusionsbarriere für Wassermoleküle (Madsen et al. 2011a). Als polymerische Barrierschichtmaterialien für OLEDs können nanoskalige Schichtstapel aus abwechselnd amorphem Spiro-Meo-TPD und kristallinem TPD genutzt werden (Grover et al. 2014).

Wie schnell Lösemittel in eine nanoskalige Polymerschicht eindringt ist zusätzlich bei der Vorausbestimmung der Schichtdurchmischung relevant. Bereits trockene Funktionsschichten können über einen diffusionskontrollierten Prozess durch Lösemittel einer darüber prozessierten Schicht wieder angelöst werden und ihre Funktionalität verlieren. Im OLED-Bereich werden polymerische PEDOT:PSS-Schichten (50 nm) mit erhöhtem PSS-Gehalt als Diffusions-sperrschicht zwischen aus organischen Lösemitteln prozessierten Funktionsschichten eingesetzt (Yang et al. 2011; Hofle et al. 2014). Untersuchungen zum Durchmischungsgrad existieren, werden jedoch nicht in einen

quantitativen Zusammenhang zum Lösemitteldiffusionskoeffizienten gestellt (Chen et al. 2011; Chang et al. 2013b)

Die in diesem Kapitel diskutierten lösemittelbasierten Stofftransportprozesse in nanoskaligen Polymerschichten von organischen Solarzellen zeigen auf, dass eine eingehende Untersuchung des Lösemittelstofftransports zur Aufklärung der zentralen Fragestellungen zu Strukturbildung, Schwersiederverdunstung, Restlösemittelgehalt und Schichtdurchmischung flüssig prozessierter nanoskaliger Polymerschichtsysteme beitragen. Es ist die Schaffung einer Datenbasis notwendig, um diffusionskontrollierte Prozesse einordnen und anschließend quantitativ in die Analyse flüssig prozessierter Bauteile integrieren zu können.

1.2.2 Schichtdickenabhängige Eigenschaften von Polymernanoschichten

Bei Verringerung der Schichtdicke von Polymerfilmen treten Grenzflächeneigenschaften aufgrund des zunehmenden Verhältnisses von Grenzfläche zu Schichtvolumen stärker in den Vordergrund. Ein Film auf einem Substrat lässt sich in drei charakteristische Bereiche einteilen: eine Schicht an der freien Oberfläche mit hoher Polymersegmentmobilität, eine mittlere Schicht mit Kern-Eigenschaften wie sie an Mikrometerdicken Schichten gemessen werden, und eine Schicht an der Substratgrenzfläche, an der die Bewegungsfreiheit des Polymers aufgrund von Wechselwirkungen mit dem Substrat eingeschränkt ist (DeMaggio et al. 1997; Fukao et al. 2000). Der Gyrationradius des Polymers wird als Vergleichsgröße für die Reichweite grenzflächenbeeinflusster Effekte („confinement effects“) genutzt. Deren Auswirkung wurde zuerst von Keddie et al. anhand der Veränderung der Glasübergangstemperatur bei 30 – 100 nm dicken PMMA-Schichten beobachtet (Keddie et al. 1994). Darauf aufbauend befassen sich weitere Studien mit veränderter Kristallisationsdynamik (Frank et al. 1996b; Massa et al. 2006; Michell et al. 2013), Viskoelastizität (Bodiguel et al. 2007), thermischen Eigenschaften (Soles et al. 2001; Ma et al. 2015), Phasenseparation (Barnes et al. 2005), sowie grundlegenden Untersuchungen zur Polymerkonformation und -relaxation (Kraus et al. 2000; Serghei et al. 2006).

Untersuchungen zum schichtdickenabhängigen Phasengleichgewicht nanoskaliger Polymerschichten in der Literatur zeigen, dass die Lösemittelbeladung eines sehr dünnen Films im Gleichgewicht abhängig vom Substratmaterial ist. Nanoskaliges Polyvinylpyrrolidon < 60nm zeigt auf hydrophoben Hexamethyldisilazan-Substraten beispielsweise eine geringere Wasseraufnahmefähigkeit als auf hydrophilem Siliziumdioxid und in mikrometerskaligen Schichten (Vogt et al. 2005). Für Nafion wurde ab einer Schichtdicke < 60 nm eine verminderte relative Wasseraufnahmefähigkeit entdeckt (Eastman et al. 2012). Vogt et al. geben für die Photoresistmaterialien PBOCSt und PHOSt erhöhte Wasserkonzentrationen an der Substratoberfläche an (Vogt et al. 2004b). Spingecoatete Polystyrol-Schichten enthalten relativ mehr Restlösemittel bei geringerer Filmdicke, was auf eine substratnahe Lösemittelanreicherung zurückgeführt wird (García-Turiel et al. 2007).

Neben Wechselwirkungen des Substrats mit dem Lösemittel werden Substrat-Polymer-Wechselwirkungen als Grund für Lösemittelanreicherungen diskutiert. Nach dieser Theorie können Polymerketten in Wandnähe nur eine geringere Anzahl an Konformationen eingehen. Es wird vermutet, dass sich Lösemittel in diesen Bereichen bevorzugt anlagert, um die Entropie des Systems zu vergrößern. Insgesamt ist jedoch keine geschlossene Erklärung für eine veränderte Lösemittelaufnahme und damit ein verändertes Phasengleichgewicht in Polymernanoschichten vorhanden.

Die Bestimmung von Lösemitteldiffusionskoeffizienten in mikrometerskaligen Polymerschichten ist vielfach untersucht und experimentell validiert (Crank 1976; Zielinski et al. 1992; Waggoner et al. 1993; Schabel 2004). Aufgrund einer Abnahme des freien Volumens bei geringen Lösemittelgehalten, nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit des Lösemittels ab (Vrentas et al. 1977). Inwiefern eine Konzentrationsabhängigkeit bei nanoskaligen Polymerschichten gegeben ist, ist bisher nicht bekannt.

Sorptionsexperimente an nanoskaligen Polymerschichten werden häufig über einen weiten Konzentrationsbereich durchgeführt, innerhalb dessen der Diffusionskoeffizient nicht als konstant angenommen werden kann. Die Analyse erfolgt über die Kurzzeitlösung, die nur für konstante Diffusionskoeffizienten

und kurze Zeitskalen angewendet werden kann (Vogt et al. 2004c; Zettl et al. 2009; Samanta et al. 2011; Mukherjee et al. 2013). Mit diesen Methoden wurden schichtdickenabhängige Lösemitteldiffusionskoeffizienten bestimmt, die zu geringen Schichtdicken hin um Größenordnungen absinken (Singh et al. 2004; Vogt et al. 2005; Eastman et al. 2012). Ansätze, um dieses Phänomen zu beschreiben, erfolgen mit dem dreischichtigen Modell. In Nähe zum Substrat ist die Segmentmobilität der Polymerketten stark eingeschränkt oder die Diffusion wird durch Kettenumlagerungsprozesse überlagert, die den Diffusionsprozess verlangsamen.

Zum Zeitpunkt der Arbeit ist allerdings nicht geklärt, inwiefern die aus mikrometerskaligen Polymerfilmen bekannte Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten Einfluss auf die Auswertemethodik nimmt. Wird innerhalb eines Sorptionsexperimentes ein großer Lösemittelkonzentrationsbereich im Polymerfilm durchschritten, gelten die zugrunde liegenden Annahmen (konstanter Diffusionskoeffizient, konstante Schichtdicke) für die analytische Lösung der Diffusionsgleichung nach Crank vermutlich nicht oder nur eingeschränkt (Crank 1976).

Die vielfach verwendete Kurzzeitlösung stellt eine Vereinfachung dieser analytischen Lösung dar und darf für die Anpassung des Diffusionskoeffizienten genutzt werden, so lange eine Konzentrationsstörung durch Änderung der Gasphasenaktivität noch nicht bis zum Substrat, auf dem der Polymerfilm abgedrungen ist, vorgedrungen ist. Auf Basis des aus Messungen an mikrometerskaligen Schichten bestimmten Diffusionskoeffizienten (im weiteren Verlauf als „Diffusionskoeffizient im Kern“ bezeichnet) werden für Untersuchungen an Polymernanoschichten aufgrund der geringen Schichtdicken Lösemitteltransportprozesse im Bereich von Millisekunden erwartet.

Inwiefern dies die Gültigkeit der Kurzzeitlösung beeinträchtigt, ist bisher nicht bekannt. Für einen Großteil der Messungen in der Literatur wird Inertgas mit Lösemittel vorbeladen und für Sorptionsmessungen an Polymerfilmen genutzt. Die dadurch zustande kommenden gasseitigen Stofftransportwiderstände werden durch die Kurzzeitlösung nicht berücksichtigt. Diese müssten zusätzlich modelliert oder über eine geeignete Versuchsführung ausgeschlossen werden.

1.3 Zielsetzung der Arbeit

Die vorangegangene Diskussion zur Bedeutung von Stofftransportprozessen am Beispiel der organischen Elektronik verdeutlicht die Notwendigkeit Lösemittelmobilitäten in trocknenden, nanoskaligen Schichtsystemen zu quantifizieren. In Arbeiten in der Literatur an makromolekularen Modellstoffsyste-men sind grundlegende Parameter – Konzentrations- und Schichtdickenabhängigkeit – bisher nicht in einen quantitativen Zusammenhang gestellt worden. Untersuchungen, mit denen diese beiden Effekte klar voneinander getrennt werden können, sind nicht vorhanden. Sie sind allgemein und für eine zukünftige Auslegung von Trocknungsprozessen im Bereich der organischen Elektronik von großer Bedeutung.

Als Ausgangspunkt dieser Arbeit wird die Hypothese formuliert, dass der Lösemittelstofftransport in Polymernanoschichten sowohl konzentrations- als auch schichtdickenabhängig ist. Die Konzentrationsabhängigkeit ist durch Untersuchungen an mikrometerskaligen Schichten vielfach belegt (Mamaliga et al. 2004; Schabel 2004; Schabel et al. 2007). Die Schichtdickenabhängigkeit wurde an nanometerskaligen Filmen gezeigt, jedoch unzureichend im Hinblick auf die experimentellen Randbedingungen und Auswertemethoden untersucht. Zielsetzung ist es auf Basis von experimentellen Untersuchungen eine Modellvorstellung zu entwickeln, die Interpretationsmöglichkeiten für die physikalischen Wirkmechanismen des Lösemittelstofftransports unter erhöhtem Grenzflächenanteil aufzeigt und für die quantitative Beschreibung von Sorptions- und Trocknungsprozessen herangezogen werden kann. Die Untersuchungen werden hinsichtlich des Einflusses der Lösemittelkonzentration und der Schichtdicke auf die Parameter Phasengleichgewicht und Diffusionskoeffizient durchgeführt.

Um eine experimentelle Datenbasis aufzubauen, die für die systematische Analyse des Stofftransportverhaltens notwendig ist, muss zu Beginn eine Messtechnik identifiziert werden, mit der Änderungen des Lösemittelgehalts nanoskaliger Schichten quantifiziert werden können. Während Sorptionsmessungen in nanoskaligen Polymerfilmen bisher unter Vernachlässigung der Konzentrationsabhängigkeit und unzureichender Beachtung der gasseitigen

Stofftransportbedingungen durchgeführt werden, muss für den in dieser Arbeit neu aufgebauten Messstand gewährleistet sein, dass über die Versuchssperipherie Randbedingungen definiert eingestellt werden können. Diese werden in die Auswertung einbezogen.

In diesem Zusammenhang werden theoretische Modelle, die beidermaßen zur Anpassung von Diffusionskoeffizienten in mikrometer- und nanometerskaligen Schichten genutzt werden, kritisch auf ihre Anwendbarkeit bewertet. Aufgrund des Kenntnisstandes zum Diffusionsverhalten in mikrometerskaligen Polymerschichten sind extrem kurze Sorptionszeiten zu erwarten, die vor allem eine Neubewertung der sogenannten Kurzzeitlösung, die nur im Anfangsbereich eines Sorptionsprozesses gilt, notwendig macht. Unterschiedliche Auswertemethoden sollen auf ihre Anwendbarkeit hin untersucht und bewertet werden.

Die mathematische Modellierung der Experimente wird im ersten Schritt auf Basis analytischer Lösungsmethoden durchgeführt. Zusätzlich erlauben numerische Simulationen eine Implementierung sowohl der Konzentrations- als auch einer Schichtdickenabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Da aus der gewählten Messtechnik nur integrale Informationen über den Lösemittelgehalt zur Verfügung stehen, können Simulationen durch gezielte Parametervariation dazu dienen, Aufschluss über die lokalen Konzentrationen innerhalb eines lösemittelfeuchten Polymerfilms zu geben.

Im folgenden Kapitel werden die messtechnischen Grundlagen und die Charakteristika der neu aufgebauten Sorptionsanlage erläutert.

2 Messtechnik

Für grundlegende Untersuchungen des Lösemittelstofftransports in Polymernanoschichten wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Versuchsstand auf Basis einer Quarz-Kristall-Mikrowaage konzipiert und aufgebaut. Mit diesem Aufbau ist es möglich, aus der Gasphase durch gezielte Vorgabe der Lösemittelaktivität gravimetrische Sorptionsmessungen mit hoher Flächengewichts- ($0,5 \text{ ng cm}^{-2}$) und zeitlicher Auflösung (200 Hz)¹ an nanometerdicken Schichten durchzuführen. Ziel ist es, das Phasengleichgewicht und den Diffusionskoeffizienten durch einen Vergleich von Messungen mit entsprechenden Analysemethoden quantitativ zu bestimmen und anschließend mit Daten mikrometerskaliger Schichten in Zusammenhang zu stellen. An die Messtechnik und die Identifikation einer geeigneten Messroutine werden hohe Anforderungen gestellt, da aufgrund der geringen Schichtdicken extrem schnelle Stoffaustauschprozesse zu erwarten sind.

Die folgenden Abschnitte geben einen Überblick über Messtechniken, die für die Charakterisierung des Stofftransports in dünnen Polymerschichten verwendet werden, sowie die messtechnischen Grundprinzipien der Quarz-Kristall-Mikrowaagen-Technik und den im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Versuchsstand.

2.1 Auswahl der Messtechnik

Stofftransportparameter eines Lösemittels in einem Polymerfilm werden bestimmt, indem die Probe in Kontakt mit einer Flüssig- oder Gasphase, die das entsprechende Lösemittel enthält oder aufnimmt, steht. Während das Phasengleichgewicht direkt über die Bestimmung einer Messgröße (z. B. Massenzunahme, Gleichgewichtskonzentration) quantifiziert werden kann, erfolgt die Ermittlung von Diffusionskoeffizienten über Modellierungsansätze für den

¹ Bei den angegebenen Auflösungsgrenzen handelt es sich um die Angaben des Herstellers Biolin Scientific für das verwendete Q-Sense E1-System

Lösemitteltransportprozess. Während eines Sorptionsprozesses an Nanoschichten werden aufgrund der geringen Feststoffmengen und Schichtdicken nur geringe absolute Mengen an Lösemittel aufgenommen. Typische, innerhalb eines Sorptionsschrittes aufgenommene Lösemittelmengen liegen bei einer Beladungsdifferenz von $\Delta X = 0,001 - 0,1 \text{ g}_{LM} \text{ g}_P^{-1}$. Typische Zeitskalen, die in einem vergleichbaren Sorptionsaufbau benötigt werden, bis sich durch sprunghafte Lösemittelbeaufschlagung in einem trockenen, 100 μm dicken Polymerfilms eine Gleichgewichtsbeladung einstellt, liegen im Zeitbereich Δt von einer Stunde bis zu einem Tag (Mamaliga et al. 2004; Schabel et al. 2007).

Um die Anforderungen an die Messtechnik beim Übergang von Mikrometern zu Nanometerschichten einordnen zu können, sind in Tab. 2.1 die innerhalb eines Sorptionsschrittes zu erwartenden Änderungen relevanter Messgrößen beispielhaft für das Stoffsystem Polyvinylacetat/Methanol gegenübergestellt. Für die Umrechnung aus den oben genannten Schätzgrößen ΔX und Δt werden Eigenschaften mikrometerskaliger Schichten verwendet, die Anhang A.1 entnommen werden können.

Tab. 2.1: Größenordnungsvergleich von Messparametern beim Übergang von Mikrometer- zu Nanoschichten am Beispiel des Stoffsystems Polyvinylacetat/Methanol

Messgröße		100 μm^*	100 nm*	Umrechnung
Beladung	$\Delta X_{LM} [\text{g}_{LM} \text{ g}_{Poly}^{-1}]$	0,001 - 0,1	0,001 - 0,1	-
Messintervall	Δt	1h - 1d	4 - 90 ms	$\Delta h = \sqrt{D_{i/j} \Delta t}$ **
Absolutmasse	$\Delta m [\text{ng cm}^{-2}]$	(12 - 120) · 10 ³	12 - 120	$\Delta m = \rho_P \cdot h \cdot \Delta X_{LM}$
Schichtdicke	$\Delta h [\text{nm}]$	200 - 2000	0.2 - 2	$\Delta h = \Delta m / \rho_{LM}$

* Trockenfilmdicke

** vgl. Gl. (3.27) zur Abschätzung der Eindringtiefe

Zusätzlich zu den Anforderungen an die Genauigkeit der Messtechnik muss gewährleistet sein, dass diese in einen Versuchsaufbau, der die Einstellung definierter Versuchsrandbedingungen ermöglicht, integriert werden kann. Zusammenfassend ergeben sich folgende Anforderungen für einen Messaufbau für Sorptionsexperimente an Polymernanoschichten:

- Schnelle Messwertaufnahme mit $\Delta t < 1 \text{ ms}$
- Hohe Auflösung der Schichtdicke / Masse mit $\Delta h < 0.1 \text{ nm} / \Delta m < 10 \text{ ng cm}^{-2}$
- Möglichkeit zur Integration in einen Aufbau für die Einstellung definierter Versuchsrandbedingungen (z. B. Lösemittelpartialdrücken)
- Temperierbarkeit

Für die Bestimmung von Stofftransportparametern in dünnen Schichten werden unterschiedliche Messtechniken mit verschiedenen Messprinzipien eingesetzt. Sie basieren auf der Ermittlung der Filmdicke, integraler Massendifferenzen oder der lokalen Zusammensetzung und können anhand der oben genannten Kriterien wie folgt eingeordnet werden.

Optische Methoden bieten den Vorteil lösemittelfeuchte Polymerfilme berührungs- und zerstörungsfrei untersuchen zu können. Mit der Inversen-Mikro-Raman-Spektroskopie (IMRS) wurden Filmzusammensetzungen in trocknenden Polymerfilmen, Membranen und vernetzten Polymersystemen (Schabel 2004; Scharfer 2009; Jeck 2012) bestimmt. Die gemessenen Konzentrationsprofile werden zur Anpassung von Stofftransportparametern verwendet. Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Messtechnik sind ausreichend dicke Filme (10 – 200 μm) und eine hinreichende Transparenz im Spektralbereich der Wellenlänge des anregenden Lasers. Die maximale Messfrequenz bei ausreichender Strahlungsintensität liegt im Bereich von 1 – 2 Hz. Eine Anwendbarkeit auf nanometerdicke Filme ist nicht gegeben.

Spektroskopische Ellipsometrie kann dazu genutzt werden, Schichtdickenänderungen im Sub-Nanometerbereich zu bestimmen. Die Filmdicke wird nicht direkt, sondern über eine Modellierung unter Kenntnis des komplexen Brechungsindex der Probe bestimmt. Vor allem im Bereich von Materialmischungen (hier: Lösemittel-Polymer) kann dies aufgrund des während des Sorptionsprozesses durch Konzentrationsveränderung sich ständig ändernden Brechungsindex komplexe Modellierungsmethoden erfordern (Campoy-Quiles et al. 2011; Ogieglo et al. 2015). Die hohe Sensitivität gegenüber Materialgradienten entlang der Filmhöhe (Campoy-Quiles et al. 2008; Madsen et al. 2011b), elektrische und optische Anisotropien (Hammond et al. 2011; Klein et

al. 2015) stellt für eine konsistente Modellierung eine große Herausforderung dar und muss für jede Messung neu vorgenommen werden. Shin et. al schätzen optische Anisotropieungenauigkeiten bei Ellipsometermessungen auf 5 nm ab (Shin et al. 2013). Die Messzeit für eine in-situ Messzeit liegt im Bereich ≈ 1 s und ist damit für die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in Nanoschichten nicht geeignet (Campoy-Quiles et al. 2014).

Optische Reflektometrie nutzt Interferenzphänomene zwischen Filmober- und unterseite. Die Auflösungsgrenze liegt je nach verwendeter Laserwellenlänge im Bereich von 100 nm (siehe Kapitel 1.2.1). Eine Erweiterung auf einen breiteren spektralen Bereich (430 – 500 nm) ermöglicht eine feinere Auflösung im Bereich von 10 nm (Bergqvist et al. 2013). Der Einsatz von CMOS-Kameras oder Lasermikroskopen erweitert punktuelle auf flächige Messungen (Haq et al. 2014). Eine Bestimmung von Schichtdickenänderungen in der geforderten Größenordnung ist mit diesen Methoden nicht möglich (siehe Kap. 1.2.1, Abb. 1.2).

Neutronen- und Röntgenreflektometrie können dazu genutzt werden um Schichtdickenänderungen und Zusammensetzungsgradienten im Subnanometerbereich zu detektieren. Sie wurden für Erfassung von Sorptionsmessungen (Kent et al. 1999; Mukherjee et al. 2007b; Perlich et al. 2009) und Restlösemittelgehalten in nanoskaligen Schichten eingesetzt (Zhang et al. 2009). Ähnlich wie bei Ellipsometriemessungen werden für die Ergebnisinterpretation aufwändige Modellvorstellungen hinterlegt, die eine genaue Kenntnis der Probeneigenschaften voraussetzen. Für die Messwertaufnahme werden je nach Strahlungsintensität mehrere Sekunden bis Minuten benötigt. Der notwendige Materialkontrast zwischen Polymeren und organischen Lösemitteln ist in der Neutronenreflektometrie aufgrund ähnlicher Streulängendichten zudem oft nur in begrenztem Ausmaß gegeben.

Im Gegensatz zu optischen Methoden, bei denen je nach Messprinzip Informationen über die lokale Zusammensetzung gewonnen werden können, bieten gravimetrische Messsysteme eine integrale Information über die im gesamten Film durch Lösemittelsorption aufgenommene Lösemittelmasse. Vorteil ist ein wesentlich geringerer Aufwand im Messzellendesign, da eine

Einkopplung von Laser- oder Weißlicht, das für eine Analyse über optische Methoden notwendig ist, entfällt. Maximal erreichbare Waagenpräzisionen liegen derzeit im Bereich von $\sim 1 \mu\text{g}$. Mit einem zu dieser Arbeit vergleichbaren Aufbau auf Basis einer Magnetschwebewaage wurde an mikrometerdicken Schichten Sorptionsisothermen und Diffusionskoeffizienten bestimmt und mit Raman-Messungen validiert (Mamaliga et al. 2004; Schabel 2004; Schabel et al. 2007).

Aufgrund ihrer hohen Sensitivität gegenüber kleinsten Massenänderungen ($0,5 \text{ ng cm}^{-2}$) und hoher Messfrequenzen (200 Hz) sind Quarz-Kristall-Mikrowaagen für Untersuchungen an nanoskaligen Systemen sehr gut geeignet. Die Auflösung erreicht eine Genauigkeit, dass das Stoffaustausch- und Adsorptionsverhalten bis auf eine Skala molekularer Monolagen bestimmt werden kann. Generell können jegliche Austauschprozesse untersucht werden, bei der die Quarzkristalloberfläche oder eine darauf abgeschiedene nanoskalige Schicht mit dem umgebenden Fluid wechselwirkt. Eine Übersicht über die Anwendungsbreite ist bei Speight et al. gegeben (Speight et al. 2012). Für die Stofftransportuntersuchungen in dieser Arbeit wurde die Quarz-Kristall-Mikrowaagen-Technik getestet und angewendet. Sie wird im Folgenden vorgestellt.

2.2 Quarz-Kristall-Mikrowaagen-Messtechnik

2.2.1 Theoretische Grundlagen

Das Grundprinzip von Schwingquarzresonatoren basiert auf dem inversen piezoelektrischen Effekt. Piezoelektrisch aktive Materialien werden unter mechanischer Belastung aufgrund einer Asymmetrie im Kristallaufbau elektrisch polarisiert. Die Verschiebung der Ladungszentren und das resultierende elektrische Dipolmoment innerhalb eines SiO_2 -Kristalls (Quarz) sind schematisch in Abb. 2.1a dargestellt.

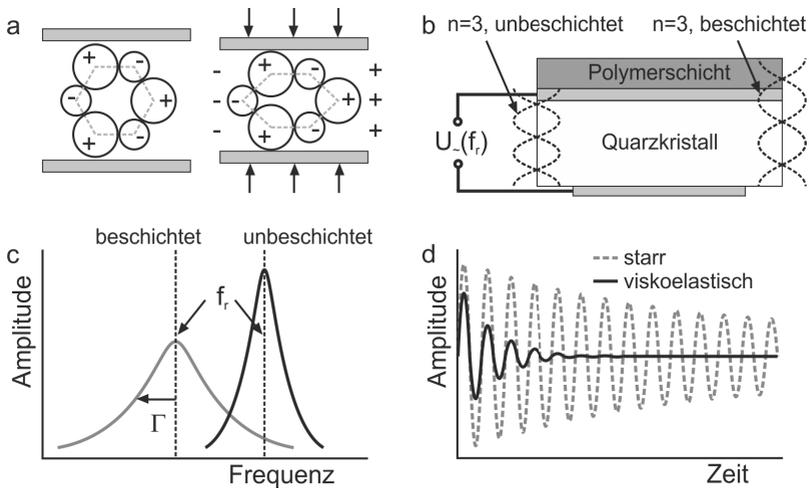


Abb. 2.1: (a) Schematische Darstellung der Verschiebung der Ladungszentren und resultierende piezoelektrischer Spannung bei mechanischer Verformung. Vergleich (b) der Schwingung und (c) eines Frequenzscans des dritten Obertons bei beschichtetem und unbeschichtetem Quarzkristall. (d) Frequenzabklingverhalten für starre und viskoelastische Beschichtung. Abb. adaptiert nach (Johannsmann 2014)

Umgekehrt gehen QCM-Resonatorscheiben bei Anlegen einer Spannung zwischen einer ober- und einer unterseitig aufgebrachtene Elektrode eine Scherdeformation ein. Wenn die Frequenz der anregenden Wechselspannung mit einer der akustischen Resonanzfrequenzen des Systems übereinstimmt, oszilliert der Kristall mit stark vergrößerter Amplitude. Zur Aufrechterhaltung der Schwingung wird eine größere Stromstärke benötigt, sodass durch deren Messung auf einfache Weise die Resonanzfrequenzen – Grund- und Obertöne – eines Quarzkristalls identifiziert werden können (Johannsmann 2014).

Der Wert der Resonanzfrequenz ist stark von der Umgebung des Quarzkristalls abhängig. Werden Temperatur und – bei flüssiger Umgebung – der hydrostatische Druck konstant gehalten sowie mechanische Spannungen innerhalb des Kristalls vermieden, können Eigenschaften einer Probe in Kontakt mit dem Sensor über eine Änderung des Frequenzsignals bestimmt werden. Innerhalb spezieller Randbedingungen, die im nächsten Unterkapitel aufgeführt werden,

erlaubt dies den klassischen Einsatz als gravimetrisches Messsystem. Methodische Erweiterungen ermöglichen darüber hinaus unter anderem die Bestimmung von Viskositäten, Rauigkeiten, Molekülkonformationen und Steifigkeiten.

Die Schnittrichtung der Resonatorscheibe aus einem Quarz-Einkristall entscheidet über die Schwingungseigenschaften eines Sensors. Für QCM-Messungen werden in dieser Arbeit Resonatoren vom Dickenscheringstyp mit AT-Schnitt verwendet (Schnittwinkel zur Oberflächennormalen von α -Quarz: 35°), die sich zusätzlich durch eine geringe Temperaturabhängigkeit der Eigenfrequenz auszeichnen (Sotier 1992). Speziell die Verwendung von Resonatormaterialien mit ausgeprägten Biegeschwingungen erweist sich durch die Aussendung von Kompressionswellen in normaler Richtung zur Sensoroberfläche als problematisch, da diese von Messzellwänden reflektiert Einfluss auf die Frequenzmessung nehmen können (Tessier et al. 1994; Schneider et al. 1995). Schwerwellen hingegen klingen im umgebenden Medium schnell ab (~ 250 nm in Wasser, ~ 1 μ m in Luft) was die QCM-Messtechnik besonders sensitiv im Bereich der Sensoroberfläche macht. Ebenso sind sehr parallele, glatte Kristalloberflächen und eine defektfreie Quarzstruktur notwendig, um Einflüsse auf das Messsignal zu vermeiden.

Die zentrale Messgröße der QCM-Messtechnik sind die Resonanzfrequenz und deren n-te Obertöne. Aufgrund der notwendigen antiparallelen Bewegung der Kristalloberflächen zueinander werden nur ungerade Obertonzahlen aufgezeichnet ($n = 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13$). Mit zunehmender Obertonzahl nimmt die Messsensitivität aufgrund geringerer Schwingungsamplitude zu den Randbereichen des Quarkristalls hin ab (Ward et al. 1991; Janshoff et al. 2000; Johannsmann et al. 2006). Die Grundfrequenz eignet sich daher nur bedingt zur Interpretation des Frequenzsignals, da diese am stärksten durch Randeffekte, z. B. Einspannung, beeinflusst wird.

In Abb. 2.1b ist schematisch die Schwingung des dritten Obertons im unbeschichteten und beschichteten Zustand gezeigt. Bei Resonanzbedingungen befinden sich die Oberflächen des Kristalls in den Gegenknoten einer stehenden Welle. Im einfachsten Fall gleicher akustischer Eigenschaften von Quarz

und Film kann dann die Resonanzfrequenz für den Oberton n für einen beschichteten Quarzkristall nach

$$f_{r,n} = \frac{n \cdot c_q}{\lambda} = \frac{n \cdot c_q}{2(h_q + h_f)} \quad (2.1)$$

mit: $f_{r,n}$ Resonanzfrequenz des n -ten Obertons
 n Obertonzahl
 c_q Schallgeschwindigkeit in Quarz
 λ Wellenlänge
 $h_{q,f}$ Schichtdicke von Quarz bzw. des Films

berechnet werden. Die Gesamtschichtdicke des Systems ist dabei ein Vielfaches der Schallwellenlänge.

Resonanzfrequenzen werden über einen Frequenzscan in der Umgebung der jeweiligen Resonanzbedingung ermittelt (siehe Abb. 2.1c). Neben der Verschiebung der Resonanzfrequenz durch Beschichtung zu geringeren Absolutwerten kann die Schärfe des Frequenzscans variieren. Diese wird über die halbe Bandbreite Γ_n des Frequenzpeaks quantifiziert und ist ein Maß für Prozesse die verhindern, dass die gesamte extern eingebrachte Energie in den Schwingungsprozess des Kristalls eingekoppelt wird. Alternativ kann sie über die Aufnahme des Abklingverhaltens bei Abschalten der externen Anregung (sogenannter „ring-down“ Modus) bestimmt werden. Dieser Modus wird als QCM-D, Quarz-Kristall Mikrowaage mit Dissipationsmonitoring, bezeichnet. Dadurch, dass die Resonanzfrequenz direkt angesprochen wird und nur ein geringer Frequenzbereich abgetastet werden muss, bietet die Aufnahme des Dissipationsfaktors D_n gegenüber der Bandbreitenbestimmung erhebliche Zeitvorteile. Er quantifiziert das Verhältnis aus während der Dauer einer Oszillation dissipierter und gespeicherter Energie (Vogt et al. 2004a; Johannsmann 2008; Reviakine et al. 2011). Dissipationsfaktor und Bandbreite sind direkt ineinander überführbar:

$$D_n = 2 \frac{\Gamma_n}{f_{r,n}} = \frac{E_{\text{dissipiert}}}{2\pi E_{\text{gespeichert}}} \quad (2.2)$$

mit: D_n	Dissipationsfaktor des n-ten Obertons
Γ_n	Bandbreite des n-ten Obertons
E	Energie

Die gleichzeitige Betrachtung von Frequenz und Dissipation bei unterschiedlichen Obertönen ermöglicht Sensorfunktionen, die über Bestimmung einfacher Massenänderungen hinausgehen. So können beispielsweise Rückschlüsse auf das viskose Verhalten und die Struktur eines Films gezogen werden. Umgekehrt müssen die Filmeigenschaften in die Interpretation des Frequenzsignals mit einbezogen werden, sodass eine einfache Modellierung analog Gl. (2.1) nicht möglich ist. Der QCM-D Modus liegt allen in dieser Arbeit durchgeführten Messungen zugrunde, sodass immer Wertepaare für Frequenz und Dissipation vorliegen. Die Grundlagen zur Modellbildung auf Basis des Frequenzsignals werden im folgenden Unterkapitel vorgestellt.

2.2.2 Signalauswertung und Frequenzmodellierung

Die Wechselwirkungen zwischen der Sensoroberfläche und der dort aufgeführten Probe können unter Einführung des Impedanzbegriffs in der sogenannten akustischen Last (Impedanz Z_L) zusammengefasst werden. Sie beschreibt das Einkopplungsverhalten der mechanischen Kristallschwingung in eine Probe und deren Umgebung. Eine Änderung der Masse, Filmdicke oder der spezifischen Materialeigenschaften geht nicht zwingend linear in die Veränderung des Messsignals ein, sondern resultiert aus der Änderung der akustischen Eigenschaften an der Grenzfläche zwischen Resonator und Oberfläche. Es ist irrelevant, ob das Signal von einer einzelnen Schicht, einer einzelnen Masse, einer mehrlagigen Anordnung oder semi-infinitem Material erzeugt wurde. Die akustische Impedanz enthält alle Informationen, die sich durch die Veränderung einer sensitiven Schicht, sei es durch Massenanreicherung, Massenlagerung, Veränderung von Materialeigenschaften (z.B. schwellungsbedingte Erweichung), chemische Vernetzung, Phasenübergänge, etc. zustande kommt.

Die Resonanzfrequenz des Gesamtsystems ergibt sich aus einer Analyse aller an der Oszillation teilnehmenden Teilelemente. Diese kann rein mathematisch über die Lösung eines Gleichungssystems der Wellengleichungen in allen Schichten (Kristall, Elektroden, Film, Umgebung), über analoge Betrachtungsweisen aus der Optik oder über die Einführung elektrischer Ersatzschaltkreise erfolgen (Johannsmann 2008). Alle Ansätze lassen sich in die gleichen Modellierungsgleichungen überführen, unterscheiden sich jedoch in ihrer Praktikabilität hinsichtlich verschiedener Grenzfallbetrachtungen, zum Beispiel in Bezug auf die Homogenität des verwendeten Quarzes.

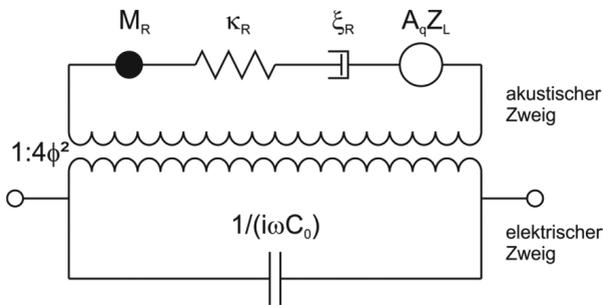


Abb. 2.2: Vereinfachtes elektrisches Butterworth-van-Dyke Ersatzschaltbild für einen Quarz-Kristall-Resonator nahe Resonanzfrequenz. Adaptiert nach (Johannsmann 2008).

Abb. 2.2 zeigt einen vereinfachten elektrischen Ersatzschaltkreis für einen beschichteten Quarzkristall, der in der Nähe der Resonanzfrequenz gültig ist. Das oszillierende System wird durch die gemeinsame Betrachtung eines elektrischen und eines akustischen Zweigs nachgebildet: Eine Kapazität C_0 beschreibt die piezoelektrisch induzierte Ladungstrennung im Kristall aufgrund mechanischer Verformung. Sie ist über einen Transformator mit Impedanzwandlungsverhalten ϕ an die mechanische Oszillation des Kristalls und der akustischen Last gekoppelt. Die Eigenschaften des Kristalls werden durch eine Reihenschaltung der Bewegungselemente Feder κ_R , Dämpfung ξ_R und Masse M_R dargestellt. Es gilt unter Betrachtung der Materialeigenschaften von Quarz:

$$\kappa_R = \frac{A_q G_q (n\pi)^2}{h_q} \quad (2.3)$$

$$M_R = \frac{A_q \rho_q h_q}{2} = \frac{1}{2} A_q m_q \quad (2.4)$$

$$\xi_R = A_q Z_q \frac{n\pi}{2} \tan(\delta) \quad (2.5)$$

$$\phi = \frac{A_q e_{26}}{d_q} \quad (2.6)$$

mit: κ_R	Federkonstante des Resonators
A_q	Oberfläche des Quarzkristalls
G_q	Schubmodul von Quarz
h_q	Schichtdicke des Quarzsensors
M_q	absolute Masse des Resonators
ρ_q	Dichte von Quarz
m_q	flächenbezogene Masse von Quarz
ξ_R	Dämpfungskonstante des Resonators
Z_q	akustische Impedanz von Quarz ($=\rho_q \cdot c_q = 8,8 \cdot 10^6 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)
δ	Verlusttangente ($= G_q''/G_q'$)
ϕ	„Windungsverhältnis“ des Transformators
e_{26}	piezoelektrischer Spannungskoeffizient ($=9,54 \cdot 10^{-2} \text{ C m}^{-2}$)

Analog zur mechanischen Impedanz (Verhältnis von Lateralkraft zu Lateralgeschwindigkeit) stellt die akustische Last ein flächennormiertes Kraft-Geschwindigkeits-Verhältnis dar. Für die Ermittlung der Resonanzfrequenzen ω_r^* des Systems wird die Gesamtimpedanz des Ersatzschaltkreises bestimmt und unter Anwendung der Kirchhoffschen Regeln zu Null gesetzt. Komplexe Größen werden im Folgenden mit einem hochgestellten Stern gekennzeichnet. Feder- und Dämpferkonstante werden in der komplexen Größe κ_q^* zusammengefasst:

$$\kappa_R^* = \kappa_R + i\omega \xi_R \quad (2.7)$$

$$0 = i\omega_r^* m_q + \frac{\tilde{\kappa}_R^*}{i\omega_r^*} + A_q Z_L^* \quad (2.8)$$

mit: Z_L^* komplexe Impedanz der akustischen Last
 ω_r^* komplexe Resonanzfrequenz

In fast allen praktischen Anwendungen ist die akustische Last kleiner als die akustische Impedanz des Quarzkristalls. Unter dieser Vereinfachung kann aus Gl. (2.8) eine Näherung für geringe Lasten („Small Load Approximation“, SLA) hergeleitet werden. Eine genaue Beschreibung der Herleitungsschritte ist bei Johannsmann zu finden (Johannsmann 2014).

$$\frac{\Delta f^*}{f_0} = \frac{i}{\pi Z_q} Z_L^* \quad \text{Small Load Approximation} \quad (2.9)$$

$$\Delta f^* = \Delta f + i\Delta\Gamma \quad (2.10)$$

$$|Z_L^*| \ll Z_q, \quad |\Delta f^*| \ll f_0 \quad (2.11)$$

Die SLA stellt die zentrale Gleichung für die Beschreibung von QCM-Experimenten dar. Sie gilt unabhängig von den Eigenschaften einer Probe. So lange die Frequenzverschiebung im Gegensatz zur Resonanzfrequenz selbst klein ist, ist die Verschiebung proportional zur akustischen Last an der Sensoroberfläche. Es existieren verschiedene vereinfachende Grenzfälle für die Ermittlung gravimetrischer Signale aus dem Frequenzsignal.

Starre Filme (Sauerbrey-Gleichung)

Für alle starren Proben kann eine Vereinfachung für die SLA getroffen werden. Sie gilt so lang eine Verformung der Probe ausgeschlossen werden kann. Analog einer Spule im elektrischen Ersatzschaltbild gilt für die Impedanz eines trägen, starr schwingenden Massenelements $Z_L^* = i\omega m_f$. Mit den Beziehungen $Z_q = 2m_q/f_0$ und $\omega = 2\pi n f_0$ folgt aus Gleichung (2.9):

$$\frac{\Delta f^*}{f_0} = -n \frac{m_i}{m_q} \quad (2.12)$$

$$m_i = -\frac{Z_q}{2f_{n0}^2} \frac{\Delta f}{n} = -\frac{\sqrt{\rho_q G_q} \Delta f}{2f_0^2} \frac{\Delta f}{n} = -C_S \frac{\Delta f}{n} \quad (2.13)$$

mit: C_S Sauerbrey-Konstante ($= 17.8 \text{ ng cm}^{-2} \text{ Hz}^{-1}$)
 m_i flächenbezogene Masse der Komponente i

Gln. (2.12) und (2.13) sind ineinander überführbar und werden nach ihrem Entdecker Sauerbrey-Gleichung genannt (Sauerbrey 1959). Sie impliziert, dass die auf dem Kristall abgeschiedene Masse der Schwingung des Kristalls folgt und sich das Gesamtsystem verhält als wäre der Kristall dicker. Die Frequenzdifferenz in Gl. (2.13) ist nach der Umformung eine rein reelle Größe. Dies ist nach Gl. (2.10) gleichbedeutend mit $|\Delta f^*| \gg \Delta \Gamma$ für einen starren Film, bei dem nur ein geringer Dissipationsanteil auftritt und stellt eine der folgenden Gültigkeitsbedingungen der Sauerbrey-Gleichung dar:

- Massenänderungen sind klein im Vergleich zur Kristallmasse: $m_i/m_q < 2\%$. (Allgemeine Gültigkeitsbedingung der SLA).
- Die Probe ist starr. Es gilt: $Z_L^* = i\omega m_f$.
- Die Probe haftet schlupffrei an der Kristalloberfläche.
- Die Dissipation ist klein. Dies kann über drei Kriterien äquivalenter Aussagekraft bestimmt werden:
 - (i) $|\Delta f^*| \gg \Delta \Gamma$
 - (ii) $|\Delta f^*| \gg D$
 - (iii) kein Aufspreizen der Obertonsignale während einer Messung

Strikt ausgelegt ist die Sauerbrey-Gleichung für viskose Filme ungültig. Für das letzte Kriterium existieren in der Literatur verschiedene Zahlenwerte zur Abschätzung der Gültigkeit, innerhalb derer die Sauerbrey-Gleichung in guter Näherung genutzt werden kann. Die Abschätzung erfolgt auf Basis des Frequenz- und des Dissipationssignals und wird für die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche in Kap. 4.4.1 vorgenommen.

$$\begin{aligned}
 (\text{Reviakine et al. 2011}): & \quad -\Delta D_n / \Delta f_n < 4,0 \cdot 10^{-7} \text{ Hz}^{-1} \\
 (\text{QSense 2015}): & \quad D_n / f_n > 1/30 \\
 (\text{Vogt et al. 2004a}): & \quad D_n < 2 \cdot 10^{-6}
 \end{aligned} \tag{2.14}$$

Erweiterte Modellierungsmethoden

Unter Korrektur der Funktion der akustischen Last können die Modellierungsmethoden erweitert werden. Tab. 2.2 zeigt einen detaillierten Überblick über mögliche Anwendungsbereiche. Eine Übersicht über konkrete Anwendungsfälle und die zugehörigen Modellierungsmethoden findet sich in der einschlägigen Literatur. Die Systeme in dieser Arbeit unterliegen stets den Bedingungen der Sauerbrey-Gleichung.

Tab. 2.2: Übersicht über Anwendungsfälle erweiterter QCM Modellierungsmethoden (Johannsmann 2014).

Vermessenes System	Messgröße
Homogene, halbbunendliche Systeme	<ul style="list-style-type: none"> • Viskosität Newtonischer Fluide • Wechselwirkungspotential zwischen Partikeln kolloidaler Suspensionen • Oberflächenrauigkeiten
Flächige Schichtsysteme	<ul style="list-style-type: none"> • Viskoelastische Eigenschaften von Polymerfilmen im Kontakt mit Luft/Flüssigkeit • Masse von Multischichtsystemen
Punktkontakte	<ul style="list-style-type: none"> • Steifigkeit von Punktkontakten
Heterogene Systeme	<ul style="list-style-type: none"> • Größe und Verteilung von Tropfen auf Sensoroberfläche • Form und Verteilung von Liposomen

2.3 Versuchsanlage

Die Aufklärung des Phasengleichgewichts und der Stofftransporteigenschaften nanoskaliger Polymerschichten aus Sorptionsexperimenten erfordert eine definierte Einstellmöglichkeit der Lösemittelgasphasenaktivität, sowohl lokal über der Probe als auch über die Versuchsdauer hinweg. Die Ermittlung von Diffusionskoeffizienten wird über die theoretische Modellierung der Sprungantwort des Konzentrationssignals auf eine Aktivitätsänderung vorgenommen. Unter Idealbedingungen wird ein Aktivitätssprung ohne Totzeit aufgeprägt. Der Gleichgewichtswert, der sich für lange Versuchszeiten einstellt, ergibt einen Punkt der Sorptionsisotherme.

Die Einstellung definierter Gasphasenaktivitäten erfolgt unter Anwesenheit eines Inertgases oder in reiner Lösemittelatmosphäre (Abb. 2.3). Für die Beaufschlagung eines Polymerfilms mit lösemittelbeladenen Inertgasen kommen zwei Verfahren zum Einsatz: Aktivitätseinstellungen mittels gesättigter Salzlösungen oder über Vorbeladung eines Inertgasstroms über einen Lösemittel-sättiger. In beiden Fällen spielt die Auswahl der gaseitigen Stoffübergangsbedingungen eine wichtige Rolle, da diese in eine quantitative Bestimmung des Lösemitteldiffusionskoeffizienten einbezogen werden müssen.

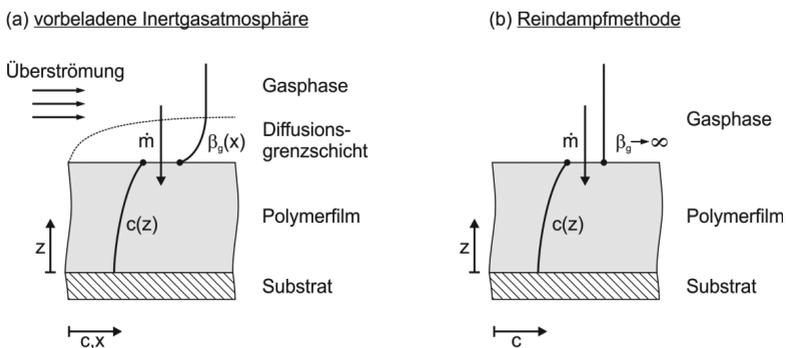


Abb. 2.3: Schematische Darstellung der Gasphasenbedingungen und der erwarteten Konzentrationsverläufe bei Einstellung der Gasphasenaktivität über (a) lösemittelbeladene Inertgasatmosphäre und (b) reinen Lösemitteldampf.

In eigenen Voruntersuchungen mit einer kommerziell erhältlichen QCM-Messzelle (Flow Module) und einem speziell konstruierten Sättigerstand wurden Sorptionsversuche an nanoskaligen Polymerschichten durchgeführt. Die Machbarkeit von Sorptionsmessungen mittels QCM konnte gezeigt werden, jedoch ist eine Analyse der Stofftransportparameter aufgrund lokal undefinierter gaseitiger Überströmungsbedingungen mit erheblichen Unsicherheiten behaftet (vgl. schematisch $\beta_{i,g}(x)$ in Abb. 2.3a). Zusätzlich ist aufgrund der kleinen Abmessungen eine Aktivitätseinstellung ungenau: Zwischen Sättiger und Messstelle treten durch die vorgegebene Geometrie der Gaszuleitung der Messzelle stark strömungsabhängige Druckverluste auf, die über eine Veränderung des Lösemittelpartialdrucks Einfluss auf die Gasphasenaktivität neh-

men. Aktivitätsänderungen sind mit Totzeiten im Bereich mehrerer Minuten verbunden und folglich nicht für die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten mit erwarteten Reaktionszeiten im Millisekundenbereich geeignet. Der Versuchsaufbau und die Ergebnisse der Messungen werden im Anhang A.2 dargestellt und diskutiert.

Abb. 2.4 zeigt den im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Messstand für die Bestimmung von Lösemittelstofftransportparametern in nanoskaligen Polymerschichten. Insbesondere müssen die Versuchsrandbedingungen präzise eingestellt und experimentell zugänglich sein. Der Versuchsaufbau basiert auf dem Prinzip eines gravimetrischen Sorptionsaufbaus nach Schabel² und wurde für die speziellen Anforderungen der QCM-Messtechnik angepasst (Schabel 2004). Er besteht im Wesentlichen aus der Sorptionszelle (1), einem Verdampfer (2), einer Vakuumpumpe (4), Temperierungsmöglichkeiten (3) und (5), einem verbindenden Rohrleitungssystem mit integrierten Ventilen und der Messwerterfassung.

Der zu untersuchende Polymerfilm wird im Spincoatingverfahren auf einen Quarzkristall beschichtet, die Probe anschließend in einen Vakuumhalter (QSense ALD holder) überführt und mit einem Beschwerungsring in der Probenaufnahme fixiert (Abb. 2.5). Der Vakuumhalter ist nach oben und unten offen, um einen einseitigen Druckeinfluss auf den Sensor zu vermeiden. Über eine Vakuumdurchführung in der Messzelle ist er mit der Ausleseinheit (QSense E1) verbunden. Innerhalb der Messzelle wird die Probe mit einer Gasphase mit vordefinierter Lösemittelaktivität in Kontakt gebracht, die über eine Temperaturdifferenz zwischen Messzelle und dem über eine Rohrleitung verbundenen Verdampfer realisiert wird. Nach dem Raoult-Dalton'schen Gesetz wird die Aktivität wie folgt errechnet:

$$a_{LM} = \frac{p_{LM}^*(T_{Verd})}{p_{LM}^*(T_{QCM})} \quad (2.15)$$

² Das Verfahren, bei dem die Probe nach Evakuieren der Messzelle reinem Lösemitteldampf ausgesetzt wird, wird nach Schabel „Reindampfmethode“ genannt

mit a_{LM} Lösemittelaktivität in der Gasphase
 $p_{LM}^*(T_{verd})$ Sattdampfdruck bei Verdampfertemperatur
 $p_{LM}^*(T_{QCM})$ Sattdampfdruck bei QCM-Messzellentemperatur

Die Temperatur aller Teilelemente kann separat eingestellt und gemessen werden: Die Messzelle ist in Boden und Decke über einen Thermostaten flüssig temperiert (Lauda ECO Gold RE 630G). Die Verdampfertemperatur wird über einen Doppelmantel geregelt (Thermostat: Lauda Proline RP855 C). Als Temperiermedium kommt in beiden Fällen Wasser zum Einsatz (5 – 95 °C). Um Kondensation innerhalb der Rohrleitungen zu vermeiden, werden diese über einen elektrischen Heizdraht auf einer Temperatur knapp oberhalb der Messzelltemperatur gehalten. Drei druckluftgesteuerte Faltenbalgventile (V1-V3) sind in die Rohrleitung integriert, um die Einzelemente des Messaufbaus während einzelner Schritte des Versuchsablaufs voneinander zu trennen. Die Ventile V4 und V5 werden zur Belüftung der Apparatur und zur Befüllung des Verdampfers mit Lösemittel genutzt. Temperatur (3x PT100 in Messzelle, Verdampfer, Rohrleitung) und Druck (mks Baratron 628D; 0,1-1000 Torr) werden an den im Fließbild angegebenen Stellen während der gesamten Versuchsdauer aufgezeichnet. Die Rohrleitungen sind möglichst kurz (Distanz Verdampfer-Messzelle: 50 cm) und mit einem Durchmesser von 12 mm gewählt, um gasseitige Widerstände durch unzureichende Lösemittelnachfuhr von der Verdampferseite zu minimieren.

