Die approbierte Originalversion dieser Diplom-/ Masterarbeit ist in der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt und zugänglich.



The approved original version of this diploma or master thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology. http://www.ub.tuwien.ac.at/eng Associate Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Andreas Limbeck



DIPLOMARBEIT

Auslaugungsstudien von Spurenelementen in

Polymer-Verbundwerkstoffen

ausgeführt am Institut für Chemische Technologien und Analytik der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von Associate Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Andreas Limbeck

und

Dipl.Ing. Elke Ludwig BSc

durch Alexander Kadnar BSc Trondheimgasse 6/4/4/19 A-1220 Wien

Wien, 13.03.2017

Alexander Kadnar BSc

KURZFASSUNG:

In der Halbleiterindustrie kommen verschiedenste elektronische Bauteile zum Einsatz. Schon die geringsten Kontaminationen könnten die Funktionalität dieser Bauteile beeinträchtigen und verändern. Deshalb werden diese durch die Einhausung mit verschiedenen Materialien wie z.B. Mold-Compound vor Umwelteinflüssen geschützt. Die eingesetzten Materialien können jedoch selbst Kontaminationen beinhalten oder nicht vollkommen stabil gegenüber externen Einflüssen sein. Ionen-Diffusion im Spurenbereich und eventuelle Anreicherungen von Ionen an Bauteil-Schnittstellen können Probleme verursachen.

Im Zuge dieser Arbeit wurden im Labormaßstab Umwelteinflüsse simuliert um die Mobilisation von Spurenelementen zu überprüfen. Dies wurde durch diverse Extraktionsversuche bewerkstelligt und das Auslaugungsverhalten eines Polymer-Verbundwerkstoffs untersucht. Die Analyse der erzeugten Probenextrakte erfolgte dabei mittels *inductively coupled plasma mass spectroscopy* (ICP-MS). Durch Verwendung eines internen Standards konnten Schwankungen bei den Messungen korrigiert und ausgeglichen werden.

Die Ergebnisse der Arbeit zeigen, dass die Extraktion gewisser Elemente aus dem Mold-Compound möglich ist. Bei den Ergebnissen der Versuchsreihen zeigten sich starke Unterschiede bei den Einflussfaktoren. Die Temperatur spielt hierbei die größte Rolle, aber auch der gewählte pH-Bereich und die Reaktionsdauer haben wesentlichen Einfluss auf die bei der Extraktion freigesetzte Masse an Analyten. Bei den Elementen Aluminium und Magnesium konnten mehrere µg/g mobilisiert werden, wobei für die Elemente Kupfer, Natrium, Zink, Barium und Bismut teilweise nur einige ng/g extrahiert werden konnten.

Die erhaltenen Ergebnisse wurden im Zuge der Arbeit noch durch Messungen mittels *laser ablation - ICP-MS* (LA-ICP-MS) komplettiert. Somit konnte die Anwesenheit gewisser Elemente bestätigt werden und Tiefenprofile der Extraktionen erstellt werden. Auch mögliche Einflüsse der Extraktionen auf die Probenoberfläche wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie analysiert.

ABSTRACT:

Various electronic components are used in the semiconductor industry. Even the slightest contamination could affect and modify the functionality of these components. Therefore these are protected from environmental influences by housing with different materials, such as Mold-Compound. However is also possible that these used materials contain some contaminations or become unstable in presence of external influences. Ion-diffusion and probably accumulation of ions at component interfaces may generate problems.

In this thesis, environmental influences were simulated in the laboratory scale to verify the mobilization of trace elements. Various extraction experiments were realized to research the leaching behavior of the polymer composite material. The analysis of the sample extracts was performed by inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS). Due to the usage of internal standards any fluctuations during measurements could be corrected and adjusted properly.

The results of this thesis demonstrate that extraction of certain elements from the Mold-Compound is possible. In addition there are huge discrepancies caused by the selected parameters. Temperature has the widest influence on the leaching process, in addition the pH-range and the leaching durations have a wide influence on the mass of analytes released during the extraction, as well. For the elements aluminum and magnesium, several $\mu g/g$ could be mobilized, whereby only a few ng/g could be extracted for the elements copper, sodium, zinc, barium and bismuth.

These results were verified by laser ablation - ICP-MS (LA-ICP-MS). Thus it was possible to confirm the presence of certain elements in the polymer composite material and generate depth profiles from extracted samples. Furthermore possible influences on extractions of the sample surface were analyzed by scanning electron microscopy.