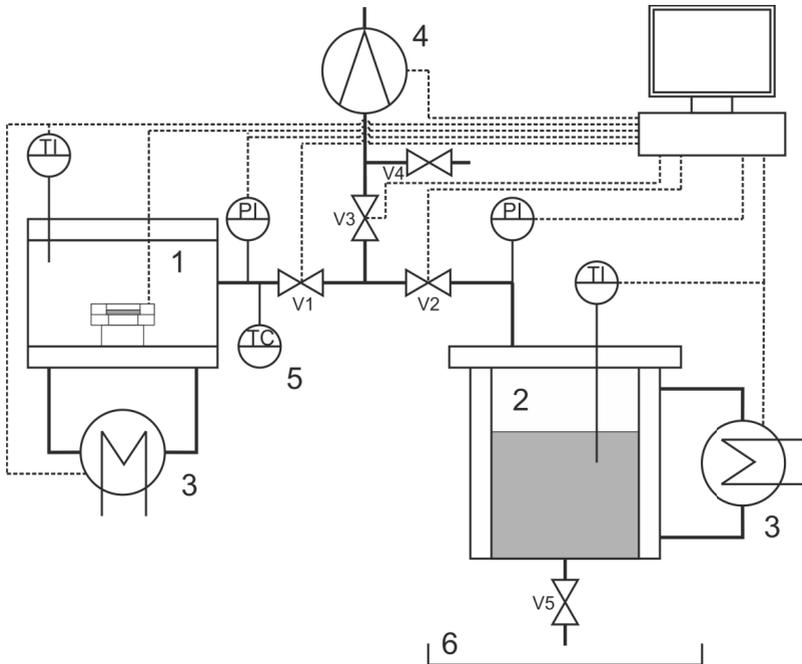


Abb. 2.4: Sorptionsaufbau zur Einstellung der Gasphasenaktivität. (1) Temperierbare QCM-Messzelle, (2) Temperierbarer Verdampfer, (3) Thermostaten, (4) Vakuumpumpe, (5) Schutzheizung der Rohrleitungen, (6) Lösemittelauffangwanne. Computergesteuerte Geräte sind durch Strichlinien gekennzeichnet.

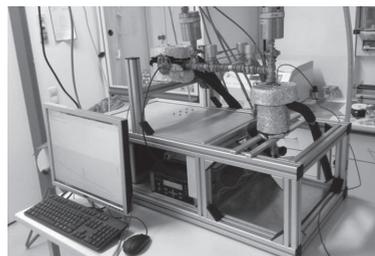
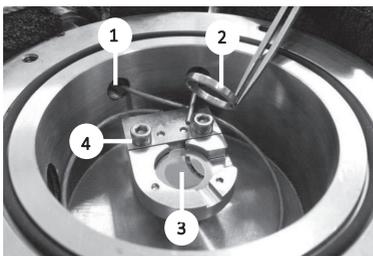


Abb. 2.5: Links: geöffnete QCM-Messzelle. (1) Verbindung zur Vakuumdurchführung, (2) Beschwerungsring, (3) Quarzkristall, (4) Vakuumhalter. Rechts: gesamter Messaufbau.

Vor Beginn einer Messung wird über die Vakuumpumpe Inertgas aus der gesamten Apparatur entfernt (V1-3 offen). Danach werden alle Ventile geschlossen und 200 ml Lösemittel von unten in den Verdampfer gesaugt (V5). Über einen Abgleich des gemessenen Verdampferdrucks mit der entsprechenden Antoine-Gleichung (Anhang A.1) kann überprüft werden, ob zusätzlich zum Lösemittel Umgebungsluft in den Verdampfer eingesaugt wurde. In diesem Fall wird die Gasphase durch Evakuieren erneut aus dem Verdampfer abgezogen (V2, V3 offen). Eine Sorptionsmessung ist in zwei Phasen aufgeteilt: eine Aufheizphase, in der gewartet wird, bis sich die voreingestellte Temperatur im Verdampfer eingestellt hat (V3 und V1 zu, V2 offen) und die eigentliche Sorptionsphase (V3 zu, V1 und V2 offen), in der schlagartig eine Aktivitätsänderung in der Messzelle aufgeprägt und bis zur Gleichgewichtseinstellung im Polymerfilm gewartet wird. Für anschließende Messungen mit dem gleichen Lösemittel kann die Messzelle über die drei Ventile V1, V3 und V4 belüftet und mit einer neuen Probe beladen werden. V2 ist währenddessen geschlossen. Vor Versuchsbeginn wird die Messzelle erneut evakuiert (V1, V3 offen). Tab. 2.3 fasst die Ventilstellungen der verschiedenen Teilschritte zusammen.

Tab. 2.3: Ventilstellungen in der Sorptionsapparatur für verschiedene Teilschritte

Aktion	V1	V2	V3	V4	V5
Verdampfer befüllen	zu	zu	zu	zu	offen
Einbringen der Probe	offen	zu	offen	offen	zu
Messzelle evakuieren	offen	zu	offen	zu	zu
Sorptionsprozess	offen	offen	zu	zu	zu
Aufheizphase	zu	offen	zu	zu	zu
Verdampfer entleeren	zu	offen	offen	offen	offen

Die Anlage wird über ein für speziell diesen Anwendungszweck entworfenes LabView-Programm vollautomatisch gesteuert. Es umfasst die übergeordnete Ansteuerung der QCM Messsoftware QSense QSoft, die Vorgabe von QCM-, Verdampfertemperatur und Ventilstellungen während der einzelnen Sorptionsschritte, sowie die kontinuierliche Aufzeichnung aller Drücke und Temperaturen.

3 Modellhafte Beschreibung des Stofftransports

Die in Polymernanoschichten während eines Sorptions- oder Desorptionsvorgangs ablaufenden Prozesse sind noch weitgehend ungeklärt und in der Literatur nicht in einen systematischen Zusammenhang gestellt. Ausgangspunkt für eine Analyse sind experimentelle Untersuchungsergebnisse aus der Literatur, die zeigen, dass Stofftransportvorgänge ab einem kritischen Schichtdickenwert bei weiterer Verringerung stark verlangsamt ablaufen. Zur Beurteilung, ob diese Ergebnisse tatsächlich durch eine Veränderung der Lösemittelmobilität innerhalb einer Polymerschicht oder durch ungeeignete Versuchsführung sowie unzureichende Modellannahmen zustande kommen, wird der Stofftransportprozess in einzelne Teilbereiche nach Abb. 3.1 unterteilt: Stofftransport in Gasphase und Polymerfilm, sowie das Phasengleichgewicht an der Phasengrenze. Zunächst werden homogene Filmeigenschaften (1-Schicht-Modell) angenommen. Diese Betrachtung wird am Ende von Kap. 4 durch die Einführung eines 2-Schicht-Modells erweitert. Dieses unterteilt den Film in einen substratnahen Bereich mit vom Kernbereich abweichenden Diffusions-eigenschaften.

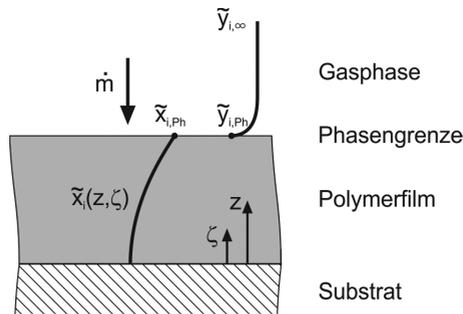


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Konzentrationsverlaufs eines Sorptionsprozesses von Lösemittel in einen Polymerfilm mit homogenen Eigenschaften über die gesamte Filmdicke.

Eine Anpassung von Modellvorstellungen an experimentelle Daten erlaubt Rückschlüsse auf die in Dünnschichtsystemen ablaufenden Vorgänge. Ausgehend vom abgebildeten allgemeinen Fall mit homogenen Filmeigenschaften über die gesamte Filmdicke werden am Ende dieses Kapitels verschiedene Modellvorstellungen entwickelt, die eine Variation der Randbedingungen des Sorptionsprozesses vorsehen. Die Messzelle des in Kapitel 2.3 vorgestellten Versuchsaufbaus ist temperierbar, sodass bei den verwendeten geringen Polymerfilmdicken (~50 - 700 nm) für die Modellierung isotherme Bedingungen vorausgesetzt werden können. Bei der Versuchsdurchführung wird mit reinen Lösemitteln in der Gasphase gearbeitet. Stoffübergangswiderstände können daher vernachlässigt werden.

Untersuchungen in der Literatur haben gezeigt, dass die Gleichgewichtsbeladung an Lösemittel im Film mit den Substrateigenschaften stark variieren kann (Vogt et al. 2005; García-Turiel et al. 2007). Es ist offen, ob dieses Verhalten einen Einfluss auf die Kinetik des Sorptionsvorganges hat und somit eine Effektüberlagerung stattfindet, oder ob das Phasengleichgewicht an der freien Oberfläche konstant bleibt, während sich am Substrat eine veränderte Gleichgewichtskonzentration einstellt. Ein Modell zur quantitativen Beschreibung des Phasengleichgewichts für Polymerfilme wurde von Flory und Huggins hergeleitet und wird in dieser Arbeit für den Vergleich mit Daten, die an mikrometerdicken Schichten bestimmt wurden, herangezogen.

Literaturstellen beschreiben eine Absenkung der Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der Trockenfilmdicke von Polymerfilmen (Vogt et al. 2004c; Vogt et al. 2005; Eastman et al. 2012). Bei der Annäherung der Schichtdicke an ein kleines Vielfaches des Gyrationradius der Polymerkomponente werden für die dortigen Versuche konzentrationsunabhängige und über die Schichtdicke konstante Diffusionskoeffizienten ermittelt. Konzentrationsunabhängigkeit ist an mikrometerskaligen Polymerschichten nicht zu erwarten. Es ist die Frage inwieweit die Auswertemethoden die Ermittlung eines konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten beeinflussen, oder ob damit die gezeigten Effekte widerlegt werden können. Im substratnahen Bereich ist zu erwarten, dass sich die Schichteigenschaften von denen des entsprechenden Kernmaterials stark

unterscheiden. Folglich ist eine Veränderung des Diffusionskoeffizienten in Substratnähe wahrscheinlich und wird für die Auswertung von Versuchsdaten herangezogen. Es ist weiterhin unklar, wie sich der Diffusionskoeffizient zur Grenzfläche hin ändert.

Unter Kenntnis der Randbedingungen können analytische Lösungen des Diffusionsproblems hergeleitet werden, die direkt einen rechnerischen Vergleich von Mess- und Simulationsdaten erlauben. Für konzentrations- und schichtdickenabhängige Diffusionskoeffizienten sind numerische Methoden notwendig. Für diesen Fall wurde eine bestehende Simulationsroutine an die verwendeten Versuchsrandbedingungen angepasst und für den Vergleich mit experimentellen Daten verwendet. In den folgenden Kapiteln werden die entsprechenden Modellansätze aufgezeigt und auf den speziellen Fall hin vereinfacht.

3.1 Stofftransport in der Gasphase

Der gaseitige Stofftransport lässt sich mithilfe der Gleichungen nach Stefan-Maxwell beschreiben. Diese berücksichtigen neben einem konzentrationsgetriebenen diffusiven Strom zusätzlich Schleppwirkungen aufgrund überlagerter konvektiver Stoffströme. Der Ansatz leitet sich auf Basis der molekularen Reibungs- und Stoßtheorie her. Für ideale Gase eines n-Komponentensystems gilt (Bird et al. 2007):

$$\frac{d\tilde{y}_i}{dz} = \sum_{j=1}^n \frac{1}{\tilde{\rho}_g \cdot D_{ij}^{SM}} (\tilde{y}_i \cdot \dot{n}_j - \tilde{y}_j \cdot \dot{n}_i) \quad (3.1)$$

mit: $\tilde{y}_{i,j}$ Molenbruch der Komponente i bzw j in der Gasphase
 z Ortskoordinate
 $\tilde{\rho}_g$ molare Gasdichte
 D_{ij}^{SM} Stefan-Maxwell-Diffusionskoeffizient
 $\dot{n}_{i,j}$ flächenbezogener Stoffstrom der Komponente i bzw. j

Für ein binäres Gemisch und einseitige Diffusion kann das Differentialgleichungssystem (3.1) exakt gelöst werden (Schlünder 1984). Für den flächenbezogenen Stoffstrom der Komponente i gilt:

$$\dot{n}_i = \beta_{i,g} \cdot \tilde{\rho}_g \cdot \ln \left(\frac{1 - \tilde{y}_{i,\infty}}{1 - \tilde{y}_{i,Ph}} \right) \quad (3.2)$$

- mit: $\beta_{i,g}$ Stoffübergangskoeffizient, $\beta_{i,g} = D_{i,g}^{SM} / S$
 $\tilde{y}_{i,\infty}$ Molenbruch der Komponente i in der Gasphase (Kern)
 $\tilde{y}_{i,Ph}$ Molenbruch der Komponente i an der Phasengrenze

Der Stoffübergangskoeffizient $\beta_{i,g}$ kann über geometriespezifische Sherwood-Korrelationen der Form $Sh = f(Re, Sc, Geometrie)$ bestimmt werden. Die dafür notwendigen binären Diffusionskoeffizienten $D_{i,g}^{SM}$ werden nach der Gruppenbeitragsmethode von Fuller berechnet (siehe Anhang A.1). Im Allgemeinen muss berücksichtigt werden, dass Stoffübergangskoeffizienten aufgrund lokal unterschiedlicher Überströmungsbedingungen (Baunach et al. 2015) und Anlaufeffekten an der Probenoberfläche (Krenn et al. 2011; Schmidt-Hansberg et al. 2011a) stark ortsabhängig sein können.

Der Betrachtung des gaseitigen Stofftransportkoeffizienten (= inverser Stoffübergangswiderstand) kommt in dieser Arbeit durch die Wahl der gaseitigen Randbedingungen eine untergeordnete Rolle zu. Bei der Versuchsführung von Sorptionsexperimenten nach der Reindampfmethode tritt kein Konzentrationsgefälle in der Gasphase auf. Es gilt daher $\beta_{i,g} \rightarrow \infty$ und die allgemeine Randbedingung dritter Art für Diffusion im Film (variabler Stoffstrom an der Filmoberseite) geht in eine Randbedingung erster Art (konstante Phasengrenzkonzentration) über. Diese Vereinfachung entspricht dem Übergang von Abb. 2.3a nach Abb. 2.3b. Gl. (3.2) wird stattdessen für Abschätzungsrechnungen, ob die experimentell getroffenen Annahmen tatsächlich erfüllt sind genutzt, sowie für die Vorhersage von Trocknungskurven in Kap 5.2. Lokale Unterschiede im gaseitigen Stoffübergangskoeffizienten werden dabei vernachlässigt.

3.2 Phasengleichgewicht

Das thermodynamische Gleichgewicht, das sich an der Phasengrenze einstellt, verknüpft Diffusionsvorgänge im Polymerfilm mit dem Stofftransport in der

angrenzenden Gasphase. Kann für die Gasphase die Zustandsgleichung des idealen Gases angenommen und die Verdichtung der Flüssigphase (Poynting-Korrektur) vernachlässigt werden, ist eine Beschreibung des stofflichen Gleichgewichts zwischen Gas- und Flüssigphase über das Gesetz von Raoult-Dalton möglich (Stephan et al. 2010):

$$\tilde{Y}_{i,Ph} = \frac{p_i}{p_{ges}} = \underbrace{\tilde{x}_{i,Ph}}_{a_i(\tilde{x}_{i,Ph})} \gamma_i \frac{p_i^*(T_{Ph})}{p_{ges}} \quad (3.3)$$

mit: p_i Partialdruck der Komponente i in der Gasphase
 p_{ges} Gesamtdruck
 $\tilde{x}_{i,Ph}$ Molenbruch der Komponente i an der Filmoberseite
 γ_i Aktivitätskoeffizient der Komponente i
 $p_i^*(T_{Ph})$ Satttdampfdruck der Komponente i
 a_i Aktivität der Komponente i

Gl. (3.3) beschreibt den Zusammenhang zwischen Gasphasen- und Flüssigphasenkonzentration, insofern ein Ausdruck für die Aktivität der Lösemittelkomponente bekannt ist. Bei der definierten Vorgabe von Gasphasenaktivitäten im Rahmen von Sorptionsmessungen ist fraglich, ob sich für nanoskalige Polymerschichten dieselben Gleichgewichtskonzentrationen wie in Mikrometerschichten einstellen. Für dünne Schichten wird von Lösemittelanreicherungen an der Substratoberfläche und damit implizit von einem Lösemittelgradienten innerhalb des Films im thermodynamischen Gleichgewichtszustand berichtet, siehe Einleitung zu Kap. 3. Auf die Betrachtung eines abweichenden Gleichgewichtsverhaltens in nanoskaligen Schichten soll bei der Herleitung der Modellgleichungen zur Aktivität zunächst verzichtet werden, um einen direkten Vergleich zwischen dem Phasengleichgewicht mikrometer- und nanometerskaliger Polymerschichten zu vereinfachen. Inwiefern diese Annahme gerechtfertigt ist, wird später anhand experimenteller Untersuchungen zum Gleichgewicht überprüft.

Die Aktivität wird über die Gibb'sche Mischungsenthalpie berechnet, die sich aus einem enthalpischen und einem entropischen Anteil zusammensetzt (Lechner et al. 2010):

$$\ln(a_i) = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial(\Delta G_M)}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} \quad (3.4)$$

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \cdot \Delta S_M \quad (3.5)$$

mit: R allgemeine Gaskonstante
 ΔG_M freie Mischungsenthalpie
 n_i Stoffmenge der Komponente i
 ΔH_M Mischungsenthalpie
 ΔS_M Mischungsentropie

Für die Modellierung des Aktivitätskoeffizienten in Polymerlösungen wird häufig ein Ansatz nach Flory und Huggins (Flory 1953) genutzt. Die Polymerlösung wird in ein dreidimensionales Gitter aufgeteilt, das seinerseits aus einer großen Anzahl gleich großer Volumenelemente besteht. Lösemittelmoleküle und Polymersegmente werden als gleich große Kugeln betrachtet, die jeweils ein Volumenelement ausfüllen. Polymermoleküle bilden entsprechend ihrem Polymerisierungsgrad Kugelketten mit der Segmentanzahl P . Alle Gitterelemente werden nach den Prinzipien der statistischen Thermodynamik mit N_p Polymer- und N_i Lösemittelsegmenten aufgefüllt. Dies führt zu einem Ausdruck für die Mischungsentropie des Systems:

$$\begin{aligned} \Delta S_M &= -k_B (N_i \cdot \ln \varphi_i + N_p \cdot \ln \varphi_p) \\ &= -R (n_i \cdot \ln \varphi_i + n_p \cdot \ln \varphi_p) \end{aligned} \quad (3.6)$$

mit: k_B Boltzmannkonstante
 $N_{i,P}$ Segmentanzahl der Komponente i bzw. Polymer
 $\varphi_{i,P}$ Volumenanteil der Komponente i bzw. Polymer
 $n_{i,P}$ Stoffmenge der Komponente i bzw. Polymer

Die Herleitung der Mischungsentropie ΔS_m gilt streng nur für athermische Mischungen (Gitterbesetzung durch Polymersegment und Lösemittel gleich wahrscheinlich) und konzentrierte Polymerlösungen (gleichmäßige Verteilung von Polymersegmenten in der Lösung).

Ein Ausdruck für die Mischungsenthalpie ΔH_m folgt aus einer Betrachtung der binären Segmentwechselwirkungen zwischen benachbarten Zellen, die im Wechselwirkungsparameter χ_{iP} erfasst werden. Unter Vernachlässigung von Exzessvolumina $\Delta V_m = 0$ gilt:

$$\Delta H_M = \Delta U_M + p\Delta V_M = \Delta U_M = n_i \varphi_p \chi_{iP} RT \quad (3.7)$$

mit: χ_{iP} Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter
 φ_i Volumenanteil der Komponente i

Für gute Lösemittel sind die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösemittelmolekülen favorisiert und es gilt $\chi_{iP} < 0$. Für $\chi_{iP} > 0$ werden die Polymersegmente nicht ausreichend solvatisiert und die Polymermoleküle fallen aus. Man spricht von einem schlechten Lösemittel (Lechner et al. 2010).

Unter der Annahme, dass sich die Mischungsentropie rein nach dem kombinatorischen Anteil in Gl. (3.6) bestimmen lässt, kann nun die freie Mischungsenthalpie berechnet werden

$$\Delta G_M = R T (\chi_{iP} \cdot n_i \cdot \varphi_p + n_i \cdot \ln \varphi_i + n_P \cdot \ln \varphi_P) \quad (3.8)$$

und aus ihr durch Differentiation der Aktivitätskoeffizient:

$$\ln(a_i) = \ln(1 - \varphi_p) + \left(1 - \frac{\tilde{v}_i}{\tilde{v}_P}\right) \varphi_P + \chi_{iP} \varphi_P^2 \quad (3.9)$$

mit: $\tilde{v}_{i,P}$ molares Volumen der Komponente i bzw. Polymer

Die Bestimmung des Wechselwirkungsparameters χ_{iP} erfolgt i.d.R. durch Anpassung an Messdaten, da er entgegen der theoretischen Herleitung teilweise eine ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit aufweist. Von Flory wird dies auf die Vereinfachung auf einen rein kombinatorischen Entropieanteil zurückge-

führt, der infolge spezifischer Wechselwirkungen zwischen den Lösungskomponenten erweitert werden müsste. Diese zusätzlichen Wechselwirkungen werden entgegen der Herleitung durch die Einführung eines entropischen Anteils des Flory-Huggins-Parameters χ_{iP} berücksichtigt, der nur experimentell zugänglich ist (Flory 1970).

3.3 Diffusion im Film

Für den flächenbezogenen Stoffstrom aufgrund eines Konzentrationsgefälles (Diffusionsstrom) in einem ortsfesten, volumenbezogenen Koordinatensystem gilt für eine Komponente i bei isotropen Diffusionsbedingungen nach dem Fick'schen Gesetz:

$$j_i = -D_i \frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial z} \quad (3.10)$$

mit: D_i Fick'scher Diffusionskoeffizient im volumenbezogenen Koordinatensystem
 z Ortskoordinate im volumenbez. Koordinatensystem
 \tilde{c}_i molare Konzentration der Komponente i

Durch Bilanzierung um ein infinitesimales Volumenelement und die Eingrenzung auf einen eindimensionalen Diffusionsprozess, beispielsweise entlang der Höhe eines Polymerfilms, kann Gl. (3.10) in das zweite Fick'sche Gesetz überführt werden:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_i \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (3.11)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (\text{für } D_i \neq f(c)) \quad (3.12)$$

mit: c_i Massenkonzentration der Komponente i

Gl. (3.11) stellt die Differentialgleichung dar, die zur Beschreibung der Molekülbewegung aufgrund Diffusion gelöst werden muss. Die Formulierung in Massen- ist äquivalent zu Molenkonzentrationen und wurde hier für die Be-

trachtung gravimetrischer Experimente vorgenommen. Für den Spezialfall Konzentrations- und ortsunabhängiger Diffusionskoeffizienten geht die Diffusionsgleichung in Gl. (3.12) über. Bei Kenntnis der Start- und Randbedingungen kann die Differentialgleichung unter bestimmten Annahmen analytisch gelöst oder mit numerischen Methoden approximiert werden.

Im Falle von Polymer-Lösemittel-Systemen ist eine analytische Lösung nur in Grenzfällen unter sehr definierten experimentellen Randbedingungen möglich, da der Diffusionskoeffizient eine starke Konzentrationsabhängigkeit aufweist. Abhängig vom Materialsystem kann er zwischen Werten in der Größenordnung reiner Flüssigkeiten ($\sim 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) und Feststoffen ($\sim 10^{-13} - 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) variieren. Werden innerhalb eines Experimentes sehr große Konzentrationsbereiche durchschritten, ist demnach eine Vereinfachung nach Gl. (3.12) nicht anwendbar. Stattdessen wird eine Funktion zur Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten benötigt. Im Bereich von Polymer-Lösemittel-Systemen hat sich zu diesem Zweck eine Modellierung nach der Freie-Volumen-Theorie etabliert (Vrentas et al. 1977; Fujita 1991). Sie basiert auf einer Weiterentwicklung des Starrkugelmodells nach Cohen und Turnbull (Cohen et al. 1959) zum Selbstdiffusionskoeffizienten in reinen Flüssigkeiten. Es gilt im binären Fall:

$$D_i^V = D_{0i} \cdot \exp \left\{ - \frac{x_i \hat{V}_i^* + \xi_{i,P} x_P \hat{V}_P^*}{\hat{V}^{FH} / \gamma_{i,P}} \right\} \quad (3.13)$$

mit: D_{0i} vorexponentieller Faktor
 $x_{i,P}$ Massenbruch der Komponente i (Lsm.) bzw. P (Polymer)
 $\hat{V}_{i,P}^*$ benötigtes spezifisches freies Lückenvolumen der Komponente i bzw. P
 $\xi_{i,P}$ Verhältnis der molaren Volumina der „jumping units“
 \hat{V}^{FH} vorhandenes mittleres spezifisches freies Lückenvolumen
 $\gamma_{i,P}$ Überlappungsfaktor

Das freie Lückenvolumen, das durch thermische Schwankungen ständig umverteilt wird, ist darin die für die Diffusion maßgebliche Größe. Der exponentielle Ansatz beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass sich neben einem Molekül

oder dem Teil eines Moleküls (sog. „jumping unit“) ein ausreichend großes freies Volumenelement befindet, sodass es einen Diffusionsschritt vollziehen kann. Der Überlappungsfaktor berücksichtigt, dass sich benachbarte Moleküle das gleiche freie Volumen teilen.

$$\hat{V}^{FH} = x_i K_{I,i} (K_{II,i} - T_{g,i} + T) + x_P K_{I,P} (K_{II,P} - T_{g,P} + T) \quad (3.14)$$

mit: $T_{g,i,P}$ Glasübergangstemperatur der Komponente i bzw. P
 T Temperatur in Kelvin

Die Faktoren $K_{I,i}$ und $K_{II,i}$ sind aus anderen physikalischen Größen zusammengesetzte Freie-Volumen-Parameter, die das Expansionsverhalten der Komponente i beschreiben. Alle Freie-Volumen-Parameter können prinzipiell nach Zielinski und Duda durch Gruppenbeitragsmethoden und Reinstoffdaten vorhergesagt werden, weisen aber nur eine unzureichende Genauigkeit auf (Zielinski et al. 1992). In der Regel werden diese daher an Messdaten angepasst.

Bei konstanter Temperatur folgt aus Gleichung (3.13) und (3.14) ein allgemeiner Exponentialansatz, der mit den Parametern A, B, C für die Anpassung des konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten an Messdaten genutzt werden kann (Jeck et al. 2011; Siebel et al. 2015):

$$D_i = \exp\left(-\frac{A+B \cdot X_{i,P}}{1+C \cdot X_{i,P}}\right) \quad (3.15)$$

Die Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit erfolgt dabei über die Lösemittelmassenbeladung $X_{i,P}$ der Polymerkomponente. Diffusionsdaten in mikrometerskaligen Schichten liegen in dieser Form vor (Anhang A.1). und dienen als Vergleich für die in dieser Arbeit ermittelten Diffusionskoeffizienten.

Lösemittelaufnahme oder -abgabe einer Polymerprobe ist stets mit einer Volumenänderung des Films und einer lokalen Verschiebung der Randbedingungen der Diffusionsgleichung (3.11) verbunden. Diese muss im ortsfesten, volumenbezogenen Koordinatensystem durch die Einführung einer zusätzli-

chen Differentialgleichung berücksichtigt werden. Von Hartley und Crank wurde daher ein alternatives mitbewegtes Referenzsystem, das sich auf die Masse des Polymers bezieht, vorgeschlagen (Hartley et al. 1949). Der Polymerfilm wird dazu entlang einer neuen Ortskoordinate ζ in Elemente gleicher Polymermasse eingeteilt. Eine Umrechnung volumenbezogener in polymerbezogene Größen ermöglicht die Verwendung des Fick'schen Gesetzes analog Gleichung (3.11) auch im polymerbezogenen Referenzsystem.

$$\frac{\partial X_{i,P}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(D_i^P \frac{\partial X_{i,P}}{\partial \zeta} \right) \quad (3.16)$$

$$D_i^P = D_i^V \cdot \varphi_P^2 \quad (3.17)$$

$$\frac{\partial \zeta}{\partial z} = \varphi_P \quad (3.18)$$

mit: $X_{i,P}$ Massenbelastung des Polymers mit Komponente i
 ζ polymerbezogene Ortskoordinate
 D_i^P Fick'scher Diffusionskoeffizient im polymermassenbezogenen Koordinatensystem

Gleichungen (3.17) und (3.18) dienen zur Transformation zwischen orts- und polymerbezogenem Koordinatensystem unter Vernachlässigung der Ausdehnungen bzw. Schrumpfungen des Polymerfilms in x,y-Richtung. Eine Normierung der Koordinate ζ des mitbewegten Koordinatensystems auf die Gesamtpolymermasse ζ_{max} bzw. die Trockenfilmdicke z_{max} ergibt:

$$\frac{\partial X_{i,P}}{\partial t} = \frac{1}{\zeta_{max}^2} \frac{\partial}{\partial (\zeta/\zeta_{max})} \left(D_i^P \frac{\partial X_{i,P}}{\partial (\zeta/\zeta_{max})} \right) \quad (3.19)$$

Das mitbewegte Koordinatensystem erlaubt aufgrund der Normierung der Randbedingungen auf die Stellen $\zeta/\zeta_{max} = 0$ und $\zeta/\zeta_{max} = 1$ gegenüber der beweglichen Filmoberfläche im ortsfesten Koordinatensystem eine vereinfachte Implementierung in numerische Löser.

3.4 Lösungsmethoden der Diffusionsgleichung

Die Kinetik rein Fick'scher Diffusion ist allein vom Diffusionskoeffizienten und einem treibenden Konzentrationsgefälle abhängig. Für Polymer-Lösemittel-Systeme gilt sie oberhalb der Glasübergangstemperatur und wird in der Literatur als „Case I - Diffusion“ bezeichnet. Das Signal einer Massenänderung aufgrund von Lösemittelsorption ist proportional $kt^{0,5}$ mit k als allgemeinem Proportionalitätsfaktor und $n = 0,5$ als Exponent der Zeitabhängigkeit.

Tab. 3.1: Klassifizierung von Diffusionsarten (Crank 1976).

Diffusionstyp	Proportionalität	Zeitverhältnisse
Case I	$kt^{0,5}$	$t_{diff} \gg t_{relax}$
Case II	kt^1	$t_{diff} \ll t_{relax}$
„Nicht-Ficksch“ / anomal	$kt^{0,5 \dots 1}$	$t_{diff} \approx t_{relax}$

Unterhalb der Glasübergangstemperatur muss ein zusätzlicher Kinetikfaktor, die Kettenrelaxation, einbezogen werden. Wird die Kinetik der Lösemittelaufnahme vorwiegend durch die Umwandlung von glasartigen in amorphe Polymerdomänen bestimmt, spricht man von „Case II - Diffusion“. Der Prozess ist von der konstanten Ausbreitungsgeschwindigkeit $\sim t$ ($n = 1$), mit der sich die Lösemittelfront innerhalb des Polymerfilms ausbreitet, bestimmt. Im Zwischenbereich $0,5 < n < 1$ findet eine Überlagerung beider Kinetiken statt. Allgemein wird dieser Bereich als „nicht-Fick'sch“ oder „anomal“ bezeichnet. Entgegen der Begrifflichkeit wird dieser Mechanismus ebenfalls über das zweite Fick'sche Gesetz beschrieben, unterscheidet sich allerdings durch die Vorgabe der Randbedingungen.

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wird eine starke Verlangsamung des Diffusionsprozesses in Polymernanoschichten ermittelt. Eine Beeinflussung durch einen Glasübergang wird nicht erwartet, da alle Experimente oberhalb der Glasübergangstemperatur des untersuchten Hauptstoffsystems Polyvinylacetat/Methanol durchgeführt wurden. Da in der Literatur von einer Veränderung der Glasübergangstemperatur im Vergleich zu mikrometerskaligen Schichten berichtet wird, erfolgt zur Diskussion jedoch zusätzlich eine Gegenüberstellung mit einem Modellansatz aus dem Bereich der anomalen Diffusion.

Case II – Diffusion wurde ausgeschlossen, da keine Proportionalität $\sim t$ beobachtet wurde. Für beide Diffusionsbereiche wird in diesem Kapitel die analytische Lösung der Diffusionsgleichung für die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten hergeleitet.

Im Verlauf der Experimente wird ersichtlich, dass eine Schichtdickenabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wahrscheinlich ist. Zu diesem Zweck wurden schichtdickenabhängige Diffusionskoeffizientenmodelle eingeführt, die nur numerisch gelöst werden können.

Die Auswirkungen, die ein schichtdickenabhängiger Diffusionskoeffizient für einen Trocknungsprozess hat, sind ebenfalls nur mit numerischen Methoden vorhersagbar. Diese werden zum Ende dieses Kapitels eingeführt.

3.4.1 Analytische Lösungen

Unter Kenntnis der Rand- und Anfangsbedingungen, sowie vereinfachenden Annahmen existiert für die Diffusionsgleichung (3.11) eine analytische Lösung, die die Anpassung von Diffusionskoeffizienten an instationäre Sorptionsexperimente ermöglicht. Für einen konstanten Diffusionskoeffizienten D_i kann Gl. (3.11) zu Gl. (3.12) umgeformt werden. Unter Annahme einer konstanten Schichtdicke h während des gesamten Sorptionsverlaufs kann im ortsfesten Koordinatensystem gerechnet werden, da die Randbedingung an der Filmoberseite $z = h$ lokal und zeitlich fixiert ist. Ist kein gasseitiger Widerstand vorhanden, kann die Oberflächenkonzentration direkt angegeben werden.

Konstante Oberflächenkonzentration

Vor Versuchsbeginn befindet sich der Polymerfilm im Gleichgewicht mit der Umgebung. Es herrscht eine konstante Lösemittelkonzentration c_{i0} über die gesamte Filmhöhe vor:

$$c_i(t = 0, 0 \leq z \leq h) = c_{i0} \quad (3.20)$$

Zum Startzeitpunkt des Sorptionsexperiments wird durch die Änderung der Gasphasenaktivität über das thermodynamische Gleichgewicht instantan eine konstante Lösemittelkonzentration $c_{i\infty}$ an der Oberseite $z = h$ des Films eingestellt:

$$c_i(t > 0, z = h) = c_{i\infty} \quad (3.21)$$

Das Substrat ist impermeabel für Lösemittelmoleküle, d.h.:

$$D_i \left. \frac{\partial c_i}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (3.22)$$

Das resultierende Gleichungssystem kann mit den mathematischen Lösungsmethoden der Separation der Variablen oder der Laplacetransformation gelöst werden. Es ergibt sich folgender Ausdruck für den Konzentrationsverlauf über die Zeit (Crank 1976):

$$\frac{c_i - c_{i0}}{c_{i\infty} - c_{i0}} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(-\frac{D_i(2n+1)^2\pi^2 t}{4h^2}\right) \cos\left(\frac{(2n+1)\pi z}{2h}\right) \quad (3.23)$$

Unter Einführung der Bezeichnungen M_t und M_∞ für die Gesamtlösemittelmasse, die zu einem Zeitpunkt t bzw. zu Ende des Sorptionsprozesses eingedrungen ist, gilt demnach:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2\pi^2} \exp\left(-\frac{D_i(2n+1)^2\pi^2 t}{4h^2}\right) \quad (3.24)$$

Die Kurzzeitlösung zu Gl. (3.24) lautet

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{2 \cdot D_i}{h} \sqrt{t} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\pi}} + \underbrace{2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc} \frac{nh}{\sqrt{D_i t}}}_{\approx 0} \right\} \quad (3.25)$$

Der zweite Term innerhalb der Klammer kann für kurze Sorptionszeiten $M_t/M_\infty < 0,5$ vernachlässigt werden. Aus der grafischen Darstellung der Sorptionskinetik M_t/M_∞ über \sqrt{t} kann aus der Anfangssteigung S_A der Messkurve der Diffusionskoeffizient bestimmt werden

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{D_i^{0,5}}{h} \sqrt{t} \Leftrightarrow D_i = \frac{\pi}{4} S_A^2 h^2 \quad (3.26)$$

Für die Eindringtiefe Δz der von der Filmoberseite aufgeprägten Konzentrationsstörung in das Filmvolumen gilt (Cussler 1997):

$$\Delta z = \sqrt{D_i \cdot \Delta t} \quad (3.27)$$

Für lange Versuchszeiten muss nur der erste Term von Gl. (3.24) beachtet werden. Aus einer Auftragung von $\ln(1 - M_t/M_\infty)$ gegen t kann über die Ermittlung der Steigung S_E zum Ende des Sorptionsexperiments ebenfalls der Diffusionskoeffizient ermittelt werden.

$$\frac{d}{dt} \left\{ \ln \left(1 - \frac{M_t}{M_\infty} \right) \right\} = - \frac{D_i \pi^2}{4 \cdot h^2} \Leftrightarrow D_i = -4 \cdot S_E \frac{h^2}{\pi^2} \quad (3.28)$$

Gln. (3.24), (3.26) und (3.28) stellen drei Möglichkeiten einen Diffusionskoeffizienten an ein Sorptionsexperiment anzupassen dar. Bei Gültigkeit der vereinfachenden Annahmen ist zu erwarten, dass alle drei Anpassungsmethoden den gleichen Wert für den Diffusionskoeffizienten $D_i(\bar{X}_i)$ ergeben. Er wird der mittleren Lösemittelbeladung $\bar{X}_i = 0,5 \cdot (X_{i0} + X_{i\infty})$ zwischen Anfang und Ende des Sorptionsvorganges zugeordnet und unter Betrachtung einer mittleren Schichtdicke $\bar{h} = 0,5 \cdot (h_0 + h_\infty)$ berechnet.

Zeitabhängige Oberflächenkonzentration (Two-Stage-Diffusion)

Kettenumlagerungsprozesse im Bereich des Glasübergangs werden häufig durch die Einführung einer zeitabhängigen Lösemittelkonzentration an der Filmoberseite modelliert. Die Oberflächenkonzentration springt auf einen Wert c_{i1} und relaxiert mit einer Zeitkonstante k hin zum Gleichgewichtswert $c_{i\infty}$. Dieser Mechanismus ist durch einen schnellen Lösemittelaufnahmeprozess $\sim t^{0,5}$ gekennzeichnet, der sich anschließend aufgrund der Dominanz der Kettenrelaxationsdynamik verlangsamt. Die mathematische Beschreibung weicht von der Lösung mit konstanter Oberflächenkonzentration in der Randbedingung bei $z = h$ ab (Crank 1976; Vogt et al. 2004c).

$$c_i(t > 0, z = h) = c_{i1} + (c_{i\infty} - c_{i1})(1 - \exp(-kt)) \quad (3.29)$$

Eine Lösung entsprechend Gl. (3.24) ergibt sich zu:

$$\begin{aligned} \frac{M_t}{M_\infty} = & \phi \cdot \left[1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left(-\frac{D_i(2n+1)^2 \pi^2 t}{4h^2}\right) \right] + (1 - \\ & \phi) \left[1 - \frac{\tan(\sqrt{\psi}) \exp(-\psi \phi)}{\sqrt{\psi}} - \right. \\ & \left. \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2 \left(1 - \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4\psi}\right)} \exp\left(-\frac{D_i(2n+1)^2 \pi t}{4h^2}\right) \right] \end{aligned} \quad (3.30)$$

$$\phi = \frac{c_1}{c_\infty} ; \quad \psi = \frac{k \cdot h^2}{D_i} \quad (3.31)$$

mit: ϕ dimensionsloses Verhältnis der Oberflächenkonzentration zum Start und Ende der Messung ($= c_{i1}/c_{i,\infty}$)

ψ inverse dimensionslose Deborah-Zahl

k Relaxationsgeschwindigkeit

Der erste Summand in Gl. (3.30) entspricht der analytischen Lösung für eine konstante Grenzflächenkonzentration mit dem Anteil ϕ . Die zweite dimensionslose Kennzahl ψ gleicht formal einer inversen Deborah-Zahl und beschreibt das Verhältnis von Diffusions- zu Relaxationszeit.

Die experimentelle Umsetzung der beiden analytischen Lösungen für konstanten und zeitabhängige Oberflächenkonzentration mit ihren Annahmen ($D_i, h = \text{const.}$) erfolgt durch die Wahl kleiner Aktivitätssprünge für einen Sorptionsschritt, da der Film in diesem Fall nur wenig Lösemittel aufnimmt. Schichtdicke und Diffusionskoeffizient ändern sich somit beide aufgrund des kleinen Konzentrationsfensters nur geringfügig und können als näherungsweise konstant angesehen werden.

3.4.2 Konzentrations- und schichtdickenabhängige Diffusionskoeffizienten

Für eine analoge Betrachtung des Sorptionsprozesses nach einer gaseitiger Randbedingung erster Art entsprechend Abschnitt 3.4.1 (konstante Oberflächenkonzentration) aber unter Berücksichtigung konzentrations- und schichtdickenabhängiger Diffusionskoeffizienten wird aufgrund des resultierenden stark nichtlinearen Differentialgleichungssystems auf numerische Lösungsverfahren zurückgegriffen. Die Diffusionsgleichung wird entsprechend Gleichung (3.19) in Polymerkoordinaten formuliert. Die gas- und substratseitige Randbedingung, sowie die Anfangsbedingung lauten im polymerbezogenen Referenzsystem:

$$\text{AB: } X_{iP}(t = 0, 0 \leq \zeta \leq \zeta_{max}) = X_{iP0} \quad (3.32)$$

$$\text{RB1: } X_{iP}|_{\zeta=\zeta_{max}} = X_{iP\infty} \quad \text{für } t \geq 0 \quad (3.33)$$

$$\text{RB2: } j_i^P|_{\zeta=0} = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial X_{iP}}{\partial \zeta}|_{\zeta=0} = 0 \quad \text{für } t \geq 0 \quad (3.34)$$

Die Lösung des Differentialgleichungssystems erfolgt in der Programmierumgebung VISUAL BASIC auf Basis einer FORTRAN Unterroutine aus der NAG[®] Library (D03PFF) (Schabel 2004; Scharfer 2009; Jeck 2012). Bei Kenntnis der Anfangslösemittelbeladung X_{iP0} und der stationären Endbeladung $X_{iP\infty}$ im Gleichgewicht eines Sorptionssprunges kann ein beliebiger Diffusionskoeffizientenverlauf $D_i(X_{iP}, z)$ vorgegeben werden, der entsprechend Gl. (3.17) als polymerbezogene Größe implementiert wird. Durch die Simulation sind Lösemittelkonzentrationsprofile über die Filmhöhe zugänglich. Zum Vergleich mit gravimetrischen Sorptionsexperimenten wird die mittlere (integrale) Lösemittelbeladung zu jedem Simulationszeitpunkt errechnet. Ein Vergleich zwischen analytischen Lösemethoden aus dem vorigen Kapitel und den Ergebnissen lokal variabler Diffusionskoeffizienten erfolgt über eine Überführung in die Form M_t/M_∞ und die volumenbezogene Form D_i des Diffusionskoeffizienten, die für die Simulation vorausgesetzt wurde.

3.4.3 Trocknungsprozesse

Aus dem Vergleich zwischen experimentell bestimmten Sorptionskurven und den oben dargelegten Auswertungsmethoden resultiert, dass der Diffusionskoeffizient eine stark schichtdicken- als auch konzentrationsabhängige Größe ist (vgl. Kap. 4.5.2). Auf dieser Basis werden Trocknungssimulationen von mikrometerskaligen Nassfilmen hin zu nanoskaligen Polymerschichten durchgeführt und mit entsprechenden mikrometerskaligen Trockenfilmen verglichen, um die Auswirkungen der Grenzflächen auf charakteristische Größen der Trocknung (Dauer, Lösemittelkonzentrationsverläufe, Restlösemittelgehalte) zu bestimmen.

Für Trocknungssimulationen kann die gleiche Simulationsumgebung wie für die numerische Beschreibung von Sorptionsexperimenten genutzt werden. Die Oberflächenkonzentration ist allerdings nicht konstant sondern wird über den gasseitigen Stofftransport nach Gl. (3.2) und das thermodynamische Gleichgewicht nach Gl. (3.3) an den Lösemitteltransport im Film gekoppelt. Die gasseitige Randbedingung der Diffusionsgleichung geht über in:

$$\text{RB1: } j_i^P \Big|_{\zeta=\zeta_{max}} = -D_i^P \cdot \frac{1}{\hat{v}_P} \cdot \frac{\partial x_{iP}}{\partial \zeta} \Big|_{\zeta=\zeta_{max}} = \dot{m}_i \text{ für } t \geq 0 \quad (3.35)$$

Es gelten die Anfangsbedingung (AB) und Randbedingung an der Substratseite (RB2) gemäß Gl. (3.32) und (3.33).

4 Experimentelle Untersuchungen¹

Ausgangspunkt für die experimentelle Einordnung des Lösemittelstofftransports in Polymernanoschichten ist die Auswahl geeigneter Stoffsysteme, die auf der einen Seite Validierungsexperimente der neu aufgebauten Messtechnik erlauben und andererseits eine tiefere Analyse der Stofftransportmechanismen beim Übergang von mikrometer- zu nanometerskaligen Schichten ermöglichen.

Auf Basis des Kenntnisstandes über mikrometerskalige Polymerschichten ist zu erwarten, dass das Gleichgewicht sowohl unabhängig von der Stoffübertragungskinetik als auch der Polymerfilmdicke ist. Entgegen dieser Aussage wird in der Literatur von einer starken Substrat- und Schichtdickenabhängigkeit des Phasengleichgewichts berichtet (siehe Kap. 1.2.2). Für die in dieser Arbeit untersuchten Stoffsysteme wird daher im ersten Schritt die Konzentrations- und Schichtdickenabhängigkeit des Phasengleichgewichts auf den gewählten Substratmaterialien bestimmt. Weicht dieses vom Kern-Verhalten² ab, können einerseits erste Aussagen über den integralen Lösemittelgehalt in Nanoschichten getroffen werden.

Auf der anderen Seite hat eine abweichende Gleichgewichtsfeuchte entscheidenden Einfluss auf die Bestimmung des konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten und muss in die modellbasierte Bestimmung nach Kap. 3.4 einbezogen werden. Messdaten bei großer Polymerfilmdicke sollen als Validierungsgrundlage der neu aufgebauten Messtechnik herangezogen werden.

¹ Johannes Göcke (Göcke 2015) und Andreas Altvater (Altvater 2015) haben ihre Diplom- bzw. Bachelorarbeit zur experimentellen Ermittlung und Auswertung von Sorptionsexperimenten an Polymernanoschichten durchgeführt.

² Als „Kern-Verhalten“ werden in dieser Arbeit Vergleichsdaten für Phasengleichgewicht und Diffusionskoeffizient bezeichnet, die im Kern eines Polymerfilms gelten. Dies ist hier gleichbedeutend mit Daten aus mikrometerskaligen Schichten, bei denen aufgrund des geringen Grenzflächenanteils Oberflächeneinflüsse vernachlässigt werden können.

Im zweiten Schritt wird die Sorptionskinetik untersucht. Ziel ist es zunächst eine generelle Aussage über die Anwendbarkeit der auf Mikrometerschichten basierenden analytischen Auswertemethoden nach Kap. 3.4 zu treffen. Insbesondere für geringe Schichtdicken ist aufgrund der kurzen Sorptionsintervalle und einer hohen Durchfeuchtungsgeschwindigkeit nur eine begrenzte Verfügbarkeit von Messdaten zu erwarten, die vor allem die in der Literatur vorherrschend genutzte Kurzzeitlösung (KZL) in ihrer Gültigkeit beschränkt. Untersuchungen in der Literatur legen trotz der Nutzung der KZL die Existenz eines schichtdickenabhängigen Diffusionskoeffizienten nahe. Unklar ist zum Zeitpunkt dieser Arbeit allerdings, inwiefern die aus Mikrometerschichten bekannte Konzentrationsabhängigkeit Einfluss auf die Schichtdickenabhängigkeit nimmt und die in der Literatur verwendeten Auswertemethoden beeinflusst. Für eine gemeinsame Betrachtung wird in diesem Kapitel eine geeignete Messroutine vorgestellt, mit der beide Effekte getrennt voneinander betrachtet werden können. Der Mechanismus, warum der Diffusionskoeffizient eine starke Funktion der Schichtdicke ist, ist bisher nur unzureichend in der Literatur geklärt. Auf Basis unterschiedlicher Analysemethoden wird ein Modell vorgeschlagen, dass sowohl die Schichtdicken- als auch die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten berücksichtigt.

4.1 Materialauswahl

Der Fokus der Untersuchungen liegt auf dem Materialsystem Polyvinylacetat/Methanol³ (PVAc/MeOH) (PVAc: Carl Roth, $\tilde{M}_W^{PVAc} = 55000 - 70000 \text{ g mol}^{-1}$), zu dem aus unabhängigen Messungen an Mikrometerschichten Daten sowohl zum Phasengleichgewicht als auch zum konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten vorliegen (siehe Abb. 4.1). Diese wurden am Institut für Thermische Verfahrenstechnik vielfach experimentell bestimmt, validiert und mehrfach publiziert (Saure et al. 1995; Mamaliga et al. 2004; Schabel 2004). Im Vergleich zu anderen Polymer-Lösemittelsystemen weist der Diffusionskoeffizient von PVAc/MeOH eine geringe Konzentrationsabhängig-

³ Die Ergebnisse zum Stoffsystem PVAc/MeOH sind in *Macromolecules Science* 48 (22) (2015), 8285-8293 publiziert.

keit auf, sodass für das Einstellen der Gleichgewichtsbeladung Versuchsdauern im Minutenbereich erwartet werden.

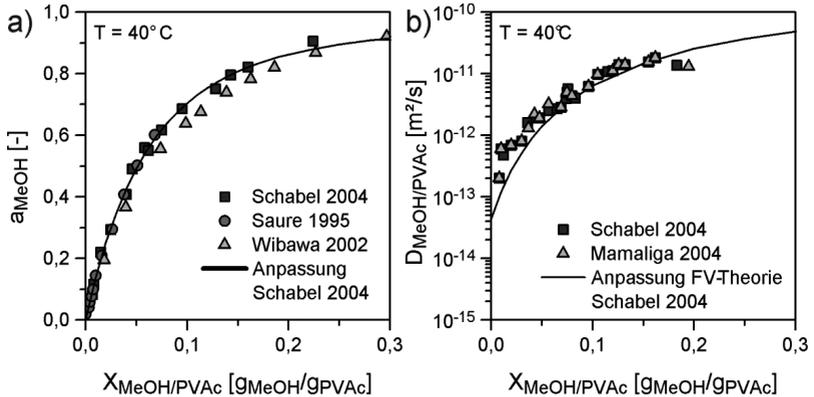


Abb. 4.1: Vergleichsdaten für (a) Phasengleichgewicht und (b) Diffusionskoeffizient von Methanol in Polyvinylacetat. Messungen bei $\sim 30\mu\text{m}$ Trockenfilmdicke und 40°C .

Die Glasübergangstemperatur von reinem PVAc mit dieser Molmasse beträgt $T_g^{\text{PVAc}} = 29 - 33^\circ\text{C}$ (Schabel 2004). Für Sorptionsversuche bei 40°C wird erwartet, dass sich PVAc stets oberhalb der Glasübergangstemperatur befindet und eine Veränderung des Phasengleichgewichts und des Diffusionskoeffizienten durch einen Glasübergang im Kern-Bereich während des Versuchs ausgeschlossen werden kann.

Als weiteres Vergleichssystem für das Phasengleichgewicht wurde Polyvinylpyrrolidon/Wasser (PVP/ H_2O) mit unterschiedlichen Molekulargewichten gewählt (PVP-K25: Sigma-Aldrich, $\bar{M}_W^{\text{PVP-K25}} \sim 24000 \text{ g mol}^{-1}$; PVP-K10, Sigma-Aldrich, $\bar{M}_W^{\text{PVP-K10}} \sim 10000 \text{ g mol}^{-1}$). Zu diesem Stoffsystem liegen sowohl Daten zum Kern-Verhalten (Kachel et al. 2012), als auch schichtdickenabhängig ermittelte Phasengleichgewichtsdaten vor (Vogt et al. 2005). Die Glasübergangstemperatur von reinem PVP liegt je nach Molmasse zwischen $T_g^{\text{PVP}} = 100 - 150^\circ\text{C}$. Bei einer Versuchstemperatur von 40°C liegen trockene Polymerfilme folglich im glasartigen Zustand vor. Ein quantitativer Zusammen-

hang zwischen Glasübergangstemperatur, Molmasse und dem Wassergehalt von PVP-Filmen ist bei Buera gegeben (Buera et al. 1992). Durch die Sorption von Wasser in PVP-Filme ist zusätzliches freies Lückenvolumen vorhanden und die Glasübergangstemperatur sinkt. Bei einer Versuchstemperatur von 40°C wird auf Basis der Messdaten von Buera für PVP-K10 (PVP-K25) bei einer Lösemittelbeladung von $X_{H_2O} = 0,13$ ($X_{H_2O} = 0,18$) ein Überschreiten der Glasübergangstemperatur erwartet.

Für den Literaturvergleich werden zunächst nur Phasengleichgewichtsdaten herangezogen. Eine Betrachtung des Diffusionskoeffizienten wird in Anhang A.4 vorgenommen. Die von Vogt et al. gezeigten Messdaten an PVP-K10 sind auf Hexadimethylsilazan-Substraten ermittelt und weisen eine starke Schichtdickenabhängigkeit auf. Zusätzlich weichen die dortigen Kern-Daten vor allem im mittleren Feuchtebereich von $X_{H_2O} = 0,13 - 0,6$ vom Phasengleichgewichtsverhalten in Kachel et al. 2012 ab. In eigenen Messungen bleibt zu überprüfen, inwiefern die Literaturdaten validiert oder falsifiziert werden können.

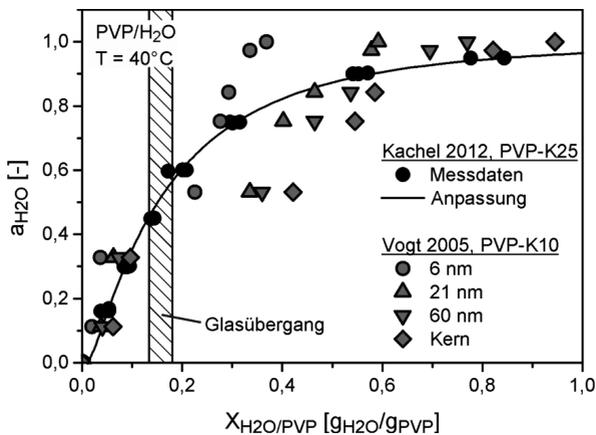


Abb. 4.2: Vergleichsdaten für das Phasengleichgewicht von PVP/H₂O bei 40°C.

Als Beispielsystem für die organische Photovoltaik wurde ein Polymerkomplex aus Poly(3,4-ethylendioxythiophen) und Polystyrolsulfonsäure mit dem Lösemittel Wasser (PEDOT:PSS/H₂O; Heraeus, Clevios P VP Al 4083, Dispersion in

Wasser mit $x_{f_{est}} = 0,013 - 0,017$ gewählt. Es wird in organischen Leuchtdioden und Solarzellen zur Energieniveauanpassung für einen effizienten Ladungstransports innerhalb der Bauteile eingesetzt. Vergleichsdaten wurden von Peters bestimmt (Peters et al. 2011).

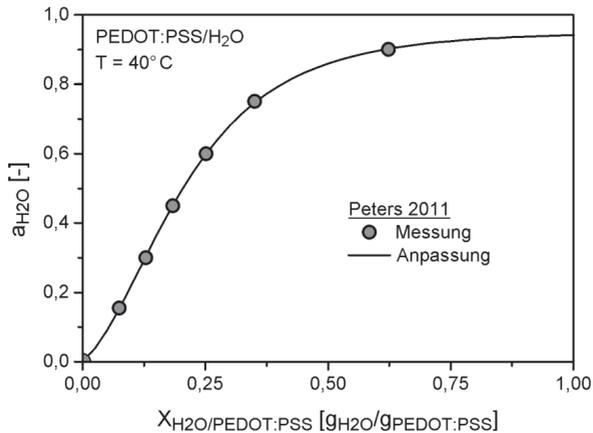


Abb. 4.3: Vergleichsdaten für das Phasengleichgewicht von PEDOT:PSS/H₂O bei 40°C.

Die gezeigten, am Institut für Thermische Verfahrenstechnik bestimmten Phasengleichgewichtsdaten wurden gravimetrisch an einer Sorptionsapparatur auf Basis einer Magnetschwebewaage (Schabel 2004) bzw. in einer speziell entwickelten Apparatur in einem Klimaschrank bestimmt (Peters et al. 2011; Kachel et al. 2012). Aufgrund der vergleichsweise geringen Messsensitivitäten können Massenänderungen an Nanoschichten mit diesen Apparaturen nicht aufgelöst werden. Diese werden mit der in dieser Arbeit verwendeten Quarz-Kristall-Mikrowaage zugänglich. Stoffdaten der Materialien, die für die Modellierung des Stofftransports und für die Umrechnung des QCM-Massensignals in Schichtdicken erforderlich sind, sowie die gezeigten Kern-Vergleichsdaten sind in Anhang A.1 tabelliert.

4.2 Probenvorbereitung

Nanoskalige Polymerschichten wurden über das Spincoatingverfahren aus einer Lösung auf Quarz-Kristall-Substraten mit unterschiedlichen Oberflächenmaterialien (Gold: QSense QSX301, SiO₂: QSense QSX303) beschichtet. Zur Verbesserung der Oberflächenbenetzung wurde bei wasserbasierten Stoffsystemen Ethanol zur Herabsetzung der Oberflächenspannung der Beschichtungslösung zugesetzt (Zusammensetzung siehe Tab. 4.1).

Die Quarzkristalle wurden unabhängig vom Oberflächenmaterial in drei aufeinanderfolgenden Schritten für jeweils neun Minuten im Ultraschallbad gereinigt:

1. Zur Entfernung von Polymerrückständen auf der Kristalloberfläche im Lösemittel der vorhergehenden Beschichtungslösung
2. In Aceton
3. In Ethanol

Zwischen jedem Reinigungsschritt wurde der Kristall mit Druckluft abgeblasen. Der letzte Ultraschallschritt erfolgt in hochreinem Ethanol, um durch bereits verunreinigtes Lösemittel keine Fremdpartikel in den Reinigungsprozess einzutragen, die durch Haftung auf dem Sensor aufgrund der hohen Messsensitivität den nachfolgenden Messprozess verfälschen können.

Vor der Beschichtung wurden die Resonanzfrequenzen (Obertonanzahl: $n = 3, 5, 7, 9$, Obertonanzahl: $N = 4$) des unbeschichteten Kristalls in der geschlossenen QCM-Messzelle bei Sorptionstemperatur an Umgebungsluft bestimmt (Abb. 4.4, Punkt 1). Der Kristall wurde mittels einer Adhäsionsfolie auf dem Drehteller des Spincoaters befestigt. Auf diese Weise wird ausgeschlossen, dass die Beschichtungslösung während des Spincoatingprozesses auf die Unterseite des Substrats gelangt und dort abgeschiedenes Polymer den Messprozess verfälscht (Even 2013). Die Dauer für Beschichtung und Trocknung auf dem Spincoater betrug 60 s (Punkt 2).

Anschließend wurde die Massendifferenz über eine Differenzmessungen der Resonanzfrequenzen und anschließende Mittelwertbildung aus den Ergebnis-

sen der Einzelfrequenzdifferenzen gebildet (Punkt 3). Tab. 4.1 gibt eine Übersicht über die verwendeten Beschichtungslösungen, Spincoatingparameter und erzielte Polymerfilmdicken h_P .

$$h_{P,n} = \frac{c_S \cdot (f_{n,unbesch} - f_{n,besch} + \Delta f_{n,Tr})}{\rho_P \cdot n} \quad (4.1)$$

$$h_P = \frac{1}{N} \sum_n h_{P,n} \quad \text{mit } n = 3, 5, 7, 9; N = 4 \quad (4.2)$$

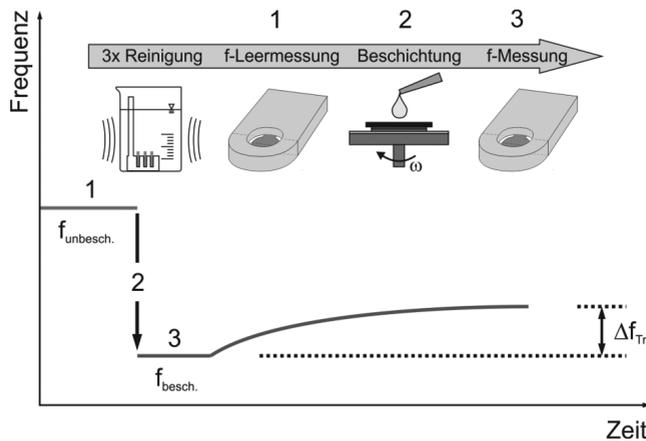


Abb. 4.4: Schematische Darstellung des Probenvorbereitungsprozesses und der Bestimmung der Trockenmasse aus Frequenzdifferenzmessungen vor und nach der Beschichtung.

Vor jeder Messung wurde die Messzelle evakuiert. Für Materialien mit extrem geringem Diffusionskoeffizienten ist zu erwarten, dass die Filme während des Spincoatingprozesses nicht vollständig trocknen und während des Evakuierungsprozesses eine Massenabnahme $\Delta f_{n,Tr}$ auftritt. Diese muss in die Bestimmung der Trockenfilmdicke einbezogen werden (siehe Abb. 4.4 und Gl. (4.1)). Für Methanol-Polyvinylacetat-Schichtsysteme wurde keine signifikante Nachtrocknung verzeichnet.

Tab. 4.1: Übersichtstabelle über Beschichtungslösungen, Spincoatingparameter und erzeugte Polymerfilmdicken (trocken). Für PVAc ist ein Bereich angegeben, da unterschiedliche Beschichtungsversuche mit gleichen Parametern stark vom Experimentator selbst und dem Substratmaterial abhängen. Alle Schichtdicken ohne Bereichsangabe entsprechen Einzelmessungen.

Polymer	Beschichtungslösung	x_{fest} [-]	Spincoating	h_{tr} [nm]
PVAc	PVAc/MeOH	0,1	60 μ L, 76rpm	567 \pm 118
		0,05	120 μ L, 76rpm	331
		0,05	60 μ L, 76rpm	212 \pm 16
		0,03	60 μ L, 76rpm	113 \pm 5
		0,025	60 μ L, 76rpm	35 \pm 3
		0,01	60 μ L, 76rpm	20 \pm 3
PVP-K25	PVP/H ₂ O/EtOH*	0,1	60 μ L, 76rps	437
		0,07	60 μ L, 76rps	254
		0,06	60 μ L, 76rps	208
		0,05	60 μ L, 76rps	165
		0,04	60 μ L, 76rps	113
		0,02	60 μ L, 76rps	51
		0,01	60 μ L, 76rps	27
PVP-K10	PVP/H ₂ O/EtOH*	0,05	60 μ L, 76rps	79
		0,025	60 μ L, 76rps	47
PEDOT:PSS	VPAI40.83/EtOH**	\sim 0,01	60 μ L, 76rps	33
		\sim 0,01	40 μ L, 76rps	41

* H₂O:EtOH = 50:50 Ma%

** VPAI40.83:EtOH = 80:20 Vol%.

4.3 Messroutine und Auswertung

Für die Bestimmung der Stofftransportparameter wurde eine stufenweise Erhöhung der Gasphasenaktivität mit möglichst kleinen Aktivitätsintervallen vorgenommen. Abb. 4.5 zeigt diese Vorgehensweise am Beispiel einer 51 nm PVAc Schicht in Kontakt mit Methanol.

Nach Bestimmung der Trockenmasse wird die Messzelle auf eine Sorptions-temperatur von 40°C temperiert und für 2h evakuiert (nicht gezeigt). Der Verdampfer wird für die Aktivitätseinstellung nach Gl. (2.15) auf eine konstante Temperatur geregelt ($\Delta t = 20 \text{ min}$). Anschließend folgt der eigentliche Sorptionsschritt: Durch Öffnen des Zugangsventils zur Messzelle wird sprunghaft eine neue Gasphasenaktivität aufgeprägt und bis zur Gleichgewichtseinstellung

der Frequenzverlauf durch Massenänderung des Polymerfilms aufgezeichnet (für PVAc/MeOH: $\Delta t = 5 \text{ min}$). Die zu den Aktivitätssprüngen zugehörigen Verdampfertemperaturen können Anhang A.5 entnommen werden.

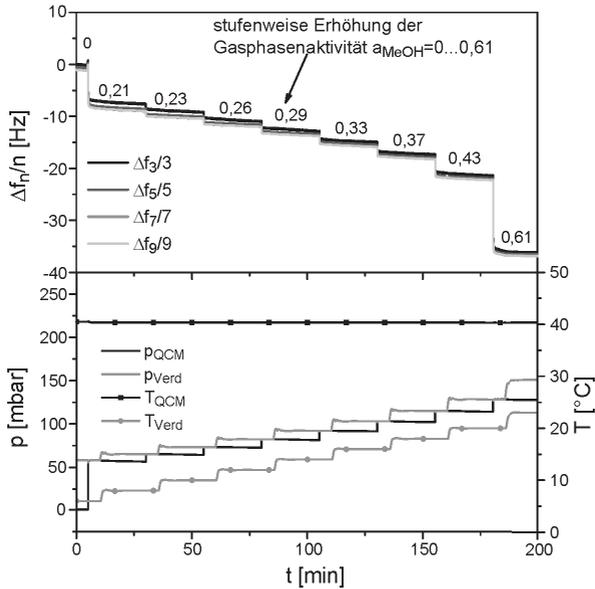


Abb. 4.5: Schrittwise QCM-Messroutine für die Bestimmung des Phasengleichgewichts und des Diffusionskoeffizienten am Beispiel einer 51 nm dicken PVAc-Schicht. (a) Frequenzsignal. Die Zahlenangaben entsprechen der über die Temperaturdifferenz in Verdampfer und Messzelle eingestellten Gasphasenaktivität des Lösemittels. (b) Druck- und Temperaturmessung in Messzelle und Verdampfer. Zur besseren Unterscheidung sind die Temperaturmessungen mit Symbolen markiert.

Nach der sprunghaftigen Druckänderung bleibt der Druck in der Anlage konstant. Entgegen dieser Beobachtung ist im Frequenzverlauf des QCM-Messsignals ein linearer Drift im Bereich der Messgenauigkeit zu beobachten (max. Drift laut Hersteller: 1 Hz h^{-1} , Drift in Messungen: $< 1 \text{ Hz h}^{-1}$ bzw. $< 0,2 \text{ nm h}^{-1}$). Dieser nimmt über die Versuchsdauer hinweg ab. Folglich wird für jeden Sorptionsprung gesondert eine Driftkorrektur nach Abb. 4.6 vorgenommen. Der gesamte Sorptionsverlauf wird in Einzelsprünge unterteilt, zu

deren Beginn die Aufheizphase im Verdampfer steht, in der Druck und Aktivität in der QCM-Messzelle konstant sind. Der Zeitpunkt des Sorptionssprunges wird zu $t = 0$ verschoben. Für $t < 0$ (hier von $t = -300$ s bis $t = -30$ s) wird eine lineare Regression der Messwerte durchgeführt und vom gesamten Messsignal subtrahiert, um den Drift des gesamten Sorptionssprunges zu korrigieren.

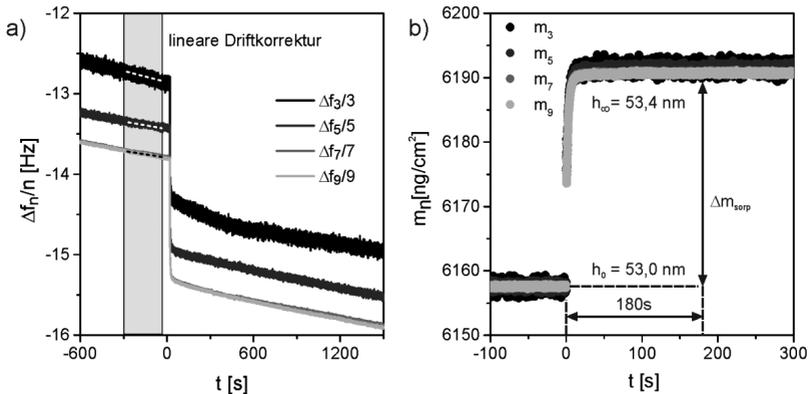


Abb. 4.6: Lineare Driftkorrektur des QCM-Messsignals. (a) Unkorrigiertes Frequenzsignal. (b) Über Sauerbrey-Gleichung umgerechnetes Massesignal nach Driftkorrektur.

Die Auswertung erfolgt in einer selbst programmierten Excel-VBA-Routine, bei der für eine Verkürzung der Rechnerzeiten zunächst die Anzahl der aufgenommenen Datenpunkte im Bereich der Aufheizphase und nach Einstellung des Phasengleichgewichts reduziert wird. Anschließend wird der Zeitpunkt bestimmt, ab dem das Phasengleichgewicht bei konstantem Massensignal erreicht ist ($t = 180$ s für das Stoffsystem PVAc/MeOH). Zu diesem Zeitpunkt wird die Massenzunahme des Films durch Lösemittelsorption bestimmt und zur Masse des vorigen Sorptionsschrittes addiert. Anschließend erfolgt die Anpassung des Diffusionskoeffizienten nach den unterschiedlichen Methoden Kurzzeitlösung, Auswertung über den gesamten Zeitbereich (hier: 180 s), Langzeitlösung und Two-Stage-Diffusion. Für die Berechnung der Summenterme in Gl. (3.24) und (3.30) wurde die Summe nach dem zehnten Glied abgebrochen. Die Ergebnisse der einzelnen Frequenzsignale für den Lösemittelgehalt im

Phasengleichgewicht und den Diffusionskoeffizienten wurden separat ermittelt und zum Ende der Berechnungen gemittelt.

Der Vorteil einer stufenweisen Erhöhung der Gasphasenaktivität in kleinen Schritten ist in Abb. 4.7 am Beispiel von PVAc/MeOH (durchgezogene Linien) dargestellt. Die eingezeichneten Punkte entsprechen den Aktivitäten, die für die experimentellen Untersuchungen in dieser Arbeit sukzessive eingestellt wurden. Für eine Änderung des Prozesswegs (z.B. kleine bzw. große Aktivitätsintervalle im Sorptionsprung) wird in der Regel kein Unterschied im stationären Endwert erwartet. Eine Übereinstimmung des Phasengleichgewichtswerts in QCM-Messungen mit unabhängig ermittelten Kern-Werten ist somit eine Bestätigung der korrekten Anwendung der Messtechnik und der genutzten QCM-Modellierungsmethode.

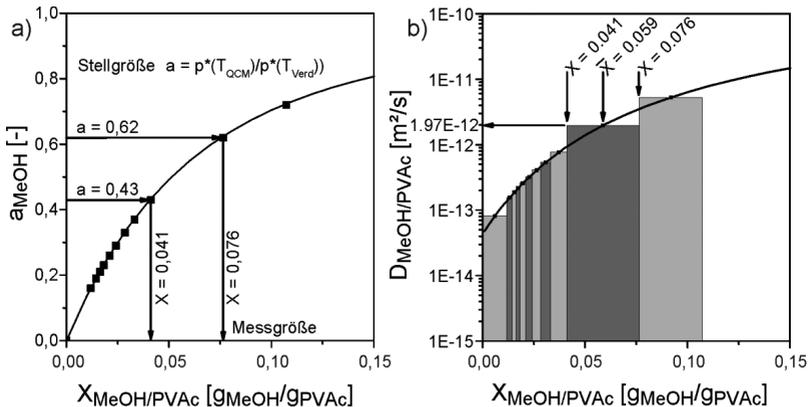


Abb. 4.7: Methode zur stufenweisen Ermittlung (a) des Phasengleichgewichts und (b) des Diffusionskoeffizienten. Die dargestellten Daten entsprechen den Kern-Daten des Stoffsystems PVAc/MeOH bei 40°C an ~30 µm dicken Filmen (Schabel 2004).

Die Kinetikkurve des Sorptionsprungs zwischen den einzelnen Gleichgewichtspunkten wird für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten ausgewertet. Bei analytischen Anpassungsmethoden, wie sie in dieser Arbeit zunächst genutzt werden, ist dafür ein ausreichend kleines Konzentrationsintervall not-

wendig, da ansonsten die theoretisch getroffenen Voraussetzungen nicht erfüllt sind (konstanter Diffusionskoeffizient, konstante Polymerfilmdicke). Vor allem im Bereich geringer Lösemittelfeuchten müssen daher kleine Konzentrations sprünge gewählt werden, da dort der Diffusionskoeffizient um mehrere Größenordnungen variiert.

Literaturergebnisse, die die analytische Kurzzeitlösung über große Konzentrationsintervalle nutzen, sind daher kritisch infrage zu stellen (Vogt et al. 2004c; Vogt et al. 2005). Die dort getroffenen Aussagen zur Variation des Diffusionskoeffizienten über die Schichtdicke sind qualitativ belastbar, da jeweils die gleichen (großen) gasseitigen Aktivitätsunterschiede gewählt wurden, dennoch ist eine genaue Aussage über die Konzentrationsabhängigkeit und deren Beeinflussbarkeit durch die Auswertemethode nicht zugänglich.

In Anhang A.3 ist eine Abschätzungsrechnung zur Verwendung der mittleren Schichtdicke für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten innerhalb der einzelnen Sorptionsintervalle aufgeführt. Demnach ist anhand von Kern-Daten mikrometerskaliger Schichten im ersten und den beiden letzten Intervallen eine maximale Abweichung des Diffusionskoeffizientenwerts von $\leq 10\%$ zu erwarten, während für alle anderen eine Abweichung $\leq 2\%$ bestimmt wurde. Eine generelle Aussage über eine Abweichung des Diffusionskoeffizienten vom Kern-Wert als Folge der Schichtdickenabhängigkeit ist folglich auch bei der Nutzung größerer Aktivitätsintervalle möglich. Der hier gewählte Ansatz zielt darauf ab, eine Aussage sowohl über die Schichtdicken- als auch Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten treffen zu können. Die größten Abweichungen der ermittelten Stofftransportparameter sind dabei für den ersten und die letzten beiden Sorptions sprünge zu erwarten, da hier aufgrund messtechnischer Einschränkungen große Aktivitäts- bzw. Beladungs-differenzen auftreten.

4.4 Untersuchungen zum Phasengleichgewicht

4.4.1 Validierung von Messtechnik und Auswertemethode

Zur Validierung des neu aufgebauten Messstandes wurde zunächst die Lösemittelaufnahme verschiedener Polymerfilme untersucht, deren Schichtdicke mehrere hundert Nanometer beträgt. Als Vergleich wurden die in Kap. 4.1 aufgezeigten Flory-Huggins-Anpassungen, die an Messdaten aus komplementären und vielfach validierten Messständen angepasst wurden, herangezogen. Die entsprechenden Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ_{iP} sind Anhang A.1 aufgeführt.

Abb. 4.8 - Abb. 1.1 zeigen bei 40°C bestimmte Sorptionsisothermen, die über eine stufenweise Variation der Gasphasenbedingungen mit dem jeweiligen Lösemittel bestimmt wurden. Aufgetragen ist die Aktivität des Lösemittel a_{LM} über der Lösemittelbeladung X_{LM} . Für die Stoffsysteme PVAc/MeOH und PVP/H₂O wurden Validierungsmessungen für Trockenfilmdicken im Bereich von ~250 – 700 nm durchgeführt. Für PEDOT:PSS konnten aufgrund der geringen Feststoffkonzentration von $x_{fest} = 0,017$ in der kommerziellen Ausgangslösung nur Schichtdicken im Bereich von 30 – 40 nm untersucht werden. Jeder Datenpunkt ist dabei aus einer Mittelwertbildung der Messfrequenzen f_3 , f_5 , f_7 und f_9 gebildet. Die zugehörige Standardabweichung ist als Fehlerbalken im Diagramm eingetragen. Zu beachten ist, dass sich die Fehlerintervalle vom ersten zum letzten Messpunkt hin addieren, da der Gleichgewichtswert $X_{LM,i+1}$ durch Addition der aufgenommenen Massendifferenz zum vorherigen Messwert $X_{LM,i}$ bestimmt wird.

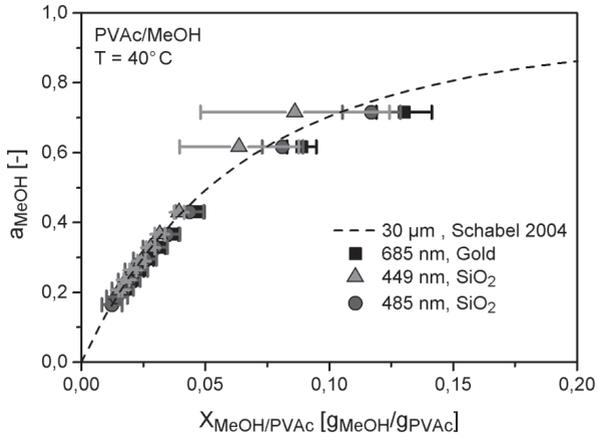


Abb. 4.8: Sorptionsisothermen des Stoffsystems PVAc/MeOH bei 40°C. Vergleich von Literaturdaten mit eigenen Messungen an Nanoschichten.

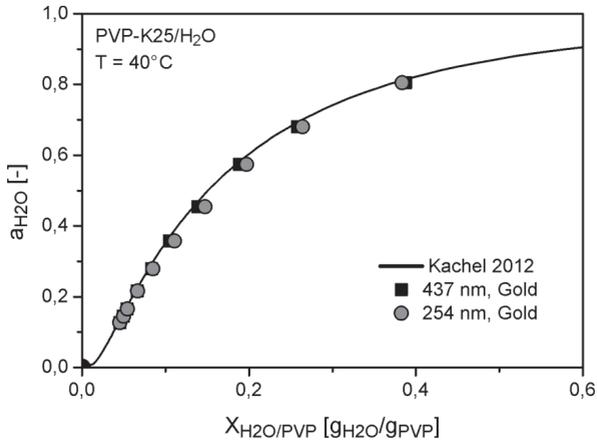


Abb. 4.9: Sorptionsisothermen des Stoffsystems PVP/H₂O bei 40°C. Vergleich von Literaturdaten mit eigenen Messungen an Nanoschichten.

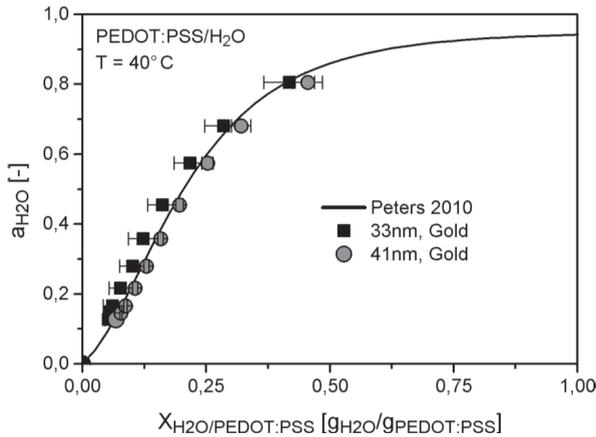


Abb. 4.10: Sorptionsisothermen des Stoffsystems PEDOT:PSS/H₂O bei 40°C. Vergleich von Literaturdaten mit eigenen Messungen an Nanoschichten.

Anhand der dargestellten Sorptionsversuche konnte an drei verschiedenen Stoffsystemen gezeigt werden, dass die mittels QCM bestimmten Sorptionsisothermen mit Vergleichsdaten aus der Literatur sehr gut übereinstimmen. Für die beiden dickeren PVAc-Schichten (685, 485 nm) ist zu hohen Aktivitäten hin eine zunehmende Abweichung des Mittelwerts der experimentell bestimmten Beladung zu erkennen. Diese kann mit der additiven Fehlerermittlung erklärt werden. Für die dritte Vergleichsmessung (449 nm, Gold) ist eine Abweichung hin zu kleineren Lösemittelbeladungen zu verzeichnen. Die extreme Ausdehnung der Fehlerintervalle bei hohen Lösemittelbeladungen ist auf eine fehlerbehaftete Frequenzmessung beim vorletzten Messwert zurückzuführen. Eine Gesetzmäßigkeit der geringen Abweichungen vom Kern-Wert mikrometerskaliger Schichten ist für die Vergleichsmessungen nicht ableitbar. Die Sorptionsdaten von PVP/H₂O und PEDOT:PSS/H₂O stimmen ebenfalls mit den Literatur-Messwerten überein.

Zur Auswertung wurde in allen Fällen die Sauerbrey-Gleichung (2.13) verwendet und vorausgesetzt, dass deren Gültigkeitskriterien erfüllt sind. Für die hohe Schichtdicken und Lösemittelbeladungen ist zu erwarten, dass Polymerfilme sich nicht mehr starr, sondern viskoelastisch verhalten. Daher wurde für die

gezeigten Gleichgewichtsmessungen eine Überprüfung des Gültigkeitskriteriums nach Reviakine 2011 durchgeführt.

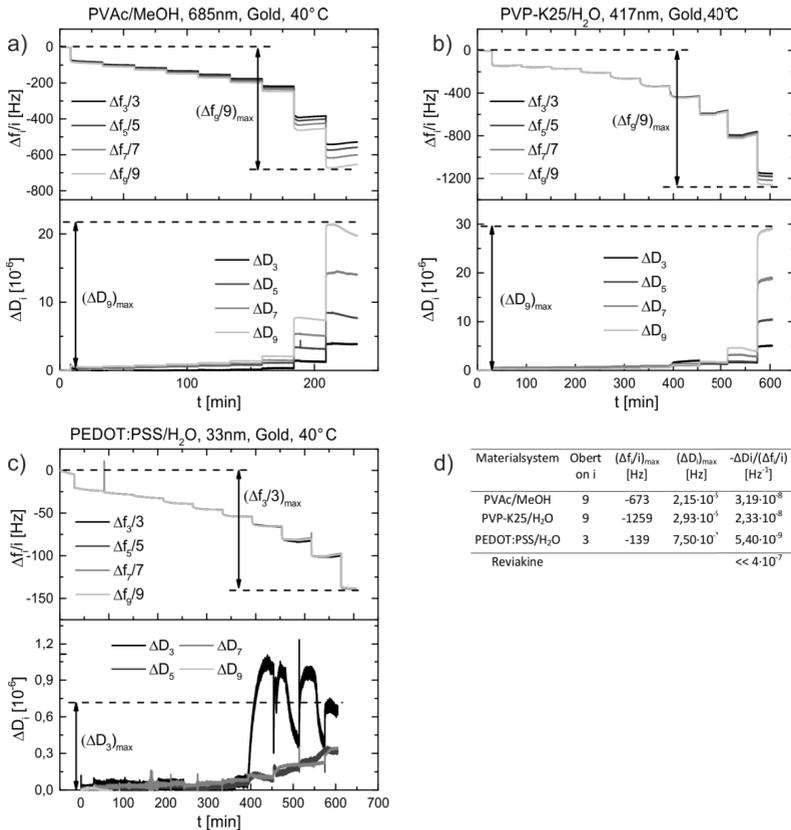


Abb. 4.11: Gegenüberstellung von Frequenz- und Dissipationssignal zur Überprüfung der Validität der Sauerbrey-Gleichung. (a),(b),(c): Messdaten der einzelnen Stoffsysteme. (d) Überprüfung des Gültigkeitskriteriums für die Sauerbrey-Gleichung nach Reviakine 2011.

In Abb. 4.11 sind für PVAc/MeOH, PVP-K25/H₂O und PEDOT:PSS/H₂O die Frequenzabnahme (Massenzunahme) durch den stufenweisen Sorptionsprozess und das zugehörige Dissipationssignal dargestellt. Für PVAc und PVP-K25 wurden jeweils die Filme mit der höchsten Trockenfilmdicke auf die Anwendbar-

keit der Sauerbrey-Gleichung untersucht. Für beide Proben verlaufen die normierten Frequenzsignale für die ersten Sorptionssprünge kongruent und fächern zu hohen Lösemittelfeuchten hin auf. Das Auffächern weist auf ein stärker viskoelastisches Verhalten hin. Dies wird durch die konstante Zunahme der Dissipation als Maß für die Energie, die während eines Schwingungszyklus nicht in die Schwingung eingetragen wird, bestätigt.

Zum Ende der Messung sind Frequenzdifferenz und Dissipationssignal maximal. An dieser Stelle wird eine Überprüfung des Gültigkeitskriteriums nach Reviakine durchgeführt. Für beide Proben liegt das ermittelte Frequenz / Dissipations-Verhältnis im Gültigkeitsbereich der Sauerbrey-Gleichung. Die Untersuchung der jeweils höchsten Schichtdicke stellt eine Größtfehlerabschätzung dar. Dies wird zusätzlich an der Untersuchung der viel dünneren PEDOT:PSS-Schicht (33nm) deutlich: Die Frequenzen liegen für den gesamten Sorptionsverlauf deckungsgleich übereinander. Auch hier gilt die Sauerbrey-Gleichung.

Alle Messungen zeigen, dass mit der neu aufgebauten Messtechnik Sorptionsisothermen der unterschiedlichen Stoffsysteme mit hoher Genauigkeit bestimmt werden können. Die Auswertemethode nach der Sauerbrey-Gleichung wurde erfolgreich angewandt und deren Gültigkeit überprüft. Zusätzlich wurde aufgezeigt, dass die gewählte Messroutine für unterschiedliche Stoffsysteme reproduzierbar mit unabhängig bestimmten Messdaten und deren Anpassung übereinstimmen.

4.4.2 Schichtdicken- und Substratvariation

In Abb. 4.12a sind Messdaten der Sorptionsisothermen des Stoffsystems PVAc/MeOH auf SiO₂ im Schichtdickenbereich von 488 – 51 nm dargestellt. Entsprechend den Messungen an der dicksten Schicht, die bereits im vorigen Validierungskapitel diskutiert wurden, ist für alle Schichtdicken keine nennenswerte Abweichung des Gleichgewichts von den Kern-Versuchen zu verzeichnen. Entgegen der ersten Vermutung, dass für die dünnste Schicht (51 nm) eine Verschiebung des Gleichgewichtswerts zu höheren Lösemittelbelastungen stattfindet, kann kein aufsteigender Trend für Messungen von 488 bis zu 51 nm verzeichnet werden. Sowohl bei Messung auf SiO₂ als auch auf

Gold ist keine generelle Zunahme der Lösemittelbeladung bei konstanter Aktivität zu verzeichnen. Stattdessen befindet sich der Gleichgewichtswert für alle Messungen im Rahmen der Fehlergenauigkeit auf dem gleichen Wert – dem unabhängig ermittelten Kern-Wert.

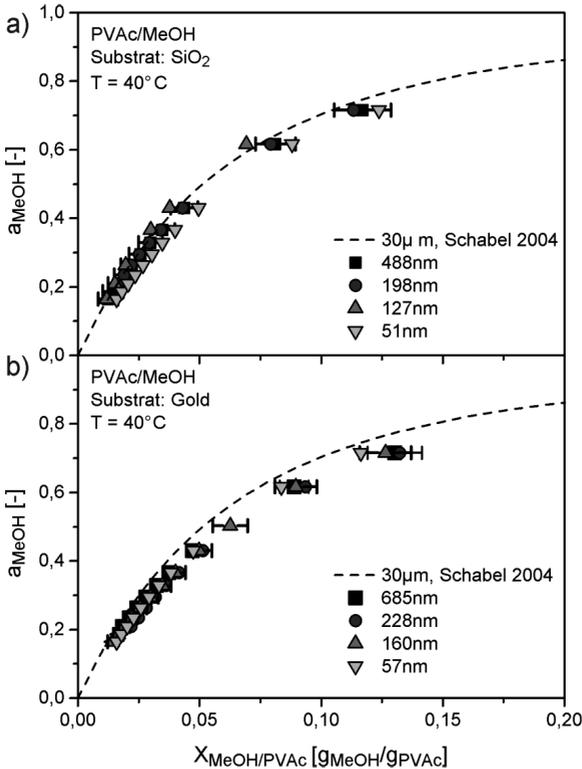


Abb. 4.12: Sorptionsgleichgewicht (40°C) von PVAc/MeOH unter Variation der Trockenfilmdicke und des Substratmaterials: (a) PVAc/MeOH auf SiO₂ (QSX303), (b) PVAc/MeOH auf Gold (QSX301).

Entgegen Beobachtungen in einigen Literaturstellen, in denen von einer Lösemittelanreicherung am Substrat berichtet wird (García-Turiel et al. 2007), kann für die hier untersuchten Stoffsysteme über eine Bewertung des integralen Lösemittelgehalts nicht auf einen Lösemittelgradienten im Film zurückge-

geschlossen werden. Die Ergebnisse stimmen qualitativ mit Messungen an anderen Stoffsystemen in der Literatur überein, bei denen das Phasengleichgewicht unabhängig vom Substratmaterial ist (Vogt et al. 2004c; Vogt et al. 2005). In den hier gezeigten Messungen ist entsprechend mikrometerskaligen Filmen im Gleichgewichtszustand ein ausgeglichenes Konzentrationsprofil über die gesamte Filmhöhe zu erwarten.

PVP/Wasser zeigt für beide Molmassen (PVP-K25 und PVP-K10, $T = 40^\circ\text{C}$) eine Übereinstimmung mit den von Kachel et al. ermittelten Sorptionsdaten (Kachel et al. 2012). Für PVP mit der höheren Molmasse wurden Schichten im Bereich von 437 – 28 nm untersucht und keine Abhängigkeit des Phasengleichgewichts von der Schichtdicke gefunden (Abb. 4.13a). Darauf aufbauend wurden für PVP-K10 nur Schichten mit geringer Trockenfilmdicke (47, 79 nm) untersucht (Abb. 4.13b), da aufgrund deren Übereinstimmung mit den Kern-Werten keine Abweichung des Phasengleichgewichtsverhaltens in dickeren PVP-K10-Filmen zu erwarten ist. Weitere Vergleichsmessungen an PVP-K10 wurden in der Literatur bei 25°C durch Vogt vorgenommen (Vogt et al. 2005).

Die ermittelten Sorptionspunkte stimmen für Aktivitäten $a_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0,4$ mit den Daten von Kachel überein. Zu höheren Aktivitäten hin zeigen sie deutlich höhere Lösemittelbeladungen auf. Diese Abweichung ist nicht durch eine reine Temperaturabhängigkeit zu erklären (25°C vs. 40°C), da Sorptionsgleichgewichte von PVP-Wasser-Systemen in diesem Bereich im Literaturvergleich nahezu temperaturunabhängig sind (Zhang et al. 2000; Rodríguez et al. 2003; Rumondor et al. 2010; Kachel et al. 2012). Ein Überschreiten des Glaszustandes durch Wasseraufnahme ist für PVP-K10-Schicht bei 25°C (40°C) bei einer Lösemittelbeladung von $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,18$ (0,13) zu erwarten (Buera et al. 1992). Die erhöhte Wasseraufnahme für $a_{\text{H}_2\text{O}} > 0,4$ führt Vogt auf das Überschreiten des Glasübergangs zurück. Diese Beobachtungen konnte in dieser Arbeit nicht bestätigt werden.

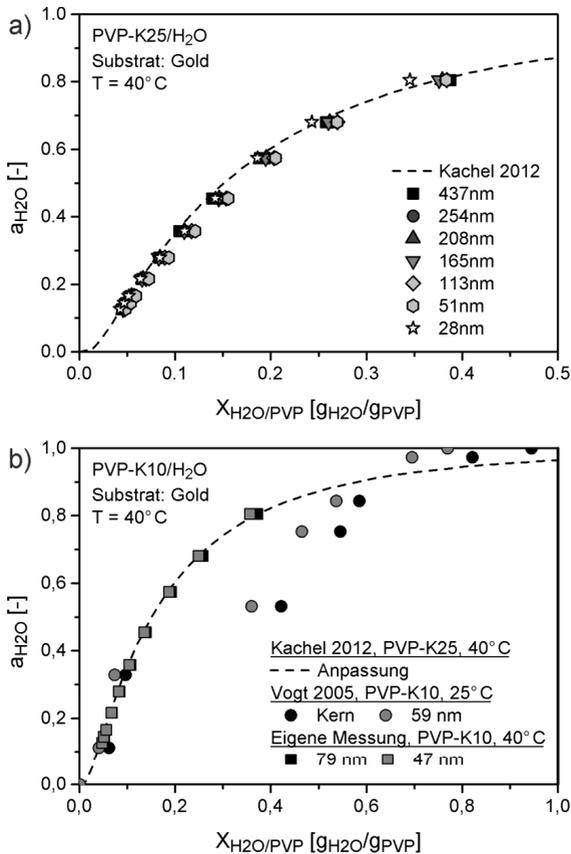


Abb. 4.13: Sorptionsgleichgewicht ($T=40^{\circ}\text{C}$) von PVP/ H_2O unter Variation der Trockenfilmdicke. (a) PVP-K25, (b) PVP-K10.

Rauigkeiten stellen besonders für Messungen an nanoskaligen Schichtdicken eine Fehlerquelle für die Lösemittelmassenbestimmung dar. Dies können einerseits Kratzer auf der Sensoroberfläche oder eine Rauigkeit des Polymerfilms selbst sein. In beiden Fällen kann sich Lösemittel in den Tälern der Oberflächenstruktur sammeln und als zusätzliche Masse das Frequenzsignal zu niedrigeren Resonanzwerten verschieben. Die QCM-Messung zeigt eine scheinbar höhere Masse des oszillierenden Systems an (Johannsmann 2014). Bund et al.

schlagen für die Modellierung rauer Oberflächenstrukturen in einer Flüssigkeitsumgebung eine Unterteilung des Frequenz- und Dissipationssignals in einen viskoelastischen Anteil des Polymerfilms (Δf_{visc} , ΔD_{visc}) und einen Rauigkeitsanteil der Oberfläche (Δf_{rough} , ΔD_{rough}) vor. Aufgrund des zunehmenden Rauigkeitsanteils ist für dünne Schichten eine Verstärkung des Rauigkeitseffekts zu erwarten (Bund et al. 2002).

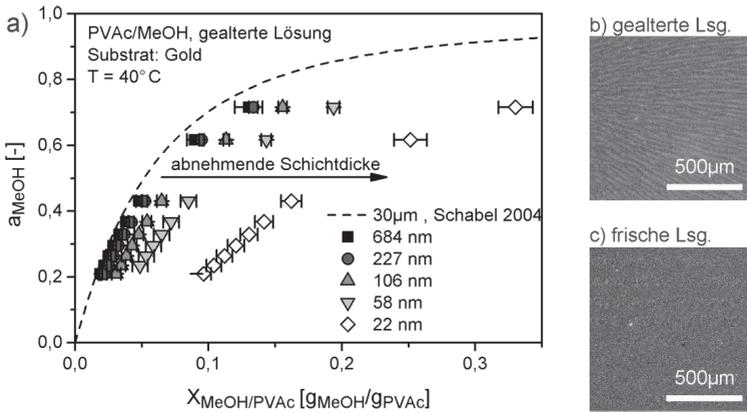


Abb. 4.14: Einfluss der Schichthomogenität auf Sorptionsmessungen an PVAc-Schichten. (a) Phasengleichgewichtsmessungen, Mikroskopaufnahmen der Oberfläche einer PVAc-Schicht nach Spincoating aus (b) gealterter, (c) frischer PVAc-MeOH Beschichtungslösung.

Entsprechende eigene Beobachtungen wurden bei Sorptionsmessungen an PVAc-Filmen gemacht, die aus einer gealterten Lösung hergestellt wurden. Mikroskopieaufnahmen an diesen Proben zeigen deutliche Oberflächenstrukturen (siehe Abb. 4.14b). Sorptionsmessungen an diesen Schichten zeigen wie erwartet eine Abweichung der Gleichgewichtsbeladung zu einem scheinbar höheren Wert. Die gemessene Gleichgewichtsbeladung nimmt bei einer Verminderung der Schichtdicke des Polymerfilms zu.

Dies ist bei einem über die Trockenfilmdicke konstanten Rauigkeitswert zu erwarten, da die absolute Lösemittelmasse, die im Oberflächenbereich zusätzlich detektiert wird, konstant bleibt. Aufgrund des steigenden Anteils von

Grenzfläche zu Kernvolumen wird bei dünnen Schichten somit eine erhöhte relative Lösemittelaufnahme bzw. Lösemittelbeladung $X_{MeOH/PVAc}$ bestimmt (Abb. 4.14a). Vergleichende Mikroskopieaufnahmen der Oberfläche eines Polymerfilms, der aus einer frisch angesetzten PVAc/MeOH-Lösung hergestellt wurde, zeigen keine sichtbaren Oberflächenstrukturen. Die zugehörige Sorptionsmessung an einem PVAc-Film mit 60 nm Trockenfilmdicke (Lenis 2015) stimmt dementsprechend mit den Literaturdaten aus mikrometerskaligen Schichten überein.

4.4.3 Zusammenfassende Diskussion

Messungen an den Stoffsystemen PVAc/MeOH, PVP/H₂O und PEDOT:PSS/H₂O haben gezeigt, dass die neu aufgebaute Messtechnik auf Basis einer Quarz-Kristall-Mikrowaage unter Verwendung der Reindampfmethode für die Bestimmung der Gleichgewichtsbeladung in Polymernanoschichten sehr gut geeignet ist. Schichten zeigen mit steigender Filmdicke und zunehmendem Lösemittelgehalt verstärkt viskoelastisches Verhalten, bewegen sich jedoch im untersuchten Bereich < 700 nm stets innerhalb der Gültigkeitskriterien der Sauerbrey-Gleichung. Diese kann für die Modellierung des gravimetrischen Signals aller Messungen angewandt werden. Sorptionsisothermen, die an den jeweils dicksten Schichten der einzelnen Polymere durchgeführt wurden, stimmen mit Literaturdaten überein. Dies bestätigt die Anwendbarkeit von Messaufbau, -methode und -routine sowie die Validität der Auswertemethode.

Ausgehend davon hat eine Parametervariation ergeben, dass das Phasengleichgewicht für die untersuchten Materialkombinationen unabhängig von der Schichtdicke und vom Substratmaterial ist. Für das Stoffsystem PVAc/MeOH stimmen alle Messungen im Bereich von ~50–700 nm auf Gold und SiO₂ mit den Literaturdaten überein. PVP/H₂O-Messungen auf Gold stimmen mit von Kachel bestimmten Sorptionsisothermen überein (Kachel et al. 2012), weichen jedoch von Messungen an Nanoschichten ab (Vogt et al. 2005). Dieses Verhalten kann vermutlich auf ein Durchschreiten des Glasübergangs während der Messungen oder einen Einfluss des dort verwendeten HDMS-Substrats auf die Phasengleichgewichtsbestimmung zurückgeführt werden. Für

PEDOT:PSS wurden aufgrund der geringen Feststoffkonzentrationen der Ausgangslösung nur Schichten im Bereich <50 nm untersucht. Diese zeigen eine Übereinstimmung mit Literaturdaten.

Übergreifend gilt für alle Stoffsysteme, dass innerhalb der vorgenommenen Phasengleichgewichtsmessungen Kern- mit Nanometerdaten übereinstimmen. Dies ist insbesondere für die im folgenden Kapitel durchgeführte Analyse des Diffusionskoeffizienten von großer Bedeutung: Die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in Schichten mit unterschiedlicher Trockenfilmdicke ist für alle eingestellten Gasphasenaktivitäten aufgrund des identischen Lösemittelgehalts im Gleichgewicht direkt vergleichbar. Es wurden weder Lösemittelanreicherungen noch -verarmungen an einer der Grenzflächen, wie sie an anderen Stoffsystemen in der Literatur beschrieben werden (Vogt et al. 2005; García-Turiel et al. 2007; Eastman et al. 2012), gefunden. Dies deutet darauf hin, dass wie in mikrometerskaligen Schichten im Gleichgewicht eine gradientenfreie Lösemittelverteilung über die Schichtdicke vorliegt. Eine Beeinflussung der Diffusionskinetik durch einen abweichenden Gleichgewichtsgradienten insbesondere zum Ende eines Sorptionsversuches wird nicht erwartet.

4.5 Untersuchungen zum Diffusionskoeffizienten

Die beobachtete Unabhängigkeit des Phasengleichgewichts von Schichtdicke und Substrat der in dieser Arbeit verwendeten Materialsysteme vereinfacht die Analyse des Diffusionskoeffizienten, da für ein gewähltes Aktivitätsfenster davon ausgegangen werden kann, dass sich die Lösemitteltransportprozesse im gleichen Konzentrationsfenster abspielen wie im entsprechenden Material mikrometerskaliger Schichten.

Phasengleichgewichtsuntersuchungen in dieser Arbeit zum System PVP-K10/ PVP-K25 stimmen nicht mit Literaturwerten zu Nanoschichtuntersuchungen überein. Die dortige Bestimmung des Diffusionskoeffizienten ist in Bezug auf die Verwendung der Kurzzeitlösung aufgrund des unterschiedlichen Konzentrationsbereichs fraglich. In eigenen Messungen wurde ähnlich zur Literatur eine extreme Verlangsamung der Sorptionskinetik festgestellt. Die eigenen

Messungen zeigen im Bereich des Glasübergangs Abweichungen eine zusätzliche Verringerung des Diffusionskoeffizienten. Eine Darstellung der Ergebnisse ist in Anhang A.5 gegeben. Für das Stoffsystem PEDOT:PSS/H₂O können mit der vom Hersteller zur Verfügung gestellten Lösung und den in dieser Arbeit verwendeten Methoden keine Schichtdicken >50nm hergestellt werden, sodass die geplanten Untersuchungen zur Schichtdickenabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten hier leider nicht möglich waren.

Als Modellstoffsystem für eine eingehendere Untersuchung und Trennung der Effekte „Konzentrations-“ und „Schichtdickenabhängigkeit“ des Diffusionskoeffizienten wird im Folgenden PVAc/MeOH (Index „M/P“) genutzt. Dazu wird der Kurvenverlauf der für die Phasengleichgewichtsbestimmung bereits verwendeten Sorptionssprünge durch die theoretischen Ansätze aus Kap. 3.4.1 modelliert. Im weiteren Verlauf werden für die verschiedenen Lösungsansätze Abkürzungen genutzt:

- Methode 1: **KZL** (Kurzzeitlösung)
Anpassung der Anfangssteigung nach Gl. (3.26)
- Methode 2: **LZL** (Langzeitlösung)
Anpassung der Steigung zum Ende des Versuchs, Gl. (3.28)
- Methode 3: **GZL** (Gesamtzeitlösung)
Anpassung des Experiments über 180s, Gl. (3.24)
Für die GZL-Anpassung wurde der Summenterm der Bestimmungsgleichung (3.24) nach dem 10. Glied abgebrochen und eine Minimierung der Fehlerquadratsumme (Least-Square-Methode) zwischen Mess- und Rechenwerten durchgeführt.

Aufgrund der schnellen Massenänderungen <1s wird im Vorfeld der Analyse überprüft, inwiefern die Kurzzeitlösung zur Auswertung herangezogen werden kann, da zu Anfang der Messung im Bereich hoher Konzentrationsänderungen wenig Messwerte zur Verfügung stehen. In einem ersten Vergleich werden diese Methode und die Anpassung über den gesamten Zeitbereich an den höchsten vermessenen Trockenfilmdicken angewandt, da zu erwarten ist, dass dort die Diffusionskoeffizienten entsprechend dem Stand des Wissens und den vorangegangenen, eigenen Phasengleichgewichtsmessungen mit dem Kern-

Verhalten des jeweiligen Materials übereinstimmen. Die Ergebnisse dienen zusätzlich zu den aus dem Phasengleichgewicht getroffenen Aussagen zur Anwendbarkeit der Messmethode und -routine als zusätzliche Validierungsgrundlage. Im weiteren Verlauf werden die Konzentrations- und Schichtdickenabhängigkeit unter zusätzlicher Zuhilfenahme der Langzeitlösung untersucht, um ein besseres Verständnis der in Nanoschichten ablaufenden Lösemittelstofftransportprozesse zu erlangen.

4.5.1 Validierung von Messtechnik und Auswertemethode

Für eine Analyse der aus mikrometerskaligen Schichten bekannten Konzentrationsabhängigkeit wurde der Sorptionsverlauf der dicksten untersuchten PVAc-Schichten auf SiO_2 bzw. Gold (488 bzw. 685 nm) in allen aufgezeichneten Aktivitätsintervallen nach den Methoden KZL und GZL angepasst. Entsprechend der Freie-Volumen-Theorie wird für geringe Lösemittelkonzentrationen im Film ein um Größenordnungen kleinerer Wert für den Diffusionskoeffizienten erwartet als im Zustand hoher Lösemittelfeuchten. Die Variationsbreite des Diffusionskoeffizienten beträgt laut Literaturdaten im betrachteten Aktivitätsfenster von $a_{\text{MeOH}} = 0 - 0,72$ ($X_{\text{MeOH}} = 0 - 0,15$) etwa einen Bereich von $D_{M/P} = 5 \cdot 10^{-14} - 1 \cdot 10^{-11} \text{ ms}^{-2}$ (Schabel 2004).

Diese Werte werden anhand der in Abb. 4.7 veranschaulichten Vorgehensweise mit aus eigenen Messungen gewonnenen Daten verglichen. Als Vergleichsgröße für die folgenden Analysen ist der erwartete Sorptionsverlauf auf Basis der analytischen Lösung (GZL) unter Berücksichtigung des Kern-Diffusionskoeffizienten über den gesamten Zeitbereich im Diagramm eingetragen (graue Linie).