DANKSAGUNG:

Zuerst möchte ich mich bei meinem Betreuer Andreas Limbeck für die super Betreuung und Unterstützung während meiner Arbeit bedanken. Ich konnte schon meine Bachelorarbeit in seiner Arbeitsgruppe absolvieren und habe mich sehr gefreut, dass er mir auch die Möglichkeit für die Durchführung meiner Diplomarbeit gegeben hat.

Danke auch an meine Mitbetreuerin Elke Ludwig, die mir im Zuge der Firmenkooperation immer als Ansprechperson und mit Informationen für die praktische Arbeit zur Verfügung stand.

Weiters möchte ich mich bei der Arbeitsgruppe für das angenehme Arbeitsklima bedanken. Insbesondere bei Max Bonta und Winfried Nischkauer, die mir beide während meiner gesamten Zeit in der Arbeitsgruppe immer bei diversesten Fragestellungen und Problemen helfend zur Seite standen.

Großen Dank möchte ich an meine Studienkollegen richten, die mich während meiner Studienzeit begleitet und unterstützt haben. Erwähnen möchte ich an dieser Stelle meine sehr guten Freunde Anja Cakara und Gerald Singer mit denen ich den Großteil meiner Studienzeit verbracht habe. Auch meinen Freunden abseits der Uni, vor allem meinen Tenniskollegen möchte ich, für den perfekten Ausgleich in der Studienzeit, danken.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Freundin, Julia Firmkranz, und meiner Familie bedanken. Ohne ihre Unterstützung und ihren Beistand wäre vieles nicht möglich gewesen.

Inhaltsverzeichnis:

KURZF	ASSUNG:
ABSTR	ACT:
DANK	SAGUNG:4
Inhalt	sverzeichnis:5
1.	Einleitung7
2.	Theoretischer Hintergrund10
2.1.	ICP-MS mit flüssigen Probeneintrag10
2.1.1.	Probenaufgabe10
2.1.2.	Induktiv gekoppeltes Plasma11
2.1.3.	Interface Region12
2.1.4.	Ionen Optik13
2.1.5.	Ionen-Auftrennung & Detektion14
2.1.6.	Quantifizierung15
2.2.	Laserablation gekoppelt mit ICP-MS16
2.3.	Rasterelektronenmikroskopie (REM)17
3.	Durchführung & Ergebnisse18
3.1.	Instrumente18
3.2.	Reagenzien & Materialien20
3.3.	Proben
3.4.	Charakterisierung der Proben21
3.5.	Extraktionsversuche
3.5.1.	Durchführung der Extraktionsversuche23
3.5.2.	Kalibration für ICP-MS25
3.5.3.	Kontrolle Reinheit Eprouvetten27
3.5.4.	Einfluss des pH-Werts
3.5.5.	Einfluss Temperatur & Extraktionsdauer
3.5.6.	Einfluss der Oberfläche44
3.5.7.	Einfluss der Extraktionslösung46
3.6.	Untersuchung der festen Mold-Compound Proben49
3.6.1.	Versuche mit Laserablation49
3.6.1.2	1. Charakterisierung der festen Probe49

3.6.1.2	2.	Veränderung der extrahierten Probe5	2
3.6.2.	REM	I – Analyse5	5
4.	Zusa	ammenfassung5	7
5.	Aust	olick59	9
Literat	urve	rzeichnis:6	0
Abbild	ungs	verzeichnis:6	1
Tabell	enve	rzeichnis:6	4

1. Einleitung

Elektronische Bauteile sind aus der heutigen Zeit nicht mehr wegzudenken. Durch die ansteigende Automatisierung in der Industrie und die Bequemlichkeit der neuen Technik spielt die Elektronik eine immer größere Rolle in der Gesellschaft.

Ein großes Gebiet in der Elektronik bildet die Halbleiterindustrie. Halbleiter weisen eine Leitfähigkeit zwischen Leitern und Isolatoren auf, wobei diese durch gezielte Zugabe von Fremdstoffen (Dotierung) geändert werden kann. Somit können die elektrischen Eigenschaften beim Herstellungsprozess gezielt gesteuert werden.

Solche Halbleitersysteme finden in der Automobil-, Bahn-, Luftfahrt-, und Kommunikationstechnik große Anwendung. In diesen Gebieten sind sie jedoch verschiedensten Umwelteinflüssen ausgesetzt. Durch den Betrieb im Freien spielen Luftfeuchtigkeit und Temperatur eine erhebliche Rolle. Aber auch Druckunterschiede, durch verschiedenste Belastungen, können auf die Bauteile einwirken.