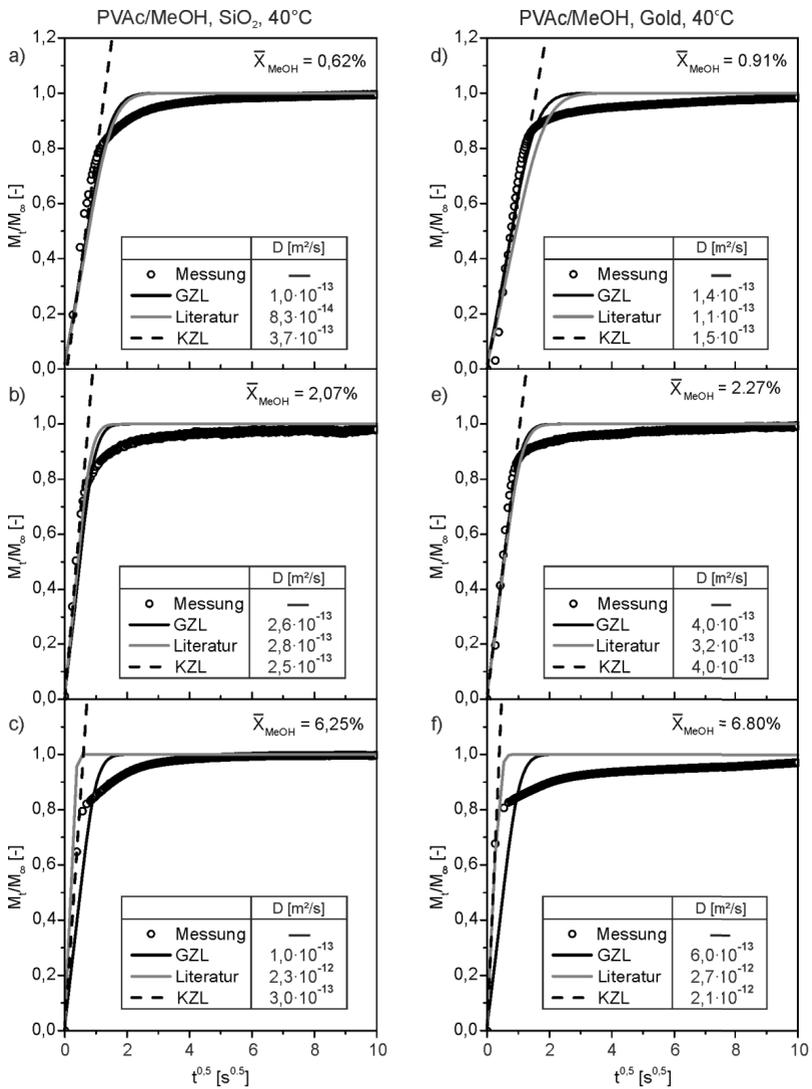


Abb. 4.15: Sorptionssprünge für das System PVAc/MeOH bei unterschiedlichen Gasphasenaktivitäten/Lösemittelbelastungen. Beladung aufsteigend von(a)-(c) auf SiO₂ und (d)-(f) auf Gold. Literaturwerte beziehen sich auf (Schabel 2004).

In Abb. 4.15 sind jeweils drei repräsentative Messungen bei geringer, mittlerer und hoher Gasphasenaktivität/Lösemittelfeuchte für das Stoffsystem PVAc/MeOH auf SiO₂- und Goldsubstrat dargestellt. Entsprechend der Auswerterroutine nach der Kurzzeitlösung wurde für die Darstellung der Daten der Massenverlauf M_t/M_∞ über $t^{0,5}$ gewählt. In dieser Auftragung kann durch Ablesen der Anfangssteigung unter Kenntnis der mittleren Polymerfilmdicke direkt der Diffusionskoeffizient berechnet werden. Eine reine Betrachtung der Messdaten (kreisförmige Symbole) zeigt zunächst qualitativ, dass sich der Sorptionsprozess auf beiden Substratmaterialien zu hohen Lösemittelfeuchten hin beschleunigt. Für einen direkten quantitativen Vergleich der Sorptionsgeschwindigkeiten muss die Schichtdicke bei der jeweiligen Aktivität mit in die Betrachtung einbezogen werden. Da für alle Anpassungsmethoden $D \sim h^2$ gilt, wird bei konstantem Diffusionskoeffizienten eine Zunahme der Sorptionsdauer zu hohen Aktivitäten hin erwartet, da die Filmdicke mit zunehmendem Lösemittelgehalt steigt. Genau das Gegenteil ist der Fall, d.h. der Diffusionskoeffizient nimmt wie erwartet zu hohen Lösemittelbeladungen hin zu.

Diese zunächst qualitative Analyse wird durch eine Auswertung der Anfangssteigung nach der Kurzzeitlösung bestätigt (Strichlinie). Voraussetzung für die Nutzung der KZL ist die Betrachtung des Films als halbbunendlicher Körper. Entsprechend darf die Auswertemethode nur benutzt werden, solange die Lösemittelkonzentration am Substrat noch der Anfangskonzentration des Sorptionsmediums entspricht, bzw. aus der Gasphase sorbiertes Lösemittel das Substrat noch nicht erreicht hat.

Als Näherung mit einem Fehler $< 0,001\%$ wird bei Crank die Nutzung von Messdaten mit $M_t/M_\infty < 0,5$ vorgeschlagen (Crank 1976). Sowohl für die Messungen bei geringer und bei mittlerer Lösemittelfeuchte sind Messwerte vorhanden, um diese Methode zu nutzen. Mit zunehmender Diffusionsgeschwindigkeit hin zu hohen Lösemittelkonzentrationen sind aufgrund des verwendeten Messintervalls von $\Delta t \sim 0,1s$ jedoch nicht ausreichend Messpunkte verfügbar. In diesem Fall wurde für die Anpassung der Anfangssteigung der erste Messpunkt im Ursprung und der zweite verfügbare Messpunkt genutzt. Formal ist zu erwarten, dass eine Auswertung des Diffusionskoeffizienten hier

zu kleine Werte liefert, da der anfänglich schnelle Lösemittelaufnahmeprozess nicht ausreichend erfasst wird. Diese Problematik wurde bei Lösemittelfeuchten $a_{MeOH} > 0.6$ verzeichnet. Ab diesem Wert ist eine Auswertung nach der Kurzzeitlösung mit ihren Annahmen nicht gerechtfertigt und der Wert für den Diffusionskoeffizienten wird kleiner ermittelt. Dementsprechend stimmt die Anfangssteigung für geringe und mittlere Lösemittelfeuchten mit dem anfänglichen Verlauf der nach Kern-Daten erwarteten Sorptionskurve überein, fällt zu hohen Feuchten hin allerdings weiter ab.

Eine Anpassung über den gesamten Zeitbereich (schwarze Linie, GZL) zeigt bei kleinen und mittleren Lösemittelfeuchten eine gute Übereinstimmung mit den erwarteten Sorptionsverläufen nach dem Kern-Diffusionskoeffizienten. Zusätzlich stimmt die lineare Anfangssteigung des Sorptionsprozesses mit den beiden anderen Kurven überein – im Umkehrschluss bedeutet das, dass nach beiden Auswertemethoden die gleichen Diffusionskoeffizienten wie in den Vergleichsmessdaten an Mikrometerschichten berechnet werden.

Dennoch besteht in allen Fällen eine starke Abweichung der Simulationskurven vom experimentellen Messverlauf: Der Übergang von linearer Anfangssteigung hin zu einer stagnierenden Lösemittelaufnahme zu Ende des Sorptionsprozesses (= Phasengleichgewicht) findet im Experiment deutlich langsamer statt als nach allen Anpassungsmethoden und Vorhersagen aus Daten mikrometerskaliger Schichten. Der Einfluss dieser verlangsamten Sorptionskinetik auf die GZL-Methode wird bei hohen Lösemittelfeuchten auf beiden Substratmaterialien besonders deutlich. Dadurch, dass nur wenige Messpunkte im linearen Anfangsbereich vorhanden sind, wird der verlangsamte Teil des Sorptionsprozesses verstärkt in die Auswertung einbezogen. Die angepasste Sorptionskurve (schwarz) zeigt dadurch eine geringere Anfangssteigung und eine verlangsamte Lösemittelaufnahme als die Vergleichsdaten nach der Kurzzeitlösung und der entsprechenden Voraussage aus Mikrometerschichten.

Die resultierenden Diffusionskoeffizienten nach den unterschiedlichen Methoden sind innerhalb der Diagramme angegeben. Für die beiden geringen Lösemittelfeuchten ist zu sehen, dass die nach beiden Methoden ermittelten Diffusionskoeffizienten mit den zu erwartenden Kern-Diffusionskoeffizienten

übereinstimmen und somit für diesen Bereich beide Methoden zur Auswertung herangezogen werden können. Im Bereich geringer Lösemittelfeuchten kann für dicke Schichten somit die Validität der Mess- und beider Auswertemethoden, KZL und GZL, bestätigt werden.

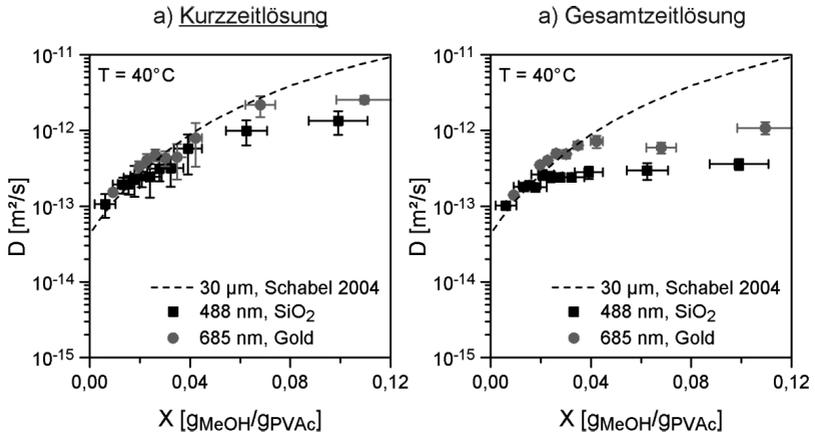


Abb. 4.16: Vergleich der Auswertemethoden (a) Kurzzeitlösung und (b) Anpassung über den gesamten Versuchsverlauf auf unterschiedlichen Substratmaterialien.

Abb. 4.16 zeigt die Ergebnisse beider analytischer Auswertemethoden im Vergleich. Es wurden alle Sorptionsprüfungen ausgewertet, um eine geschlossene Darstellung des Konzentrationsverlaufs zu erreichen. Wie aus den Ergebnissen der Sorptionsprüfungen in Abb. 4.15 erwartet, zeigen die Diffusionskoeffizienten bei geringen Lösemittelfeuchten eine hohe Übereinstimmung mit den nach Mikrometerdaten erwarteten Werten. Im Bereich hoher Lösemittelbeladungen $X_{MeOH} > 0,06$ ($a_{MeOH} > 0,6$) weichen die ermittelten Diffusionskoeffizienten um einen Faktor ~ 10 hin zu geringeren Werten von den Kern-Daten ab. Für die Kurzzeitlösung ist dies auf das Fehlen auswertbarer Datenpunkte mit $M_t/M_\infty < 0,5$ zurückzuführen. Die geringe Datenverfügbarkeit wirkt sich ebenfalls auf die GZL-Methode aus. Die Daten bei hohen Versuchszeiten werden über die genutzte Least-Square-Methode übergewichtet und verschieben die Anpassungskurve in Richtung hoher Versuchszeiten. Dies verringert den der Bestimmungsgleichung zugrunde liegenden Diffusionskoeffizienten.

Zusammenfassend ergibt sich, dass die Konzentrationsabhängigkeit des binären Lösemitteldiffusionskoeffizienten für die höchsten Trockenfilmdicken am Stoffsystem PVAc/MeOH bestätigt werden kann. Die genutzten Auswertemethoden liefern im Aktivitätsbereich $a_{MeOH} < 0,6$ mit Kern-Werten übereinstimmende Daten und bestätigen somit die Anwendbarkeit der genutzten Mess- und Auswerteroutine. Im Bereich hoher Lösemittelfeuchten ist für eine Anpassung des Diffusionskoeffizienten ein kleineres Messintervall notwendig, um die Verfügbarkeit der Datenpunkte zu steigern. Für alle Aktivitätssprünge weicht der experimentell bestimmte Sorptionsverlauf von gängigen Vorhersagen ab: Der anfängliche Bereich einer linearen Steigung im $M_t/M_\infty(t^{0,5})$ -Diagramm kann nachgebildet werden. Jedoch findet der Übergang in den Gleichgewichtszustand im Gegenteil zu Kern-Experimenten deutlich verlangsamt statt. Eine Erklärung anhand der gezeigten Anpassungsmethoden ist zunächst nicht möglich und wird im nächsten Kapitel diskutiert.

4.5.2 Schichtdicken- und konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten

Die Konzentrationsabhängigkeit des binären Methanol-Polyvinylacetat-Diffusionskoeffizienten wurde in PVAc-Schichten mit Kern-Verhalten überprüft und mit der neu aufgebauten Messmethodik bestätigt. Jedoch kann der Sorptionsverlauf anhand der analytischen Lösung der Diffusionsgleichung mit Randbedingung erster Art an der Filmoberseite nicht vollständig nachgebildet werden. Zusätzlich ist unklar, ob der Diffusionskoeffizient durch eine Verringerung der Schichtdicke wie in der Literatur beschrieben ebenfalls abnimmt und eine konzentrationsabhängige Größe ist. Letzteres ist bisher nicht untersucht. Die Existenz eines substratnahen Bereichs, in dem Bewegungsvorgänge und damit für den Diffusionsprozess notwendigen Platzwechselvorgänge verlangsamt ablaufen, kann als mögliche Erklärung für die beobachtete Abweichung des experimentellen Kurvenverlaufs von den Anpassungsfunktionen herangezogen werden und dient in diesem Kapitel als zu überprüfende Arbeitshypothese. Demnach wird für eine Verringerung der Trockenfilmdicke einer Polymerprobe erwartet, dass Lösemittel im Vergleich zu einem dickeren Film bei gleicher Beladung mit einer größeren Zeitkonstante sorbiert, da der

Anteil der diffusionsgehemmten Zone in der dünneren Schicht relativ zum gesamten Filmvolumen zunimmt. Dies ist gleichbedeutend mit einem verringerten mittleren Diffusionskoeffizienten nanoskaliger Schichten gegenüber dem entsprechenden Kern-Material. Dieser setzt sich aus dem Kern-Diffusionskoeffizienten und einem stark verringerten Diffusionskoeffizienten in Substratnähe zusammen.

Für eine generelle Aussage zur Schichtdickenabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten werden zunächst zwei Extremwerte, der Film mit der höchsten sowie der geringsten untersuchten Schichtdicke betrachtet. Als Beispiel für die folgenden Betrachtungen werden eine 488 nm und eine 51 nm dicke PVAc Schicht auf SiO₂-Substrat verglichen. Entsprechend den vorangegangenen Untersuchungen zur Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten werden Sorptions sprünge bei niedriger und hoher Lösemittelbeladung verglichen. Abb. 4.17 zeigt den Sorptionsverlauf der beiden Schichten (488 nm oben, 51 nm unten) bei geringer (links) und hoher (rechts) Lösemittelbeladung. Zur Ergebnisinterpretation sind die Anfangssteigung der KZL, sowie eine Anpassung nach der GZL-Methode in die Diagramme eingetragen.

Innerhalb beider Schichtdicken ist im Vergleich geringer und höherer Lösemittelbeladung anhand der Anfangssteigung ein Ansteigen des Diffusionskoeffizienten feststellbar. Für die hohe Schichtdicke wurde dieses Verhalten im vorigen Kapitel bereits analysiert. Für die geringe Schichtdicke (51 nm) ist dieses analoge Verhalten ein erster stichprobenartiger Hinweis auf Konzentrationsabhängigkeit. Beim Vergleich zwischen den Schichtdicken ist sowohl bei geringer als auch bei hoher Lösemittelkonzentration eine deutlich geringere Anfangssteigung für die dünne Schicht zu erkennen. Entsprechend sind für die hohe Lösemittelbeladung viele Messpunkte $M_t/M_\infty < 0,5$ vorhanden, die eine Anwendung der Kurzzeitlösung rechtfertigen.

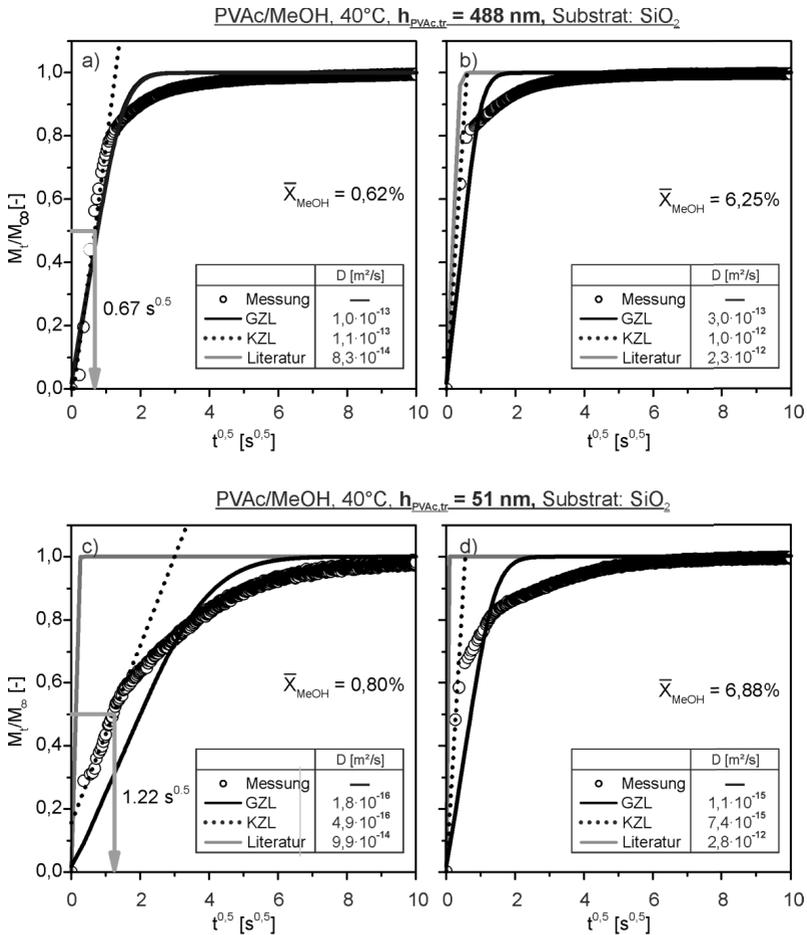


Abb. 4.17: Vergleich der Sorptionskinetik von Methanol in Polyvinylacetat bei geringer und bei hoher Schichtdicke (oben vs. unten), sowie geringer und hoher Methanolbeladung (links vs. rechts). Substratmaterial: SiO_2 . Literaturwerte beziehen sich auf (Schabel 2004).

Im Vergleich zwischen beiden Schichtdicken bei ähnlicher Lösemittelbeladung ist eine Abnahme der Anfangssteigung zu verzeichnen. Nach Kern-Daten ist beim Übergang von dickeren zu dünneren Schichten bei gleichbleibender Lösemittelkonzentration ein konstanter Diffusionskoeffizient zu erwarten. Für

eine Abnahme der Schichtdicke um einen Faktor 9,6 (488 nm nach 51 nm) und einen gleich großen Diffusionskoeffizienten wird aufgrund des geringeren Durchfeuchtungsvolumens durch die KZL eine Zunahme der Anfangssteigung um einen Faktor von 9,6 vorhergesagt, bis der Film den Wert $M_t/M_\infty = 0,5$ erreicht. Eine Analyse der Versuchszeiten, bei denen dieser Wert erreicht wird (siehe Pfeile in Diagrammen links), resultiert allerdings in einer Abnahme der Anfangssteigung um einen Faktor 1,8 ($= 1,22 \text{ s}^{-0,5} / 0,67 \text{ s}^{-0,5}$). Dieser Unterschied schlägt sich rechnerisch in einer Abweichung des Diffusionskoeffizienten um einen Faktor ~ 1000 zwischen einem 488 nm und einem 51 nm dicken PVAc-Film und damit einem stark verlangsamten Diffusionsprozess in dünnen Schichten nieder.

Eine Auswertung nach der GZL-Methode kann wie in den untersuchten dickeren Schichten mit überwiegendem Kern-Verhalten auch für sehr dünne Schichten das Sorptionsverhalten nicht genau wiedergeben. Analog zur KZL ergeben sich dennoch ebenfalls Werte für den Diffusionskoeffizienten, die Größenordnungen unterhalb des erwarteten Kern-Wertes liegen. Dieses Verhalten unterstützt die Hypothese, dass ein substratnaher verlangsamender Einfluss auf das Sorptionsverhalten existiert, da beim Übergang zu dünneren Schichten nach beiden Auswertemethoden ein geringerer Diffusionskoeffizient ermittelt wird. Nach diesem Bild findet die Lösemittelaufnahme an der Oberseite des Films nach Kern-Verhalten statt und wird verlangsamt, sobald sie den substratnahen Bereich erreicht, in dem ein geringerer Diffusionskoeffizient die Diffusionsdynamik kontrolliert.

An dieser Stelle muss zwischen den zwei Auswertemethoden differenziert werden: Die KZL erfasst den Anfang des Sorptionsvorganges und gilt, bis die Konzentrationsstörung von der Filmoberseite bis zum Substrat vorgedrungen ist. Nach der aufgestellten Hypothese wird erwartet, dass diese am ehesten das Kern-Verhalten des Films widerspiegelt, da die Konzentrationsstörung zunächst die Oberseite des Films durchläuft. Die GZL bildet einen durchschnittlichen Wert über beide Bereiche, da sie den gesamten Sorptionsprozess modelliert. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.18 dargestellt.

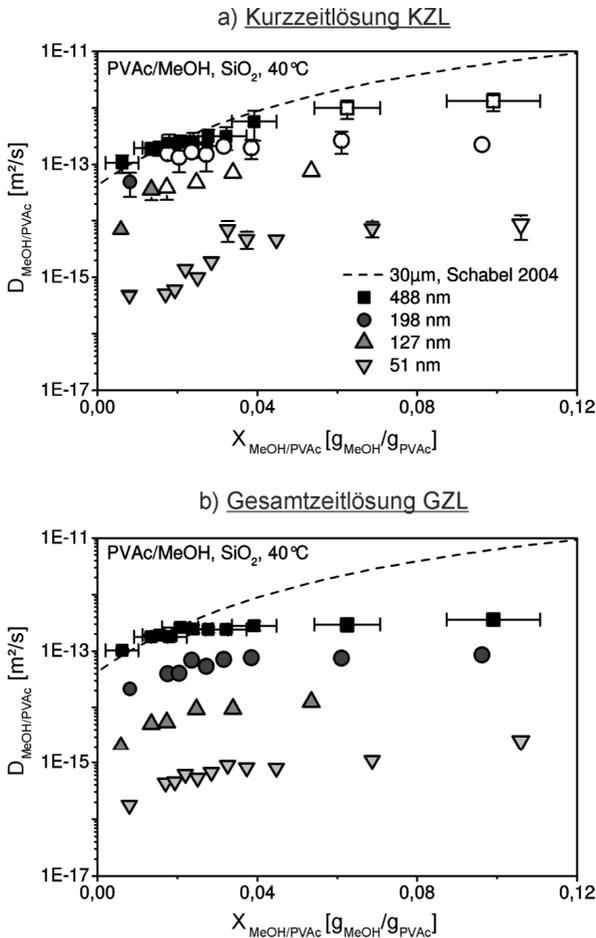


Abb. 4.18: Konzentrations- und schichtdickenabhängige Diffusionskoeffizienten von PVAc/MeOH auf SiO_2 -Substrat ($T = 40^\circ\text{C}$). Vergleich unterschiedlicher Anpassungsmethoden: (a) Kurzzeitlösung, (b) Anpassung über gesamten Zeitbereich. Offene Symbole in (a) zeigen an, wenn die KZL aufgrund geringer Datenverfügbarkeit formal ungünstig ist

Die offenen Symbole in Abb. 4.18a zeigen an, an welchen Stellen für die Berechnung der KZL keine Werte mit $M_t/M_\infty < 0,5$ vorliegen und eine Anwendung formal unzulässig ist. Über den gesamten Konzentrationsbereich ist zu

erkennen, dass die KZL höhere Diffusionskoeffizientenwerte als die GZL liefert. Diese Ergebnisse stimmen mit den Erwartungen für einen zweigeteilten Film mit Kern-Diffusionskoeffizient an der Oberseite und verringertem Diffusionskoeffizienten am Substrat überein.

Für die Langzeitlösung (LZL) wird erwartet, dass sie den substratnahen Bereich erfasst. Für eine stark verlangsamte Diffusionskinetik ist bei langen Sorptionszeiten im oberen kern-artigen Bereich die Gleichgewichtsbeladung erreicht, während im substratnahen Bereich weiterhin ein Konzentrationsausgleich stattfindet.

Zur Überprüfung dieser Annahme wurde entsprechend Abb. 4.19 für die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen an PVAc/MeOH auf SiO_2 und Gold eine Anpassung des Diffusionskoeffizienten nach der Langzeitlösung durchgeführt. In der Auftragung von $\ln(1 - M_t/M_\infty)$ über t wird eine Gerade an den linearen Bereich des Sorptionsprozesses angepasst.

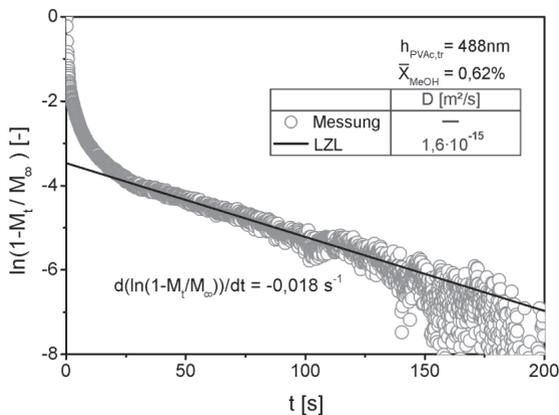


Abb. 4.19: Anpassung nach der Langzeitlösung (LZL) bei langen Versuchszeiten für einen 488 nm dicken PVAc-Film auf SiO_2 . Der Diffusionskoeffizient, der nach dieser Methode ermittelt wird, ist deutlich geringer als der zugehörige Kern-Wert.

Daten zum Ende des Sorptionsprozesses zeigen aufgrund der hohen Sensitivität der Logarithmus-Funktion auch bei nahezu konstanten Massewerten eine hohe Streuung und wurden daher für die Anpassung verworfen. Es ist ersichtlich, dass ein Bereich existiert, in dem der Sorptionsprozess nach der Langzeitlösung angepasst werden kann. Am Beispiel der 488 nm Schicht, bei der nach LZL und GZL der Kern-Diffusionskoeffizient ermittelt werden konnte ($D_{M/P,Kern}(X_{MeOH} = 0,0625) \sim 1 \cdot 10^{-12} m^2 s^{-1}$), wird durch die Auswertung der LZL in Abb. 4.19 ein deutlich geringerer Diffusionskoeffizient ($D_{M/P,LZL}(X_{MeOH} = 0,0625) \sim 1,6 \cdot 10^{-15} m^2 s^{-1}$) ermittelt. Für die Berechnung dieses Wertes wurde die mittlere Filmdicke in diesem Sorptionsintervall genutzt (Abb. 4.20). Dies ist formal zunächst nicht korrekt, da für den substratnahen Bereich eine deutlich geringere Einflussreichweite vermutet wird, kann aber als eine erste Abschätzung der Größenordnung des Diffusionskoeffizienten herangezogen werden. Nach dieser Lösungsmethode ist der substratnahe, durch die LZL ermittelte Diffusionskoeffizient eine Funktion der Trockenfilmdicke und im Rahmen der Messgenauigkeit konzentrationsunabhängig.

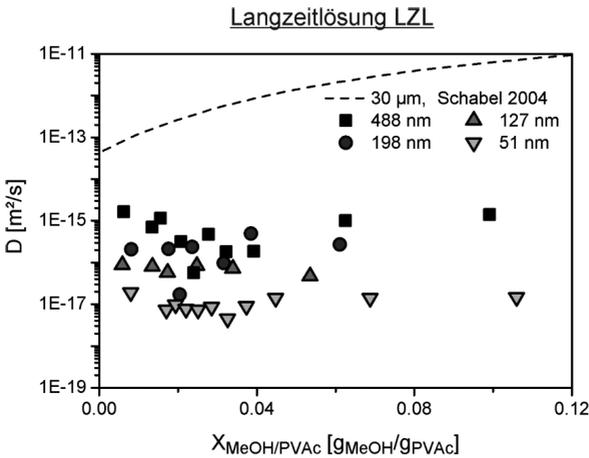


Abb. 4.20: Konzentrations- und schichtdickenabhängige Diffusionskoeffizienten von PVAc/MeOH auf SiO₂-Substrat (T = 40°C). Anpassung der Langzeitlösung.

Aus Abb. 4.17 kann die Dicke des substratnahen Bereichs angenähert werden, indem der Zeitpunkt des Übergangs von schneller zu langsamer Sorptionskinetik abgeschätzt wird. Anhand der Näherungsgleichung für die Eindringtiefe der Konzentrationsstörung Gl. (3.27) kann mit dieser Information die Dicke des oberen, kern-artigen Bereichs berechnet werden. Für die 51 nm-Schicht wird nach dieser Methode eine Dicke von $h_{M/P,Kern} = 27 \text{ nm}$ für den Bereich mit Kerneigenschaften geschätzt (vgl. Abb. 4.17c: $D_{M/P} = 4,93 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und $t^{0,5} = 1,22 \text{ s}^{0,5}$). Die Dicke des substratnahen Bereichs ergibt sich als Differenz zur Trockenfilmdicke zu $h_{M/P,subs} = 24 \text{ nm}$.

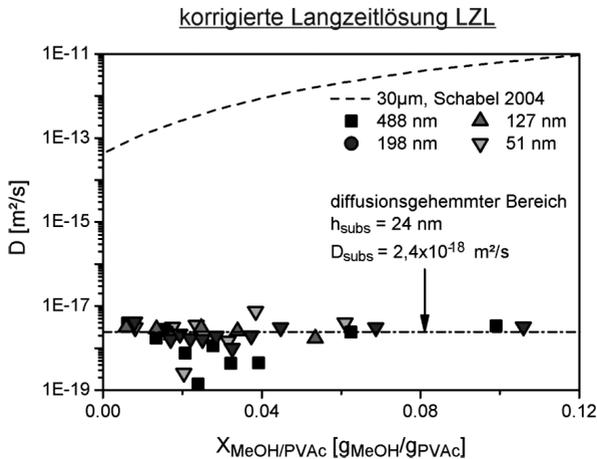


Abb. 4.21: Konzentrations- und schichtdickenabhängige Diffusionskoeffizienten von PVAc/MeOH auf SiO_2 -Substrat ($T = 40^\circ\text{C}$). Korrektur der Langzeitlösung für eine Dicke des substratnahen Bereichs von $h_{\text{subs}} = 24 \text{ nm}$.

Für den substratnahen Diffusionskoeffizienten ergibt sich nach dieser Annahme ein Wert von $D_{M/P} = 2,4 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Im Gegensatz zum Kern-Wert entspricht dies je nach Lösemittelkonzentration einem Unterschied von einem Faktor 10^4 - 10^6 . Ungeachtet des genauen absoluten Wertes für $h_{M/P,subs}$ ist dies ein deutlicher Hinweis auf die Existenz des vorgeschlagenen substratnahen Bereichs mit einer gleichbleibenden Dicke für alle Schichtdicken und Konzentrationsintervalle. Im Vergleich der dargestellten Lösungen wird in dieser

Arbeit ein alternatives 2-Schicht-Modell zur Beschreibung der Lösemitteldiffusion in Polymernanoschichten vorgeschlagen. Dabei wird der Polymerfilm in zwei charakteristische Bereiche mit unterschiedlichen Diffusionseigenschaften unterteilt: Einen Bereich angrenzend an die freie Oberfläche (Kern-Bereich, Index: Kern) und einen Bereich mit gehemmter Diffusionskinetik in der Umgebung des Substrats (substratnaher Bereich, Index: subs). Es wird dabei eine verlangsamte Kettenmobilität der Polymersegmente im substratnahen Bereich vorgeschlagen, der den Diffusionsprozess von Lösemittelmolekülen verlangsamt.

Anhand der Ergebnisse der unterschiedlichen Modelle KZL, GZL und LZL kann die in dieser Arbeit aufgestellte Hypothese eines zweigeteilten Polymerfilms weiter bestätigt werden. Die Kurzzeitlösung ist durch ihre Gültigkeit, bis die von außen aufgeprägte Konzentrationsstörung bis zum Substrat vorgedrungen ist, sensitiv für den Kern-Bereich des Films. Diffusionskoeffizienten, die mit der gesamten Trockenfilmdicke errechnet werden, erreichen für dicke Film aufgrund des geringen Einflusses des substratnahen Bereichs den aus Mikrometerschichten vorhergesagten Kern-Diffusionskoeffizienten.

Durch die Langzeitlösung konnte ein substratnaher Bereich mit konstanter Schichtdicke für alle Filme bestimmt werden, in dem der Diffusionskoeffizient konstant und um Größenordnungen kleiner als der jeweilige Kern-Diffusionskoeffizient ist. Die Ergebnisse durch eine Anpassung über den gesamten Zeitbereich stellen einen mittleren Wert des Diffusionskoeffizienten zwischen oberem und unterem Bereich dar, da die Anpassung über den gesamten experimentellen Datenbereich erfolgt. Insbesondere für den 51 nm Film ist eine deutliche Absenkung des KZL-Diffusionskoeffizienten vom Kern-Wert zu erkennen. Dies ist durch den wachsenden Einfluss des substratnahen Bereichs zu erklären, der die durchschnittliche Polymermobilität im gesamten Film deutlich herabsetzt.

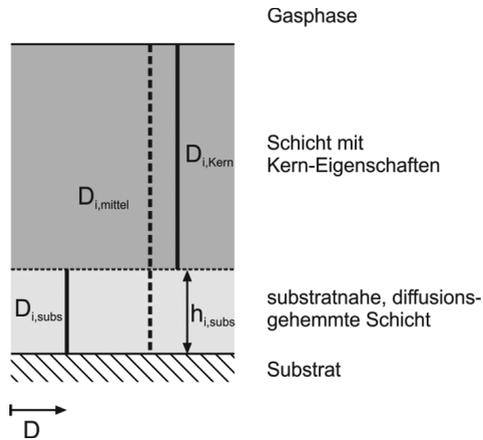


Abb. 4.22: Vereinfachtes Modell für einen schichtdickenabhängigen Diffusionskoeffizienten bei konstanter Lösemittelkonzentration. Der Polymerfilm wird in zwei Teile unterteilt: Eine substratnahe Region mit geringer Polymermobilität und Diffusionskoeffizient $D_{i,subs}$ und eine darüberliegende Schicht mit Kern-Eigenschaften $D_{i,Kern}$.

Das hier vorgeschlagene Modell ist in Abb. 4.22 veranschaulicht und wird als „2-Schicht-Modell“ bezeichnet. Die Diffusionskoeffizienten $D_{i,Kern}$ und $D_{i,subs}$ werden innerhalb ihrer jeweiligen Bereiche bei konstanter Lösemittelkonzentration jeweils als konstant dargestellt. Mit der Gesamtzeitlösung wird ein durchschnittlicher Diffusionskoeffizient $D_{i,mittel}$ ermittelt. Eine analoge Betrachtung der Daten wurde für alle Versuche auf Gold-Substrat vorgenommen. Die einzelnen Messdaten sind in Anhang A.4 tabelliert.

Für die voranstehenden Analysen nach den Methoden KZL, GZL und LZL wurde bei der Lösung des Fick'schen Gesetzes für die Phasengrenzkonzentration ein konstanter Wert angenommen (Randbedingung erster Art) und der Stoffstrom an der Filmunterseite aufgrund der Lösemittelimpermeabilität des Substrats zu Null gesetzt. Für die Randbedingung an der Filmoberseite ist zunächst unklar, ob die Annahme einer instantanen Ausbildung des Phasengleichgewichtswerts an der Filmoberseite gerechtfertigt ist. Speziell gaseitige Stoffübergangswiderstände haben eine Verlangsamung und bei Nichtbeachtung eine scheinbare Verlangsamung des Stofftransportprozesses zur Folge. Für die Modellierung

des Stofftransportprozesses mit schichtdickenabhängigen Diffusionskoeffizienten ist die verwendete Lösungsmethode formal nicht verwendbar. Für sehr kurze und lange Versuchszeiten gehen die Experimente dennoch in den Grenzfällen konstanter Diffusionskoeffizienten über. Die Methode konnte daher im ersten Schritt genutzt werden, um eine globale Aussage über Unterschiede der einzelnen, konstanten Diffusionskoeffizienten an Filmober- und unterseite zu treffen. Für eine belastbare Aussage über die Stofftransportvorgänge in Nanoschichten wird zunächst überprüft, ob gasseitige Stoffübergangswiderstände im verwendeten Versuchsaufbau berücksichtigt werden müssen.

Im vorliegenden Fall treten gasseitige Stoffübergangswiderstände auf, falls in der als Reindampf angenommenen gasförmigen Lösemittelphase Fremdmoleküle vorhanden sind. Für Transportprozesse bei Anwesenheit eines Inertgases gelten bei den vorliegenden Drücken die Transportgleichungen nach Stefan-Maxwell (Gl. (3.1)), die den binären Diffusionskoeffizienten der Gasmischung berücksichtigen. Fremdmoleküle gelangen entweder durch unzureichendes Evakuieren des Sorptionsraums vor Versuchsbeginn oder durch Leckagen im Laufe des Versuchs in die Anlage.

Aufgrund des geringeren Betriebsdrucks der Anlage im Vergleich zur Laborumgebung führen Leckagen aufgrund eines treibenden Konzentrationsgradienten zur Ausdiffusion von Lösemittel und zur Eindiffusion von Luft in die Sorptionsapparatur. Für den Verdampfer und die QCM-Messzelle wurden die Leckraten durch Evakuieren der Anlage, schließen der Zugangsventile und eine Druckaufzeichnung über die Zeit bestimmt. Demnach ergeben sich die Leckraten zu (Göcke 2014):

$$\frac{\Delta p_{QCM}}{\Delta t} = 0,052 \text{ mbar/h} \quad (4.3)$$

$$\frac{\Delta p_{Verd}}{\Delta t} = 0,0056 \text{ mbar/h} \quad (4.4)$$

Für eine Versuchsdauer von 10 h für die maximale Anzahl Messung an Sorptionsstufen (12 Stück à 25min) ergibt sich ein Luftpartialdruck von $p_{Luft} = 0,57 \text{ mbar}$ innerhalb der Anlage. Eine Abschätzungsrechnung der Biot-Zahl Bi_{S0} für die Stoffübertragung in einem sorbierenden Polymerfilm für

einen Fremdgaspartialdruck von 1 mbar ist in Abb. 4.23 dargestellt. Die Biot-Zahl gibt das Verhältnis vom inneren (filmseitigen) zum äußeren (gasseitigen) Stoffübergangswiderstand an. Sie wird nach folgender Gleichung berechnet (Herleitung siehe Anhang A.4):

$$Bi_{S\ddot{u}} = \frac{\beta_{MeOH,g} \cdot h}{D_{M/P,f}} \cdot \frac{\tilde{\rho}_g}{\tilde{\rho}_f} \gamma_{MeOH} \frac{p_{MeOH}^*(T_f)}{p_{ges}} = \frac{\text{"filmseitiger SÜ-Widerstand"}}{\text{"gasseitiger SÜ-Widerstand"}} \quad (4.5)$$

mit: $Bi_{S\ddot{u}}$ Biot-Zahl für die Stoffübertragung
 $\beta_{MeOH,g}$ = $D_{MeOH,g}/\Delta s_g$. Gasseitiger Stoffübergangskoeffizient.
 $D_{MeOH,g}$ Diffusionskoeffizient in der Gasphase nach der Fullergleichung bei 40°C und $p_{ges} = p_{MeOH}(T_{verd}) + p_{Luft}$. Der Partialdruck des Lösemittels bewegt sich entsprechend Abb. 4.5 von Anfang bis Ende eines Experiments zwischen ~40 – 150mbar.
 Δs_g = 0,5m; Diffusionsgrenzschichtdicke in der Gasphase
 h Polymerfilmdicke
 $D_{M/P,f}$ Kern-Diffusionskoeffizient von MeOH in PVAc bei 40°C
 $\tilde{\rho}_g, \tilde{\rho}_f$ mittlere molare Dichte der Gasphase bzw. des Films
 γ_{MeOH} = $a_{MeOH}/\tilde{x}_{MeOH}$. Aktivitätskoeffizient von Methanol an der Filmoberseite. Für den Molenbruch gilt:
 $\tilde{x}_{MeOH} = X_{MeOH}/(X_{MeOH} + \tilde{M}_{MeOH}/\tilde{M}_{PVAc})$.
 Die Berechnung des Aktivitätskoeffizient erfolgt aus den Gleichgewichtsdaten nach Abb. 4.12.

Als Diffusionslänge in der Gasphase wurde als Größtfehlerabschätzung die Distanz von Verdampfer zu QCM-Messzelle eingesetzt (0,5 m), da Lösemittelmoleküle maximal über diese Strecke diffundieren müssen, um in die Polymerprobe zu sorbieren. Alle weiteren Größen wurden nach den Kern-Daten des Systems PVAc/MeOH in Abhängigkeit der in der Sorptionszelle eingestellten Lösemittelaktivität bestimmt.

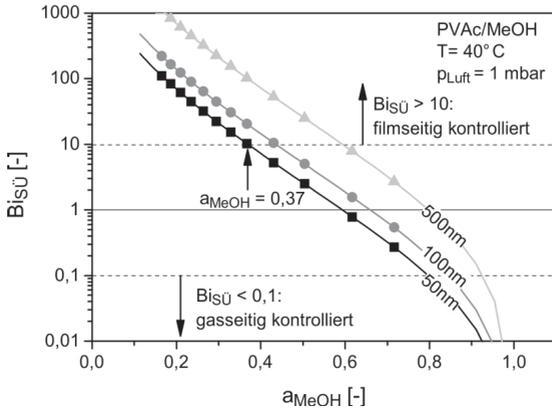


Abb. 4.23: Biot-Zahl für Sorptionsmessungen an PVAc/MeOH bei 40°C unter Anwesenheit von Inertgas ($p_{Luft} = 1$ mbar). Punkte kennzeichnen die Aktivitätswerte, bei denen Sorptionsmessungen durchgeführt wurden.

Im Diagramm ist der Verlauf der Biot-Zahl über die Aktivität für drei verschiedene Polymerfilmdicken (50, 100, 500 nm) aufgetragen. Für $Bi_{SÜ} < 0,1$ kann der filmseitige Widerstand gegenüber dem gasseitigen Stoffübergangswiderstand vernachlässigt werden (Schlünder 1983; Parti 1994). Der für die Diffusion geschwindigkeitsbestimmende Schritt findet in der Gasphase statt. Eine Anpassung des filmseitigen Diffusionskoeffizienten ohne Berücksichtigung von $\beta_{MeOH,g}$ ist in diesem Bereich fehlerhaft. Umgekehrt gilt bei filmseitiger Kontrolle $Bi_{SÜ} > 10$, dass der gasseitige Widerstand vernachlässigt und eine Anpassung des binären Lösemitteldiffusionskoeffizienten im Polymerfilm durchgeführt werden kann. Die im Diagramm eingetragenen Punkte entsprechen Aktivitätswerten, bei denen Sorptionsmessungen experimentell durchgeführt wurden.

Die dünnsten experimentell untersuchten PVAc-Schichten haben eine Trockenfilmdicke von ~50nm. Für diese ist der filmseitige Widerstand aufgrund der geringen Filmdicke am geringsten und eine Beeinflussung der Diffusionskoeffizientenanpassung durch die Gasphase am kritischsten. Für diese Filme ist durch die Größtfehlerabschätzung in Abb. 4.23 gezeigt, dass die Messungen bei geringer Aktivität $a_{MeOH} < 0,37$ im filmseitig kontrollierten Bereich

stattfinden und eine Anpassung des Diffusionskoeffizienten unter Vernachlässigung von $\beta_{MeOH,g}$ gerechtfertigt ist. Speziell in diesem Aktivitätsbereich wurde in dieser Arbeit eine Absenkung des filmseitigen Diffusionskoeffizienten um einen Faktor ~ 1000 festgestellt. Aufgrund der Validität dieser Anpassungen bei geringen Aktivitäten kann der Kern-Diffusionskoeffizient für die Berechnung der Biot-Zahl durch einen Diffusionskoeffizienten $D_{M/P,f} = 0,001 \cdot D_{M/P,f,Kern}$ ersetzt werden. Dies verschiebt die vorausberechneten Biot-Zahlen um einen Faktor 1000 zu höheren Werten. Folglich ist eine Anpassung des binären Lösemitteldiffusionskoeffizienten im Polymerfilm unter Vernachlässigung des gaseitigen Stofftransportwiderstands für $h_{PVAc} = 50 \text{ nm}$ über den gesamten Messbereich gerechtfertigt.

Im Schichtdickenbereich von $\sim 500 \text{ nm}$ wurde das Kern-Verhalten des Diffusionskoeffizienten bestätigt (Abb. 4.16). Es wird somit keine Korrektur des Diffusionskoeffizienten für die Berechnung der Biot-Zahl vorgenommen. Nach Abb. 4.23 wird für Aktivitäten $a_{MeOH} > 0,6$ eine Beeinflussung des gaseitigen Stofftransports auf den Sorptionsvorgang erwartet. Die in diesem Bereich durch die Kurzzeitlösung bestimmten Diffusionskoeffizientenwerte werden folglich nicht nur durch die geringe Datenverfügbarkeit, sondern vermutlich auch durch die Vernachlässigung von $\beta_{MeOH,g}$ zu klein bestimmt.

Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass noch andere Diffusionsmechanismen vorliegen als reine Fick'sche Diffusion. Vor allem im Bereich der Lösemitteldiffusion bei Versuchsführung in Umgebung der Glasübergangstemperatur wird häufig der Ansatz der Two-Stage-Diffusion verwendet (Crank 1976; Vogt et al. 2004c), vgl. Gl. (3.31). Im vorliegenden Fall wurden Experimente oberhalb der Glasübergangstemperatur des Kern-Materials durchgeführt, um einen Einfluss des Glasübergangs zu vermeiden. In nanometerskaligen Schichten wird allerdings von einer Veränderung der Glasübergangstemperatur im substratnahen Bereich berichtet (Keddie et al. 1994; Forrest et al. 2001; Alcoutlabi et al. 2005). Speziell im Fall von Polyvinylacetat stellten Serghei et. al fest, dass freistehende und zwischen zwei Aluminiumsubstrate eingebettete Polymerfilme unterhalb einer Schichtdicke von $\sim 25 \text{ nm}$ eine Verringerung der Glasübergangstemperatur um 6 K aufweisen. Zusätzlich wird eine Region mit

geringerer Kettenmobilität in Substratnähe vorgeschlagen (Serghei et al. 2006). Dies bekräftigt weiterhin die Existenz einer substratnahen Zone nach dem eingeführten Zwei-Schicht-Modell, in der der Lösemittelstofftransport verlangsamt abläuft. Weitere Studien an Polyethylacetat in der Umgebung von Silikapartikeln zeigen, dass Glasübergangstemperaturgradienten hin zu geringeren Werten an der Substratoberfläche in Polymerfilmen auftreten können (Berriot et al. 2002). Im Folgenden wird daher davon ausgegangen, dass Glasübergangseffekte für die Untersuchungen keine Rolle spielen.

Das Two-Stage-Modell wurde dennoch verwendet, da es allgemein eine Änderung der Randbedingung an der freien Oberfläche beschreibt. Es wird berücksichtigt, dass sich die Gleichgewichtskonzentration C_∞ entsprechend dem Phasengleichgewicht nicht sofort einstellen kann, sondern aufgrund einer überlagerten Kettenrelaxationsdynamik auf einen Wert kleiner als C_∞ springt und mit einer Zeitkonstante k hin zum Gleichgewichtszustand relaxiert. Die Beschreibung nach der Two-Stage-Diffusion ist als mathematische Randbedingung vergleichbar mit einem (bereits ausgeschlossenen) gaseitigen Stoffübergangswiderstand.

In Abb. 4.24a ist beispielhaft die Anpassung des Two-Stage-Modells an einer 51 nm dicken PVAc-Schicht bei einem Aktivitätssprung von $a_{MeOH} = 0$ auf $a_{MeOH} = 0,16$ dargestellt. Wie vom mathematischen Standpunkt aus erwartet, ist die Anpassung gegenüber dem Crank'schen Modell mit instantan eingestellter Oberflächenkonzentration deutlich verbessert, da zwei zusätzliche Fitparameter ϕ und ψ zur Verfügung stehen (vgl. Herleitung des Modells in Kap.3.4.1).

Obwohl die bessere Anpassung die Präsenz eines Two-Stage-Prozesses nahelegt, wird bei genauer Betrachtung der Anpassparameter ersichtlich, dass die anfänglich geringere Phasengleichgewichtskonzentration auch nach dem Two-Stage-Modell nur begrenzt vom finalen Gleichgewichtswert abweicht. Die anfängliche Gleichgewichtskonzentration auf SiO_2 -Substraten weicht maximal um 20% vom aus Experimenten an Mikrometerschichten bekannten Gleichgewichtswert ab ($\phi \approx 0,8 - 0,95$, siehe Tab. 4.2 und eine vollständige Übersicht über alle Experimente im Anhang A.5). Dies legt nahe, dass ein hypothetischer

Two-Stage-Prozess nur geringen Einfluss auf das Phasengleichgewicht nimmt. Die geringsten Werte für ϕ und damit die größten Abweichungen von Kern-Verhalten werden für geringe Schichtdicken verzeichnet und können alternativ ebenso mit dem Zwei-Schicht-Modell beschrieben werden.

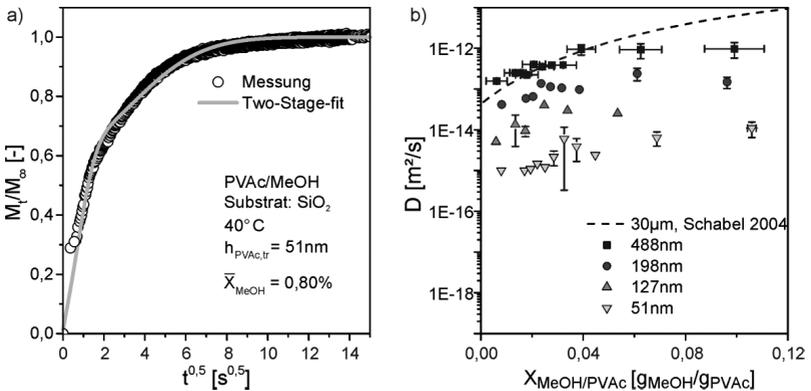


Abb. 4.24: (a) Fit mit dem Modell für Two-Stage-Diffusion für Methanolsorption in einen 51 nm dicken PVAc-Film. (b) Diffusionskoeffizient bei variierender Schichtdicke und Konzentration nach dem Two-Stage-Modell. Der Diffusionskoeffizient wird der mittleren Konzentration zwischen Anfang und Ende des Diffusionsschritts zugeordnet.

Für den anfänglichen Lösemittelaufnahmeprozess gilt $M_t/M_\infty \sim t^{0,5}$, entsprechend einem rein Fick'schen Prozess. Anschließend dominiert die Relaxationskinetik mit Zeitkonstante entsprechend $\psi \approx 0,01 - 0,1$ die Geschwindigkeit des Sorptionsprozesses. Die Abnahme der Relaxationsgeschwindigkeit hin zu dünnen Schichten legt ebenfalls eine wachsende Abweichung vom Kern-Verhalten nahe. Dennoch zeigt der ermittelte Diffusionskoeffizient nach Abb. 4.24b eine starke Konzentrations- und – viel wichtiger – Schichtdickenabhängigkeit. Käme die Abweichung des Diffusionskoeffizienten ausschließlich aufgrund einer abweichenden Phasengrenzkonzentration an der Filmoberfläche zustande, würde man nach dem Two-Stage-Modell hingegen einen schichtdickenunabhängigen Diffusionskoeffizienten erwarten, da die Anfangssteigung rein durch einen Fick'schen Lösemittelaufnahmeprozess dominiert wird und folglich für alle Filme gleich sein sollte. Da der Diffusionskoeffizient entgegen

dieser Erwartung schichtdickenabhängig ist und das Phasengleichgewicht zu geringeren Schichtdicken nur um maximal 20% vom Kern-Wert abweicht, kann die Abnahme des Diffusionskoeffizienten um einen Faktor von ca. ~ 1000 nicht nach dem Two-Stage-Modell erklärt werden.

Tab. 4.2: Auszug aus den Anpassungsdaten zum Two-Stage-Modell für unterschiedliche Aktivitäten und Schichtdicken. Eine vollständige Zusammenfassung ist in Anhang A.5 aufgelistet.

Trockenfilmdicke $h_{PVAc, tr}$ [nm]	Aktivität a_{MeOH} [-]	mittl. Beladung \bar{X} [g_{MeOH}/g_{PVAc}]	$D_{M/P, 2woStage}$ [m^2/s]	ϕ [-]	ψ [-]
488	0,00-0,16	0,0062	1,57E-13	0,9175	0,0768
	0,26-0,29	0,0240	3,53E-13	0,9460	0,0094
	0,37-0,43	0,0392	9,46E-13	0,8696	0,0831
198	0,00-0,21	0,0081	4,14E-14	0,9257	0,0258
	0,23-0,26	0,0204	6,52E-14	0,9391	0,0105
	0,37-0,43	0,0385	9,65E-14	0,9660	0,0022
127	0,00-0,16	0,0059	5,07E-15	0,8311	0,0663
	0,21-0,26	0,0174	9,42E-15	0,9277	0,0420
	0,37-0,43	0,0339	2,95E-14	0,9099	0,0220
51	0,00-0,16	0,0080	1,00E-15	0,6412	0,1258
	0,23-0,26	0,0251	1,21E-15	0,8341	0,0806
	0,37-0,43	0,0448	2,41E-15	0,8104	0,0991

4.5.3 Zusammenfassende Diskussion

Durch die kombinierte Betrachtung unterschiedlicher Grenzfälle der analytischen Lösung der Diffusionsgleichung mit Randbedingung erster Art an der Filmoberfläche und deren Anpassung an Sorptionsexperimente am Stoffsystem PVAc/MeOH ergibt sich in dieser Arbeit eine neue Modellvorstellung für Diffusionsvorgänge in Polymerschichten. Nach dem hier vorgeschlagenen „2-Schicht-Modell“ ist ein Polymerfilm in zwei Bereiche unterteilt: einen substratnahen Bereich mit konzentrationsunabhängigem, um Größenordnungen kleineren Diffusionskoeffizienten ($D_{M/P, subs} = 2,4 \cdot 10^{-18} m^2 s^{-1}$) und einen darüber liegenden Bereich mit dem aus Mikrometerschichten bekannten konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten ($D_{M/P, Kern} = 5 \cdot 10^{-14} - 1 \cdot 10^{-11} m^2 s^{-1}$). Diese Interpretation wird durch die Ermittlung eines konstanten Wertes für $D_{M/P, subs}$ durch die Langzeitlösung und eine vergleichsweise

geringe Schichtdickenabhängigkeit der Kurzzeitlösung im Bereich von 488-127 nm gestützt (siehe Abb. 4.18a). Entsprechend der Unterteilung des Filmes in zwei Bereiche gilt $D_{M/P}(LZL) < D_{M/P}(GZL) < D_{M/P}(KZL)$.

Die Gültigkeit der gaseitigen Randbedingung erster Art wurde durch eine Abschätzungsrechnung zum Anteil des gaseitigen Stofftransportwiderstandes am Diffusionsprozess und eine Modellierung nach dem Two-Stage-Modell gezeigt. Die Berechnung der Biot-Zahl ergibt für Schichten >500 nm, dass im Bereich geringer Aktivitäten $a_{MeOH} < 0.6$ der gaseitige Stofftransportkoeffizient vernachlässigt werden kann. Dieser Gültigkeitsbereich fällt mit der Verfügbarkeit der Datenpunkte für die KZL überein. Für die dünnsten vermessenen Schichten wird aufgrund des hohen diffusionsgehemmten Anteils abgeschätzt, dass eine Betrachtung des gaseitigen Widerstandes über den gesamten Aktivitätsbereich nicht notwendig ist. Das Two-Stage-Modell mit variabler Lösemittelkonzentration an der Phasengrenze passt den Sorptionsverlauf deutlich besser an, kann aber ebenfalls als Ursache für die Absenkung des Diffusionskoeffizienten ausgeschlossen werden.

Der genaue Wert der Diffusionskoeffizienten ist auf Basis der analytischen Lösungen nicht zugänglich. Dem Modell liegen die Annahmen eines konstanten Diffusionskoeffizienten und einer konstanten Schichtdicke zugrunde. Genau diese beiden Bedingungen werden für eine Gesamtbetrachtung des Diffusionsprozesses verletzt. Für die Kurzzeitlösung, wenn sie nur über die Dauer des Diffusionsprozesses im oberen, kern-artigen Bereich angewandt wird, ist die Annahme eines konstanten Diffusionskoeffizienten gerechtfertigt. Jedoch ist die genaue Schichtdicke des kern-artigen Bereichs aufgrund der Unzugänglichkeit der Dicke des substratnahen Bereichs $h_{M/P,subs}$ nicht bekannt. Für Filme mit hohem Kern-Anteil kann der grenzschichtnahe Bereich für die Berechnung des Diffusionskoeffizienten nach der KZL vernachlässigt werden. Beim Übergang zu sehr dünnen Schichten ist jedoch zu erwarten, dass die KZL aufgrund ihrer Proportionalität $D_i \sim h^2$ und dem verkleinerten Kern-Bereich zu kleine Werte liefert.

Eine ähnliche Argumentation gilt für die Berechnung des substratnahen Diffusionskoeffizienten nach der Langzeitlösung. Auch hier ist die Dicke $h_{M/P,subs}$

unbekannt. Die Anpassung der LZL mit der jeweiligen Trockenfilmdicke ergibt stark schichtdickenabhängige, aber innerhalb der Trockenfilmdicke konstante Werte für den substratnahen Diffusionskoeffizienten. Wird stattdessen ein Schätzwert von $h_{M/P,subs} = 24 \text{ nm}$ verwendet, fallen die nach der LZL ermittelten Diffusionskoeffizienten auf einen Wert. Dieses Verhalten bekräftigt die Vermutung zur Existenz eines substratnahen Bereichs mit konstanter Schichtdicke $h_{M/P,subs}$. Ein genauer Wert für $h_{M/P,subs}$ muss jedoch noch bestimmt werden.

Die Ermittlung des schichtdickenabhängigen Diffusionskoeffizienten mit der analytischen Lösung nach Crank und ihren Vereinfachungen KZL und LZL ist folglich noch mit Unsicherheiten hinsichtlich des im Film vorliegenden Diffusionskoeffizientenverlaufs behaftet. Die Analyse eines schichtdickenabhängigen Diffusionskoeffizienten ist aufgrund des resultierenden stark nichtlinearen Gleichungssystems nur mit numerischen Methoden möglich. Eine systematische Studie zur Bestimmung des Diffusionskoeffizientenverlaufs innerhalb der Schicht und der Wirkreichweite $h_{M/P,subs}$ substratseitig induzierter Diffusionshemmungen wird daher im folgenden Kapitel angestellt. Bevor eine zusammenfassende Interpretation der Ergebnisse und der zugrunde liegenden Wirkmechanismen vorgenommen wird, soll die Anwendbarkeit des 2-Schicht-Modells zunächst überprüft werden.

5 Numerische Modellierung¹

Im vorigen Kapitel wurde gezeigt, dass mit den experimentell eingestellten Randbedingungen eine Nachbildung des Trocknungsprozesses mit Hilfe der analytischen Lösungen nicht ausreichend gut möglich ist. Vor allem der Übergangsbereich zwischen anfänglicher schneller und anschließender langsamer Lösemittelaufnahme wird durch die analytische Lösung mit konstanter Oberflächenkonzentration nur unzureichend beschrieben. In der Simulation wird die Gleichgewichtsbeladung schneller erreicht als im Experiment beobachtet. Eine Analyse des gaseitigen Stoffübergangs und einer zeitlich variablen Oberflächenkonzentration ergeben, dass die gaseitige Randbedingung aus Gl. (3.21) der Diffusionsgleichung nicht der Grund für die genannte Abweichung ist.

Aus der kombinierten Betrachtung der Kurz- und Langzeitlösung wurde ein 2-Schicht-Modell nach Abb. 4.22 vorgeschlagen, das den Film in zwei Regionen unterschiedlichen Diffusionsverhaltens teilt: einen substratnahen diffusionsgehemmten Bereich mit Diffusionskoeffizient $D_{i,subs}$ und einen darüber liegenden kern-artigen Bereich mit Diffusionskoeffizient $D_{i,Kern}$. Die Dicke $h_{i,subs}$ des diffusionsgehemmten Bereichs ist zunächst unbekannt. In diesem Kapitel soll anknüpfend an diese Hypothese numerisch überprüft werden, ob das 2-Schicht-Modell für die Nachbildung von Sorptionsexperimenten an nanometerskaligen Polymerschichten geeignet ist.

Zunächst wird, wie im Modell vorgeschlagen, von einem sprungartigen Übergang von $D_{i,Kern}$ auf $D_{i,subs}$ ausgegangen. Polymerketten zeigen beispielsweise in der Umgebung eingebetteter Partikel einen kontinuierlichen Übergang der Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit der Schichtdicke (Berriot et al. 2002). Analog dazu ist ein kontinuierlicher Diffusionskoeffizientenverlauf in Abhängigkeit der Schichtdicke eher zu erwarten als eine sprung-

¹ Alejandra Lenis (Lenis 2015) hat ihre Diplomarbeit zur numerischen Modellierung des Stofftransports in Polymernanoschichten durchgeführt.

artige Änderung. Dieses einfachere Modell soll mit unterschiedlichen kontinuierlichen Diffusionskoeffizientenverläufen in Abhängigkeit der Schichtdicke verglichen werden. Für die unterschiedlichen Modelle wird ein optimaler Parametersatz aus $D_{i,subs}$ und $h_{i,subs}$ nach den in Kap. 5.1.3 vorgestellten Qualitätskriterien ermittelt. Ein Vergleich der Parametersätze ermöglicht eine Aussage, welcher Diffusionskoeffizientenverlauf für eine dünne Polymerschicht genutzt werden kann.

Die Einführung eines schichtdicken- und konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten mit dem aus Sorptionsexperimenten ermittelten Verlauf ermöglicht eine Vorausberechnung von Trocknungsprozessen des gleichen Polymer-Lösemittel-Systems. Im letzten Teil dieses Kapitels werden typische Trocknungsszenarien mikro- und nanoskaliger Schichten verglichen, um einen Ausblick auf nanoskalige Systeme der organischen Elektronik zu geben.

5.1 Integrale Betrachtung von Sorptionsprozessen

Analog zu den Betrachtungen in Kap. 4 werden innerhalb eines Sorptionsprunges zunächst konzentrationsunabhängige Diffusionskoeffizienten angenommen, sodass für ein einzelnes Sorptionsexperiment rein die Schichtdickenabhängigkeit betrachtet werden kann. Auf der substratabgewandten Seite des Films wird der Kern-Diffusionskoeffizient als bekannt vorausgesetzt. Die einzigen Modellierungsparameter sind die Dicke der diffusionsgehemmten Schicht $h_{i,subs}$ und der zugehörige Diffusionskoeffizient $D_{i,subs}$. Ziel ist die Bereitstellung dieser Parameter für unterschiedliche Modelle und die Identifikation von Trends in Abhängigkeit der Konzentration durch die Anpassung an Sorptionsprünge bei unterschiedlichen Aktivitäten. Alle Anpassungen wurden am Stoffsystem Polyvinylacetat-Methanol auf SiO_2 -Substrat vorgenommen.

5.1.1 Modellvorstellungen

Ein sprungförmiger Übergang vom bekannten Kern- auf einen geringeren substratnahen Diffusionskoeffizienten stellt die extremste Übergangsbedingung

dar und wird im Folgenden als „konstant“ (Modell a) bezeichnet, da ein konstanter Diffusionskoeffizientenwert über die gesamte Dicke von $h_{i,subs}$ vorliegt. Physikalisch wahrscheinlicher ist ein kontinuierlicher Übergang entsprechend der vorgeschlagenen Modelle b (linear), c (Wurzel) und d (exponentiell). Der Funktionsverlauf innerhalb des substratnahen Bereichs ist jedoch zunächst unbekannt. Außerhalb wird eine Gültigkeit des Kern-Diffusionskoeffizienten nach Gl. (3.15) angenommen. Die untersuchten Modelle und zugrunde liegenden Funktionsgleichungen sind in Abb. 5.1 und Tab. 5.1 dargestellt.

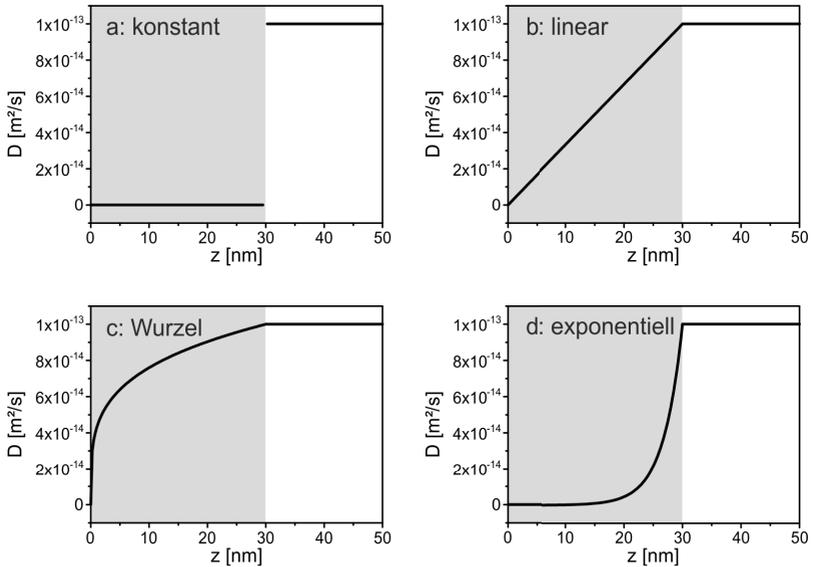


Abb. 5.1: Vier verschiedene Modelle für den substratnahen Diffusionskoeffizienten am Beispiel eines 50 nm Films mit $h_{\text{subs}} = 30$ nm, $D_{i,\text{Kern}} = 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und $D_{i,\text{subs}} = 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Die Modellgleichungen erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit, sondern sollen einen schematischen Einblick in den Diffusionskoeffizientenverlauf innerhalb der diffusionsgehemmten Schicht geben. Generell ist ein deutlich komplexerer Verlauf denkbar, soll aber zunächst nicht betrachtet werden.

Zusatzinformationen z.B. durch komplementäre Messtechniken sind hierfür hilfreich, sind aber nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Tab. 5.1: Übersicht über die den 4 Modellvorstellungen aus Abb. 5.1 zugrunde liegenden Gleichungen.

Modell	Modellgleichung	Gl.
konstant	$D_i(z) = D_{i,subs}$	(5.1)
Linear	$D_i(z) = D_{i,subs} + (D_{i,Kern} - D_{i,subs}) \cdot (z/h_{i,subs})$	(5.2)
Wurzel	$D_i(z) = \left((D_{i,Kern}^4 - D_{i,subs}^4) \cdot (z/h_{i,subs}) - D_{i,subs}^4 \right)^{0,25}$	(5.3)
exponentiell	$D_i(z) = D_{i,subs} (D_{i,Kern}/D_{i,gr})^{z/h_{i,subs}}$	(5.4)

5.1.2 Eignungsprüfung

Um das Verhalten der einzelnen Modelle prinzipiell einordnen zu können, wurden ein repräsentativer Simulationsparametersatz gewählt und die einzelnen Modelle daran verglichen:

Tab. 5.2: Übersicht über die Simulationsparameter zur Einordnung der Diffusionskoeffizientenmodelle.

Stoffsystem:	PVAc/MeOH	h_{ges} :	1000, 500, 100, 10 nm
Temperatur:	40°C	$h_{i,subs}$:	50, 30, 10, 0 nm
$X_{i,0}$:	0 g _{MeOH} g _{PVAc} ⁻¹	$D_{i,Kern}$:	10 ⁻¹³ m ² s ⁻¹
$X_{i,\infty}$:	0,02 g _{MeOH} g _{PVAc} ⁻¹	$D_{i,subs}$:	10 ⁻¹⁷ m ² s ⁻¹

Eine Parameterstudie mit dem konstanten Modell (a) ist in Abb. 5.2 für unterschiedliche Gesamtschichtdicken und Dicken für den substratnahen Bereich dargestellt. Für eine mikrometerskalige Schicht (1 µm) ist quasi unabhängig von $h_{i,subs}$ im Nanometerbereich keine Veränderung im Sorptionsverlauf zu erkennen. Die darüber liegende Schicht mit Kern-Verhalten wird entsprechend dem höheren Diffusionskoeffizienten extrem schnell durchfeuchtet, während der extrem verlangsamte Lösemitteldiffusionsprozess im diffusionsgehemmten Bereich nicht sichtbar ist. Der Übergang von hohem zu geringerem Diffusionskoeffizienten ist für eine 500 nm Schicht sichtbar. Nach einem anfänglichen schnellen Eindiffusionsprozess knickt die Beladungskurve stark ab und geht in einen langsameren Diffusionsprozess über. Je größer der diffusionsgehemmte

Bereich ist, desto früher findet – wie erwartet – der Knick statt. Die generelle Eignung dieses Ansatzes ist für die 50 nm Schicht ersichtlich: Die Kurve mit $h_{i,subs} = 0 \text{ nm}$ stellt einen Film unter Annahme ohne substratnahen Bereich nach einem rein Fick'schen Prozess nach dem Modell konstanter Oberflächenkonzentrationen dar. Wird nun $h_{i,subs}$ auf 10 nm erhöht, wird ein Übergangsbereich zwischen anfänglich schneller Sorptions- auf später langsamere Lösemittelindiffusionskinetik verzeichnet. Das Modell ist also prinzipiell geeignet, um den experimentell ermittelten Übergang von anfänglich schneller zu geringerer Sorptionsgeschwindigkeit darzustellen.

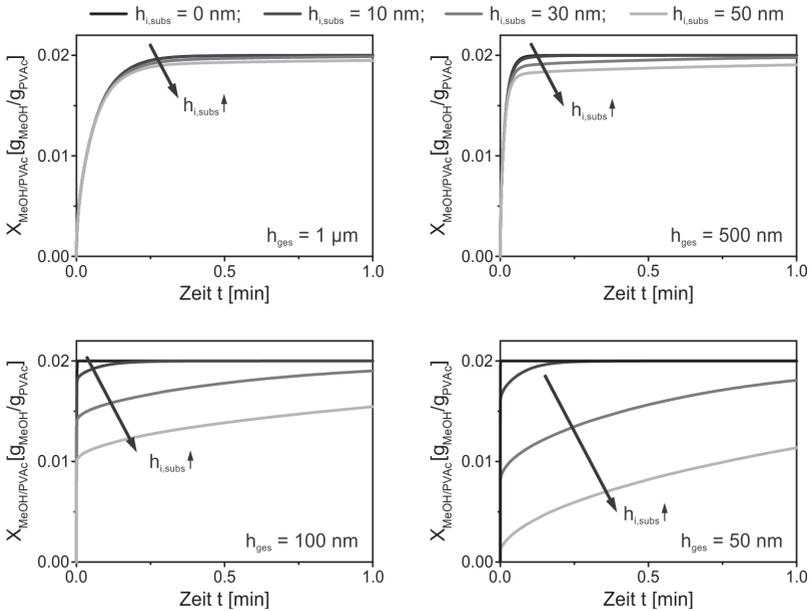


Abb. 5.2: Vergleich des konstanten 2-Schicht-Modells für verschiedene Trockenfilmdicken mit $h_{i,subs}$ als Scharparameter.

Im nächsten Schritt werden anhand einer 50 nm Schicht die verschiedenen Modelle verglichen (Abb. 5.3). Eine Erhöhung von $h_{i,subs}$ hat für das lineare und das Wurzel-Modell nahezu keine Auswirkung, während im konstanten und im exponentiellen Modell eine Abweichung der Beladungskurven durch den

wachsenden diffusionsgehemmten Bereich erreicht wird. Das exponentielle Modell zeigt nach dem konstanten den niedrigsten mittleren Diffusionskoeffizienten unterhalb $h_{i,subs}$ und somit nach dem konstanten Modell den nächstkleineren Einfluss. Das lineare Modell zeigt ein extrem langsames Diffusionsverhalten nur in unmittelbarer Nachbarschaft des Substrates – der mittlere Diffusionskoeffizient in der Schicht ist vergleichsweise hoch. Dass jedes Modell, das Diffusionskoeffizientenverläufe oberhalb des linearen Modells aufweist, ebenfalls keine Auswirkungen auf den Sorptionsverlauf zeigt ist eine logische Folge.

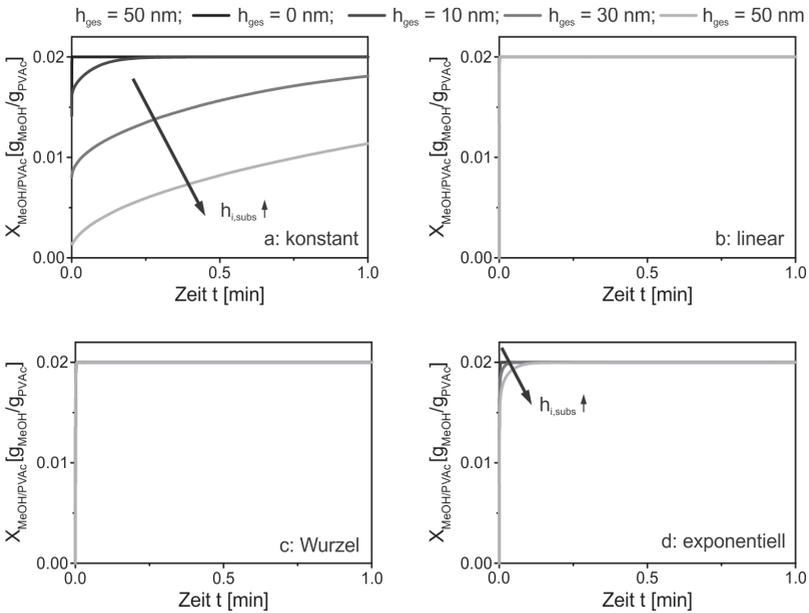


Abb. 5.3: Vergleich der 2-Schicht-Modelle für einen 50 nm dicken PVAc-Film unter Variation von $h_{i,subs}$. (a) konstant, (b) linear, (c) Wurzel, (d) exponentiell.

Für die Betrachtungen in dieser Arbeit wurden das konstante Modell (a) und das exponentielle Modell (d) weiter verwendet. Der undifferenzierbare Verlauf bei $h = h_{i,subs}$ des exponentiellen Modells ist nicht realitätsnah. Allerdings

muss beachtet werden, dass das Simulationsgitter diskretisiert und somit ein kontinuierlicher Verlauf nicht exakt notwendig ist.

Das nächste Kapitel behandelt infolge der Modellanalyse eine Parameterstudie für den substratnahen Diffusionskoeffizienten $D_{M/P,subs}$ und die Dicke des diffusionsgehemmten Bereichs $h_{M/P,subs}$ für das konstante (a) und das exponentielle Modell (d) am Stoffsystem PVAc/MeOH.

5.1.3 Auswertemethode

Zur Anpassung numerisch ermittelter Simulationskurven an Versuchsdaten des Stoffsystems PVAc/MeOH werden die Beladungs-Zeit-Verläufe jedes einzelnen auf SiO₂-Substrat durchgeführten Sorptionssprunges untersucht. Dies umfasst sowohl die vier Trockenfilmdicken 488, 198, 127 und 51 nm als auch alle darin bei unterschiedlichen Lösemittelaktivitäten durchgeführten Sorptionssprünge. Ziel ist die Ermittlung der Dicke $h_{M/P,subs}$ des substratnahen Bereichs und der zugehörige verringerte Diffusionskoeffizient $D_{M/P,subs}$ für das konstante und das exponentielle Diffusionskoeffizientenverlaufsmodell, um beurteilen zu können welcher Verlauf für die Beschreibung experimenteller Daten besser geeignet ist und das tatsächliche Verhalten besser abbildet.

Zur Simulation wurde im Rahmen dieser Arbeit die Software NuSFiD² auf die Auswertung von Sorptionsexperimenten mit definierter Anfangs- und Endbeladung angepasst. Der Diffusionskoeffizientenverlauf kann individuell vorgegeben werden. Die Ausgabe der Beladungswerte erfolgt exakt zu den gleichen Zeitpunkten, zu denen im Experiment Messdaten vorliegen, um die Vergleichbarkeit zwischen Experiment und Simulation zu vereinfachen. Innerhalb des postulierten 2-Schicht-Modells wurde für den Wert des Kern-Diffusionskoeffizienten der konzentrationsabhängige Verlauf nach Schabel 2004 gewählt. Die Dicke des substratnahen Bereichs $h_{M/P,subs}$ und des zugehörigen Diffusionskoeffizienten $D_{M/P,subs}$ sind nicht bekannt und wurden zu-

² Am Institut für Thermische Verfahrenstechnik entwickelte Software zur Lösung der partiellen Diffusionsgleichung (3.19) auf Basis eines FORTRAN-Solvers aus der NAG[®] Library (D03PFF) (Schabel 2004; Scharfer 2009)

nächst in einer Matrix vorgegeben. Für alle Kombinationen von Schichtdicke und Diffusionskoeffizient (Brute-Force-Methode) wurden Simulationen erstellt und mit dem experimentellen Verlauf verglichen. Nach dieser ersten Übersicht über einen großen Parameterbereich wurden die Parametermatrizen angepasst (Anhang A.6).

Tab. 5.3: Ausgangsparameter für die Simulation von Sorptionsprozessen mit der Software Nusfid.

Stoffsystem:	PVAc/MeOH	$h_{PVAc,tr}$:	488, 198, 127, 51nm
Temperatur:	40°C	$h_{M/P,subs}$:	variiert
$X_{M/P,0}$:	versuchsabhängig	$D_{M/P,Kern}$:	Schabel 2004
$X_{M/P,\infty}$:	versuchsabhängig	$D_{M/P,subs}$:	variiert

Tab. 5.4: Parametermatrix für den ersten Schritt der Brute-Force-Methode

$h_{M/P,subs}$ [nm]	$D_{M/P,subs}$ [m ² s ⁻¹]
10	$1,0 \cdot 10^{-20}$
15	$4,2 \cdot 10^{-20}$
20	$1,8 \cdot 10^{-19}$
25	$7,5 \cdot 10^{-19}$
30	$3,2 \cdot 10^{-18}$
35	$1,3 \cdot 10^{-17}$
40	$5,6 \cdot 10^{-17}$
45	$2,4 \cdot 10^{-16}$
50	$1,0 \cdot 10^{-15}$

Diese Simulationsergebnisse wurden im Anschluss mit dem experimentell ermittelten Sorptionsverlauf verglichen und auf ihre Qualität hin beurteilt. Die Beurteilung für die Übereinstimmung der Simulations- mit den Messdaten erfolgt nach zwei Kriterien: der mittleren quadratischen Fehlerabweichung (Mean Square Error, MSE) der Simulationswerte von den Messwerten und anhand des Pearson-Koeffizienten R.

$$MSE = \frac{1}{N_M} \sum_{n=1}^{N_M} (x_n - y_n)^2 \quad (5.5)$$

$$R = \frac{\sum_{n=1}^{N_M} (x_n - \bar{x})(y_n - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{n=1}^{N_M} (x_n - \bar{x})^2} \cdot \sqrt{\sum_{n=1}^{N_M} (y_n - \bar{y})^2}} \in [-1, 1] \quad (5.6)$$

- mit: MSE mittlere Fehlerquadratsumme
 N_M Anzahl der Messpunkte
 x_n, y_n n-ter Mess-/Simulationswert (hier: Beladung)
 R Pearson-Korrelationskoeffizient
 \bar{x}, \bar{y} Mittelwert der Mess-/Simulationswerte (Beladung)

Innerhalb einer Simulationsmatrix zeigt ein minimaler MSE-Wert an, auf Basis welcher Simulationsparameter Ergebnisse erzielt werden, bei der Simulations- und Messwerte am nächsten aneinander liegen und das reale Verhalten am besten abbilden. Der Pearson-Korrelationskoeffizient gibt die Linearität zwischen Datensätzen an. Ein Wert von 1 (-1) bedeutet, dass ein positiver (negativer) linearer Zusammenhang zwischen den Datensätzen besteht. Bei Wert 0 kann kein linearer Zusammenhang gefunden werden. Bei perfekter Übereinstimmung von Simulation und Messung der hier ausgewerteten Daten wird ein Pearson-Koeffizient von $R = 1$ erwartet. Neben der absoluten Abweichung der Simulations- von den Messwerten durch die MSE-Methode ist er ein Maß für die Formähnlichkeit der Kurven.

Abb. 5.4 zeigt am Beispiel eines Sorptionssprunges für einen 51 nm dicken PVAc-Film bei konstantem Diffusionskoeffizienten im substratnahen Bereich unter Variation dessen Dicke den Vergleich von Mess- und Simulationsdaten sowie die zugehörigen MSE- und R-Werte. Während die Simulation mit reinem Kern-Verhalten die Messwerte nicht abbilden kann, zeigt sich für eine Wahl von $h_{M/P,subs} = 20 \text{ nm}$ innerhalb der dargestellten Parameter die beste Übereinstimmung der Mess- mit den Simulationsdaten. Dies wird durch die geringste mittlere Fehlerquadratsumme und den höchsten Wert für den Pearson-Koeffizienten bestätigt.

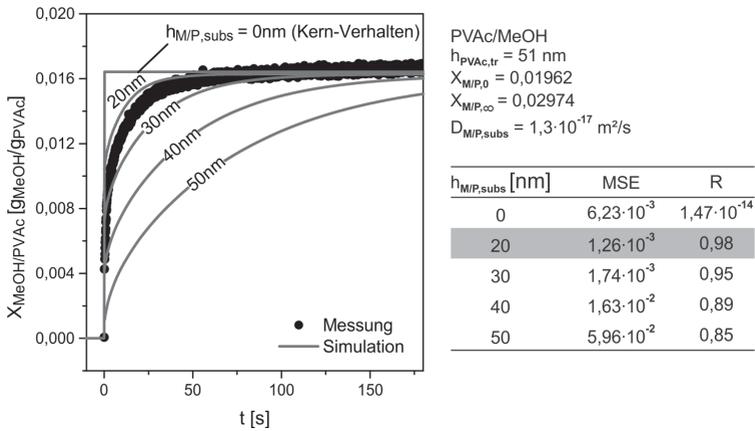


Abb. 5.4: Vergleich von Simulations- und Messdaten an einem Sorptionsprung für einen PVAc-Film ($h_{PVAc, tr} = 51 \text{ nm}$) und das konstante 2-Schicht-Modell (a). Variationsparameter ist die Dicke des substratnahen Bereichs $h_{M/P, subs}$ bei konstantem Diffusionskoeffizient $D_{M/P, subs}$.

Im reinen Kern-Verhalten springt die Simulation sofort auf den konstanten Wert der Endbeladung, da der Sorptionsprozess um Größenordnungen zu schnell vorausberechnet wird. Es liegt kein linearer Zusammenhang zwischen Mess- und Simulationsdaten vor. Die Kern-Simulation zeigt einen linearen Verlauf für $t > 0$, während die Messdaten ein monoton ansteigendes Verhalten zeigen. Dementsprechend ist der Pearson-Koeffizient $R \approx 0$. Die Verlaufsform wird ebenfalls am besten von $h_{M/P, subs} = 20 \text{ nm}$ nachgebildet ($R = 0,98$). Als Hauptvergleichskriterium für die Güte der unterschiedlichen Simulationsparameter wurde zunächst die mittlere Fehlerquadratsumme herangezogen. Liegen diese für mehrere Simulationen in der gleichen Größenordnung, wird zusätzlich der Pearson-Koeffizient betrachtet.

5.1.4 Modellvergleich

Abb. 5.5 zeigt die besten im Rahmen der Arbeit untersuchten Parametersätze für die Dicke des substratnahen Bereichs und den dazugehörigen Diffusionskoeffizienten für das konstante Modell. In Abb. 5.5a ist für jede Trockenfilmdicke

der Verlauf von $h_{M/P,subs}$ über die Aktivität (bzw. Lösemittelkonzentration) dargestellt. Dies entspricht der Ermittlung der Parameterpaare $h_{M/P,subs}$ und $D_{M/P,subs}$ für alle experimentell aufgenommenen Sorptions Sprünge. Die Dicke des substratnahen Bereichs ist unter Anwendung des konstanten 2-Schicht-Modells (a) nahezu konstant über alle Simulationen ($h_{M/P,subs} = 39,5 \pm 6,5 \text{ nm}$). Das gleiche Verhalten zeigt sich im Diffusionskoeffizient $D_{M/P,subs}$: er liegt mit einem Wert von $D_{M/P,subs} \sim 1 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ – je nach Konzentrationsbereich – zwischen 3 und 6 Größenordnungen unterhalb des zugehörigen Diffusionskoeffizienten im darüber liegenden Bereich mit Kern-Verhalten.

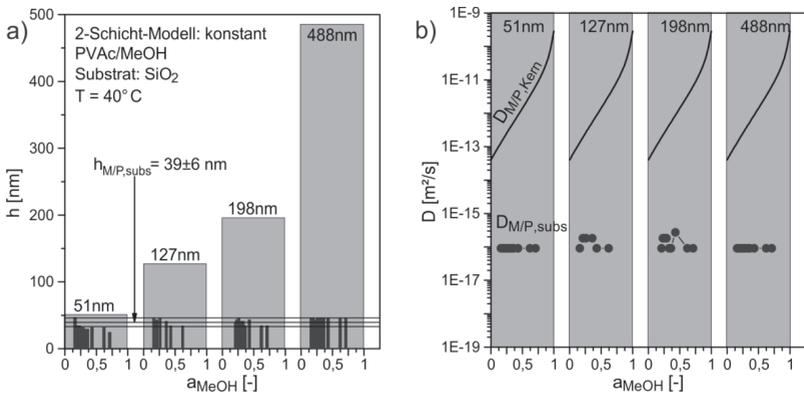


Abb. 5.5: Ergebnisübersicht für das konstante Modell: (a) Dicke des substratnahen Bereichs im Vergleich zur Trockenfilmdicke. (b) Diffusionskoeffizient in kernartiger Schicht im Vergleich zum substratnahen Bereich.

Der konzentrationsabhängige Verlauf des Diffusionskoeffizienten $D_{M/P,Kern}$ ist zum Vergleich in Abb. 5.5b eingetragen. Zur besseren Vergleichbarkeit und zur Darstellung des gesamten Konzentrationsbereichs sind die Daten über der Aktivität aufgetragen. Analog zu den durch die im vorigen Kapitel mit den analytischen Lösungen erhaltenen Lösungen kann ein schichtdicken- und konzentrationsunabhängiger Diffusionskoeffizient für den substratnahen Bereich ermittelt werden.

Im Gegensatz zum Modell mit konstantem Diffusionskoeffizienten im substratnahen Bereich werden für das exponentielle Modell deutlich höhere Werte für $h_{M/P,subs}$ und niedrigere Werte für den Diffusionskoeffizienten $D_{M/P,subs}$ ermittelt. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da ausgehend vom Substrat der Wert des Diffusionskoeffizienten vom Wert $D_{M/P}(z=0) = D_{M/P,subs}$ zum Wert des Kern-Diffusionskoeffizienten $D_{M/P}(z=h_{M/P,subs}) = D_{M/P,Kern}$ hin zunimmt.

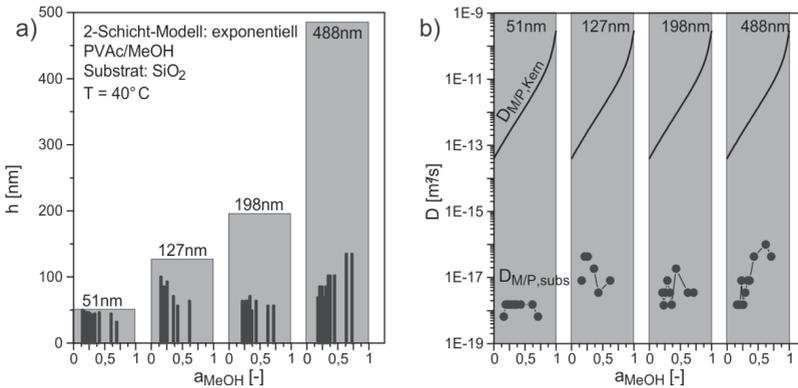


Abb. 5.6: Ergebnisübersicht für das exponentielle Modell: (a) Dicke des substratnahen Bereichs im Vergleich zur Trockenfilmdicke. (b) Diffusionskoeffizient in kernartiger Schicht im Vergleich zum substratnahen Bereich.

Im Gegensatz zum konstanten Modell, für das $D_{M/P}(z \in [0, h_{M/P,subs}]) = D_{M/P,subs}$ gilt, ist beim exponentiellen Ansatz der durchschnittliche Diffusionskoeffizient im substratnahen Bereich höher. Somit muss ein kleinerer Wert für $D_{M/P,subs}$ oder eine höhere Schichtdicke $h_{M/P,subs}$ gewählt werden, um die Verlangsamung des experimentellen Sorptionsverlauf mit ähnlicher Güte wie das konstante Modell nachzubilden. Es ergibt sich jedoch ein Verlauf sowohl des Diffusionskoeffizienten als auch der Dicke des substratnahen Bereichs ohne klaren Trend.

Es ist zu erwarten, dass der Sorptionsverlauf durch mehrere Wertepaare von $D_{M/P,subs}$ und $h_{M/P,subs}$ nachgebildet werden kann. Daher wurde überprüft,

ob die scheinbar zusammenhangslose Verteilung der Wertepaare innerhalb des exponentiellen Modells auf numerische Modellierungsfehler zurückzuführen ist. Entsprechend dem konstanten Modell und den Erkenntnissen aus der Modellierung nach den analytischen Lösungen wird davon ausgegangen, dass ein konstantes Wertepaar von $D_{M/P,subs}$ und $h_{M/P,subs}$ für alle Trockenfilmdicken und Konzentrationen vorliegt.

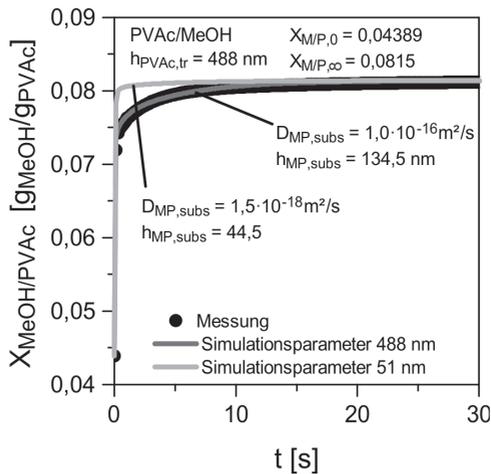


Abb. 5.7: Vergleich der besten für eine 488 nm PVAc-Schicht ermittelten Anpassparameter mit den Anpassparametern einer 51 nm Schicht.

Abb. 5.7 zeigt exemplarisch eine Simulation für eine 488 um Schicht bei $a_{MeOH} = 0,62$, die mit entsprechend der 51 nm Schicht mit dort herrschenden Parametern $h_{M/P,subs} = 50 \text{ nm}$ und $D_{M/P,subs} = 9,1 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ durchgeführt wurde. Entgegen der Vermutung, dass konstante Wertepaare für die Beschreibung aller Experimente vorliegen, gibt die Simulation den Sorptionsversuch nicht wider. Dieses Verhalten wurde über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich beobachtet. Die Streuung innerhalb des exponentiellen Modells ist im untersuchten Parameterraum nicht auf die Existenz mehrerer Lösungen zurückzuführen.

Abb. 5.8 stellt exemplarisch einen Vergleich zwischen den optimalen Anpassparametern für das konstante und das exponentielle Modell anhand des ersten Sorptionsschrittes der 51 nm PVAc-Schicht dar. Der $MSE (R)$ -Wert des exponentiellen Modells liegt unterhalb (oberhalb) des Wertes des konstanten Modells und passt den Sorptionsprung besser an. Dies ist auf die bessere Nachbildung der Krümmung des Übergangs von schneller zu langsamer Löse-mittelaufnahme zu erklären.

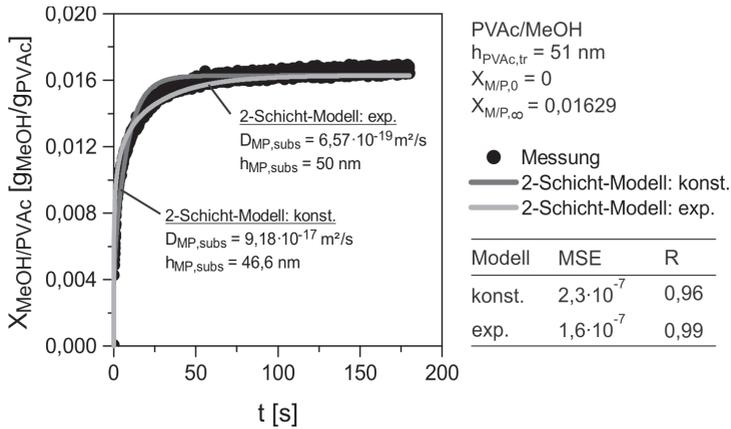


Abb. 5.8: Vergleich zwischen den jeweils besten Anpassungen des konstanten und des exponentiellen Simulationsmodells am Beispiel eines 51 nm PVAc-Films.

Die Wertepaare aus Diffusionskoeffizient und Dicke des substratnahen Bereichs sind in Tab. 5.5 für die alle in dieser Arbeit genutzten Modellierungsmethoden gegenübergestellt. Für die Schichtdicken sind Mittelwert und Standardabweichung angegeben. Der angegebene Diffusionskoeffizient wurde über den Logarithmus der Einzelwerte gemittelt, um eine Übergewichtung großer Diffusionskoeffizientenwerte zu vermeiden. Für die analytische Langzeitlösung und das konstante 2-Schicht-Modell gelten dieselben Annahmen: Ein konstanter Diffusionskoeffizient $D_{M/P,subs}$ über die gesamte Höhe $h_{M/P,subs}$ des diffusionsgehemmten Bereichs. Dennoch werden nach diesen beiden Methoden Diffusionskoeffizienten mit einem Unterschied von ca. zwei Größenordnungen bestimmt. Die Diffusionskoeffizientenwerte des

exponentiellen 2-Schicht-Modells und der LZL stimmen innerhalb der Messgenauigkeit überein.

Tab. 5.5: Parametervergleich für den substratnahen Bereich nach den drei verwendeten Anpassungsmethoden.

Methode	$h_{M/P,subs}$ [nm]	$D_{M/P,subs}$ [$m^2 s^{-1}$]
Analytische Lösung (Langzeitlösung)	24	$2,4 \cdot 10^{-18}$
2-Schicht-Modell: konstant	$39,5 \pm 6,5$	$1,0 \cdot 10^{-16}$
2-Schicht-Modell: exponentiell	69 ± 25	$4,1 \cdot 10^{-18}$

In Abb. 5.9 wird ein Diffusionskoeffizientenverlauf vorgeschlagen, nach dem in Substratnähe ein konstanter, gegenüber dem Kern-Wert stark verringerter Diffusionskoeffizient vorliegt. Dieser geht ähnlich dem exponentiellen Verlauf über die Dicke des substratnahen Bereichs in den Kern-Wert über. Nach diesem Modell können die unterschiedlichen Werte aus Tab. 5.5 erklärt werden: Die Langzeitlösung wird zum Ende des Versuchs angepasst und ist somit sensitiv für den Zeitbereich, in dem nur noch der konstante Werte des Diffusionskoeffizienten in der direkten Substratumgebung relevant ist (gestrichelter Verlauf). Das exponentielle Modell startet vom gleichen Diffusionskoeffizientenwert am Substrat und geht über die gesamte Dicke des diffusionsgehemmten Bereichs in den Kern-Diffusionskoeffizienten über. Das konstante Modell zeigt insgesamt einen höheren Wert für $D_{i,subs}$ als die Langzeitlösung, dies allerdings über einen größeren Bereich. Es ist denkbar, dass der größere Anteil mit geringerem $D_{i,subs}$ den Übergangsbereich des vorgeschlagenen Verlaufs kompensiert und eine vereinfachte Darstellung des Problems darstellt.

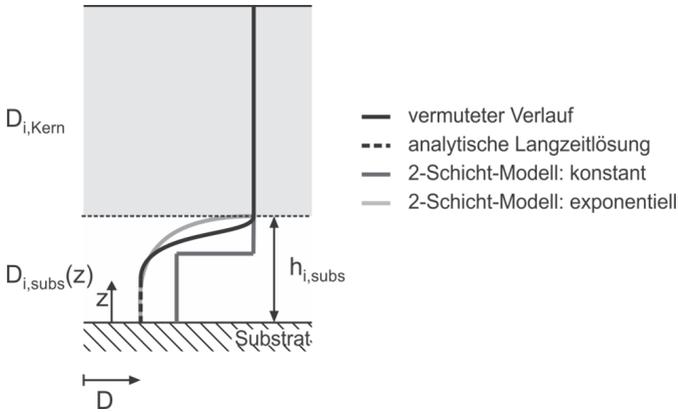


Abb. 5.9: Vorgeschlagener Diffusionskoeffizientenverlauf in Polymerschichten bei konstanter Lösemittelkonzentration: Ausgehend von der freien Oberfläche mit Kern-Eigenschaften findet ab $z = h_{i,subs}$ ein stetiger Übergang des Diffusionskoeffizienten hin zu einem konstanten, konzentrations- und gesamtschichtdickenunabhängigen Diffusionskoeffizienten $D_{i,subs}$ statt.

Zusammenfassend ist das exponentielle Modell mit geringeren Diffusionskoeffizienten anhand der mathematischen Vergleichsgrößen *MSE* und Pearson-Koeffizient besser geeignet um experimentell aufgezeichnete Sorptionsverläufe an PVAc-Nanoschichten anzupassen. Das konstante Modell stellt ein physikalisch geschlosseneres Bild dar, indem eine konstante Schichtdicke und ein konstanter, konzentrationsunabhängiger Diffusionskoeffizient im substratnahen Bereich definiert werden können. Jedoch ist nicht zu erwarten, dass ein unstetiger Verlauf des Diffusionskoeffizienten vorliegt.

Experimentell nach der Langzeitlösung ermittelte Diffusionskoeffizienten $D_{i,subs}$ liegen deutlich unterhalb der nach dem konstanten Modell ermittelten Werte in der Größenordnung des exponentiellen Modells. Daher wird an dieser Stelle ein Modell vorgeschlagen, das einen scharfen, stetigen Übergang nach dem exponentiellen Modell in einen konstanten Bereich umfasst. Eine Modellierung ist nach dem Vorbild einer sigmoidalen Funktion denkbar, enthält aber deutlich mehr Anpassparameter als die vorgestellten Diffusionskoeffizientenverläufe. Für die Simulation technischer Prozesse wird das einfachste, konstante Modell vorgeschlagen.

5.2 Konzentrationsprofile im Polymerfilm

Den Simulationsmodellen nach dem konstanten und dem exponentiellem Modell liegt die Berechnung von Konzentrationsprofilen über die Zeit innerhalb des Films zugrunde. Die im vorigen Abschnitt gezeigten integralen Daten werden durch Mittelung der Konzentrationsprofile zu jedem Ausgabezeitpunkt der Simulation ermittelt. Das konstante Modell erweist sich als das praktikabelste zur Modellierung der Stofftransportvorgänge in nanoskaligen Polymer-schichten. Daher sollen die Konzentrationsprofile anhand dieses Beispiels diskutiert werden.

In Abb. 5.10 wird die Entwicklung der Lösemittelkonzentration über die Sorptionsdauer für eine 51 nm und eine 488 nm PVAc-Schicht für einen Aktivitäts-sprung von $a_{MeOH} = 0$ auf $a_{MeOH} = 0,16$ gezeigt. Für beide Versuche sind jeweils die optimalen (nicht die über den gesamten Aktivitätsbereich gemittelten) Simulationsparameter für $h_{M/P,subs}$ (grau markierter Bereich) und $D_{M/P,subs}$ dargestellt.

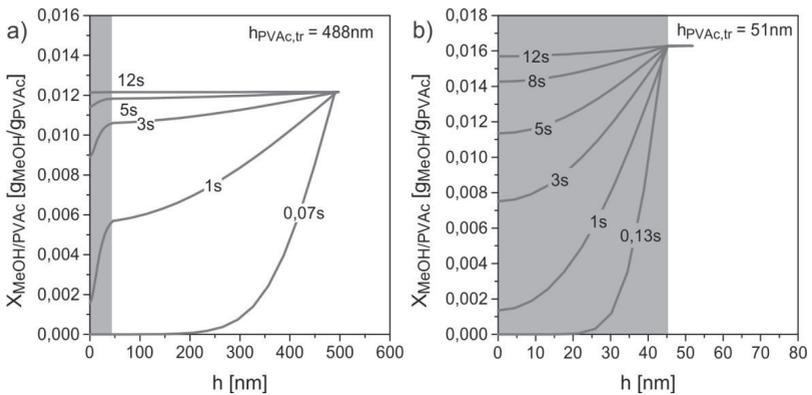


Abb. 5.10: Vergleich der Konzentrationsprofile zweier Sorptions-sprünge von $a_{MeOH} = 0$ auf $a_{MeOH} = 0,16$ für eine (a) 488nm und eine (b) 51nm PVAc Schicht mit dem konstanten 2-Schicht-Modell ($h_{M/P,subs} = 46 nm$ und $D_{M/P,subs} = 1 \cdot 10^{-16} m^2 s^{-1}$).

Die ersten beiden gezeigten Konzentrationsprofile entsprechend jeweils dem ersten aufgenommenen Messpunkt nach der QCM-Messmethode. Aufgrund der Messgenauigkeit enden die beiden Versuche nicht auf dem gleichen Gleichgewichtswert $X_{M/P,GGW}$. Für beide Versuche ist im diffusionsgehemmten Bereich ein starkes Nachhinken der Konzentration zu erkennen. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da dort ein stark verringerter Diffusionskoeffizient herrscht ($D_{M/P,Kern} = 9 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $D_{M/P,subs} = 1 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$).

Für sehr kurze Versuchszeiten $t < 0,1$ ist für den 488 nm-Film ein Bereich zu erkennen, in dem das Konzentrationsprofil noch nicht in den substratnahen Bereich vorgedrungen ist. Formal gilt hier die Kurzzeitlösung. Bei Anwendung über diesen Bereich hinaus ist zu erwarten, dass die veränderten Diffusionseigenschaften im diffusionsgehemmten Bereich eine Ermittlung nach der Kurzzeitlösung verfälschen. Nach Abb. 4.17 wurde für diesen Versuch die Kurzzeitlösung über einen Zeitraum von $t^{0,5} = 0,67 \text{ s}^{0,5}$ bzw. $t = 0,5 \text{ s}$ ermittelt. Die berechneten Werte entsprechen dabei denen mikrometerskaliger Vergleichsdaten. Nach Simulationsdaten ist das Konzentrationsprofil zu diesem Zeitpunkt schon in den substratnahen Bereich eingedrungen. Da der Gültigkeitsbereich der KZL nur geringfügig überschritten wird, können trotzdem die Kern-Diffusionskoeffizienten bestimmt werden.

Im Gegensatz dazu ist für die 51 nm-Schicht beim ersten integralen mit der QCM-Messtechnik ermittelten Messpunkt das Konzentrationsprofil schon deutlich in den diffusionsgehemmten Bereich vorgedrungen. Eine Ermittlung des Diffusionskoeffizienten nach der Kurzzeitlösung entspricht hier eher einer Ermittlung des Diffusionskoeffizienten im substratnahen Bereich, da die oberen 5 nm ($= h_{PVAc,tr} - h_{M/P,subs}$) schon im ersten Messpunkt auf Gleichgewichtskonzentration springen und das Konzentrationsprofil schon in den substratnahen Bereich eingedrungen ist. Die Anpassung der KZL wurde für diesen Versuch bis zu einem Wert von $t = 1,5 \text{ s}$ ($t^{0,5} = 1,22 \text{ s}^{0,5}$) durchgeführt und ist somit bereits deutlich im Bereich des Diffusionskoeffizienten $D_{M/P,subs}$ angesiedelt. Diese Vermutung wird durch den Trend absinkender Diffusionskoeffizienten nach KZL und GZL mit abnehmender Schichtdicke von

488 nach 51 nm bestätigt. Hier wächst der Einfluss des substratnahen Bereichs und es werden zunehmend kleinere Diffusionskoeffizienten angepasst.

Die Langzeitlösung resultiert bei Annahme einer konstanten Schichtdicke für den substratnahen Bereich in konstanten Werten für $D_{M/P,subs}$. Formal stimmt dieses Verhalten mit der Annahme eines konstant dicken diffusionsgehemmten Bereichs für jede beliebige Trockenfilmdicke überein, da sich zu langen Zeiten Diffusion hauptsächlich in diesem Bereich abspielt. Für hohe Filmdicken ist dabei zu erwarten, dass die Kombination aus $D_{M/P,subs}$ und $D_{M/P,Kern}$ mit einem starken Übergewicht auf $D_{M/P,Kern}$ modelliert wird, während für dünne Schichten das Verhalten im substratnahen Bereich dominiert. Für eine genau Ermittlung der Diffusionskoeffizientenwerte wird in dieser Arbeit anstelle der richtungsweisenden, allerdings inexakten analytischen Lösungen eine Modellierung nach numerischen Methoden vorgeschlagen, da diesen das vorgeschlagene 2-Schicht-Modell zugrunde liegt und somit eine bessere Beschreibung des Sorptionsprozesses möglich ist.