Deshalb ist es oft notwendig, die Bauteile vor diesen Einflüssen zu schützen. Eine häufig angewendete Möglichkeit stellt die Einhausung der elektronischen Bauteile dar. Dies geschieht in der Praxis durch Verwendung von Polymeren und Polymer-Verbundwerkstoffen, wie z.B. dem Material Mold-Compound [1].

Beim Mold-Compound handelt es sich um einen Polymer-Verbundwerkstoff, dessen prinzipieller Aufbau bekannt ist. Die beiden Hauptbestandteile bilden die Füllstoffe (SiO₂, Al₂O₃, ...) und das Harz (Polymer-Systeme). Zusätzlich enthält der Werkstoff diverse Additive, wie z.B. Flammhemmer (Roter Phosphor, Aluminiumhydroxid, ...), Wachse, Haftmittel, Katalysatoren, usw.

Während des Produktionsprozesses werden die elektronischen Bauteile durch einen "Molding-Prozess" mit diesem Material überzogen. Diese Einhausung soll die Bauteile vor den zuvor genannten Umwelteinflüssen Luftfeuchtigkeit, Temperatur, Druck usw. schützen. Allerdings können durch die Alterung dieser schützenden Materialien auch Probleme auftreten.

Durch Diffusion ist es möglich, dass sich kleine Ionen, wie z.B. Natrium oder Lithium im Mold-Compound bewegen können. Größeren Ionen, wie z.B. Sulfat oder ähnlich großen Ionen, ist dies meist nicht oder nur schlecht möglich. Diese Diffusionseffekte können dazu führen, dass die eigentlich isolierenden Polymere über die Ionendiffusion leitfähig werden. Da das Material in dieser Anwendung dem Schutz der elektronischen Bauteile dienen sollte, sind solche Effekte zu vermeiden.

Ein weiteres Problem dieser Ionenbeweglichkeit besteht, falls sich Ionen an der Schnittestelle zwischen Mold-Compound und Bauteil ansammeln. Dieser Effekt kann an den betroffenen Stellen lokale Korrosion hervorrufen und verstärken.

Auch die beigemengten Additive können dabei eine Rolle spielen und durch externe Einflüsse mobilisiert werden und sich aus dem Mold-Compound auswaschen lassen und ungewünschte Reaktionen herbeiführen.

Die durch das Mold-Compound geschützten elektronischen Bauteile haben ein Anwendungsgebiet bei Temperaturen von etwa -10 bis 150°C. Die hohen Temperaturen haben großen Einfluss auf die Einwirkung der Feuchtigkeit und auch die Ionenbeweglichkeit in den Materialien.

Die Frage, die sich stellt, ist, ob die genannten Umwelteinflüsse in der Praxis tatsächlich einen feststellbaren Einfluss auf die Eigenschaften des Mold-Compounds haben.

Ziel dieser Arbeit war es, diese Einflüsse auf das Probenmaterial in Laborversuchen zu simulieren.

Im Zuge der Arbeit sollten folgende Fragestellungen beantwortet werden:

- Lassen sich durch Kontakt mit flüssigem Medium Elemente aus dem Mold-Compound extrahieren?
 - Wenn ja, welche Elemente lassen sich extrahieren?
 - Wenn ja, welche Mengen lassen sich extrahieren?
- Welchen Einfluss haben die Parameter:
 - o Extraktionsmittel
 - o pH-Wert
 - Temperatur
 - Extraktionsdauer

Zur Simulierung dieser Alterung wurden diverse Extraktionsversuche durchgeführt. Die zugeschnittenen Mold-Compound Proben wurden dafür mit verschiedenen Lösungen versetzt und deren Extraktionsverhalten miteinander verglichen. Bei den unterschiedlichen Lösungen wurde auch darauf geachtet, die pH-Bereiche von sauer bis basisch abzudecken. Durch Variation der Temperatur von Raumtemperatur bis 200°C konnte der Einfluss dieses Parameters sehr gut aufgezeigt werden. Bei der Extraktionsdauer wurden Zeiten von 1 - 24 Stunden gewählt und somit eher kurze Einflusszeiten simuliert. Durch die Verwendung von Proben mit unterschiedlicher Schichtdicke konnte der Einfluss der Oberfläche bei der Extraktion untersucht werden.

Um eventuell extrahierte Elemente im Spurenbereich analysieren zu können, wurde die ICP-MS als Messverfahren gewählt. Dafür wurden die erhaltenen Extraktionslösungen vor der Messung mit HNO₃ stabilisiert und mit einem internen Standard versehen. Die flüssigen Proben wurden dann direkt mit ICP-MS vermessen. Diese Methode ermöglicht eine quantitative Analyse bis in den Ultraspurenbereich (pg/L). Zur Auswertung der erhaltenen Ergebnisse wurde eine Kalibrationsreihe aus flüssigen Multielementstandards vermessen und eine lineare Kalibration erstellt.