Um die Auswirkungen des 2-Schicht-Modells auf etablierte Modellvorstellungen zu überprüfen, wurde ein Trocknungsversuch von 71 μm Nassfilmdicke auf 17,7 μm trocken nach Schabel numerisch neu berechnet (Schabel 2004). Es wurden die nach dem konstanten Modell ermittelten Mittelwerte $h_{M/P,subs} = 39 \text{ nm}$ und $D_{M/P,subs} = 1 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ verwendet. Im Bereich darüber bis hin zur freien Oberfläche gilt das Diffusionsverhalten nach Kerneigenschaften. Die herkömmliche Auswertung mit einem konzentrationsabhängigen und schichtdickenunabhängigen Diffusionskoeffizienten wird als 1-Schicht-Modell bezeichnet.

Die Simulationskurven nach beiden Modellen stimmen miteinander und mit den Versuchsdaten überein (Abb. 5.11). Dies gilt sowohl für die Trocknungskurve nach integralen Daten, als auch bei Betrachtung der im gesamten Film herrschenden Konzentrationsprofile. Das 2-Schicht-Modell ist folglich geeignet, um den Trocknungsversuch im Mikrometerbereich zu beschreiben.

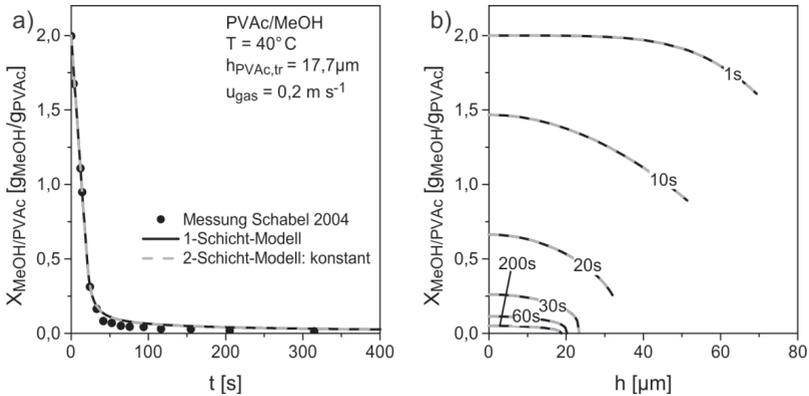


Abb. 5.11: Überprüfung des 2-Schicht-Modells (konstant, $h_{\text{M/P,subs}} = 39\text{ nm}$ und $D_{\text{M/P,subs}} = 1 \cdot 10^{-16}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$) anhand eines mikrometerskaligen Trocknungsversuchs (a) Vergleich der integralen Trocknungskurven nach herkömmlichem 1-Schicht- und neu eingeführtem 2-Schicht-Modell. (b) Konzentrationsprofile im Film. Beide Modelle weisen in der gewählten Skala keinen Unterschied auf, die Kurven liegen übereinander.

Eine Vergrößerung des substratnahen Bereichs in Abb. 5.12 zeigt, dass im diffusionsgehemmten Bereich Unterschiede in der Lösemittelkonzentration zum 1-Schicht-Modell vorliegen. Sobald die durch die Trocknung aufgeprägte Konzentrationsstörung in den substratnahen Bereich vorgedrungen ist, wird dort ein verlangsamer Lösemitteldiffusionsprozess verzeichnet und die Lösemittelbeladung hinkt der im Bereich mit Kern-Eigenschaften deutlich hinterher. Dieses Verhalten wird über einen Zeitbereich von 10-60 s deutlich.

Im späteren Verlauf fallen beide Konzentrationsprofile wieder überein. Einerseits gleicht sich der Diffusionswiderstand durch eine Abnahme des konzentrationsabhängigen Kern-Diffusionskoeffizienten immer weiter an. Andererseits entweicht über die sinkende Aktivität an der Filmoberfläche nur noch wenig Lösemittel aus dem Film und das Konzentrationsprofil kann sich trotz unterschiedlicher Diffusionskoeffizienten mit Kern- und Substratverhalten über einen weiten Bereich der angestrebten Trockenfilmdicke von $17,7\mu\text{m}$ wieder ausgleichen kann.

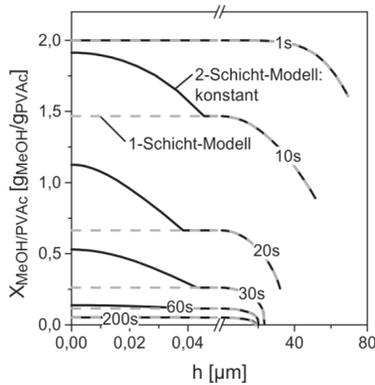


Abb. 5.12: Vergrößerung des substratnahen Bereichs im Bereich bis 50nm. Im Kern-Bereich liegen die Konzentrationsprofile nach 1-Schicht- und 2-Schicht-Modell übereinander. Im substratnahen Bereich wird dagegen aufgrund des kleineren Diffusionskoeffizienten ein deutliches Hinterherhinken des Konzentrationsprofils verzeichnet.

Für eine Einordnung dieser Effekte in den Bereich der organischen Elektronik und die dortigen nanometerskaligen Schichten wurde eine Simulation unter den gleichen Versuchsbedingungen und Ausgangsbeladungen durchgeführt, lediglich die Trockenfilmdicke wurde von 17,7 μm auf 100 nm verringert (Abb. 5.13). Formal gleicht dieses Vorgehen der Verwendung der gleichen Beschichtungslösung, jedoch wird ein deutlich geringerer Nassfilm aufgebracht.

Entgegen dem mikrometerskaligen Trocknungsversuch weisen die integralen Trocknungskurven aufgrund des hohen Grenzflächenanteils in nanometerskaligen Polymerfilmen Unterschiede zwischen 1-Schicht- und 2-Schicht-Modell auf. Einer Trocknungszeit von $\sim 0,25$ s nach dem 1-Schicht-Modell stehen ~ 20 s Trocknungsdauer für das 2-Schicht-Modell gegenüber. Beide Kurven weisen wie erwartet die gleichen Trocknungseigenschaften im ersten, gaseitig dominierten Trocknungsabschnitt auf. Während der Film nach dem 1-Schicht-Modell nach 0,25 s trocken ist, ist ab diesem Zeitpunkt ein deutlicher Übergang des 2-Schicht-Modells in einen filmseitig diffusionskontrollierten zweiten Trocknungsabschnitt zu verzeichnen, der den Diffusionseigenschaften im substratnahen Bereich entspricht.

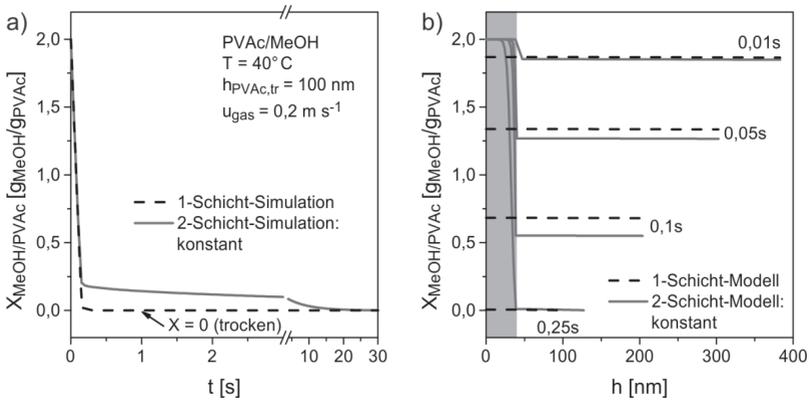


Abb. 5.13: Vergleich von 1-Schicht- und 2-Schicht-Modell (konstant, $h_{M/P,subs} = 39 \text{ nm}$ und $D_{M/P,subs} = 1 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) für die Beschichtung nanoskaliger Polymerfilm (a) integrale Trocknungskurven, (b) Konzentrationsprofile im Film.

Dieses Verhalten wird bei Betrachtung der Konzentrationsprofile im Film deutlicher: Für das 1-Schicht-Modell liegen aufgrund der geringen Filmstärke stets über die Filmhöhe ausgeglichene Konzentrationsprofile vor. Dies ist für das 2-Schicht-Modell im kern-artigen Bereich ebenfalls zu sehen, allerdings findet ab einer Schichtdicke von $h_{M/P,subs} = 39 \text{ nm}$ ein Übergang im Diffusionsverhalten statt: Entsprechend dem mikrometerskaligen Film hinkt die Konzentration im diffusionsgehemmten Bereich hinterher und gibt nur langsam Lösemittel an die darüber liegende Schicht ab.

Die Konzentrationsprofile sind für nanometerskalige Schichten deutlich ausgeprägter als im mikrometerskaligen Film, da für die Verdampfung des Lösemittels aus dem oberen kern-artigen Bereich deutlich schneller Moleküle aus dem substratnahen Bereich bereitgestellt werden müssen. Im mikrometerskaligen Film hingegen wird der Großteil der Lösemittelmoleküle für die Verdampfung aus dem kern-artigen Bereich entnommen und für die Nachdiffusion aus dem substratnahen Bereich steht mehr Zeit zur Verfügung. Vermutlich kann sich das Konzentrationsprofil in Kombination mit der geringeren Verdampfungsgeschwindigkeit aufgrund der absinkenden Lösemittelaktivität zum Ende der Trocknung wieder ausgleichen.

5.3 Zusammenfassende Diskussion

Auf Basis eines Vergleichs von experimentellen Daten mit der analytischen Kurz- und Langzeitlösung wurde ein 2-Schicht-Modell vorgeschlagen, nach dem ein Polymerfilm in zwei Bereiche unterteilt werden kann: einen substratnahen Bereich mit einem stark verringerten Diffusionskoeffizienten und einen darüber liegenden Bereich mit Kern-Verhalten. Der Verlauf des schichtdicken-abhängigen Diffusionskoeffizienten und die Reichweite des Substrateinflusses sind zunächst unbekannt.

Numerische Methoden erlauben eine direkte Implementierung eines schichtdickenabhängigen Diffusionskoeffizienten in die Auswertung der Diffusionsgleichung. Eine Parameterstudie ergab, dass sowohl ein linearer als auch ein wurzelförmiger Verlauf aufgrund des hohen durchschnittlichen Diffusionskoeffizienten über den substratnahen Bereich kaum Unterschiede zum herkömmlichen 1-Schicht-Modell aufweisen. Ein exponentieller Verlauf oder ein konstanter, geringerer Diffusionskoeffizient innerhalb der diffusionsgehemmten Schicht ist für die Modellierung der experimentell bestimmten Verlangsamung des Sorptionsverhaltens sehr gut geeignet.

Die Langzeitlösung zeigt, dass der Diffusionskoeffizient in direkter Substratnähe (~ 25 nm) vermutlich um einen Faktor 10000 ($D_{M/P,subs} = 10^{-18} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ vs. $D_{M/P,Kern} = 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) vom Kern-Wert abweicht. Der Übergang zwischen den beiden Grenzwerten erfolgt nach ersten Interpretationen dem Verlauf ähnlich einer sigmoidalen Funktion. Schätzungen nach dem exponentiellen Modell ergeben ein Abklingen des Substrateinflusses bis zu einer Schichtdicke von ~ 70 nm. Eine Ergebnisinterpretation auf Basis des exponentiellen Modells ist aufgrund der starken Streuung der Ergebnisse für Diffusionskoeffizient und Dicke des diffusionsgehemmten Bereichs noch mit erheblichen Unsicherheiten behaftet.

Für das konstante 2-Schicht-Modell wurden über den gesamten untersuchten Trockenfilmdicken- und Aktivitätsbereich zwei konstante Werte für den Diffusionskoeffizienten und die Dicke des diffusionsgehemmten Bereichs gefunden: $D_{M/P,subs} = 10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ und $h_{M/P,subs} = 39 \text{ nm}$. Die Übereinstimmung mit

experimentellen Daten ist nur geringfügig schlechter als mit dem exponentiellen Modell. Das konstante Modell kann daher vereinfachend für die Beschreibung von Trocknungs- und Sorptionskurven genutzt werden. Simulationsrechnungen zum Trocknungsverhalten mikrometerskaliger Schichten (Bsp. 17 μm trocken) können mit dem 2-Schicht-Modell beschrieben werden. Sie zeigen unter hoher Auflösung ein Nachhinken des Trocknungsprozesses im substratnahen Bereich. Ein Unterschied im integralen Trocknungsverlauf zum 1-Schicht-Modell ist aufgrund des hohen Kernvolumens nicht erkennbar. Eine Beispielrechnung unter den gleichen Randbedingungen auf Basis des konstanten Modells hingegen zeigt, dass der diffusionsgehemmte Bereich die Trocknungsdauer einer 100 nm -Trockenschicht um den Faktor 40 erhöht.

Eine eindeutige Erklärung oder ein Beweis, warum der Lösemitteldiffusionskoeffizient in Polymerschichten in der Umgebung des Substrats vom Wert im Kern des Films abweicht, ist in der Literatur zum Zeitpunkt der Arbeit nicht vorhanden. Entgegen den zu Anfang dieser Arbeit aufgestellten Hypothesen können weder ein Einfluss des Phasengleichgewichts, der Mess- und Auswerterroutine, noch der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten das Absinken des Diffusionskoeffizienten zum Substrat hin erklären. Das Phasengleichgewicht stimmt für alle untersuchten Materialsysteme mit den Eigenschaften mikrometerskaliger Schichten überein. Durch die Versuchsführung innerhalb kleiner Konzentrationsintervalle und eine Untersuchung der experimentellen Randbedingungen, wurden die für die Nutzung der analytischen Lösungsmethoden notwendigen Bedingungen geschaffen. Literaturergebnisse an anderen Materialsystemen, die von einem Absinken des Diffusionskoeffizienten in dünnen Polymerschichten berichten, wurden auf diese Weise zunächst allgemein bestätigt.

Durch die unterschiedlichen Analysemethoden in dieser Arbeit wurde dieses Bild eines über die Schichtdicke konstanten, kleineren Diffusionskoeffizienten in dünnen Polymerschichten erweitert: Nach dem 2-Schicht-Modell gelten im Kern der eines Polymerfilms grundlegend andere Gesetzmäßigkeiten für die Diffusion als im substratnahen Bereich. Demnach herrscht im Kern-Bereich der aus Mikrometerschichten bekannte konzentrationsabhängige Diffusionskoeffi-

zient, während die Diffusion im substratnahen Bereich um Größenordnungen langsamer mit einem konstanten konzentrations- und trockenfilmdickenunabhängigen Diffusionskoeffizienten beschrieben werden kann. Mit numerischen Lösungsmethoden wurde gezeigt, dass dieses Modell Sorptionsversuche an Polymeranoschichten sehr gut wiedergeben kann.

Für den Wirkmechanismus hinter diesem Phänomen können im Rahmen dieser Arbeit zunächst nur Hypothesen aufgestellt werden. Für eine weitere Klärung sind gezielte Untersuchungen der Filmeigenschaften notwendig. Nach der Freie-Volumen-Theorie geht mit einer Erhöhung der Lösemittelkonzentration eine Erhöhung des für die Diffusion zur Verfügung stehenden freien Lückenvolumens einher. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Diffusionsschritt stattfinden, nimmt zu und der binäre Diffusionskoeffizient des Systems steigt. Dieses Verhalten wurde für den Kern des Films bestätigt. Für dünne Schichten wurde in dieser Arbeit keine Konzentrationsabhängigkeit festgestellt, was die Beschreibung über das klassische Bild der Freie-Volumen-Theorie in Frage stellt. In einigen Literaturstellen wird für dünne Schichten zwar von einer Zunahme der spezifischen Dichte (van der Lee et al. 2001; Vignaud et al. 2014) und einer höheren Ausrichtung von Polymerketten (Mukherjee et al. 2007b) berichtet. Durch die Verringerung des freien Volumens zwischen den Polymerketten könnte dies ein Grund für die Absenkung des Diffusionskoeffizienten in dünnen Schichten sein. Es gibt jedoch ebenfalls widersprechende Untersuchungen, in denen keine Dichteveränderung (Wallace et al. 1998) oder sogar eine Dichtabnahme zum Substrat hin (Mukherjee et al. 2013) gemessen wurde. Für eine Anwendbarkeit dieser Argumentation auf das Stoffsystem PVAc/MeOH müsste dieses zunächst auf Dichteänderungen in dünnen Filmen untersucht werden. Die Konzentrationsunabhängigkeit wird vermutlich dennoch nicht auf die Freie-Volumen-Theorie rückführbar sein.

Eine meiner Meinung nach schlüssigere Erklärung liefert die in vielen Veröffentlichungen angeführte eingeschränkte Beweglichkeit der Polymerketten. Demnach sind Polymerketten, die an der Oberfläche des Substrates adsorbieren, in ihren Bewegungsfreiheitsgraden stark eingeschränkt. Anstatt wie in der darüber liegenden Kernphase können Expansionsbewegungen nicht in alle drei

Raumrichtungen, sondern hauptsächlich nur entlang der vertikalen Achse stattfinden (Frank et al. 1996a; Singh et al. 2003; Roth et al. 2005). Diese genannten Literaturstellen stützen sich dabei auf eine Untersuchung des Glasübergangsverhaltens dünner Filme. Für Polymer-Partikel-Komposite wird von einer zusätzlichen Bewegungseinschränkung in der Umgebung der Partikel berichtet (Mukherjee et al. 2007a). In allen Fällen ist die Reichweite der Substratwechselwirkungen eingeschränkt und kann daher als Grundlage für eine Erklärung des 2-Schicht-Modell dienen. Die Konzentrationsunabhängigkeit könnte analog mit einer unveränderten Konformationseinschränkungen durch die Haftung der Polymerketten am Substrat erklärt werden. Untersuchungen zum Lösemitteldiffusionsverhalten stützen sich ebenfalls auf eine eingeschränkte Polymerbeweglichkeit durch die Gegenwart des Substrates (Vogt et al. 2005; Zettl et al. 2009; Eastman et al. 2012). Sie differenzieren allerdings nicht zwischen zwei geteilten Bereichen für die Beschreibung des Diffusionskoeffizienten.

6 Schluss

6.1 Inhalt und Ergebnis der Arbeit

Voruntersuchungen zum Trocknungsprozess funktionaler Schichtsysteme aus dem Bereich der organischen Elektronik dienten als Ausgangspunkt für die vorliegenden grundlegenden Untersuchungen zum Lösemittelstofftransport in Polymernanoschichten. Dort hat die Trocknungskinetik einen entscheidenden Einfluss auf die sich einstellende Nanostruktur polymerbasierter Filme. Es wurde gezeigt, dass insbesondere der zweite, durch die Diffusion im Film dominierte Trocknungsabschnitt nur unzureichend untersucht ist und mit Messtechniken aus Vorgängerarbeiten nicht erfasst werden kann. Dieser spielt im Hinblick auf die Langzeitstabilität und Restlösemittelgehalte innerhalb nanoskaliger organischer Schichtstapel eine entscheidende Rolle.

Am Beispiel des Trocknungsprozesses des photoaktiven Feststoffgemisches PTB7:PC₇₁BM aus einer Mischung aus Chlorbenzol und Diiodoktoan wurde aufgezeigt, dass der Schwersieder Diiodoktoan bei Raumtemperatur nur über Stunden aus einem sich verfestigenden Film entweicht. Vergleichsuntersuchungen ergaben, dass sich die Verdampfung des Restlösemittels im zweiten Trocknungsabschnitt abspielt und damit diffusionskontrolliert ist. Über die Größenordnung von Diffusionskoeffizienten in Schichtsystemen organischer funktionaler Schichten lagen zu Beginn dieser Arbeit kaum grundlegende Untersuchungen vor. Diese sind im ersten Schritt für eine definierte Einstellung der Schichteigenschaften und anschließend für eine Auslegung großtechnischer Trocknungsprozesse jedoch zwingend erforderlich.

Schwerpunkte der Arbeit waren daher die Entwicklung und der Aufbau einer Messtechnik mit der der Lösemittelstofftransport beim Übergang von mikrometer- zu nanometerskaligen Polymerschichten bestimmt werden kann. Aus Vorversuchen nach dem Überströmungsprinzip ging hervor, dass sich die Quarz-Kristall-Mikrowaagen-Technik zur Erfassung von Massenänderungen im

Nanogrammbereich eignet. Als Hauptproblem wurden die herstellerseitigen kleinen Zuleitungsquerschnitte zur Probe identifiziert, die durch Druckverluste eine Änderung der Gasphasenaktivität bewirken. Zusätzlich kann durch die Zellgeometrie der gaseitige Stoffübergangskoeffizient nur unzureichend quantifiziert werden. Eine zuverlässige Bestimmung von Diffusionskoeffizienten ist unter undefinierten Randbedingungen nur bedingt aussagekräftig.

Um einen Einfluss der gaseitigen Randbedingungen auf die Sorptionskinetik zu eliminieren, wurde eine Messaufbau nach der Reindampfmethode aufgebaut, bei dem die Gasphasenaktivität über die Temperaturdifferenz eines Lösemittelverdampfers und der eigentlichen QCM-Messzelle eingestellt werden kann. Gegenüber einem vergleichbaren am Institut für Sorptionsmessungen an Mikrometerschichten vorhandenen Aufbau wurden die Verbindungsrohrleitungen so kurz und groß wie möglich gewählt, um einen gaseitigen Stofftransportwiderstand durch unzureichende Lösemittelnachfuhr von der Verdampferseite zu vermeiden. In Reindampf liegt unter Idealbedingungen kein gaseitiger Stofftransportwiderstand vor, jedoch tritt unter Realbedingungen ein Leckstrom auf, durch den Geringstmengen Lösemittel aus der Anlage aus- und Umgebungsluft in die Messumgebung eintritt. Es wurde gezeigt, dass für PVAc-Filme <100 nm und Lösemittelaktivitäten in guter Näherung davon ausgegangen werden kann, dass ein gaseitiger Stofftransportwiderstand aufgrund von Luftdiffusion in die Anlage vernachlässigt werden kann. Bis zu diesem Messbereich ist eine Messung stark verringerter Diffusionskoeffizienten valide.

Über die Wahl einer sprungförmigen Messroutine wurde sichergestellt, dass konzentrations- und schichtdickenabhängige Stoffdaten bestimmt werden können. Dabei werden auf eine zunächst trockene Polymerschicht schrittweise höhere Aktivitäten aufgeprägt und die Massenaufnahme des Films bis zum Erreichen eines konstanten Gleichgewichtswerts aufgezeichnet. Die Aktivitätssprünge wurden dabei so klein gewählt, dass sowohl der Diffusionskoeffizient als auch die Schichtdicke für jeden Schritt als näherungsweise konstant angesehen werden können. Dieses Vorgehen ermöglicht unter Variation der Tro-

ckenfilmdicke einer Polymerprobe eine klare Trennung der Einflüsse „Schichtdicke“ und „Konzentration“ auf die ermittelten Stoffdaten.

Für die Stoffsysteme PVAc/MeOH, PVP/H₂O und PEDOT:PSS/H₂O wurden Phasengleichgewichtsmessungen auf unterschiedlichen Substratmaterialien durchgeführt. Es wurde gezeigt, dass die Messmethode und -routine zur Bestimmung von Phasengleichgewichtsdaten geeignet sind, da alle Messungen mit Vergleichsdaten aus unabhängig bestimmten Sorptionsdaten an mikrometerskaligen Filmen übereinstimmen. Eine Schichtdickenabhängigkeit des Phasengleichgewichts wurde entgegen einzelner Untersuchungen in der Literatur nicht festgestellt und konnte somit in dieser Arbeit als Grund für die Messung stark verringerter Diffusionskoeffizienten mit abnehmender Schichtdicke ausgeschlossen werden.

Auf Basis analytischer Lösungsmethoden wurde anhand des Stoffsystemes PVAc/MeOH für den Diffusionskoeffizienten ein 2-Schicht-Modell eingeführt, das Polymerfilme in einen substratnahen, diffusionsgehemmten Bereich mit Dicke $h_{i,subs}$ und Diffusionskoeffizient $D_{i,subs} \ll D_{i,Kern}$ und einen darüberliegenden Bereich mit $D_{i,Kern}(X_i)$ unterteilt. Mit der Kurzzeitlösungen können für Schichten mit einer Trockenfilmdicke >450 nm im Bereich von Lösemittelaktivitäten $a_{MeOH} < 0,5$ die Kern-Werte des Diffusionskoeffizienten bestätigt werden. Für $a_{MeOH} > 0,5$ sind zu wenig Messpunkte für eine Anpassung verfügbar. Sie ist aufgrund ihrer Gültigkeit für kurze Zeiten sensitiv für den an die freie Oberfläche angrenzenden kern-artigen Bereich der Schicht. Bei ausreichender Polymerfilmdicke werden Kern-Diffusionskoeffizienten bestimmt. Für Schichten < 450 nm wird mit der Kurzzeitlösung aufgrund der schnellen Durchfeuchtung des kleiner werdenden Kern-Bereichs Überlagerungen aus $D_{i,Kern}$ und $D_{i,subs}$ bestimmt, sodass der Diffusionskoeffizient eine scheinbare Schichtdickenabhängigkeit zeigt.

Mit der für den substratnahen Bereich sensitiven Langzeitlösung wurde bestätigt, dass für alle untersuchten Trockenfilmdicken und Lösemittelbeladungen ein konzentrations- und gesamtschichtdickenunabhängiger Diffusionskoeffizient $D_{i,subs}$ existiert. Die Gesamtzeitlösung, mit der der gesamte Sorptions-

verlauf mit einem mittleren Diffusionskoeffizienten angepasst wird, liefert folgerichtig Werte $D_{i,subs} < D_{GZL} < D_{i,Kern}$.

Mit einem einzelnen im Konzentrationsintervall konstanten Diffusionskoeffizienten konnte der Sorptionsverlauf im Übergangsbereich zwischen anfänglich schneller ($D_{i,Kern}$) und später langsamer Lösemittelaufnahme ($D_{i,subs}$) nicht angepasst werden. Numerische Simulationen zeigen unter Implementierung des 2-Schicht-Modells eine deutlich bessere Übereinstimmung von Experiment und Modellierung. Durch einen Vergleich eines konstanten und eines exponentiellen Diffusionskoeffizientenverlaufs innerhalb des diffusionsgehemmten Bereichs wurde postuliert, dass ausgehend vom Substrat ein konstanter Diffusionskoeffizient $D_{i,subs}$ im Bereich der Übergangsfilmstärke $h_{i,subs}$ in den Kern-Diffusionskoeffizienten $D_{i,Kern}$ übergeht. Für eine modellhafte Beschreibung von Sorptionsexperimenten ist das konstante 2-Schicht-Modell mit den numerisch ermittelten Werten $h_{M/P,subs} = 39 \text{ nm}$ und $D_{M/P,subs} = 1 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ sehr gut geeignet. Eine Beschreibung mit dem exponentiellen 2-Schicht-Modell ist möglich, aber weniger anschaulich, da nach den Simulationen kein konstantes Wertepaar für $h_{M/P,subs}$ und $D_{M/P,subs}$ existiert. Der vermutete Konzentrationsverlauf basiert auf einer Kombination der beiden Modelle: Einem stark diffusionsgehemmten Bereich in direkter Substratnähe mit einem z. B. sigmoidalen Übergang in den Wert des Kern-Diffusionskoeffizienten. Auf eine Modellierung nach diesem Modell wurde aufgrund einer höheren Parameteranzahl verzichtet.

Trocknungsversuche im Mikrometerbereich können mit dem hier vorgeschlagenen 2-Schicht-Modell äquivalent zu herkömmlichen Simulationsmethoden beschrieben werden. Während ein Unterschied im integralen Trocknungsverlauf quasi nicht sichtbar ist, zeigte eine Analyse der simulativ ermittelten Beladungsverläufe innerhalb des Polymerfilms, dass Lösemittel aus dem substratnahen Bereich deutlich langsamer entweicht und die Beladung dem Kern-Bereich hinterherhinkt. Die Ergebnisse wurden auf Trocknungsversuche nanometerskaliger Trockenfilme übertragen. Aufgrund des kleineren Bereichs mit Kern-Verhalten zeigen sich nach anfänglicher Übereinstimmung im gasseitig dominierten Trocknungsabschnitt Unterschiede im integralen und lokalen

Trocknungsverlauf. Nanoskalige Filme trocknen unter Annahme des 2-Schicht-Modells um Größenordnungen langsamer, da Lösemittel aus Substratnähe nur langsam verdunsten kann.

6.2 Bedeutung für die organische Elektronik

Gegenstand der experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit ist das Sorptionsverhalten von Polymerfilmen im Bereich geringer Lösemittelbelastungen. Demnach ist der Diffusionskoeffizient für das Beispielsystem PVAc/MeOH bei $X_{M/P} = 0 - 0,15$ in der Umgebung des Substrats um mehrere Größenordnungen kleiner als im Kern des Polymerfilms. Im Bereich der organischen Elektronik werden aufgrund der geringen Feststofflöslichkeiten typischerweise Beschichtungslösungen im Konzentrationsfenster von $1 - 50 \text{ mg}_{fest} \text{ ml}_{LM}^{-1}$ verwendet. Dies entspricht bei z. B. $\rho_{LM} = 1 \text{ g cm}^{-3}$ einer Anfangsbelastung von $X_{LM} = 20 - 1000 \text{ g}_{LM} \text{ g}_{fest}^{-1}$.

Für Stoffsysteme, deren Strukturbildung vorwiegend im ersten Trocknungsabschnitt stattfindet, ist keine Beeinflussung der Schichtfunktionalität durch die verminderte Diffusionsgeschwindigkeit in Substratnähe zu erwarten. Einerseits ist der erste Trocknungsabschnitt durch die hohen Anfangsbelastungen vergleichsweise lang. Andererseits erfolgt der Übergang in den zweiten Trocknungsabschnitt zu ähnlichen Trocknungszeiten, da zu dessen Beginn die Entfeuchtung an der Filmoberfläche mit Kern-Eigenschaften den Trocknungsprozess dominiert. Das Zeitintervall für Strukturbildungsvorgänge im ersten Trocknungsabschnitt bleibt unverändert.

Im Bereich des zweiten Trocknungsabschnittes sind deutliche Auswirkungen des 2-Schicht-Modells zu erwarten. Durch die verlangsamte Trocknungskinetik im substratnahen Bereich bleiben Restlösemittel im Film zurück, die Einfluss auf die Langzeitstabilität nehmen. Es ist denkbar, dass durch die inhomogene Lösemittelverteilung entlang der Filmhöhe und die damit einhergehenden Mobilitätsunterschiede langfristig Morphologieinhomogenitäten innerhalb einer Funktionsschicht auftreten. Im speziellen Fall von schwersiedenden Lösemitteln, die zur Anpassung der Schichtmorphologie in die Beschichtungslö-

sung zugesetzt werden, können Lösemittelreste wahrscheinlich nur über einen nachgeschalteten Annealingprozess ausgetrieben werden. In welchem Maße der substratseitige Diffusionskoeffizient von der Temperatur abhängt, ist zum Zeitpunkt dieser Arbeit allerdings noch unklar.

Die Morphologie von trockenen Funktionsschichten kann über einen Solvent-Annealing-Prozess nach der Herstellung verändert werden. Dabei wird analog zu den in dieser Arbeit durchgeführten Sorptionsmessungen Lösemittel aus der Gasphase in die Schicht sorbiert, um durch eine Erhöhung der Kettenmobilität Umlagerungsprozesse innerhalb des Polymerfilms zu ermöglichen. Auch bei diesem Prozess werden vermutlich durch die unterschiedlichen Eindringgeschwindigkeiten des Lösemittels Eigenschaftsvariationen über der Filmhöhe induziert. Komplett flüssig prozessierte Multischichtaufbauten werden über eine konsekutive Überschichtung der bereits hergestellten Schichten mit neuer Beschichtungslösung und anschließende Trocknung hergestellt. Nach dem 2-Schicht-Modell dringt Lösemittel entsprechend den Kern-Diffusionskoeffizienten ein und führen zur Anlösung der bereits abgeschiedenen Schicht. Eine Schicht-Vermischung kann durch die Existenz eines substratseitig gehinderten Diffusionsprozesses nicht verlangsamt werden.

Ob die Vorstellungen zum 2-Schicht-Modell für extrem verdünnte Lösungen mit homogener Polymerverteilung, wie zu Beginn des Trocknungsprozesses vorliegen, gelten, ist mit den in dieser Arbeit ermittelten Daten nicht möglich. Diese wurden bei geringen Lösemittelbeladungen durchgeführt. Für das photoaktive Materialsystem P3HT:PCBM wurde allerdings gezeigt, dass bei Überschreiten der Polymerlöslichkeit ($X_{LM} \approx 32$) Kristallisation in der Umgebung der Grenzflächen stattfindet (Schmidt-Hansberg et al. 2011b). In diesem Fall ist denkbar, dass durch Wechselwirkungen der Polymerketten mit dem Substrat schon bei hohen Beladungen ein lösemitteldiffusionsgehemmter Bereich entsteht, der den Trocknungsprozess verlangsamt. Für alle Prozesse bei geringen Lösemittelgehalten (zweiter Trocknungsabschnitt, Solvent-Annealing, Langzeitstabilität, Schichtdurchmischung) werden aufgrund des 2-Schicht-Modells Eigenschaftsvariation entlang der Filmhöhe erwartet. Es ist bekannt, dass aufgrund veränderter Substrateigenschaften in Filmen der organischen Elektronik

vertikale Materialgradienten auftreten können. Welche genauen Vorgänge dazu führen, ist allerdings unbekannt. Eine genaue Analyse der 2-Schicht-Modells in könnte in diesem Zusammenhang zu einem tieferen Verständnis der während des Trocknungsprozesses ablaufenden Vorgänge führen und eine Einstellung der Schichtmorphologie ermöglichen.

6.3 Ausblick

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Messtechnik und Auswertemethoden werden am Institut bereits für weiterführende Forschungsarbeiten verwendet. Ausgehend von ersten Untersuchungen am Stoffsystem PEDOT:PSS/H₂O in dieser Arbeit wird dabei ein erweitertes Spektrum an Materialien aus der organischen Elektronik untersucht. Gerade für diese Stoffsysteme sind kaum bis gar keine Stofftransportdaten vorhanden, für eine zukünftige Auslegung von großskaligen Trocknungsprozessen aber zwingend notwendig. Weiterhin ist durch diese Ergebnisse ein erweitertes Verständnis von grundlegenden Strukturbildungsprozessen während und nach der Trocknung durch restlösemittelinduzierte Komponentenbeweglichkeit zu erwarten. Für diese Materialsysteme ist es im nächsten Schritt zusätzlich von Interesse wie sie sich unter Lösemittelbeaufschlagung in Schichtstapeln verhalten.

Diese Fragestellung ist eng verbunden mit der Substratabhängigkeit der Stofftransportparameter. In der vorliegenden Arbeit wurde keine Relation festgestellt, vielmehr sind sowohl das Phasengleichgewicht als auch der Diffusionskoeffizient unabhängig von vom Substrat. Erste Untersuchungen auf Teflon mit wasserbasierten Systemen wurden durchgeführt, aber im Rahmen in dieser Arbeit nicht weiter fortgeführt. Entsprechend der Literatur ist zu erwarten, bei dass extrem schlechtem Benetzungsverhalten des Lösemittels auf der Substratoberfläche eine Lösemittelverarmung im Bereich des Substrats auftritt. Inwiefern dies eine Auswirkung auf konzentrations- und schichtdickenabhängige Stofftransportparameter hat, muss in weiterführenden Messungen untersucht werden.

Auf Basis integraler Informationen über den Lösemittelgehalt in dünnen Polymerschichten wurden Simulationsrechnungen durchgeführt, die den aus Mikrometerdaten unerwarteten Verlauf der Sorptionsprünge nachbilden. So konnte indirekt durch Parametervariation eine Aussage über den Verlauf des Diffusionskoeffizienten innerhalb des Films getroffen werden. Zusätzliche Analysemethoden wie Ellipsometrie oder Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie werden in der Literatur simultan zu QCM-Messungen eingesetzt. Erstere ermöglicht unter Zuhilfenahme entsprechender Modellierungsmethoden Informationen über die Lösemittelverteilung innerhalb des Films. Zweitere kann zur Charakterisierung der Oberflächen- bzw. Filmzusammensetzung herangezogen werden und somit zusätzliche Informationen für eine erweiterte Modellierung des Sorptionsprozesses beitragen.

7 Literaturverzeichnis

- Adams, J., M. Salvador, L. Lucera, S. Langner, G. D. Spyropoulos, F. W. Fecher, M. M. Voigt, S. A. Dowland, A. Osvet, H.-J. Egelhaaf and C. J. Brabec (2015). "Water Ingress in Encapsulated Inverted Organic Solar Cells: Correlating Infrared Imaging and Photovoltaic Performance." *Advanced Energy Materials* **5**(20).
- Alcoutlabi, M. and G. B. McKenna (2005). "Effects of confinement on material behaviour at the nanometre size scale." *Journal of Physics-Condensed Matter* **17**(15): R461-R524.
- Ambrose, D. and C. H. S. Sprake (1970). "Thermodynamic properties of organic oxygen compounds XXV. Vapour pressures and normal boiling temperatures of aliphatic alcohols." *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2**(5): 631-645.
- Andersson, B. V., A. Herland, S. Masich and O. Inganäs (2009). "Imaging of the 3D Nanostructure of a Polymer Solar Cell by Electron Tomography." *Nano Letters* **9**(2): 853-855.
- Andrew, J. P., W. Tao and G. L. David (2013). "The role of dynamic measurements in correlating structure with optoelectronic properties in polymer: fullerene bulk-heterojunction solar cells." *Reports on Progress in Physics* **76**(2): 022501.
- Ates, M. (2013). "A review study of (bio)sensor systems based on conducting polymers." *Materials Science and Engineering: C* **33**(4): 1853-1859.
- Barnes, M. D., A. Mehta, P. Kumar, B. G. Sumpter and D. W. Noid (2005). "Confinement effects on the structure and dynamics of polymer systems from the mesoscale to the nanoscale." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **43**(13): 1571-1590.
- Barrena, E., F. Buss, A. Perez, M. Sanyal, B. Schmidt-Hansberg, M. F. G. Klein, P. Scharfer, W. Schabel and U. Lemmer (2016). "In-situ Studies of Morphology Formation in solution-processed Polymer:Fullerene Blends." *Advances in Polymer Science*: in press.
- Baunach, M., S. Jaiser, P. Cavadini, P. Scharfer and W. Schabel (2015). "Local heat transfer characteristics of a slot nozzle array for batch drying of thin films under industrial process conditions." *Journal of Coatings Technology and Research* **12**(5): 915-920.

- Bergqvist, J., S. A. Mauger, K. Tvingstedt, H. Arwin and O. Inganäs (2013). "In situ reflectance imaging of organic thin film formation from solution deposition." *Solar Energy Materials and Solar Cells* **114**(0): 89-98.
- Berriot, J., H. Montes, F. Lequeux, D. Long and P. Sotta (2002). "Evidence for the Shift of the Glass Transition near the Particles in Silica-Filled Elastomers." *Macromolecules* **35**(26): 9756-9762.
- Bird, R. B., W. E. Stewart and E. N. Lightfoot (2007). *Transport Phenomena*, Wiley.
- Blom, P. W. M., V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster and D. E. Markov (2007). "Device Physics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells." *Advanced Materials* **19**(12): 1551-1566.
- Bodiguel, H. and C. Fretigny (2007). "Viscoelastic properties of ultrathin polystyrene films." *Macromolecules* **40**(20): 7291-7298.
- Boltau, M., S. Walheim, J. Mlynek, G. Krausch and U. Steiner (1998). "Surface-induced structure formation of polymer blends on patterned substrates." *Nature* **391**(6670): 877-879.
- Bridgeman, O. C. and E. W. Aldrich (1964). "Vapor Pressure Tables for Water." *Journal of Heat Transfer* **86**(2): 279-286.
- Buera, M. D. P., G. Levi and M. Karel (1992). "Glass Transition in Poly(vinylpyrrolidone): Effect of Molecular Weight and Diluents." *Biotechnology Progress* **8**(2): 144-148.
- Bulliard, X., S.-G. Ihn, S. Yun, Y. Kim, D. Choi, J.-Y. Choi, M. Kim, M. Sim, J.-H. Park, W. Choi and K. Cho (2010). "Enhanced Performance in Polymer Solar Cells by Surface Energy Control." *Advanced Functional Materials* **20**(24): 4381-4387.
- Bund, A. and M. Schneider (2002). "Characterization of the Viscoelasticity and the Surface Roughness of Electrochemically Prepared Conducting Polymer Films by Impedance Measurements at Quartz Crystals." *Journal of the Electrochemical Society* **149**(9): E331-E339.
- Campoy-Quiles, M., M. I. Alonso, D. D. C. Bradley and L. J. Richter (2014). "Advanced Ellipsometric Characterization of Conjugated Polymer Films." *Advanced Functional Materials* **24**(15): 2116-2134.
- Campoy-Quiles, M., T. Ferenczi, T. Agostinelli, P. G. Etchegoin, Y. Kim, T. D. Anthopoulos, P. N. Stavrinou, D. D. C. Bradley and J. Nelson (2008). "Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer: fullerene solar cell blends." *Nature Materials* **7**(2): 158-164.

- Campoy-Quiles, M., M. Schmidt, D. Nassyrova, O. Peña, A. R. Goñi, M. I. Alonso and M. Garriga (2011). "Real-time studies during coating and post-deposition annealing in organic semiconductors." *Thin Solid Films* **519**(9): 2678-2681.
- Chang, L., I. E. Jacobs, M. P. Augustine and A. J. Moulé (2013a). "Correlating dilute solvent interactions to morphology and OPV device performance." *Organic Electronics* **14**(10): 2431-2443.
- Chang, L. L., H. W. A. Lademann, J. B. Bonekamp, K. Meerholz and A. J. Moule (2011). "Effect of Trace Solvent on the Morphology of P3HT:PCBM Bulk Heterojunction Solar Cells." *Advanced Functional Materials* **21**(10): 1779-1787.
- Chang, Y. F., Y. C. Chiu, H. W. Chang, Y. S. Wang, Y. L. Shih, C. H. Wu, Y. L. Liu, Y. S. Lin, H. F. Meng, Y. Chi, H. L. Huang, M. R. Tseng, H. W. Lin, H. W. Zan, S. F. Horng and J. Y. Juang (2013b). "Interface and thickness tuning for blade coated small-molecule organic light-emitting diodes with high power efficiency." *Journal of Applied Physics* **114**(12).
- Chen, C.-C., L. Dou, R. Zhu, C.-H. Chung, T.-B. Song, Y. B. Zheng, S. Hawks, G. Li, P. S. Weiss and Y. Yang (2012). "Visibly Transparent Polymer Solar Cells Produced by Solution Processing." *ACS Nano* **6**(8): 7185-7190.
- Chen, C. Y., H. W. Chang, Y. F. Chang, B. J. Chang, Y. S. Lin, P. S. Jian, H. C. Yeh, H. T. Chien, E. C. Chen, Y. C. Chao, H. F. Meng, H. W. Zan, H. W. Lin, S. F. Horng, Y. J. Cheng, F. W. Yen, I. F. Lin, H. Y. Yang, K. J. Huang and M. R. Tseng (2011). "Continuous blade coating for multi-layer large-area organic light-emitting diode and solar cell." *Journal of Applied Physics* **110**(9).
- Choi, H. W., T. Zhou, M. Singh and G. E. Jabbour (2015). "Recent developments and directions in printed nanomaterials." *Nanoscale* **7**(8): 3338-3355.
- Cohen, M. H. and D. Turnbull (1959). "Molecular Transport in Liquids and Glasses." *Journal of Chemical Physics* **31**(5): 1164-1169.
- Colsmann, A., A. Puetz, A. Bauer, J. Hanisch, E. Ahlswede and U. Lemmer (2011). "Efficient Semi-Transparent Organic Solar Cells with Good Transparency Color Perception and Rendering Properties." *Advanced Energy Materials* **1**(4): 599-603.
- Crank, J. (1976). *The Mathematics of Diffusion*. Oxford, Clarendon Press.
- Cussler, E. L. (1997). *Diffusion*, Cambridge University Press.
- DeMaggio, G. B., W. E. Frieze, D. W. Gidley, M. Zhu, H. A. Hristov and A. F. Yee (1997). "Interface and surface effects on the glass transition in thin polystyrene films." *Physical Review Letters* **78**(8): 1524-1527.

- Dubreuil, A.-C., F. Doumenc, B. Guerrier, D. Johannsmann and C. Allain (2003). "Analysis of the solvent diffusion in glassy polymer films using a set inversion method." *Polymer* **44**(2): 377-387.
- Eastman, S. A., S. Kim, K. A. Page, B. W. Rowe, S. H. Kong and C. L. Soles (2012). "Effect of Confinement on Structure, Water Solubility, and Water Transport in Nafion Thin Films." *Macromolecules* **45**(19): 7920-7930.
- Even, P. (2013). Bestimmung des Schichtdickeneinflusses auf die Sorptionskinetik in Polymernanoschichten. Institut für Thermische Verfahrenstechnik. Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie, Bacherlorarbeit.
- Feron, K., T. J. Nagle, L. J. Rozanski, B. B. Gong and C. J. Fell (2013). "Spatially resolved photocurrent measurements of organic solar cells: Tracking water ingress at edges and pinholes." *Solar Energy Materials and Solar Cells* **109**: 169-177.
- Flory, P. J. (1953). *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press.
- Flory, P. J. (1970). "Thermodynamics of Polymer Solutions." *Discussions of the Faraday Society*(49): 7-29.
- Forrest, J. A. and K. Dalnoki-Veress (2001). "The glass transition in thin polymer films." *Advances in Colloid and Interface Science* **94**(1-3): 167-195.
- Forrest, S. R. (2005). "The Limits to Organic Photovoltaic Cell Efficiency." *Mrs Bulletin* **30**(01): 28-32.
- Frank, B., A. P. Gast, T. P. Russell, H. R. Brown and C. Hawker (1996a). "Polymer Mobility in Thin Films." *Macromolecules* **29**(20): 6531-6534.
- Frank, C. W., V. Rao, M. M. Despotopoulou, R. F. W. Pease, W. D. Hinsberg, R. D. Miller and J. F. Rabolt (1996b). "Structure in Thin and Ultrathin Spin-Cast Polymer Films." *Science (New York, N.Y.)* **273**(5277): 912-915.
- Fujita, H. (1991). "Notes on Free Volume Theories." *Polymer Journal* **23**(12): 1499-1506.
- Fukao, K. and Y. Miyamoto (2000). "Glass transitions and dynamics in thin polymer films: Dielectric relaxation of thin films of polystyrene." *Physical Review E* **61**(2): 1743-1754.
- García-Turiel, J. and B. Jérôme (2007). "Solvent retention in thin polymer films studied by gas chromatography." *Colloid and Polymer Science* **285**(14): 1617-1623.
- Germack, D. S., C. K. Chan, R. J. Kline, D. A. Fischer, D. J. Gundlach, M. F. Toney, L. J. Richter and D. M. DeLongchamp (2010). "Interfacial Segregation in Polymer/Fullerene Blend Films for Photovoltaic Devices." *Macromolecules* **43**(8): 3828-3836.

- Göcke, J. (2014). Aufbau und Inbetriebnahme einer Sorptionsapparatur für Polymernanoschichten. Institut für Thermische Verfahrenstechnik. Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie, Diplomarbeit.
- Grossiord, N., J. M. Kroon, R. Andriessen and P. W. M. Blom (2012). "Degradation mechanisms in organic photovoltaic devices." *Organic Electronics* **13**(3): 432-456.
- Grover, R., R. Srivastava, M. N. Kamalasanan and D. S. Mehta (2014). "Multilayer thin film encapsulation for organic light emitting diodes." *Rsc Advances* **4**(21): 10808-10814.
- Gu, Y., C. Wang and T. P. Russell (2012). "Multi-Length-Scale Morphologies in PCPDTBT/PCBM Bulk-Heterojunction Solar Cells." *Advanced Energy Materials* **2**(6): 683-690.
- Hammond, M. R., R. J. Kline, A. A. Herzing, L. J. Richter, D. S. Germack, H.-W. Ro, C. L. Soles, D. A. Fischer, T. Xu, L. Yu, M. F. Toney and D. M. DeLongchamp (2011). "Molecular Order in High-Efficiency Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells." *ACS Nano* **5**(10): 8248–8257.
- Haq, E. U., D. T. W. Toolan, J. A. Emerson, T. H. Epps, J. R. Howse, A. D. F. Dunbar and S. J. Ebbens (2014). "Real time laser interference microscopy for bar-spread polystyrene/poly(methyl methacrylate) blends." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **52**(15): 985-992.
- Hartley, G. S. and J. Crank (1949). "Some fundamental definitions and concepts in diffusion processes." *Transactions of the Faraday Society* **45**(0): 801-818.
- Hettler, J. (2011). Untersuchung der Trocknung von Polymer-Protein-Gemischen für Biosensoren. Institut für Thermische Verfahrenstechnik. Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie, Diplomarbeit.
- Hofle, S., A. Schienle, C. Bernhard, M. Bruns, U. Lemmer and A. Colmann (2014). "Solution Processed, White Emitting Tandem Organic Light-Emitting Diodes with Inverted Device Architecture." *Advanced Materials* **26**(30): 5155-5159.
- Hu, Z., J. Zhang, L. Huang, J. Sun, T. Zhang, H. He, J. Zhang, H. Zhang and Y. Zhu (2015). "Natural drying effect on active layer for achieving high performance in polymer solar cells." *Renewable Energy* **74**: 11-17.
- Janshoff, A., H.-J. Galla and C. Steinem (2000). "Piezoelectric Mass-Sensing Devices as Biosensors—An Alternative to Optical Biosensors?" *Angewandte Chemie International Edition* **39**(22): 4004-4032.

- Jeck, S. (2012). Zum Phasengleichgewicht und Stofftransport in vernetzten Polymersystemen. Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie, Dissertation.
- Jeck, S., P. Scharfer, W. Schabel and M. Kind (2011). "Water sorption in poly(vinyl alcohol) membranes: An experimental and numerical study of solvent diffusion in a crosslinked polymer." *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **50**(5–6): 543-550.
- Johannsmann, D. (2008). "Viscoelastic, mechanical, and dielectric measurements on complex samples with the quartz crystal microbalance." *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**(31): 4516-4534.
- Johannsmann, D. (2014). *The Quartz Crystal Microbalance in Soft Matter Research: Fundamentals and Modeling*, Springer International Publishing.
- Johannsmann, D. and L.-O. Heim (2006). "A simple equation predicting the amplitude of motion of quartz crystal resonators." *Journal of Applied Physics* **100**(9): 094505.
- Jørgensen, M., K. Norrman and F. C. Krebs (2008). "Stability/degradation of polymer solar cells." *Solar Energy Materials and Solar Cells* **92**(7): 686-714.
- Kachel, S. (2014). Persönliche Mitteilung.
- Kachel, S., P. Scharfer and W. Schabel (2012). "Sorption isotherms of mixtures of polymers, proteins and electrolytes—Measurement data and model predictions." *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **68**: 45-54.
- Kawano, K., R. Pacios, D. Poplavskyy, J. Nelson, D. D. C. Bradley and J. R. Durrant (2006). "Degradation of organic solar cells due to air exposure." *Solar Energy Materials and Solar Cells* **90**(20): 3520-3530.
- Keddie, J. L., R. A. L. Jones and R. A. Cory (1994). "Interface and surface effects on the glass-transition temperature in thin polymer films." *Faraday Discussions* **98**(0): 219-230.
- Kent, M. S., W. F. McNamara, D. B. Fein, L. A. Domeier and A. P. Y. Wong (1999). "Water adsorption in interfacial silane layers by neutron reflection: 1. Silane finish on silicon wafers." *Journal of Adhesion* **69**(1-2): 121-138.
- Klein, M. F. G., G. Q. G. de Medeiros, P. Kapetana, U. Lemmer and A. Colsmann (2015). "Modeling approach to derive the anisotropic complex refractive index of polymer:fullerene blends for organic solar cells

- utilizing spectroscopic ellipsometry." *Journal of Photonics for Energy* **5**(1): 057204-057204.
- Klein, M. F. G., M. Pfaff, E. Müller, J. Czolk, M. Reinhard, S. Valouch, U. Lemmer, A. Colsmann and D. Gerthsen (2012). "Poly(3-hexylselenophene) solar cells: Correlating the optoelectronic device performance and nanomorphology imaged by low-energy scanning Transmission electron microscopy." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **50**(3): 198-206.
- Kraus, J., P. Müller-Buschbaum, T. Kuhlmann, D. W. Schubert and M. Stamm (2000). "Confinement effects on the chain conformation in thin polymer films." *EPL (Europhysics Letters)* **49**(2): 210.
- Krebs, F. C. (2009). "Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques." *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**(4): 394-412.
- Krenn, J., S. Baesch, B. Schmidt-Hansberg, M. Baunach, P. Scharfer and W. Schabel (2011). "Numerical investigation of the local mass transfer on flat plates in laminar flow." *Chemical Engineering and Processing* **50**(5-6): 503-508.
- Lechner, M. D., K. Gehrke and E. H. Nordmeier (2010). *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Basel.
- Lee, J. K., W. L. Ma, C. J. Brabec, J. Yuen, J. S. Moon, J. Y. Kim, K. Lee, G. C. Bazan and A. J. Heeger (2008). "Processing Additives for Improved Efficiency from Bulk Heterojunction Solar Cells." *Journal of the American Chemical Society* **130**(11): 3619-3623.
- Lenis, A. (2015). *Simulation of the Sorption Process in Polymeric Nano Sheets*. Institute of Thermal Process Engineering, Karlsruhe, Karlsruhe Institute of Technology, Diplomarbeit.
- Li Destri, G., T. F. Keller, M. Catellani, F. Punzo, K. D. Jandt and G. Marletta (2012). "Interfacial Free Energy Driven Nanophase Separation in Poly(3-hexylthiophene)/[6,6]-Phenyl-C61-butyrac Acid Methyl Ester Thin Films." *Langmuir* **28**(11): 5257-5266.
- Li, R., H. U. Khan, M. M. Payne, D.-M. Smilgies, J. E. Anthony and A. Amassian (2013). "Heterogeneous Nucleation Promotes Carrier Transport in Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors." *Advanced Functional Materials* **23**(3): 291-297.
- Liu, J. G. and Y. C. Han (2012). "The influence of additive property on performance of organic bulk heterojunction solar cells." *Polymer Bulletin* **68**(8): 2145-2174.

- Ma, H. and Z. Tian (2015). "Effects of polymer chain confinement on thermal conductivity of ultrathin amorphous polystyrene films." *Applied Physics Letters* **107**(7): 073111.
- Machui, F., P. Maisch, I. Burgués-Ceballos, S. Langner, J. Krantz, T. Ameri and C. J. Brabec (2015). "Classification of Additives for Organic Photovoltaic Devices." *ChemPhysChem* **16**(6): 1275-1280.
- Madsen, M. V., K. Norrman and F. C. Krebs (2011a). "Oxygen- and water-induced degradation of an inverted polymer solar cell: the barrier effect." *Journal of Photonics for Energy* **1**(1): 011104-011104-011106.
- Madsen, M. V., K. O. Sylvester-Hvid, B. Dastmalchi, K. Hingerl, K. Norrman, T. Tromholt, M. Manceau, D. Angmo and F. C. Krebs (2011b). "Ellipsometry as a Nondestructive Depth Profiling Tool for Roll-to-Roll Manufactured Flexible Solar Cells." *The Journal of Physical Chemistry C* **115**(21): 10817-10822.
- Mamaliga, L., W. Schabel and M. Kind (2004). "Measurements of sorption isotherms and diffusion coefficients by means of a magnetic suspension balance." *Chemical Engineering and Processing* **43**(6): 753-763.
- Massa, M. V., J. L. Carvalho and K. Dalnoki-Veress (2006). "Confinement Effects in Polymer Crystal Nucleation from the Bulk to Few-Chain Systems." *Physical Review Letters* **97**(24): 247802.
- Merlo, J. A. and C. D. Frisbie (2003). "Field effect conductance of conducting polymer nanofibers." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **41**(21): 2674-2680.
- Michell, R. M., I. Blaszczyk-Lezak, C. Mijangos and A. J. Müller (2013). "Confinement effects on polymer crystallization: From droplets to alumina nanopores." *Polymer* **54**(16): 4059-4077.
- Mukherjee, M., M. S. Chebil, N. Delorme and A. Gibaud (2013). "Power law in swelling of ultra-thin polymer films." *Polymer* **54**(17): 4669-4674.
- Mukherjee, M. and A. Singh (2007a). "Novel structure and swelling dynamics of nanocomposite ultrathin films." *physica status solidi (b)* **244**(3): 928-942.
- Mukherjee, M., A. Singh, J. Daillant, A. Menelle and F. Cousin (2007b). "Effect of Solvent-Polymer Interaction in Swelling Dynamics of Ultrathin Polyacrylamide Films: A Neutron and X-ray Reflectivity Study." *Macromolecules* **40**(4): 1073-1080.
- Muller-Buschbaum, P. (2014). "The Active Layer Morphology of Organic Solar Cells Probed with Grazing Incidence Scattering Techniques." *Advanced Materials* **26**(46): 7692-7709.

- Müller, M. (2012). Zum Stofftransport schwerflüchtiger Additive in Polymerbeschichtungen - Untersuchungen mithilfe der konfokalen Mikro-Raman-Spektroskopie, Karlsruher Institut für Technologie, Dissertation.
- Nardes, A. M., M. Kemerink, M. M. de Kok, E. Vinken, K. Maturova and R. A. J. Janssen (2008). "Conductivity, work function, and environmental stability of PEDOT:PSS thin films treated with sorbitol." *Organic Electronics* **9**(5): 727-734.
- Nelson, J. (2011). "Polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells." *Materials Today* **14**(10): 462-470.
- Niu, S. and R. F. Saraf (2003). "Stability of Order in Solvent-Annealed Block Copolymer Thin Films." *Macromolecules* **36**(7): 2428-2440.
- Norrman, K., M. V. Madsen, S. A. Gevorgyan and F. C. Krebs (2010). "Degradation Patterns in Water and Oxygen of an Inverted Polymer Solar Cell." *Journal of the American Chemical Society* **132**(47): 16883-16892.
- Ogieglo, W., H. Wormeester, K.-J. Eichhorn, M. Wessling and N. E. Benes (2015). "In situ ellipsometry studies on swelling of thin polymer films: A review." *Progress in Polymer Science* **42**: 42-78.
- Oosterhout, S. D., M. M. Wienk, S. S. van Bavel, R. Thiedmann, L. Jan Anton Koster, J. Gilot, J. Loos, V. Schmidt and R. A. J. Janssen (2009). "The effect of three-dimensional morphology on the efficiency of hybrid polymer solar cells." *Nat Mater* **8**(10): 818-824.
- Parti, M. (1994). "Mass Transfer Biot Numbers." *Periodica Polytechnica Mechanical Engineering* **38**(2-3): 109-122.
- Peet, J., J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger and G. C. Bazan (2007). "Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols." *Nat Mater* **6**(7): 497-500.
- Perlich, J., V. Korstgens, E. Metwalli, L. Schulz, R. Georgii and P. Müller-Buschbaum (2009). "Solvent Content in Thin Spin-Coated Polystyrene Homopolymer Films." *Macromolecules* **42**(1): 337-344.
- Peters, K., J. Braun, B. Schmidt-Hansberg, P. Scharfer and W. Schabel (2011). "Phase equilibrium of water in different types of PEDOT:PSS." *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **50**(5-6): 555-557.
- Pfannmöller, M., H. Flügge, G. Benner, I. Wacker, C. Sommer, M. Hanselmann, S. Schmale, H. Schmidt, F. A. Hamprecht, T. Rabe, W. Kowalsky and R. R. Schröder (2011). "Visualizing a Homogeneous Blend in Bulk

- Heterojunction Polymer Solar Cells by Analytical Electron Microscopy." *Nano Letters* **11**(8): 3099-3107.
- QSense (2010). QSense E1 Operator Manual.
- QSense. (2015). "FAQ-Viscoelastic Modeling." Retrieved 24.11.2015, from <http://www.biolinscientific.com/service/viscoelastic-modeling/>.
- Reviakine, I., D. Johannsmann and R. P. Richter (2011). "Hearing What You Cannot See and Visualizing What You Hear: Interpreting Quartz Crystal Microbalance Data from Solvated Interfaces." *Analytical Chemistry* **83**(23): 8838-8848.
- Rodríguez, O., F. Fornasiero, A. Arce, C. J. Radke and J. M. Prausnitz (2003). "Solubilities and diffusivities of water vapor in poly(methylmethacrylate), poly(2-hydroxyethylmethacrylate), poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) and poly(acrylonitrile)." *Polymer* **44**(20): 6323-6333.
- Roth, C. B. and J. R. Dutcher (2005). "Glass transition and chain mobility in thin polymer films." *Journal of Electroanalytical Chemistry* **584**(1): 13-22.
- Rumondor, A. C. F., H. Konno, P. J. Marsac and L. S. Taylor (2010). "Analysis of the moisture sorption behavior of amorphous drug-polymer blends." *Journal of Applied Polymer Science* **117**(2): 1055-1063.
- Samanta, T. and M. Mukherjee (2011). "Swelling Dynamics of Ultrathin Films of Strong Polyelectrolytes." *Macromolecules* **44**(10): 3935-3941.
- Sanyal, M., B. Schmidt-Hansberg, M. F. G. Klein, A. Colsmann, C. Munuera, A. Vorobiev, U. Lemmer, W. Schabel, H. Dosch and E. Barrena (2011a). "In Situ X-Ray Study of Drying-Temperature Influence on the Structural Evolution of Bulk-Heterojunction Polymer-Fullerene Solar Cells Processed by Doctor-Blading." *Advanced Energy Materials* **1**(3): 363-367.
- Sanyal, M., B. Schmidt-Hansberg, M. F. G. Klein, C. Munuera, A. Vorobiev, A. Colsmann, P. Scharfer, U. Lemmer, W. Schabel, H. Dosch and E. Barrena (2011b). "Effect of Photovoltaic Polymer/Fullerene Blend Composition Ratio on Microstructure Evolution during Film Solidification Investigated in Real Time by X-ray Diffraction." *Macromolecules* **44**(10): 3795-3800.
- Sauerbrey, G. (1959). "Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung." *Zeitschrift Fur Physik* **155**(2): 206-222.
- Saure, R. and E. U. Schlünder (1995). "Sorption isotherms for methanol, benzene and ethanol on poly(vinyl acetate) (PVAc)." *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **34**(3): 305-316.

- Schabel, W. (2004). Trocknung von Polymerfilmen - Messung von Konzentrationsprofilen mit der Inversen-Mikro-Raman-Spektroskopie. Karlsruhe, University of Karlsruhe (TH), Dissertation.
- Schabel, W., P. Scharfer, M. Kind and L. Mamaliga (2007). "Sorption and diffusion measurements in ternary polymer-solvent-solvent systems by means of a magnetic suspension balance - Experimental methods and correlations with a modified Flory-Huggins and free-volume theory." *Chemical Engineering Science* **62**(8): 2254-2266.
- Scharber, M. C. and N. S. Sariciftci (2013). "Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells." *Progress in Polymer Science* **38**(12): 1929-1940.
- Scharfer, P. (2009). Zum Stofftransport in Brennstoffzellenmembranen - Untersuchungen mit Hilfe der konfokalen Mikro-Raman-Spektroskopie. Karlsruhe, Universität Karlsruhe (TH), Dissertation.
- Schlünder, E.-U. (1984). Einführung in die Stoffübertragung. Stuttgart, Georg Thieme Verlag.
- Schlünder, E. U. (1983). Heat exchanger design handbook, International Center for Heat and Mass Transfer, Hemisphere Pub. Corp.
- Schmidt-Hansberg, B. (2012). Process-structure-property Relationship of Polymer-fullerene Bulk Heterojunction Films for Organic Solar Cells: Drying Process, Film Structure and Optoelectronic Properties. Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie, Dissertation.
- Schmidt-Hansberg, B., M. Baunach, J. Krenn, S. Walheim, U. Lemmer, P. Scharfer and W. Schabel (2011a). "Spatially resolved drying kinetics of multi-component solution cast films for organic electronics." *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **50**(5-6): 509-515.
- Schmidt-Hansberg, B., H. Do, A. Colsmann, U. Lemmer and W. Schabel (2009). "Drying of thin film polymer solar cells." *The European Physical Journal - Special Topics* **166**(1): 49-53.
- Schmidt-Hansberg, B., M. Sanyal, N. Grossiord, Y. Galagan, M. Baunach, M. F. G. Klein, A. Colsmann, P. Scharfer, U. Lemmer, H. Dosch, J. Michels, E. Barrena and W. Schabel (2012). "Investigation of non-halogenated solvent mixtures for high throughput fabrication of polymer-fullerene solar cells." *Solar Energy Materials and Solar Cells* **96**(0): 195-201.
- Schmidt-Hansberg, B., M. Sanyal, M. F. G. Klein, M. Pfaff, N. Schnabel, S. Jaiser, A. Vorobiev, E. Müller, A. Colsmann, P. Scharfer, D. Gerthsen, U. Lemmer, E. Barrena and W. Schabel (2011b). "Moving Through the Phase Diagram: Morphology Formation in Solution Cast Polymer-

- Fullerene-Blend Films for Organic Solar Cells." ACS Nano **5**(11): 8579–8590.
- Schneider, T. W. and S. J. Martin (1995). "Influence of compressional wave generation on thickness-shear mode resonator response in a fluid." Analytical Chemistry **67**(18): 3324-3335.
- Serghei, A., M. Tress and F. Kremer (2006). "Confinement effects on the relaxation time distribution of the dynamic glass transition in ultrathin polymer films." Macromolecules **39**(26): 9385-9387.
- Servaites, J. D., M. A. Ratner and T. J. Marks (2011). "Organic solar cells: A new look at traditional models." Energy & Environmental Science **4**(11): 4410-4422.
- Shin, N., L. J. Richter, A. A. Herzing, R. J. Kline and D. M. DeLongchamp (2013). "Effect of Processing Additives on the Solidification of Blade-Coated Polymer/Fullerene Blend Films via In-Situ Structure Measurements." Advanced Energy Materials **3**(7): 938-948.
- Shirakawa, H., E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger (1977). "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)." Journal of the Chemical Society, Chemical Communications(16): 578-580.
- Siebel, D., P. Scharfer and W. Schabel (2015). "Determination of Concentration-Dependent Diffusion Coefficients in Polymer–Solvent Systems: Analysis of Concentration Profiles Measured by Raman Spectroscopy during Single Drying Experiments Excluding Boundary Conditions and Phase Equilibrium." Macromolecules **48**(23): 8608–8614.
- Sigloch, H. (2012). Technische Fluidmechanik, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg.
- Singh, A. and M. Mukherjee (2003). "Swelling Dynamics of Ultrathin Polymer Films." Macromolecules **36**(23): 8728-8731.
- Singh, L., P. J. Ludovice and C. L. Henderson (2004). Effect of nanoscale confinement on the diffusion behavior of photoresist polymer thin films. Atlanta, Georgia Institute of Technology, Dissertation.
- Soles, C. L., E. K. Lin, J. L. Lenhart, R. L. Jones, W.-I. Wu, D. o. L. Goldfarb and M. Angelopoulos (2001). "Thin film confinement effects on the thermal properties of model photoresist polymers." Journal of Vacuum Science & Technology B **19**(6): 2690-2693.

- Søndergaard, R. R., M. Hösel and F. C. Krebs (2013). "Roll-to-Roll fabrication of large area functional organic materials." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **51**(1): 16-34.
- Sotier, S. (1992). "Schwingquarz — Schichtdickenmessung." *Vakuum in Forschung und Praxis* **4**(3): 182-188.
- Speight, R. E. and M. A. Cooper (2012). "A Survey of the 2010 Quartz Crystal Microbalance Literature." *Journal of Molecular Recognition* **25**(9): 451-473.
- Sprau, C., F. Buss, M. Wagner, D. Landerer, M. Koppitz, A. Schulz, D. Bahro, W. Schabel, P. Scharfer and A. Colsmann (2015). "Highly efficient polymer solar cells cast from non-halogenated xylene/analdehyde solution." *Energy & Environmental Science* **8**(9): 2744-2752.
- Stephan, P., K. Schaber, K. Stephan and F. Mayinger (2010). *Thermodynamik. Grundlagen und technische Anwendungen: Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen*, Springer Berlin Heidelberg.
- Tessier, L., F. Patat, N. Schmitt, G. Feuillard and M. Thompson (1994). "Effect of the Generation of Compressional Waves on the Response of the Thickness-Shear Mode Acoustic Wave Sensor in Liquids." *Analytical Chemistry* **66**(21): 3569-3574.
- Tournebize, A., A. Rivaton, H. Peisert and T. Chassé (2015). "The Crucial Role of Confined Residual Additives on the Photostability of P3HT:PCBM Active Layers." *The Journal of Physical Chemistry C* **119**(17): 9142-9148.
- van der Lee, A., L. Hamon, Y. Holl and Y. Grohens (2001). "Density Profiles in Thin PMMA Supported Films Investigated by X-ray Reflectometry." *Langmuir* **17**(24): 7664-7669.
- van Franeker, J. J., M. Turbiez, W. Li, M. M. Wienk and R. A. J. Janssen (2015a). "A real-time study of the benefits of co-solvents in polymer solar cell processing." *Nature Communications* **6**: 6229.
- van Franeker, J. J., D. Westhoff, M. Turbiez, M. M. Wienk, V. Schmidt and R. A. J. Janssen (2015b). "Controlling the Dominant Length Scale of Liquid-Liquid Phase Separation in Spin-coated Organic Semiconductor Films." *Advanced Functional Materials* **25**(6): 855-863.
- VDI-Wärmeatlas (2002). Berlin, Springer-Verlag.
- Vignaud, G., M. S. Chebil, J. K. Bal, N. Delorme, T. Beuvier, Y. Grohens and A. Gibaud (2014). "Densification and Depression in Glass Transition Temperature in Polystyrene Thin Films." *Langmuir* **30**(39): 11599-11608.
- Vogt, B. D., E. K. Lin, W.-I. Wu and C. C. White (2004a). "Effect of Film Thickness on the Validity of the Sauerbrey Equation for Hydrated

- Polyelectrolyte Films." *The Journal of Physical Chemistry B* **108**(34): 12685-12690.
- Vogt, B. D., C. L. Soles, R. L. Jones, C.-Y. Wang, E. K. Lin, W.-I. Wu, S. K. Satija, D. L. Goldfarb and M. Angelopoulos (2004b). "Interfacial Effects on Moisture Absorption in Thin Polymer Films." *Langmuir* **20**(13): 5285-5290.
- Vogt, B. D., C. L. Soles, H.-J. Lee, E. K. Lin and W.-I. Wu (2005). "Moisture absorption into ultrathin hydrophilic polymer films on different substrate surfaces." *Polymer* **46**(5): 1635-1642.
- Vogt, B. D., C. L. Soles, H. J. Lee, E. K. Lin and W. L. Wu (2004c). "Moisture absorption and absorption kinetics in polyelectrolyte films: Influence of film thickness." *Langmuir* **20**(4): 1453-1458.
- Vrentas, J. S. and J. L. Duda (1977). "Diffusion in Polymer - Solvent Systems .1. Re-Examination of Free-Volume Theory." *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **15**(3): 403-416.
- Vrentas, J. S., C. M. Jarzebski and J. L. Duda (1975). "A Deborah number for diffusion in polymer-solvent systems." *Aiche Journal* **21**(5): 894-901.
- Waggoner, R. A., F. D. Blum and J. M. D. MacElroy (1993). "Dependence of the solvent diffusion coefficient on concentration in polymer solutions." *Macromolecules* **26**(25): 6841-6848.
- Wallace, W. E., N. C. Beck Tan, W. L. Wu and S. Satija (1998). "Mass density of polystyrene thin films measured by twin neutron reflectivity." *The Journal of Chemical Physics* **108**(9): 3798-3804.
- Ward, M. D. and E. J. Delawski (1991). "Radial mass sensitivity of the quartz crystal microbalance in liquid media." *Analytical Chemistry* **63**(9): 886-890.
- Xia, L., Z. Wei and M. Wan (2010). "Conducting polymer nanostructures and their application in biosensors." *Journal of Colloid and Interface Science* **341**(1): 1-11.
- Yang, J., R. Zhu, Z. Hong, Y. He, A. Kumar, Y. Li and Y. Yang (2011). "A Robust Inter-Connecting Layer for Achieving High Performance Tandem Polymer Solar Cells." *Advanced Materials* **23**(30): 3465-3470.
- Yang, X., J. Loos, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, J. M. Kroon, M. A. J. Michels and R. A. J. Janssen (2005). "Nanoscale Morphology of High-Performance Polymer Solar Cells." *Nano Letters* **5**(4): 579-583.
- Yeh, N. and P. Yeh (2013). "Organic solar cells: Their developments and potentials." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **21**: 421-431.

- Zettl, U., A. Knoll and L. Tsarkova (2009). "Effect of Confinement on the Mesoscale and Macroscopic Swelling of Thin Block Copolymer Films." *Langmuir* **26**(9): 6610-6617.
- Zhang, J. and G. Zografi (2000). "The relationship between "BET" and "free volume"-derived parameters for water vapor absorption into amorphous solids." *Journal of Pharmaceutical Sciences* **89**(8): 1063-1072.
- Zhang, R., B. Li, M. C. Iovu, M. Jeffries-El, G. Sauvé, J. Cooper, S. Jia, S. Tristram-Nagle, D. M. Smilgies, D. N. Lambeth, R. D. McCullough and T. Kowalewski (2006). "Nanostructure Dependence of Field-Effect Mobility in Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Thin Film Field Effect Transistors." *Journal of the American Chemical Society* **128**(11): 3480-3481.
- Zhang, X., K. G. Yager, S. Kang, N. J. Fredin, B. Akgun, S. Satija, J. F. Douglas, A. Karim and R. L. Jones (2009). "Solvent Retention in Thin Spin-Coated Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) Homopolymer Films Studied By Neutron Reflectometry." *Macromolecules* **43**(2): 1117-1123.
- Zielinski, J. M. and J. L. Duda (1992). "Predicting polymer/solvent diffusion coefficients using free-volume theory." *Aiche Journal* **38**(3): 405-415.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit am Institut für Thermische Verfahrenstechnik betreute studentische Abschlussarbeiten

- [1] David Gomse, *Untersuchung zum Trocknungsprozess phasenseparierender Elektrodenlösungen für die organische Photovoltaik*, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2012
- [2] Friederike Stolz, *Inbetriebnahme einer Quarzkristallmikrowaage für Sorptionsmessungen an dünnen Schichten*, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2013
- [3] Philipp Even, *Bestimmung des Schichtdickeneinflusses auf die Sorptionskinetik in Polymernanoschichten*, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2013

- [4] Johannes Göcke, *Aufbau und Inbetriebnahme einer Sorptionsapparatur für Polymernanoschichten*, Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2014
- [5] Florian Kins, *Prozessierung von Small-Molecule Solarzellen*, Studienarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2015
- [6] Andreas Altvater, *Experimentelle Bestimmung von Stofftransportgrößen in Polymernanoschichten*, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2015
- [7] Alejandra Lenis Parra, *Simulation of the Sorption Process in Polymer Nanolayers*, Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2015

Eigene Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge im Rahmen der vorliegenden Arbeit

Veröffentlichungen

- [1] **F. Buss**, B. Schmidt-Hansberg, M. Sanyal, C. Munuera, P. Scharfer, W. Schabel, E. Barrena, *Gaining further insight into the solvent additive-driven crystallization of bulk-heterojunction solar cells by in-situ x-ray-scattering and optical reflectometry*, *Macromolecules*, submitted 01/2016
- [2] E. Barrena, **F. Buss**, A. Perez, M. Sanyal, B. Schmidt-Hansberg, M.F.G. Klein, P. Scharfer, W. Schabel, U. Lemmer, *In-situ Studies on Morphology Formation in solution-processed Polymer:Fullerene Blends*, *Advances in Polymer Science*, in press
- [3] **F. Buss**, J. Göcke, P. Scharfer, W. Schabel, *From Micro to Nano Thin Polymer Layers: Thickness and Concentration Dependence of Sorption and the Solvent Diffusion Coefficient*. *Macromolecules* **2015**, 48 (22), 8285-8293
- [4] C. Sprau, **F. Buss**, M. Wagner, D. Landerer, M. Koppitz, A. Schulz, D. Bahro, W. Schabel, P. Scharfer, A. Colsmann, *Highly efficient polymer solar cells cast from non-halogenated xylene/anisaldehyde solution*. *Energy & Environmental Science* **2015**, 8, 2744-2752

- [5] B. Schmidt-Hansberg, M.F.G. Klein, M. Sanyal, **F. Buss**, G.Q.G. de Medeiros, C. Munuera, A. Vorobiev, A. Colsmann, P. Scharfer, U. Lemmer; E. Barrena, W. Schabel, *Structure Formation in Low-Bandgap Polymer:Fullerene Solar Cell Blends in the Course of Solvent Evaporation*. *Macromolecules* **2012**, 45, 7948-7955
- [6] **F. Buss**, C. C. Roberts, K. S. Crawford, K. Peters, L. F. Francis, *Effect of Soluble Polymer Binder on Particle Distribution in a Drying Particulate Coating*. *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, 359, 112-120
- [7] B. Schmidt-Hansberg, M. F. G. Klein, K. Peters; **F. Buss**, J. Pfeifer, S. Walheim, A. Colsmann, U. Lemmer, P. Scharfer, W. Schabel, *In-situ monitoring the drying kinetics of knife coated polymer-fullerene films for organic solar cells*. *Journal of Applied Physics* **2009**, 106, 124501

Konferenzbeiträge

- [1] **F. Buss**, T. Fritzensmeier P. Scharfer, W. Schabel, *Um Größenordnungen verlangsamter Lösemittelstofftransport in nanodünnen Polymerschichten hin zur Grenzfläche* (Vortrag), ProcessNet Fachausschuss Wärme- und Stoffübertragung 2016, 01. - 02.03.**2016**, Kassel, Deutschland
- [2] **F. Buss**, P. Scharfer, W. Schabel, *Drying Kinetics of Nanoscale Polymer Films* (Vortrag), European Coating Symposium 2015, 9. - 11.09.**2015**, Eindhoven, Niederlande
- [3] T. Fritzensmeier, **F. Buss**, C. Sprau, A. Colsmann, W. Schabel, P. Scharfer, *Determination of Solvent Mobility and Trace Solvents in OPV Layers* (Poster), MatHero Summer School, 23. - 27.08.**2015**, Freudenstadt, Deutschland
- [4] S. Raupp, **F. Buss**, M. Schmitt, R. Diehm, P. Cavadini, P. Scharfer, W. Schabel, *Coating and Drying Technology for Organic Electronics* (Poster), IONS Karlsruhe, 26. - 29.06.**2015**, Karlsruhe, Deutschland
- [5] **F. Buss**, B. Schmidt-Hansberg, W. Schabel, E. Barrena, *Effect of solvent additive on the crystallization dynamics of low-bandgap polymer:fullerene solar cells* (Poster), EMRS Spring Meeting, 11. - 15.05.**2015**, Lille, Frankreich

- [6] **F. Buss**, P. Scharfer, W. Schabel, *Lösemitteildiffusion in Polymernanoschichten* (Vortrag), Jahrestreffen der Fachgruppen Trocknungstechnik und Wärme- und Stoffübertragung, 04. - 06.03.2015, Leipzig, Deutschland
- [7] **F. Buss**, A.K. Kast, D. Nanova, R. Lovrincic, P. Scharfer, R.R. Schröder, W. Kowalsky, W. Schabel, *Correlation of processing and morphology for organic photovoltaics* (Poster), HEiKA Symposium, 07.10.2014, Heidelberg, Deutschland
- [8] **F. Buss**, P. Scharfer, W. Schabel, *Stoffübertragungskinetik in polymeren Nanoschichten* (Poster), Jahrestreffen der Fachgruppen Mehrphasenströmungen und Wärme- und Stoffübertragung, 24. - 25.03.2014, Fulda, Deutschland
- [9] **F. Buss**, M. Schmitt, S. Raupp, P. Cavadini, P. Scharfer, W. Schabel, *Coating and Drying Processes for Organic Electronics* (Poster), Micronarc Alpine Meeting, 19.-21.01.2014, Villars-sur-Ollon, Schweiz
- [10] **F. Buss**, B. Schmidt-Hansberg, M. F. G. Klein, A. Colsmann, U. Lemmer, E. Barrena, P. Scharfer, W. Schabel, *Additiveinfluss auf die Strukturbildung in Polymer-Fulleren-Gemischen für Polymersolarzellen* (Vortrag), Jahrestreffen der Fachgemeinschaft Fluidodynamik und Trenntechnik, 25. - 27.09.2013, Würzburg, Deutschland
- [11] **F. Buss**, P. Scharfer, W. Schabel, *Sorptionmessungen an nanoskaligen Polymerschichten* (Poster), Jahrestreffen der Fachgemeinschaft Fluidodynamik und Trenntechnik, 25. - 27.09.2013, Würzburg, Deutschland
- [12] S. Raupp, K. Peters, L. Wengeler, M. Schmitt, **F. Buss**, P. Scharfer, W. Schabel, *Beschichtung und Trocknung von OPV- und OLED-Mehrlagensystemen* (Poster), Jahrestreffen der Fachgemeinschaft Fluidodynamik und Trenntechnik, 25. - 27.09.2013, Würzburg, Deutschland
- [13] S. Raupp, K. Peters, L. Wengeler, M. Schmitt, **F. Buss**, P. Scharfer, W. Schabel, *OPV and OLED multilayer systems: coating and drying aspects* (Poster), Nano meets optics and electronics, 26. - 27.09.2013, Karlsruhe, Deutschland
- [14] S. Raupp, K. Peters, L. Wengeler, M. Schmitt, **F. Buss**, P. Scharfer, W. Schabel, *Organic electronics energy systems – multilayer film processing*

- (Vortrag), 7th International Conference Environmental Engineering and Management (ICEEM), 18. - 21.09.2013, Wien, Österreich
- [15] **F. Buss**, P. Scharfer, W. Schabel, *Structure Formation and Mass Transfer Phenomena in Nanoscale Printed Electronic Films* (Vortrag), CMOS 2013, 25. - 28.08.2013, Enschede, Netherlands
- [16] **F. Buss**, B. Schmidt-Hansberg, M. Sanyal, M.F.G. Klein, A. Colsmann, U. Lemmer, E. Barrena, P. Scharfer, W. Schabel, *Correlation of Drying Process and Morphology Formation for Solution Cast Polymer-Fullerene-Systems* (Poster), First International Symposium on Flexible Electronics, 19. - 21.06.2013, Erlangen, Deutschland
- [17] S. Raupp, K. Peters, L. Wengeler, M. Schmitt, **F. Buss**, P. Scharfer, W. Schabel, *Coating and drying aspects of organic electronics* (Vortrag), 2nd International Conference on Materials for Energy (ENMAT), 12. - 16.05.2013, Karlsruhe, Deutschland
- [18] **F. Buss**, B. Schmidt-Hansberg; U. Lemmer; E. Barrena; P. Scharfer; W. Schabel, *Trocknung und Strukturbildung von Polymersolarzellen* (Poster), Jahrestreffen der Fachgruppe Trocknungstechnik 2013, 11. - 12.03.2013, Magdeburg, Deutschland
- [19] **F. Buss**; B. Schmidt-Hansberg; M. Sanyal; M.F.G. Klein; A. Colsmann; U. Lemmer; E. Barrena; P. Scharfer; W. Schabel, *In-situ observation of structure formation processes for organic solar cells* (Poster), Materials Science Engineering (MSE 2012), 25. - 27.09.2012, Darmstadt, Deutschland
- [20] **F. Buss**, L. Wengeler, F. Nickel, U. Lemmer, A. Colsmann, W. Schabel, P. Scharfer, *Drying of solution-processes electrode systems for organic photovoltaics* (Poster), Materials Science Engineering (MSE 2012), 25. - 27.09.2012, Darmstadt, Deutschland
- [21] **F. Buss**, B. Schmidt-Hansberg, M. Sanyal, M.F.G. Klein, A. Colsmann, U. Lemmer, E. Barrena, P. Scharfer, W. Schabel, *Studies on morphology formation during the drying process of polymer solar cells* (Poster), EMRS Spring Meeting, 14. - 18.05.2012, Strassbourg, France
- [22] **F. Buss**, B. Schmidt-Hansberg, M. Sanyal, M. F. G. Klein, A. Colsmann, U. Lemmer, E. Barrena, P. Scharfer, W. Schabel, *Tuning polymer-fullerene self-assembly in the drying process of organic solar cells* (Poster), 8th Eu-

- ropean Congress of Chemical Engineering, 26. - 29.06.**2011**, Berlin, Deutschland
- [23] **F. Buss**, B. Schmidt-Hansberg, M. Sanyal, M. F. G. Klein, A. Colsmann, U. Lemmer, E. Barrena, P. Scharfer, W. Schabel, *Drying Process and Morphology Formation in Solution Cast Polymer-Fullerene Films for Organic Photovoltaics* (Poster), Summer School Basics of Organic Photovoltaics, 20. - 23.06.**2011**, Veitshöchheim, Deutschland
- [24] **F. Buss**, K. Crawford, K. Peters, P. Scharfer, W. Schabel and L.F. Francis, *Particle distribution in a drying particulate coating under the influence of soluble polymer binder* (Poster), 9th European Coating Symposium, 08. - 10.06.2011, Turku, Finland

8 Anhang

A.1 Stoffdaten	160
A.2 Überströmungsmessaufbau	162
A.3 Fehlerabschätzung für Intervallmessmethode	169
A.4 Herleitung der Biot-Zahl für die Stoffübertragung	171
A.5 Tabellierte Messdaten	174
A.6 Simulationsergebnisse	184

A.1 Stoffdaten

A.1.1 Dichte

Tab A.1.1: Dichten der verwendeten Feststoffe

Komponente i	$\rho_i [kg\ m^{-3}]$	Quelle
PVAc	1174 (40°C)	(Müller 2012)
PVP	1250 (40°C)	(Hettler 2011)
PEDOT:PSS	1551 (25°C)	(Schmidt-Hansberg 2012)

Tab A.1.2: Dichten der verwendeten Lösemittel

Komponente i	$\rho_i [kg\ m^{-3}]$	Quelle
Methanol	774 (40°C)	(VDI-Wärmeatlas 2002)
Wasser	992 (40°C)	(VDI-Wärmeatlas 2002)

A.1.2 Antoine-Gleichung zur Berechnung des Sattdampfdrucks

Die Berechnung des Sattdampfdrucks einer Lösemittelkomponente i in Abhängigkeit der Temperatur T erfolgt nach folgender Antoine-Gleichung:

$$\log\left(\frac{p_i^*}{bar}\right) = A - \frac{B}{c + T/K}$$

Die in dieser Arbeit verwendeten Antoine-Parameter können der folgenden Tabelle entnommen werden (Bridgeman et al. 1964; Ambrose et al. 1970)

Tab A.1.3: Antoine-Parameter der verwendeten Lösemittel

	A	B	C	Gültigkeit [K]
Methanol	5,2049	1581,341	-33,5	288 - 357
Wasser	5,40221	1838,675	-31,737	273 - 303

A.1.3 Kern-Daten für Phasengleichgewicht und Diffusionskoeffizient

Für den Vergleich Daten, die auf der Mikrometerskala ermittelt wurden und eigenen Messdaten in nanometerskaligen Schichten wurden für das Phasengleichgewicht folgende Parameter nach dem Flory-Huggins-Modell verwendet.

$$\ln(a_i) = \ln(1 - \varphi_p) + \left(1 - \frac{\tilde{v}_i}{\tilde{v}_p}\right) \varphi_p + \chi_{iP} \varphi_p^2$$

Tab A.1.4: Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter

Lösemittel i	Polymer P	$\chi_{iP} [-]$	Quelle
Methanol	PVAc	$\chi_{iP} = 1,1\varphi_i^2 - 1,9\varphi_i + 1,3$	(Schabel 2004)
Wasser	PVP-K25	$\chi_{iP} = 6,2257 - 5,7820 \cdot \varphi_i + 0,0668 \cdot \varphi_i^{-1}$	(Kachel et al. 2012)
Wasser	PEDOT:PSS	$\chi_{iP} = -6,6957\varphi_i^2 + 6,3330\varphi_i - 1,1628$	(Peters et al. 2011)

Der Vergleich der Diffusionskoeffizienten erfolgt anhand folgender Daten

$$\frac{D_i}{m^2 s^{-1}} = \exp\left(-\frac{A+B \cdot X_{i,P}}{1+C \cdot X_{i,P}}\right)$$

Tab A.1.5: Parameter konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizienten (40°C)

Lösemittel i	Polymer P	A	B	C	Quelle
Methanol	PVAc	30,84	286,75	13,05	(Schabel 2004)*
Wasser	PVP-K25	27,7	123	5,8	(Kachel 2014)

*Für das Stoffsystem liegen in der Quelle Daten nach der Freie-Volumen-Theorie vor. Der gezeigte Parametersatz wurde an diese Daten angepasst.

A.1.4 Diffusionskoeffizientenberechnung nach Fuller

Diffusionskoeffizienten können über eine Gruppenbeitragsmethode nach Fuller nach folgender Gleichung prädiktiv berechnet werden (VDI-Wärmeatlas 2002)

$$D_{ij}^{SM} = 1,013 \cdot 10^{-4} \frac{T^{1,75}}{p} \left[(\sum v_i)^{1/3} + (\sum v_j)^{1/3} \right]^{-2} \left(\frac{\bar{M}_i + \bar{M}_j}{\bar{M}_i \cdot \bar{M}_j} \right)^{0,5}$$

mit: D_{ij}^{SM} binärer Gasdiffusionskoeffizient in $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
 T Temperatur in K
 p Druck in mbar
 $\tilde{M}_{i,j}$ Molmasse der Komponente i bzw. j in g mol^{-1}
 $\sum v_{i,j}$ Diffusionsvolumen der Komponente i bzw. j

Die nachfolgende Tabelle listet die in dieser Arbeit verwendeten Gruppenbeitragsparameter:

Tab A.1.6: Diffusionsvolumina der in der Arbeit verwendeten Komponenten

	$\tilde{M}_i [\text{g mol}^{-1}]$	$\sum v_i$
Methanol	32,04	29,90
Wasser	18,02	12,70
Luft	28,96	20,10

A.2 Überströmungsmessaufbau¹

Vorausgehend zum Aufbau der im Hauptteil verwendeten Sorptionsanlage nach dem Reindampfprinzip wurden Messungen in einem Überströmungsaufbau mit einer kommerziell erhältlichen Messzelle der Firma QSense (Flow Module) durchgeführt. Es wurde gezeigt, dass die Bestimmung von Stofftransportparametern mit der QCM-Messtechnik grundsätzlich möglich ist. Aufgrund des spezifischen Aufbaus ist die Bestimmung der Gasphasenaktivität und des gasseitigen Stoffübergangskoeffizienten jedoch mit erheblichen Unsicherheiten behaftet.

A.2.1 Anlagenaufbau

Die Einstellung der Gasphasenaktivität erfolgt über die Mischung eines gesättigten und eines lösemittelfreien Inertgasstromes (Stickstoff). Aufgrund der Zellgeometrie ist ein maximaler Volumenstrom von $\dot{V}_N = 200 \text{ sccm}$ nutzbar. Dieser setzt sich aus den beiden Einzelvolumenströmen zusammen. Messun-

¹ Friederike Stolz (Stolz 2013) und Philipp Even (Even 2013) haben ihre Bachelorarbeit zur Ermittlung von Stofftransportparametern im Überströmungsaufbau durchgeführt.

gen wurden bei 25°C und Sättigung bei 23°C durchgeführt, um Kondensation innerhalb der Rohrleitungen zu vermeiden.

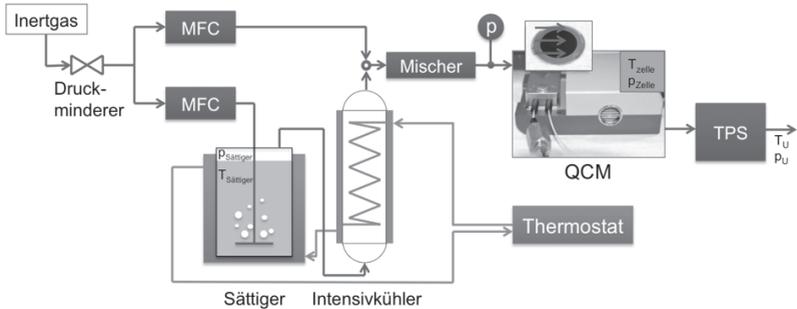


Abb. A.2.1: Versuchsaufbau für Voruntersuchungen nach dem Überströmungsprinzip zur Überprüfung der grundsätzlichen Anwendbarkeit der QCM-Messtechnik für Sorptionsmessungen an Nanoschichten.

Für wasserbasierte Stoffsysteme kann der Taupunkt des Lösemittels in der Gasphase über einen der Messzelle nachgeschalteten Taupunktspiegel bestimmt werden.

Die folgenden Abschnitte geben einen kurzen Überblick über die in Verbindung mit dem Versuchsaufbau auftretenden Problemstellungen und die zugehörigen Messergebnisse zum Phasengleichgewicht von Polyvinylalkohol/Wasser.

A.2.2 Druckverlust in der Messzelle

Da nur für Wasser die Aktivität mittels eines Taupunktspiegels direkt bestimmt werden kann, muss diese für andere Lösemittel nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$a_i = \frac{p_{i,QCM}}{p_i^*(T_{QCM})} = \frac{\bar{y}_i \cdot p_{QCM}}{p_i^*(T_{QCM})} = \frac{p_{QCM}}{p_i^*(T_{QCM})} \cdot \frac{Y_i^*(T_{Sättiger})}{Y_i^*(T_{Sättiger}) + \bar{M}_i / \bar{M}_g}$$

mit: $p_{i,QCM}$ Lösemittelpartialdruck in der QCM-Messzelle
 $p_i^*(T_{QCM})$ Sattdampfdruck bei QCM-Messzelltemperatur
 p_{QCM} Gesamtdruck in der QCM-Messzelle

Die Vorbelastung $Y_i^*(T_{Sättiger})$ des zugeleiteten Inertgasstroms wird über das Mischungsverhältnis der Einzelströme berechnet:

$$\dot{m}_{ges} = \dot{m}_{g,tr} + \dot{m}_{g,bel} (1 + Y_i^*(T_{Sättiger}))$$

mit: \dot{m}_{ges} Gesamtmassenstrom
 $\dot{m}_{g,tr}$ unbelasteter (trockener) Inertgasmassenstrom
 $\dot{m}_{g,bel}$ belasteter (vor Sättigung trockener) Inertgasmassenstrom

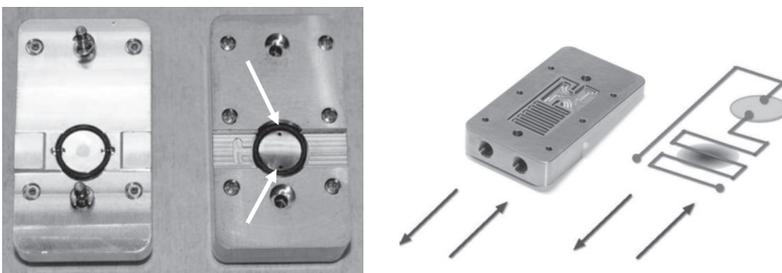


Abb. A.2.2: QSense Flow-Module. Links: geöffnete Messzelle mit Markierung an Gaseintritt und -austritt. Rechts: Mäanderförmige Gaszuleitung innerhalb der Messzelle mit hohem Druckverlust (QSense 2010).

Der Gesamtdruck p_{QCM} innerhalb der Messzelle ist zunächst unbekannt. Er unterscheidet sich aufgrund der geringen Zuleitungsquerschnitte vom Umgebungsdruck und muss separat bestimmt werden. Über den im Fließschema eingezeichneten Druckaufnehmer kann der Druckverlust über eine Bestimmung des Druckverlustes im Mäanderkanal vor dem Messzelleneintritt durch eine Vergleichsmessung zwischen offener und geschlossener QCM-Messzelle bestimmt werden. Der Mäanderkanal wird dabei als Rohrleitung angenommen. Für den isothermen Druckverlust kompressibler Medien entlang einer Rohrleitung gilt (Sigloch 2012):

$$\frac{p_1^2 - p_2^2}{p_1} \approx \rho_1 \cdot \lambda_1 \cdot \frac{l}{d} \cdot u_1^2$$

- mit: ρ_1 Dichte des Fluids am Beginn der Rohrleitung
 λ_1 Rohrreibungsbeiwert
 $p_{1,2}$ Drücke am Beginn (1) und Ende (2) der Rohrleitung
 u_1 Strömungsgeschwindigkeit
 l Länge der Rohrleitung
 d Durchmesser der Rohrleitung

Für die Bestimmung des Zelldrucks im laufenden Betrieb kann bei Annahme, dass der rechte Term der vorigen Gleichung konstant bleibt, der Zelldruck aus dem am Druckaufnehmer gemessenen Wert und einer Druckverlustmessung bei geöffneter Zelle bestimmt werden:

$$\frac{p_{DA}^2 - p_{QCM}^2}{p_{DA}} = \frac{p_{DA,o}^2 - p_U^2}{p_{DA,o}}$$

$$p_{QCM} = \left(p_{DA}^2 - (p_{DA,o}^2 - p_U^2) \left(\frac{p_{DA}}{p_{DA,o}} \right) \right)^{0,5}$$

- mit: p_{DA} Druckaufnehmermesswert bei Sorptionsmessung und geschlossener Messzelle
 $p_{DA,o}$ Druckaufnehmermesswert bei offener Messzelle
 p_U Umgebungsdruck (1013 mbar)

Die massenstromabhängigen Drücke für die Berechnung des Zelldrucks wurden wie in den folgenden Diagrammen gezeigt bestimmt. Die Kalibriermessungen müssen für jedes Lösemittel erneut durchgeführt werden und sind aufgrund der Näherungsrechnung mit Unsicherheiten in der Aktivitätsbestimmung behaftet.

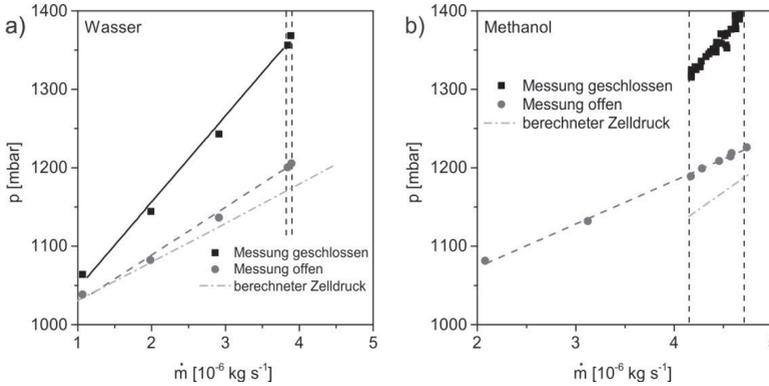


Abb. A.2.3: Druckmessungen im Überströmungsaufbau bei geöffneter und geschlossener QCM-Zelle für (a) Wasser und (b) Methanol. Die vertikalen Linien kennzeichnen den Bereich der Sorptionsversuche.

A.2.3 Gasseitiger Stoffübergangskoeffizient

Aufgrund der undefinierten Überströmungsbedingungen innerhalb der Messzellgeometrie konnte keine Standard-Sherwood-Korrelation zur Ermittlung des gaseitigen Stoffübergangskoeffizienten β_g verwendet werden. Stattdessen wurden Sublimationsversuche mit Naphthalin durchgeführt. Dazu wurde Naphthalin aus Chloroform ($x_{\text{Naphthalin}} = 0,125$) per Spincoatingverfahren auf einem Quarzkristall abgeschieden, in die kommerzielle Messzelle eingebracht und unter Aufprägung eines Luftvolumenstroms von 200 sccm die Massenabnahme über die Zeit gemessen. Der Stoffübergangskoeffizient ergibt sich aus der linearen Kinetik der Stoffübertragung in der Gasphase zu:

$$\beta_{\text{Naphth/Luft}} = - \frac{\Delta m_{\text{Naphth}}}{A \Delta t} \cdot \frac{R \cdot T}{\bar{M}_{\text{Naphth}} \cdot p_{\text{Naphth}}^*(T)}$$

Mithilfe der Diffusionskoeffizienten können die gaseitigen Stoffübergangskoeffizienten ineinander umgerechnet werden:

$$\frac{Sh_i}{Sh_{Naphth}} = \frac{C \cdot Re^m \cdot Sc_i^n}{C \cdot Re^m \cdot Sc_{Naphth}^n} = \left(\frac{Sc_i}{Sc_{Naphth}} \right)^n$$

$$\frac{\beta_{i/Luft}}{\beta_{Naphth/Luft}} = \left(\frac{D_{i/Luft}}{D_{Naphth/Luft}} \right)^{1-n}$$

$$\frac{D_{Naphth/Luft}}{m^2 s^{-1}} = 6,81 \cdot 10^{-6} \left(\frac{T}{298,16K} \right)^{1,93} \cdot \left(\frac{1,013 \cdot 10^5 Pa}{p} \right)$$

$$p_{Naphth}^*(25^\circ C) = 11,22 Pa$$

Darin gilt $n = 0,33$ für laminare und $n = 0,42$ für turbulente Überströmungsbedingungen. Unter der vereinfachenden Annahme eines ebenen Spalts für die Messzellegeometrie ergeben sich für den größten Strömungsquerschnitt in der Probenmitte turbulente Strömungsbedingungen (Bedingung: $Re > 10^4$) (VDI-Wärmeatlas 2002). Für die Abschätzungsrechnung wurde der größte Strömungsquerschnitt $A_{q,max}$ gewählt, da die Reynoldszahl aufgrund der höheren Gasgeschwindigkeit bei kleineren Querschnitten steigt und somit noch weiter im turbulenten Bereich liegt.

$$u_{gas} = \frac{\dot{V}_{gas}}{A_{q,max}} = \frac{\dot{V}_N T_{Zelle}}{s \cdot b T_N p_{Zelle}} = 0,35 m/s$$

$$Re = \frac{u_{gas} \cdot 2s}{\nu_{Luft}} = 4,4 \cdot 10^4 > 10^4$$

Für die Ermittlung der Gasgeschwindigkeit wurde der eingestellte Normvolumenstrom (200 sccm) auf Versuchsbedingungen umgerechnet ($T = 25^\circ C$, $p_{Zelle} = 1060 mbar$, siehe y-Achsen-Abschnitt Abb. A.2.3a). Die Spaltweite beträgt $s = 1 mm$, die maximale Breite in der Mitte des Quarzkristalls $b = 10 mm$.

In Abb A.2.1 ist der Messvorgang der Massenabnahme durch Naphthalinsublimation dargestellt. Die Aufprägung des Luftstroms erfolgt zum Zeitpunkt $t \sim 160s$. Der anschließende Bereich linearer Massenabnahme entspricht der Naphthalinsublimation.

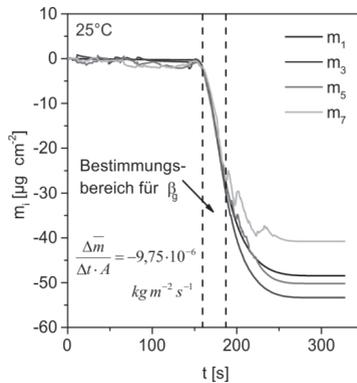


Abb. A.2.4: Experimentell ermittelte Massenabnahme für einen Naphthalinsublimationsversuch. Im markierten Bereich wurde eine lineare Anpassung zur Ermittlung des Sublimationsmassenstroms durchgeführt.

Es ergeben sich die folgenden Werte für Stoffübergangskoeffizienten:

$$\beta_{Naphth/Luft} = 0,0182 \pm 0,0032 \text{ m s}^{-1}$$

$$\beta_{MeOH/Luft} = 0,0387 \pm 0,0068 \text{ m s}^{-1}$$

$$\beta_{H_2O/Luft} = 0,0298 \pm 0,0052 \text{ m s}^{-1}$$

Diffusionskoeffizienten wurden aufgrund der Unsicherheiten in Aktivitätsbestimmung, gasseitigem Stoffübergang, Druckverhältnissen und der Notwendigkeit numerischer Modellierungsmethoden mit dem Überströmungsmesstand nicht bestimmt.

A.2.5 Messdaten

Obwohl die Phasengleichgewichtsmessungen für beide untersuchte Stoffsysteme von Kern-Vergleichsdaten abweichen, konnte die Eignung der QCM-Messtechnik für die Ermittlung von Stofftransportparametern an Nanoschichten gezeigt werden. Die Messauflösung liegt für die Bestimmung von Phasengleichgewichten in einem geeigneten Bereich. Mögliche Ursachen für die Messabweichungen sind inhomogene Beschichtungen, vor allem im Bereich $h < 50 \text{ nm}$ und eine unzureichende Genauigkeit der Aktivitätsbestimmung.

Für Polyvinylalkohol wird zusätzlich der Glasübergang während der Messung durchlaufen. Eine Diffusionskoeffizientenbestimmung wurde aufgrund des abweichenden Phasengleichgewichts und der inhomogenen gaseitigen Stoffübergangsbedingungen nicht durchgeführt.

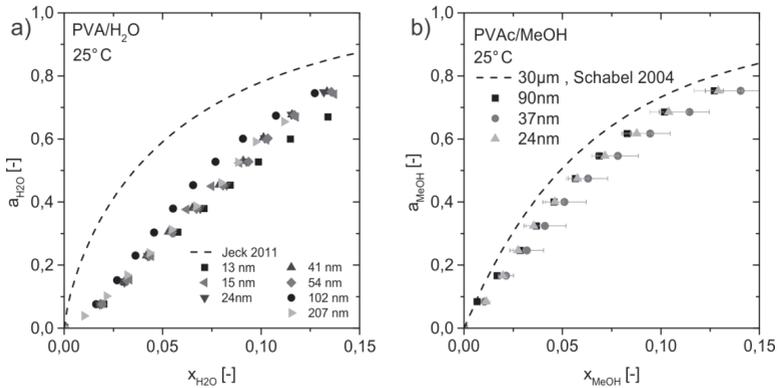


Abb. A.2.5: Phasengleichgewichtsmessungen bei 25°C nach dem Überströmungsprinzip. (a) Polyvinylacetat/Wasser, (b) Polyvinylacetat/Methanol.