Zur direkten Vermessung des festen Probenmaterials wurden die Methoden LA-ICP-MS und REM herangezogen. Mit beiden Verfahren wurden Proben vor und nach den Extraktionsversuchen untersucht.

LA-ICP-MS diente dabei zur direkten Messung der Proben und Bestätigung der Ergebnisse der flüssig-Messungen mittels ICP-MS und zur Anfertigung von Tiefenprofilen. Diese Tiefenprofile sollten aufzeigen, ob die Extraktion nur in oberflächennahen Schichten oder bis in die Tiefe stattfindet.

Beim REM wurde auf eine mögliche Änderung der Oberfläche durch die Extraktionsversuche geachtet. Weiters konnte die Elementverteilung im Probenmaterial analysiert und grafisch dargestellt werden.

2. Theoretischer Hintergrund

Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasma (*inductively coupled plasma mass spectrometry*, ICP-MS) ist eine vielseitig einsetzbare Methode und wird häufig in der anorganischen Spuren- und Ultraspurenanalyse eingesetzt. Sie ermöglicht die Messung von flüssigen und festen Probenmaterial.

Vorteile dieser Methode sind ihre hohe Sensitivität, der große lineare Bereich (bis zu 12 Größenordnungen) und ihre Präzision. Abhängig vom gewählten Element sind Ergebnisse bis in den ppt-Bereich (pg/L) möglich. Außerdem ermöglicht die ICP-MS eine Isotopenanalyse. Bei der Analyse von festen Proben ist ein weiterer Vorteil, dass ortsaufgelöste Messungen möglich sind.

Bei der ICP-MS wird aus dem Probenmaterial ein Aerosol erzeugt, welches in ein Plasma geleitet wird. Im Plasma wird die Probe atomisiert und ionisiert und gelangt über ein "Interface" und einer Ionenoptik in den Hochvakuum-Massenanalysator. Dort werden die Ionen nach Masse-Ladungszahl aufgetrennt und detektiert.

Die einzelnen Komponenten und Schritte werden in den folgenden Kapiteln näher beschrieben.

2.1. ICP-MS mit flüssigen Probeneintrag

2.1.1. Probenaufgabe

In den meisten Anwendungsfällen wird ein flüssiger Probeneintrag gewählt. Die flüssige Probelösung wird durch einen Zerstäuber in ein Aerosol dispergiert. Das Aerosol wird anschließend in einer Sprühkammer aufgetrennt. Dabei werden die großen Aerosoltropfen abgetrennt/abgeführt und nur die feinen Aerosoltropfen werden ins Plasma weitergeleitet. Die nachstehende Abbildung zeigt einen Meinhard-Zerstäuber mit Sprühkammer.



Abbildung 1: Meinhard-Zerstäuber und Sprühkammer [2]

Großer Nachteil ist hier die geringe Effizienz, da nur die sehr fein dispergierten Tröpfchen und damit nur wenige Prozent des Aerosols ins Plasma weitergeleitet werden. Der Großteil des Aerosols wird über den Ablauf abgeführt. Da aber, trotz der geringen Effizienz, eine hohe Reproduzierbarkeit erreicht wird, ist dies die Standardmethode beim flüssigen Probenauftrag.

Weitere Methoden zum Probenauftrag sind das Elektrothermische Verdampfen (ETV) und Laser Ablation (LA) einer festen Probe. Das Prinzip der Laser Ablation wird in einem späteren Kapitel (2.2) näher beschrieben.

2.1.2. Induktiv gekoppeltes Plasma

Das zuvor erzeugte Aerosol wird in die ICP-MS eingebracht und direkt ins (induktiv gekoppelte) Plasma geleitet.

Das induktiv gekoppelte Plasma wird in einer sogenannten Plasmafackel erzeugt. Diese Fackel besteht aus Quarzglas und setzt sich aus 3 konzentrischen Glasrohren zusammen. Im inneren Rohr wird das Aerosol mit Hilfe eines Trägergases eingebracht. Im mittleren Rohr fließt das Plasmagas und im äußersten Rohr das Kühlergas. Typischerweise wird Argon als Gas verwendet. Träger- und Plasmagas werden mit etwa 1L/min und das Kühlergas mit etwa 15L/min eingeleitet.

Die Plasmafackel ist mit einer Hochfrequenz-Spule umwickelt, welche ein elektromagnetisches Feld erzeugt. Durch dieses Feld wird das Plasma gezündet und aufrechterhalten. Mit Hilfe eines Hochspannungsfunken werden die ersten Argon Atome ionisiert. Die gebildeten Atome reagieren mit dem hochfrequenten elektromagnetischen Feld, wobei immer mehr Argon Atome ionisiert werden, wodurch sich ein stabiles Plasma einstellt. Das generierte Plasma besitzt, je nach gewählter HF-Energie, eingestellten Gasflüssen und Abstand zur Ringspule, Temperaturen zwischen 6000 und 10000K.



Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer Plasmafackel [3]

Durch diese hohen Temperaturen wird die eingetragene Probe verdampft, vorhandene Moleküle dissoziiert und die Analyten ionisiert. Die Ionisierungseffizient ist abhängig von der ersten Ionisierungsenergie der Analyten/Elemente. Umso höher diese erste Ionisierungsenergie ist, desto weniger Analyt kann ionisiert werden.

2.1.3. Interface Region

Der Ionisierungsprozess der Probe findet bei Atmosphärendruck statt. Die nachfolgende Auftrennung und Detektion der Ionen wird im Hochvakuum durchgeführt. Der Übergang vom Atmosphärendruck zum Hochvakuum findet in der "Interface Region" statt. Dies bedarf einer komplexen Instrumentierung in der ICP-MS. Der Übergangsbereich besteht aus einem 2-stufigen Konus-System. Der erste Konus ("Sample-Cone") befindet sich direkt vor dem Plasma und besteht in den meisten Fällen aus Nickel. In der Mitte des Konus befindet sich eine runde Öffnung mit einem Durchmesser kleiner als 1mm. Dieser Konus wird von der Rückseite aus wassergekühlt um den extremen Temperaturen des Plasmas standhalten zu können. Hinter dem ersten Konus liegt ein zweiter, der sogenannte "Skimmer-Cone". Im Zwischenraum der beiden Konen befindet sich ein Vakuum von etwa 1mbar. Der "Skimmer-Cone" hat einen noch kleineren Durchmesser als der "Sample-Cone" und ist der Übergang zum Hochvakuum-Bereich ($10^{-7} - 10^{-8}$ mbar). Durch das vorhandene Vakuum werden die Ionen aus dem Plasma in Richtung der Konen beschleunigt und in das Massenspektrometer eingebracht.



Abbildung 3: Schematischer Aufbau der "Interface-Region" bei einem ICP-MS Gerät [4]

2.1.4. Ionen Optik

Die Ionenoptik befindet sich hinter dem "Skimmer-Cone" und ist der vorbereitende Schritt vor der Massenauftrennung. Die ins Hochvakuum eintretenden Ionen werden durch die Ionenoptik gebündelt und fokussiert um eine spätere Massenauftrennung zu ermöglichen. In das Hochvakuum werden allerdings nicht nur Ionen eingebracht, sondern auch ungeladene Teilchen und Photonen. Vor allem eine große Menge an Photonen würde die Detektion stören und so die Analyse erschweren. Daher ist die zweite wichtige Aufgabe der Ionenoptik, diese unerwünschten Teile der Probe abzutrennen. Dafür wird der gebündelte Ionenstrahl umgelenkt, entweder parallel versetzt oder um 90° und zum Massenanalysator weitergeleitet. Welche der beiden Möglichkeiten gewählt wird ist geräteabhängig. Die Ablenkung des Ionenstrahls bewirkt, dass die geladenen Ionen der Ablenkung folgen können, was neutralen Teilchen und Photonen nicht möglich ist.

2.1.5. Ionen-Auftrennung & Detektion

In den kommerziell eingesetzten ICP-MS Geräten werden drei verschiedene Massenanalysatoren verwendet, nämlich Sektorfeld, Quadrupol und Time-of-Flight (ToF). Das Sektorfeld-Gerät hat die höchste Masseauflösung im Vergleich zu den anderen Varianten. Die ToF-Anordnung ermöglicht, eine simultane Messung des gesamten Massenspektrums. Das Quadrupol weißt zwar eine geringere Masseauflösung auf, gestattet aber durch die vergleichsweise schnelle Scan-Geschwindigkeit eine hoch zeitaufgelöste Messung und daher eine quasi-simultane Messung der Massen. Die Prinzipien von Sektorfeld und Time-of-Flight werden hier nicht detailliert beschrieben, da für die Arbeit ein Quadrupol-Gerät verwendet wurde.



Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines Quadrupol Massenanalysators [5]

Der Quadrupol Massenanalysator trennt die Ionen über das Verhältnis der Masse zur Ladungszahl (m/z