A.3 Fehlerabschätzung für Intervallmessmethode

In die Berechnung des Diffusionskoeffizienten nach Gl. (3.24), (3.26) und (3.28) geht die Schichtdicke im Quadrat ein. Für die Berechnung innerhalb eines Sorptionsintervalles wird in der Literatur und dieser Arbeit vereinfachend die mittlere Schichtdicke zwischen Anfangs- und Endzustand für die Berechnung des Diffusionskoeffizienten angenommen. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die maximal zu erwartenden Abweichungen im Diffusionskoeffizienten aufgrund der Mittelwertbildung der Schichtdicke.

$$h = \left(1 + X_{MeOH} \cdot \frac{\rho_{PVAc}}{\rho_{MeOH}}\right) \cdot h_{tr}$$

Das Verhältnis der Quadrate der Anfangs- und Endschichtdicke (letzte Spalt der Tabelle) gibt ein Maß für die Gesamtintervall an, in dem sich der Wert aus der

Mittelwertbildung befindet. Die tabellierten Daten gelten für eine Versuchstemperatur von 40°C.

Tab A.3.1: Fehlerabschätzung des Diffusionskoeffizienten durch die Verwendung der mittleren Schichtdicke für dessen Berechnung.

Aktivitätssprung	X_{Start}	X_{End}	X_{Mittel}	$(h_{\text{Start}}/h_{\text{End}})^2$	ΔD [%]
0,00 – 0,16	0,000	0,006	0,012	1,0362	3,62
0,16 – 0,19	0,012	0,013	0,014	1,0076	0,76
0,19 – 0,21	0,014	0,015	0,016	1,0059	0,59
0,21 – 0,23	0,016	0,017	0,018	1,0054	0,54
0,23 – 0,26	0,018	0,020	0,021	1,0085	0,85
0,26 – 0,29	0,021	0,023	0,024	1,0090	0,90
0,29 – 0,33	0,024	0,026	0,028	1,0127	1,27
0,33 – 0,37	0,028	0,031	0,033	1,0137	1,37
0,37 – 0,43	0,033	0,037	0,041	1,0232	2,32
0,43 – 0,62	0,041	0,059	0,076	1,1032	10,32
0,62 – 0,72	0,076	0,092	0,107	1,0857	8,57

A.4 Herleitung der Biot-Zahl für die Stoffübertragung

Die Herleitung der Biot-Zahl erfolgt für die Stoffübertragung analog zur Wärmeübertragung. Für den speziellen Fall der eindimensionalen Platte ist in der Literatur die Analogie der Herleitung dargestellt (Parti 1994). Der Unterschied besteht darin, dass das Temperaturprofil am Phasenübergang im Fall der Wärmeübertragung kontinuierlich ist, während das Konzentrationsprofil aufgrund des Phasengleichgewichts eine Diskontinuität aufweist. Die Herleitung wird hier anhand eines Polymerfilms in Kontakt mit der Gasphase durchgeführt.

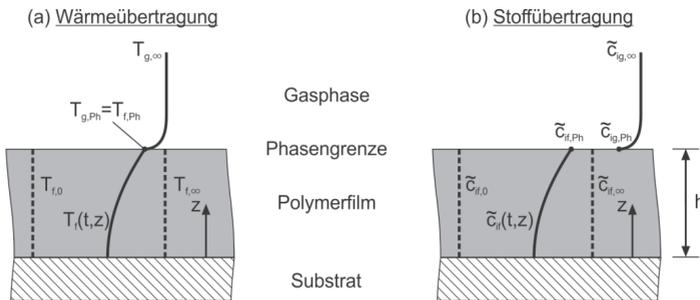


Abb. A.4.1: Schematische Darstellung des (a) Temperaturverlaufs für den Aufheizvorgang (b) Sorptionsvorgang eines Polymerfilms aus der Gasphase. Abbildung adaptiert nach (Parti 1994).

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Ausgangsgleichungen der zugrunde liegenden Differentialgleichung (DGL), deren Anfangsbedingung (AB), die Randbedingungen (RB1, RB2) und die für die Entdimensionierung genutzten Größen. Die Wärmeleitfähigkeit λ und der Diffusionskoeffizient D_i werden als konstant angenommen.

Tab A.4.1: Differentialgleichungen zur Beschreibung des Aufheiz- bzw. Sorptionsvorgangs einer eindimensionalen Platte.

	Wärmeübertragung	Stoffübertragung
	Differentialgleichung	
DGL	$\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$	$\frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 \tilde{c}_i}{\partial z^2}$
AB	$T_f(z, t = 0) = T_{f,0}$	$\tilde{c}_{if}(z, t = 0) = \tilde{c}_{if,0}$
RB1	$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right _{z=0} = 0$	$\left. \frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial z} \right _{z=0} = 0$
RB2	$-\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right _{z=h} = \alpha_a (T_{g,Ph} - T_{g,\infty})$	$-D_i \left. \frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial z} \right _{z=h} = \beta_{ig} (\tilde{c}_{ig,Ph} - \tilde{c}_{ig,\infty})$
	Entdimensionierungsgrößen	
	$\Theta = \frac{T_f - T_{f,\infty}}{T_{f,0} - T_{f,\infty}}$	$v = \frac{\tilde{c}_{if} - \tilde{c}_{if,\infty}}{\tilde{c}_{if,0} - \tilde{c}_{if,\infty}}$
	$\eta = \frac{z}{h}$	$\eta = \frac{z}{h}$
	$Fo_{W\ddot{U}} = \frac{\kappa t}{h^2}$	$Fo_{S\ddot{U}} = \frac{D_i t}{h^2}$

Die Einführung der Biot-Zahl Bi wird durch die Entdimensionierung der Randbedingung an der Filmoberfläche (RB2) vorgenommen. Sie setzt den inneren zum äußeren Transportwiderstand ins Verhältnis. Für $Bi \rightarrow \infty$ ($Bi \rightarrow 0$) kann der äußere (innere) Widerstand auf der Gasseite (Filmseite) vernachlässigt werden. Während die Gasphasentemperaturen für die Entdimensionierung direkt durch Größen im Film ersetzt werden können, muss für die Stoffübertragung eine Gleichgewichtskonstante K eingeführt werden.

Tab A.4.2: Entdimensionierung der Randbedingung dritter Art an der Filmoberfläche zur Herleitung der Biot-Zahl.

	Entdimensionierung RB2	
mit	$\left. \frac{\partial \Theta}{\partial \eta} \right _{\eta=1} = \frac{\alpha_a h}{\lambda} \cdot \frac{T_{g,Ph} - T_{g,\infty}}{T_{f,0} - T_{f,\infty}}$	$\left. \frac{\partial v}{\partial \eta} \right _{\eta=1} = \frac{\beta_{ig} h}{D_i} \cdot \frac{\tilde{c}_{ig,Ph} - \tilde{c}_{ig,\infty}}{\tilde{c}_{if,0} - \tilde{c}_{if,\infty}}$
	$T_{g,Ph} = T_{f,Ph}$	$\tilde{c}_{ig,Ph} = K \cdot \tilde{c}_{if,Ph}$
	$T_{g,\infty} = T_{f,\infty}$	$\tilde{c}_{ig,\infty} = K \cdot \tilde{c}_{if,\infty}$
folgt	$\left. \frac{\partial \Theta}{\partial \eta} \right _{\eta=1} = \frac{\alpha_a h}{\lambda} \cdot \Theta(\eta = 1, Fo_{W\ddot{U}})$	$\left. \frac{\partial v}{\partial \eta} \right _{\eta=1} = \frac{\beta_{ig} h}{D_i} K \cdot v(\eta = 1, Fo_{S\ddot{U}})$
darin	$Bi_{W\ddot{U}} = \frac{\alpha_a h}{\lambda}$	$Bi_{S\ddot{U}} = \frac{\beta_{ig} h}{D_i} K$

Die Gleichgewichtskonstante K wird für einen Polymerfilm in Kontakt mit einer Gasphase nach dem Raoult-Dalton'schen Gesetz (Gl. (3.3)) bestimmt. Dieses muss für die Bestimmung von $Bi_{SÜ}$ in eine Darstellung auf Basis der molaren Konzentration \tilde{c}_i überführt werden:

$$\tilde{y}_{i,Ph} = \tilde{x}_{i,Ph} \gamma_i \frac{p_i^*(T_f)}{p_{ges}}$$

mit $\tilde{c}_{i,g,Ph} = \tilde{\rho}_g \tilde{y}_{i,Ph}$

$$\tilde{c}_{i,f,Ph} = \tilde{\rho}_f \tilde{x}_{i,Ph}$$

folgt $\tilde{c}_{i,g,Ph} = \frac{\tilde{\rho}_g}{\tilde{\rho}_f} \gamma_i \frac{p_i^*(T_f)}{p_{ges}} \tilde{c}_{i,f,Ph}$

Darin sind $\tilde{\rho}_g$ und $\tilde{\rho}_f$ die Gemischdichten in der Gasphase und im Polymerfilm. Für die Berechnung der Biot-Zahl für die Stoffübertragung folgt:

$$Bi_{SÜ} = \frac{\beta_{ig} h}{D_i} \cdot \frac{\tilde{\rho}_g}{\tilde{\rho}_f} \gamma_i \frac{p_i^*(T_f)}{p_{ges}}$$

A.5 Tabellierte Messdaten

A.5.1 Phasengleichgewicht Polyvinylacetat/Methanol

Tab A.5.1: Phasengleichgewicht von PVAc/MeOH für unterschiedliche Schichtdicken und Gasphasenaktivitäten

$a_{\text{MeOH}} [-]$	X_{eq} $[\frac{g_{\text{MeOH}}}{g_{\text{PVAc}}}]$			
	Gold-Substrat (QSX301)			
	685 nm	228 nm	160 nm	57 nm
0,16	-	-	0,0141	0,0160
0,19	-	-	0,0165	0,0180
0,21	0,0182	0,0218	0,0191	0,0203
0,23	0,0211	0,0248	0,0221	0,0229
0,26	0,0242	0,0281	0,0256	0,0259
0,29	0,0279	0,0319	0,0298	0,0293
0,33	0,0323	0,0363	0,0347	0,0334
0,37	0,0375	0,0415	0,0402	0,0383
0,43	0,0471	0,0513	0,0497	0,0375
0,50	-	-	0,0626	-
0,62	0,0889	0,0935	0,0897	0,0836
0,72	0,1302	0,1322	0,1264	0,1164
	SiO ₂ -Substrat (QSX303)			
	488 nm	198 nm	127 nm	51 nm
0,16	0,0124	-	0,0118	0,0160
0,19	0,0144	-	-	0,0182
0,21	0,0167	0,0163	0,0152	0,0207
0,23	0,0192	0,0189	-	0,0235
0,26	0,0222	0,0219	0,0197	0,0267
0,29	0,0257	0,0252	-	0,0304
0,33	0,0298	0,0292	-	0,0348
0,37	0,0347	0,0340	0,0300	0,0400
0,43	0,0437	0,0430	0,0378	0,0496
0,62	0,0812	0,0793	0,0692	0,0881
0,72	0,1170	0,1133	-	0,1228

A.5.2 Diffusionskoeffizient Polyvinylacetat/Methanol

Tab. A.5.2: Diffusionskoeffizientenberechnung für PVAc/MeOH auf Gold (QSX301) nach Kurzzeitlösung, Langzeitlösung und über den gesamten Zeitbereich (180s)

Trockenfilmdicke [nm]	Aktivität a_{MeOH}	\bar{X} [$\frac{\text{g}_{\text{MeOH}}}{\text{g}_{\text{PVAc}}}$]	D_{KZL} [m^2/s]	D_{ges} [m^2/s]	D_{LZL} [m^2/s]
685	0,00-0,21	0,0091	1,52E-13	1,41E-13	2,18E-15
	0,21-0,23	0,0197	3,33E-13	3,50E-13	1,62E-15
	0,23-0,26	0,0227	4,04E-13	4,01E-13	3,19E-15
	0,26-0,29	0,0261	4,75E-13	4,98E-13	1,98E-15
	0,29-0,33	0,0301	4,32E-13	4,88E-13	2,52E-15
	0,33-0,37	0,0349	4,43E-13	6,36E-13	3,34E-15
	0,37-0,43	0,0423	7,90E-13	7,17E-13	3,00E-15
	0,43-0,62	0,0680	2,18E-12	5,93E-13	2,01E-15
	0,62-0,72	0,1095	2,55E-12	1,08E-12	5,66E-15
228	0,00-0,21	0,0109	3,13E-14	4,79E-15	2,52E-16
	0,21-0,23	0,0233	9,68E-14	2,61E-14	2,05E-16
	0,23-0,26	0,0265	1,38E-13	3,42E-14	2,86E-16
	0,26-0,29	0,0300	1,87E-13	4,23E-14	1,98E-16
	0,29-0,33	0,0341	1,57E-13	4,58E-14	4,50E-16
	0,33-0,37	0,0389	1,73E-13	6,45E-14	1,58E-16
	0,37-0,43	0,0464	2,17E-13	6,60E-14	2,96E-16
	0,43-0,62	0,0724	2,66E-13	2,69E-14	4,62E-16
	0,62-0,72	0,1129	2,71E-13	6,63E-14	5,53E-16
160	0,00-0,16	0,0071	1,41E-14	2,12E-14	5,32E-18
	0,16-0,19	0,0153	7,23E-14	1,14E-14	2,07E-18
	0,19-0,21	0,0178	6,88E-14	1,43E-14	1,91E-18
	0,21-0,23	0,0206	8,24E-14	1,53E-14	1,51E-18
	0,23-0,26	0,0238	8,05E-14	2,33E-14	1,79E-18
	0,26-0,29	0,0277	5,76E-14	2,56E-14	3,18E-19
	0,29-0,33	0,0322	8,86E-14	2,05E-14	1,23E-18
	0,33-0,37	0,0374	4,28E-14	1,98E-14	1,01E-18
	0,37-0,43	0,0449	1,04E-13	3,19E-14	1,62E-18
	0,43-0,50	0,0562	1,50E-13	4,99E-14	3,86E-19
	0,50-0,62	0,0761	1,37E-13	3,64E-14	3,14E-19
	0,62-0,72	0,1080	-	1,06E-13	1,93E-18
	57	0,00-0,16	0,0080	4,26E-16	1,54E-16
0,16-0,19		0,0170	1,29E-15	4,30E-16	7,21E-18
0,19-0,21		0,0192	9,53E-16	4,15E-16	8,56E-18
0,21-0,23		0,0216	8,55E-16	4,56E-16	2,14E-17
0,23-0,26		0,0244	8,92E-16	4,49E-16	2,52E-17
0,26-0,29		0,0276	5,79E-16	5,42E-16	1,51E-17
0,29-0,33		0,0314	5,82E-16	6,38E-16	1,96E-17
0,33-0,37		0,0359	7,96E-15	7,31E-16	1,47E-17
0,37-0,43		0,0429	3,21E-16	5,10E-16	1,78E-17
0,43-0,62		0,0655	2,28E-15	6,69E-16	1,47E-17
0,62-0,72		0,1000	1,52E-14	1,19E-15	1,69E-17

Tab. A.5.3: Diffusionskoeffizientenberechnung für PVAc/MeOH auf SiO₂ (QSX303) nach Kurzzeitlösung, Langzeitlösung und über den gesamten Zeitbereich (180s)

Trockenfilmdicke [nm]	Aktivität a_{MeOH}	\bar{X} [$g_{\text{MeOH}}/g_{\text{PVAc}}$]	D_{KZL} [m ² /s]	D_{Ges} [m ² /s]	D_{LZL} [m ² /s]
488	0,00-0,16	0,0062	3,70E-13	1,02E-13	1,64E-15
	0,16-0,19	0,0134	2,75E-12	1,80E-13	7,15E-16
	0,19-0,21	0,0156	4,16E-13	1,90E-13	1,15E-15
	0,21-0,23	0,0180	7,90E-13	1,78E-13	-
	0,23-0,26	0,0207	6,33E-13	2,60E-13	3,17E-16
	0,26-0,29	0,0240	7,25E-13	2,46E-13	5,77E-17
	0,29-0,33	0,0277	8,94E-13	2,40E-13	4,71E-16
	0,33-0,37	0,0322	8,84E-13	2,40E-13	1,81E-16
	0,37-0,43	0,0392	9,94E-13	2,81E-13	1,85E-16
	0,43-0,62	0,0625	1,88E-12	2,96E-13	1,00E-15
0,62-0,72	0,0991	3,34E-12	3,61E-13	1,40E-15	
198	0,00-0,21	0,0081	1,02E-13	2,15E-14	2,06E-16
	0,21-0,23	0,0176	7,21E-13	3,99E-14	2,11E-16
	0,23-0,26	0,0204	3,68E-13	4,04E-14	1,72E-17
	0,26-0,29	0,0235	4,13E-13	6,87E-14	2,35E-16
	0,29-0,33	0,0272	3,53E-13	5,38E-14	-
	0,33-0,37	0,0316	4,26E-13	7,12E-14	9,85E-17
	0,37-0,43	0,0385	5,59E-13	7,61E-14	4,98E-16
	0,43-0,62	0,0611	5,58E-13	7,55E-14	2,71E-16
0,62-0,72	0,0963	4,46E-13	8,58E-14	-	
127	0,00-0,16	0,0059	7,19E-15	2,07E-15	8,74E-17
	0,16-0,21	0,0135	9,90E-14	5,08E-15	7,93E-17
	0,21-0,26	0,0174	7,12E-14	5,39E-15	5,67E-17
	0,26-0,37	0,0248	1,30E-13	9,28E-15	8,39E-17
	0,37-0,43	0,0339	2,43E-13	9,47E-15	7,08E-17
0,43-0,62	0,0535	2,88E-13	1,25E-14	4,72E-17	
51	0,00-0,16	0,0080	4,93E-16	1,76E-16	1,91E-17
	0,16-0,19	0,0171	5,18E-16	4,38E-16	7,33E-18
	0,19-0,21	0,0194	6,09E-16	4,57E-16	9,86E-18
	0,21-0,23	0,0221	1,40E-15	6,23E-16	7,67E-18
	0,23-0,26	0,0251	1,00E-15	5,34E-16	7,39E-18
	0,26-0,29	0,0285	1,93E-15	6,78E-16	8,70E-18
	0,29-0,33	0,0326	7,09E-15	8,92E-16	4,48E-18
	0,33-0,37	0,0374	4,79E-15	8,12E-16	8,98E-18
	0,37-0,43	0,0448	4,68E-15	7,93E-16	1,41E-17
	0,43-0,62	0,0688	7,38E-15	1,09E-15	1,41E-17
0,62-0,72	0,1059	8,61E-15	2,52E-15	1,46E-17	

Tab. A.5.4: Diffusionskoeffizientenberechnung und Fitparameter nach dem Two-Stage Modell für PVAc/MeOH auf Gold (QSX301)

Trockenfilmdicke [nm]	Aktivität a_{MeOH}	\bar{X} [$\text{g}_{\text{MeOH}}/\text{g}_{\text{PVAc}}$]	D_{TwoStage} [m^2/s]	ϕ [-]	ψ [-]
685	0,00-0,21	0,0091	2,62E-14	0,8537	0,0330
	0,21-0,23	0,0197	7,80E-14	0,8974	0,0086
	0,23-0,26	0,0227	9,32E-14	0,9214	0,0107
	0,26-0,29	0,0261	1,36E-13	0,9079	0,0121
	0,29-0,33	0,0301	1,48E-13	0,8991	0,0117
	0,33-0,37	0,0349	1,79E-13	0,9098	0,0078
	0,37-0,43	0,0423	1,85E-13	0,9083	0,0077
	0,43-0,62	0,0680	2,59E-13	0,7974	0,0083
	0,62-0,72	0,1095	3,40E-13	0,8637	0,0042
228	0,00-0,21	0,0109	2,22E-13	0,9327	0,0347
	0,21-0,23	0,0233	4,90E-13	0,8742	0,2215
	0,23-0,26	0,0265	5,46E-13	0,9432	0,0211
	0,26-0,29	0,0300	6,26E-13	0,9408	0,0119
	0,29-0,33	0,0341	6,38E-13	0,9394	0,0117
	0,33-0,37	0,0389	9,11E-13	0,8756	0,2592
	0,37-0,43	0,0464	9,98E-13	0,9455	0,0143
	0,43-0,62	0,0724	2,66E-12	0,9069	0,0029
	0,62-0,72	0,1129	2,95E-12	0,9062	0,0058
160	0,00-0,16	0,0071	3,47E-14	0,7459	0,1051
	0,16-0,19	0,0153	7,39E-14	0,8723	0,0466
	0,19-0,21	0,0178	9,37E-14	0,8005	0,0564
	0,21-0,23	0,0206	1,46E-13	0,8049	0,0456
	0,23-0,26	0,0238	1,61E-13	0,7415	0,0573
	0,26-0,29	0,0277	1,05E-13	0,7086	0,0596
	0,29-0,33	0,0322	1,49E-13	0,7340	0,0563
	0,33-0,37	0,0374	6,43E-14	0,7982	0,0758
	0,37-0,43	0,0449	2,21E-13	0,7343	0,0679
	0,43-0,50	0,0562	3,72E-13	0,7716	0,0243
	0,50-0,62	0,0761	3,31E-13	0,8077	0,0379
	0,62-0,72	0,1080	1,57E-13	0,8323	0,0567
	57	0,00-0,16	0,0080	3,64E-16	0,7434
0,16-0,19		0,0170	8,45E-16	0,4444	0,3342
0,19-0,21		0,0192	8,64E-16	0,8852	0,0920
0,21-0,23		0,0216	7,84E-16	0,6648	0,1053
0,23-0,26		0,0244	6,38E-16	0,8774	0,1057
0,26-0,29		0,0276	4,78E-15	0,5710	0,4660
0,29-0,33		0,0314	2,11E-14	0,4492	0,4466
0,33-0,37		0,0359	6,58E-14	0,8001	0,1533
0,37-0,43		0,0429	7,35E-16	0,9190	0,1064
0,43-0,62		0,0655	1,02E-15	0,9247	0,0759
0,62-0,72		0,1000	3,83E-15	0,8759	0,0446

Tab. A.5.5: Diffusionskoeffizientenberechnung und Fitparameter nach dem Two-Stage-Modell für PVAc/MeOH auf SiO₂ (Q5X303)

Trockenfilmdicke [nm]	Aktivität a_{MeOH}	\bar{X} [g _{MeOH} /g _{PVAc}]	D _{TwoStage} [m ² /s]	ϕ [-]	ψ [-]
488	0,00-0,16	0,0062	1,57E-13	0,9175	0,0768
	0,16-0,19	0,0134	2,48E-13	0,9241	0,0131
	0,19-0,21	0,0156	2,51E-13	0,9405	0,0136
	0,21-0,23	0,0180	2,23E-13	0,9582	0,0192
	0,23-0,26	0,0207	4,01E-13	0,9461	0,0108
	0,26-0,29	0,0240	3,53E-13	0,9460	0,0094
	0,29-0,33	0,0277	3,86E-13	0,9411	0,0156
	0,33-0,37	0,0322	3,83E-13	0,9488	0,0151
	0,37-0,43	0,0392	9,46E-13	0,8696	0,0831
	0,43-0,62	0,0625	9,22E-13	0,8662	0,0568
0,62-0,72	0,0991	9,67E-13	0,9041	0,0315	
198	0,00-0,21	0,0081	4,14E-14	0,9257	0,0258
	0,21-0,23	0,0176	5,89E-14	0,9319	0,0150
	0,23-0,26	0,0204	6,52E-14	0,9391	0,0105
	0,26-0,29	0,0235	1,36E-13	0,8629	0,0489
	0,29-0,33	0,0272	1,14E-13	0,9086	0,0135
	0,33-0,37	0,0316	1,07E-13	0,9400	0,0079
	0,37-0,43	0,0385	9,65E-14	0,9660	0,0022
	0,43-0,62	0,0611	2,39E-13	0,8862	0,0264
0,62-0,72	0,0963	1,48E-13	0,9190	0,0287	
127	0,00-0,16	0,0059	5,07E-15	0,8311	0,0663
	0,16-0,21	0,0135	1,34E-14	0,8453	0,0571
	0,21-0,26	0,0174	9,42E-15	0,9277	0,0420
	0,26-0,37	0,0248	3,98E-14	0,8066	0,0806
	0,37-0,43	0,0339	2,95E-14	0,9099	0,0220
0,43-0,62	0,0535	2,53E-14	0,9326	0,0193	
51	0,00-0,16	0,0080	1,00E-15	0,6412	0,1258
	0,16-0,19	0,0171	1,00E-15	0,8337	0,0871
	0,19-0,21	0,0194	1,08E-15	0,8277	0,0833
	0,21-0,23	0,0221	1,47E-15	0,8309	0,0903
	0,23-0,26	0,0251	1,21E-15	0,8341	0,0806
	0,26-0,29	0,0285	2,16E-15	0,8301	0,0981
	0,29-0,33	0,0326	5,94E-15	0,8199	0,0697
	0,33-0,37	0,0374	3,89E-15	0,8088	0,1106
	0,37-0,43	0,0448	2,41E-15	0,8104	0,0991
	0,43-0,62	0,0688	6,38E-15	0,7989	0,0641
0,62-0,72	0,1059	1,09E-14	0,8604	0,0119	

A.5.3 Phasengleichgewicht Polyvinylpyrrolidon/Wasser

Für das Stoffsystem PVP-Wasser wurden zusätzlich zu Sorptions- auch Desorptionmessungen durchgeführt. Für den Sorptionsvorgang wurde wie im Hauptteil diskutiert keine Schichtdickenabhängigkeit gefunden. Die Daten stimmen mit Kern-Daten überein. Bei der Desorption kommt es zu Hystereseerscheinungen. Eine verlängerte Relaxationszeit und damit Desorptionskinetik unterhalb der Glasübergangstemperatur ist in der Literatur allgemein beschrieben (Dubreuil et al. 2003). Demnach dauert die Gleichgewichtseinstellung im glasartigen Bereich deutlich länger als beim Sorptionsvorgang. Diese Vermutung konnte im Zusammenhang mit der Ermittlung des Diffusionskoeffizienten im nächsten Kapitel bestätigt werden. Die entsprechenden Daten sind in den folgenden Tabellen aufgeführt und in Abb. A.4.1 dargestellt.

Tab. A.5.6: Phasengleichgewicht von PVP-K25/Wasser und PVP-K10/Wasser für unterschiedliche Schichtdicken und Gasphasenaktivitäten

$a_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]								
	28 nm	51 nm	113 nm	165 nm	208 nm	254 nm	437 nm	47 nm*	79 nm*
Sorption									
0,1265	0,041	0,046	0,046	0,044	0,044	0,043	0,043	0,045	0,045
0,1451	0,045	0,051	0,050	0,047	0,048	0,047	0,047	0,049	0,049
0,1661	0,049	0,056	0,054	0,051	0,052	0,052	0,051	0,053	0,053
0,2162	0,060	0,068	0,065	0,061	0,062	0,063	0,062	0,062	0,063
0,2792	0,078	0,086	0,082	0,077	0,078	0,078	0,077	0,076	0,078
0,3577	0,099	0,108	0,105	0,099	0,099	0,100	0,095	0,094	0,096
0,4549	0,124	0,135	0,133	0,127	0,127	0,128	0,122	0,119	0,122
0,5745	0,157	0,170	0,169	0,163	0,163	0,165	0,159	0,157	0,161
0,6813	0,196	0,212	0,212	0,206	0,207	0,209	0,205	0,199	0,205
0,8050	0,257	0,277	0,277	0,273	0,275	0,277	0,279	0,263	0,271
Desorption									
0,6813	0,194	0,213	0,212	0,206	0,207	0,211	0,205	0,197	0,204
0,5745	0,151	0,170	0,167	0,162	0,163	0,167	0,159	0,153	0,159
0,4549	0,118	0,140	0,137	0,133	0,134	0,138	0,128	0,115	0,122
0,3577	0,101	0,125	0,120	0,116	0,117	0,122	0,110	0,095	0,104
0,2792	0,087	0,112	0,105	0,101	0,101	0,106	0,094	0,080	0,090
0,2162	0,076	0,101	0,092	0,086	0,086	0,091	0,078	0,068	0,077
0,1661	0,066	0,091	0,080	0,074	0,074	0,079	0,064	0,057	0,066
0,1451	0,062	0,087	0,075	0,068	0,068	0,073	0,057	0,051	0,062
0,1265	0,058	0,083	0,070	0,063	0,062	0,068	0,052	0,046	0,058

* Diese gekennzeichneten Werte beziehen sich auf PVP-K10

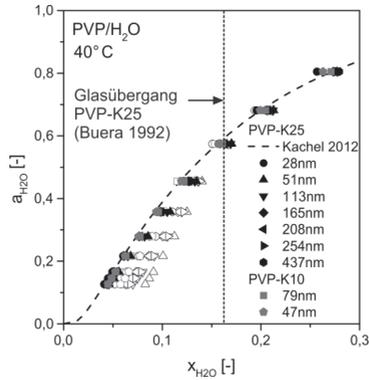
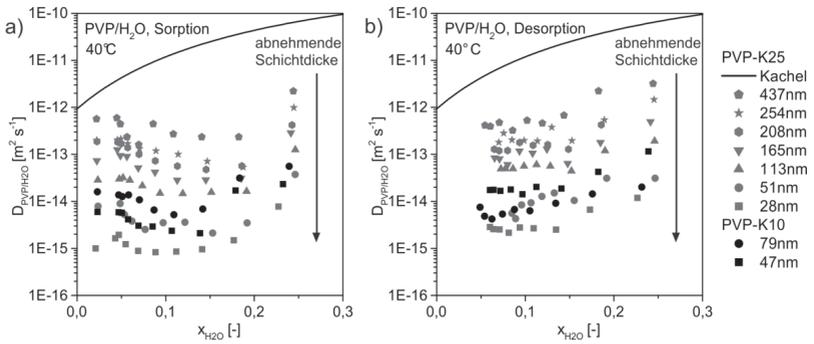
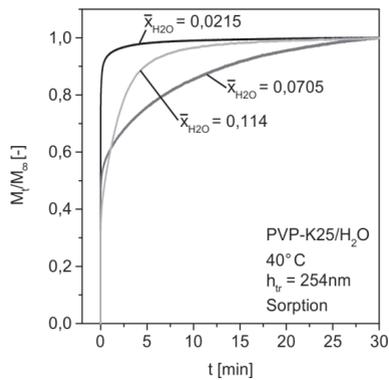


Abb. A.5.1: Phasengleichgewichtsdaten für PVP für verschiedene Schichtdicken. Sorption ist mit gefüllten, anschließende Desorption mit offenen Symbolen gekennzeichnet. Die senkrechte Strichlinie kennzeichnet den Wassergehalt, ab dem bei 40°C der Glasübergang zu erwarten ist ($x_{H_2O} = 0,17$).

A.5.4 Diffusionskoeffizient Polyvinylpyrrolidon/Wasser

Die Diffusionskoeffizienten wurden für dieses Stoffsystem nach der Kurzzeitlösung bestimmt. Die Daten sind in der Tabelle in diesem Abschnitt zusammengefasst und für die Sorption und Desorption getrennt in Abb. A.5.2a und Abb. A.5.2b dargestellt. Die Diffusionskoeffizienten unterscheiden sich nur geringfügig für Sorption und Desorption. In Abb. A.5.3 sind drei unterschiedliche Sorptions sprünge bei unterschiedlichen Aktivitäten dargestellt. Der Sprung bei mittlerer Aktivität erreicht im Vergleich deutlich langsamer das Gleichgewicht. Dies kann mit einer überlagerten Glasübergangskinetik in Zusammenhang gebracht werden. Nach Vrentas befindet sich der Polymerfilm bei geringer Lösemittelkonzentration im glasartigen Zustand. Der Sorptionsprozess ist durch reine Diffusion kontrolliert. Bei Überschreiten des Glasübergangs finden zusätzlich Kettenumlagerungen statt, die den Diffusionsprozess verlangsamen. Ist der Film komplett amorph findet der Sorptionsprozess wieder rein diffusionskontrolliert statt. Der mittlere Bereich, in dem Kettenumlagerungen stattfinden, ist dabei gegenüber den anderen durch eine langsamere Lösemittelaufnahme gekennzeichnet (Vrentas et al. 1975).

Abb. A.5.2: Diffusionskoeffizienten PVP/H₂O in Sorptions- und Desorptionsrichtung.Abb. A.5.3: Sorptionssprünge für einen 254nm PVP-K25-Film. Im Bereich mittlerer Feuchte (hier: $\bar{x} = 0,0705$) wird der Gleichgewichtszustand am langsamsten erreicht.

Tab. A.5.7: Diffusionskoeffizienten PVP-K25 und PVP-K10/H₂O aus Kurzzeitlösung

28 nm		51 nm		113 nm		165 nm		208 nm	
\bar{x}_{H_2O} [-]	D [m ² s ⁻¹]								
Sorption									
0,021	9,99E-16	0,024	7,90E-15	0,023	2,85E-14	0,022	7,36E-14	0,023	1,87E-13
0,043	1,64E-15	0,049	8,98E-15	0,048	2,99E-14	0,045	1,26E-13	0,046	1,82E-13
0,047	1,94E-15	0,054	5,24E-15	0,052	3,19E-14	0,049	9,42E-14	0,050	1,70E-13
0,055	1,23E-15	0,062	3,82E-15	0,060	2,83E-14	0,056	9,03E-14	0,057	1,39E-13
0,069	8,88E-16	0,077	2,54E-15	0,074	2,15E-14	0,069	5,17E-14	0,070	1,00E-13
0,089	8,31E-16	0,097	3,51E-15	0,094	1,49E-14	0,088	4,20E-14	0,088	7,28E-14
0,112	8,57E-16	0,122	3,60E-15	0,119	1,46E-14	0,113	2,82E-14	0,113	5,64E-14
0,141	9,57E-16	0,153	2,13E-15	0,152	1,56E-14	0,145	2,87E-14	0,146	4,75E-14
0,177	1,49E-15	0,192	3,48E-15	0,191	1,64E-14	0,185	3,12E-14	0,186	5,70E-14
0,227	7,80E-15	0,246	3,75E-14	0,246	1,25E-13	0,241	2,87E-13	0,243	4,22E-13
Desorption									
0,227	1,19E-14	0,246	3,12E-14	0,246	1,93E-13	0,241	4,95E-13	-	-
0,173	6,69E-15	0,192	3,11E-14	0,190	1,19E-13	0,185	1,78E-13	0,186	4,27E-13
0,135	2,51E-15	0,155	1,04E-14	0,152	4,44E-14	0,148	6,40E-14	0,149	1,29E-13
0,109	2,68E-15	0,133	1,51E-14	0,128	5,63E-14	0,124	1,30E-13	0,125	1,61E-13
0,094	2,78E-15	0,119	1,28E-14	0,113	6,06E-14	0,108	1,06E-13	0,109	1,57E-13
0,081	2,15E-15	0,107	9,34E-15	0,099	5,65E-14	0,093	1,17E-13	0,094	1,79E-13
0,071	2,53E-15	0,096	8,41E-15	0,086	4,96E-14	0,080	6,04E-14	0,080	1,21E-13
0,064	2,57E-15	0,089	4,29E-15	0,078	4,95E-14	0,071	8,01E-14	0,071	1,20E-13
0,060	2,85E-15	0,085	5,58E-15	0,073	4,92E-14	0,065	8,44E-14	0,065	1,28E-13

254 nm		437 nm		47 nm*		79 nm*	
\bar{x}_{H_2O} [-]	D [m ² s ⁻¹]						
Sorption							
0,022	2,01E-13	0,022	5,68E-13	0,023	5,99E-15	0,023	1,60E-14
0,045	2,04E-13	0,045	5,95E-13	0,047	5,86E-15	0,047	1,37E-14
0,050	2,13E-13	0,049	4,43E-13	0,051	5,73E-15	0,051	1,27E-14
0,057	1,69E-13	0,057	2,35E-13	0,058	4,16E-15	0,058	1,38E-14
0,070	1,32E-13	0,070	1,62E-13	0,069	3,04E-15	0,070	1,08E-14
0,089	1,19E-13	0,086	4,46E-13	0,085	2,94E-15	0,087	6,55E-15
0,114	1,00E-13	0,109	2,71E-13	0,107	2,37E-15	0,109	5,22E-15
0,147	7,14E-14	0,141	2,34E-13	0,139	2,11E-15	0,142	6,88E-15
0,187	5,32E-14	0,183	2,35E-13	0,179	1,70E-14	0,183	3,15E-14
0,245	9,91E-13	0,244	2,22E-12	0,232	2,33E-14	0,239	5,61E-14
Desorption							
0,245	1,46E-12	0,244	3,21E-12	0,231	2,02E-14	0,239	1,16E-13
0,189	5,43E-13	0,183	2,23E-12	0,176	1,44E-14	0,182	4,24E-14
0,153	1,95E-13	0,144	6,78E-13	0,134	9,13E-15	0,141	1,87E-14
0,130	3,76E-13	0,119	4,62E-13	0,105	6,29E-15	0,113	2,03E-14
0,114	1,93E-13	0,102	5,29E-13	0,088	6,71E-15	0,097	1,42E-14
0,099	1,97E-13	0,086	3,25E-13	0,074	5,39E-15	0,084	1,79E-14
0,085	2,04E-13	0,071	4,76E-13	0,062	4,24E-15	0,072	1,68E-14
0,076	2,83E-13	0,061	3,97E-13	0,054	4,85E-15	0,064	1,76E-14
0,070	1,80E-13	0,055	4,16E-13	0,049	7,51E-15	0,060	1,74E-14

* Diese gekennzeichneten Werte beziehen sich auf PVP-K10

A.5.5 Phasengleichgewicht PEDOT:PSS/Wasser

Tab. A.5.8: Phasengleichgewicht von PEDOT:PSS/Wasser für unterschiedliche Schichtdicken und Gasphasenaktivitäten

$a_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$X_{\text{H}_2\text{O}}$ [$\text{g}_{\text{H}_2\text{O}} \text{g}_{\text{PEDOT:PSS}}^{-1}$]	
	33 nm	41 nm
0,13	0,05289	0,12651
0,15	0,05739	0,14512
0,17	0,06127	0,1661
0,22	0,07714	0,21622
0,28	0,10182	0,27919
0,36	0,12298	0,35771
0,45	0,16194	0,45492
0,57	0,21766	0,57447
0,68	0,28571	0,68129
0,80	0,41794	0,80499

A.5.6 Aktivitätseinstellung

Tab A.5.9: Aktivitätsberechnung aus der Verdampfertemperatur bei einer Sorptionstemperatur von $T_{\text{QCM}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$

Methanol		Wasser	
T_{Verd} [$^\circ\text{C}$]	a_{MeOH} [-]	T_{Verd} [$^\circ\text{C}$]	$a_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]
6	0,16	6	0,13
8	0,19	8	0,15
10	0,21	10	0,17
12	0,23	14	0,22
14	0,26	18	0,28
16	0,29	22	0,36
18	0,33	26	0,45
20	0,37	30	0,57
23	0,43	33	0,68
26	0,50	36	0,80
30	0,62		
33	0,72		

A.6 Simulationsergebnisse

Für die Bestimmung der optimalen Parameterpaare aus Schichtdicke h_{gr} und Diffusionskoeffizient D_{gr} im substratnahen Bereich wurde die Eingangsmatrix aus Tab. 5.4 wie nachfolgend aufgelistet erweitert. Speziell für den exponentiellen Diffusionskoeffizientenverlauf im substratnahen Bereich muss der Schichtdickenbereich zu höheren Werten hin erweitert werden, da hier Werte für $h_{gr} > 30 \text{ nm}$ zu den besten Simulationsergebnissen führen. Aufgrund der Simulationsdauer wurde die Dimension einer 12x12 Matrix nicht überschritten. Zwischen den Minimal- und Maximalwerte der untersuchten Schichtdicke (Diffusionskoeffizienten) wurden die Zwischenwerte auf einer linearen (logarithmischen) Skala gleichmäßig verteilt.

Tab A.5.1: Erweiterte Simulationsmatrizen für die numerische Simulation

h_{tr} [nm]	51		127, 198		488	
	h_{gr} [nm]	D_{gr} [m^2s^{-1}]	h_{gr} [nm]	D_{gr} [m^2s^{-1}]	h_{gr} [nm]	D_{gr} [m^2s^{-1}]
	30	$1 \cdot 10^{-20}$	20	$1 \cdot 10^{-20}$	20	$1 \cdot 10^{-20}$
	31	$2,31 \cdot 10^{-20}$	27,7	$2,31 \cdot 10^{-20}$	36,36	$2,31 \cdot 10^{-20}$
	33	$5,34 \cdot 10^{-19}$	34,5	$5,34 \cdot 10^{-19}$	52,72	$5,34 \cdot 10^{-19}$
	35	$1,23 \cdot 10^{-19}$	41,8	$1,23 \cdot 10^{-19}$	69,1	$1,23 \cdot 10^{-19}$
	37	$2,84 \cdot 10^{-19}$	49,1	$2,84 \cdot 10^{-19}$	85,45	$2,84 \cdot 10^{-19}$
	39	$6,58 \cdot 10^{-18}$	56,4	$6,58 \cdot 10^{-18}$	101,8	$6,58 \cdot 10^{-18}$
	40	$1,52 \cdot 10^{-18}$	63,6	$1,52 \cdot 10^{-18}$	118,2	$1,52 \cdot 10^{-18}$
	42	$3,52 \cdot 10^{-18}$	70,1	$3,52 \cdot 10^{-18}$	134,5	$3,52 \cdot 10^{-18}$
	44	$8,1 \cdot 10^{-17}$	78,1	$8,1 \cdot 10^{-17}$	150,1	$8,1 \cdot 10^{-17}$
	46	$1,87 \cdot 10^{-17}$	85,4	$1,87 \cdot 10^{-17}$	167,3	$1,87 \cdot 10^{-17}$
	48	$4,32 \cdot 10^{-17}$	92,7	$4,32 \cdot 10^{-17}$	183,63	$4,32 \cdot 10^{-17}$
	50	$1 \cdot 10^{-16}$	100	$1 \cdot 10^{-16}$	200	$1 \cdot 10^{-16}$

Die nachfolgenden Tabellen fassen die in Abb. 5.5 und Abb. 5.6 dargestellten Daten zusammen. Zur Vergleichbarkeit der Simulationsgüte sind die MSE- und R-Werte für das lineare und das exponentielle Modell angegeben. In allen Fällen belegen die Werte für das lineare Modell die schlechtere Anpassung im Vergleich zum exponentiellen Diffusionskoeffizientenverlauf.

Tab A.5.2: Optimale Simulationsparameter für das konstante Simulationsmodell

h_{tr} [nm]	$a_{MeOH,End}$ [-]	h_{gr} [nm]	D_{gr} [m ² s ⁻¹]	MSE	R
51	0,16	46,63	$9,18 \cdot 10^{-17}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	0,96
	0,19	34,18	$9,18 \cdot 10^{-17}$	$2,07 \cdot 10^{-8}$	0,74
	0,21	34,18	$9,18 \cdot 10^{-17}$	$1,71 \cdot 10^{-8}$	0,76
	0,23	34,18	$9,18 \cdot 10^{-17}$	$1,75 \cdot 10^{-8}$	0,78
	0,26	31,81	$9,18 \cdot 10^{-17}$	$1,87 \cdot 10^{-8}$	0,8
	0,29	31,81	$9,18 \cdot 10^{-17}$	$1,78 \cdot 10^{-8}$	0,84
	0,33	29,45	$9,18 \cdot 10^{-17}$	$2,03 \cdot 10^{-8}$	0,82
	0,36	31,81	$9,18 \cdot 10^{-17}$	$2,48 \cdot 10^{-8}$	0,88
	0,43	31,81	$9,18 \cdot 10^{-17}$	$4,66 \cdot 10^{-8}$	0,92
	0,62	31,81	$9,18 \cdot 10^{-17}$	$5,58 \cdot 10^{-7}$	0,94
0,71	24,74	$9,18 \cdot 10^{-17}$	$4,04 \cdot 10^{-7}$	0,87	
127	0,16	46	$9,18 \cdot 10^{-17}$	$1,77 \cdot 10^{-7}$	0,93
	0,21	43,63	$1,82 \cdot 10^{-16}$	$1,11 \cdot 10^{-9}$	0,97
	0,26	46	$1,82 \cdot 10^{-16}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	0,97
	0,36	41,27	$1,82 \cdot 10^{-16}$	$2,32 \cdot 10^{-9}$	0,99
	0,43	34,18	$9,18 \cdot 10^{-17}$	$4,92 \cdot 10^{-9}$	0,96
	0,62	34,18	$9,18 \cdot 10^{-17}$	$5,67 \cdot 10^{-8}$	0,97
198	0,21	38,9	$9,18 \cdot 10^{-17}$	$1,78 \cdot 10^{-8}$	0,97
	0,23	43,63	$1,82 \cdot 10^{-16}$	$9,22 \cdot 10^{-10}$	0,93
	0,26	46	$1,82 \cdot 10^{-16}$	$8,32 \cdot 10^{-10}$	0,94
	0,29	41,27	$1,82 \cdot 10^{-16}$	$9,71 \cdot 10^{-10}$	0,95
	0,33	41,27	$9,18 \cdot 10^{-17}$	$2,61 \cdot 10^{-9}$	0,92
	0,36	34,18	$9,18 \cdot 10^{-17}$	$2,03 \cdot 10^{-9}$	0,94
	0,43	43,63	$2,73 \cdot 10^{-16}$	$8,53 \cdot 10^{-9}$	0,92
	0,62	34,18	$9,18 \cdot 10^{-17}$	$2,92 \cdot 10^{-8}$	0,98
	0,71	34,18	$9,18 \cdot 10^{-17}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$	0,98
488	0,16	46	$9,18 \cdot 10^{-17}$	$1,93 \cdot 10^{-8}$	0,97
	0,19	46	$9,18 \cdot 10^{-17}$	$8,79 \cdot 10^{-10}$	0,94
	0,21	43,63	$9,18 \cdot 10^{-17}$	$5,14 \cdot 10^{-10}$	0,96
	0,23	41,27	$9,18 \cdot 10^{-17}$	$6,39 \cdot 10^{-10}$	0,96
	0,26	46	$9,18 \cdot 10^{-17}$	$6,1 \cdot 10^{-10}$	0,97
	0,29	46	$9,18 \cdot 10^{-17}$	$9,9 \cdot 10^{-10}$	0,96
	0,33	46	$9,18 \cdot 10^{-17}$	$1,81 \cdot 10^{-10}$	0,95
	0,36	46	$9,18 \cdot 10^{-17}$	$2,92 \cdot 10^{-9}$	0,96
	0,43	46	$9,18 \cdot 10^{-17}$	$5,72 \cdot 10^{-9}$	0,97
	0,62	46	$9,18 \cdot 10^{-17}$	$8,1 \cdot 10^{-8}$	0,96
	0,71	46	$9,18 \cdot 10^{-17}$	$1,02 \cdot 10^{-7}$	0,95

Tab A.5.3: Optimale Simulationsparameter für das exponentielle Simulationsmodell

h_{tr} [nm]	$a_{MeOH,End}$ [-]	h_{gr} [nm]	D_{gr} [m ² s ⁻¹]	MSE	R
51	0,16	50	$6,57 \cdot 10^{-19}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	0,99
	0,19	48,18	$1,52 \cdot 10^{-18}$	$1,84 \cdot 10^{-8}$	0,77
	0,21	46,36	$1,52 \cdot 10^{-18}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	0,79
	0,23	46,36	$1,52 \cdot 10^{-18}$	$1,52 \cdot 10^{-8}$	0,81
	0,26	46,36	$1,52 \cdot 10^{-18}$	$1,55 \cdot 10^{-8}$	0,83
	0,29	44,54	$1,52 \cdot 10^{-18}$	$1,55 \cdot 10^{-8}$	0,86
	0,33	42,72	$1,52 \cdot 10^{-18}$	$1,55 \cdot 10^{-8}$	0,86
	0,36	44,54	$1,52 \cdot 10^{-18}$	$1,77 \cdot 10^{-8}$	0,91
	0,43	46,36	$1,52 \cdot 10^{-18}$	$2,35 \cdot 10^{-8}$	0,96
	0,62	44,54	$1,52 \cdot 10^{-18}$	$8,22 \cdot 10^{-8}$	0,99
0,71	31,81	$6,57 \cdot 10^{-19}$	$5,98 \cdot 10^{-8}$	0,98	
127	0,16	100	$8,11 \cdot 10^{-18}$	$6,22 \cdot 10^{-8}$	0,96
	0,21	85,45	$4,32 \cdot 10^{-17}$	$4,54 \cdot 10^{-10}$	0,98
	0,26	92,72	$4,32 \cdot 10^{-17}$	$1,66 \cdot 10^{-9}$	0,97
	0,36	70,9	$1,87 \cdot 10^{-17}$	$1,34 \cdot 10^{-9}$	0,99
	0,43	56,36	$3,51 \cdot 10^{-18}$	$3,34 \cdot 10^{-9}$	0,97
	0,62	63,63	$8,11 \cdot 10^{-18}$	$4,74 \cdot 10^{-8}$	0,97
198	0,21	63,63	$3,51 \cdot 10^{-18}$	$1,49 \cdot 10^{-8}$	0,97
	0,23	56,36	$1,45 \cdot 10^{-18}$	$8,28 \cdot 10^{-10}$	0,94
	0,26	63,63	$3,51 \cdot 10^{-18}$	$7,12 \cdot 10^{-10}$	0,95
	0,29	63,63	$8,11 \cdot 10^{-18}$	$8,86 \cdot 10^{-10}$	0,95
	0,33	70,9	$3,5 \cdot 10^{-18}$	$2,04 \cdot 10^{-9}$	0,94
	0,36	49,09	$1,51 \cdot 10^{-18}$	$1,73 \cdot 10^{-9}$	0,95
	0,43	63,63	$1,87 \cdot 10^{-17}$	$8,48 \cdot 10^{-8}$	0,91
	0,62	56,36	$3,51 \cdot 10^{-18}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	0,98
0,71	56,36	$3,51 \cdot 10^{-18}$	$1,39 \cdot 10^{-8}$	0,99	
488	0,16	69,09	$1,51 \cdot 10^{-18}$	$1,85 \cdot 10^{-8}$	0,98
	0,19	85,45	$1,51 \cdot 10^{-18}$	$6,43 \cdot 10^{-10}$	0,96
	0,21	69,09	$1,51 \cdot 10^{-18}$	$4,34 \cdot 10^{-10}$	0,97
	0,23	85,45	$8,11 \cdot 10^{-18}$	$6,41 \cdot 10^{-10}$	0,96
	0,26	69,09	$1,51 \cdot 10^{-18}$	$5,56 \cdot 10^{-10}$	0,97
	0,29	85,45	$3,51 \cdot 10^{-18}$	$8,12 \cdot 10^{-10}$	0,97
	0,33	101,81	$8,11 \cdot 10^{-18}$	$1,46 \cdot 10^{-9}$	0,95
	0,36	101,81	$8,11 \cdot 10^{-18}$	$2,41 \cdot 10^{-9}$	0,96
	0,43	101,81	$4,32 \cdot 10^{-17}$	$3,12 \cdot 10^{-9}$	0,98
	0,62	134,54	$1 \cdot 10^{-16}$	$1,34 \cdot 10^{-8}$	0,99
	0,71	134,54	$4,32 \cdot 10^{-17}$	$3,34 \cdot 10^{-8}$	0,98

Nanometerskalige funktionale Polymerschichten sind Bestandteil vieler technischer Anwendungen. Ein prominentes Beispiel sind Bauteile aus der organischen Elektronik, die aus einem Stapel funktionaler Polymer- oder Polymerkompositenschichten aufgebaut sind. Ein großer Vorteil dieser Materialien ist, dass sie über großflächige Beschichtungsverfahren aus der Flüssigphase prozessiert werden können. Die Lösemittelstofftransportparameter innerhalb der Schichten sind meist unbekannt, aber entscheidend für die Bestimmung von Trocknungszeiten, Restlösemittelgehalten, Langzeitstabilität und Durchmischtbarkeit in Multischichtaufbauten. Durch den Aufbau einer Messtechnik, experimentelle und numerische Untersuchungen wird in der vorliegenden Arbeit das grundlegend unterschiedliche Lösemittelstofftransportverhalten in Polymerfilmen beim Übergang von Mikro- zu Nanoschichten aufgezeigt.

ISBN 978-3-7315-0591-4



9 783731 505914 >

Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier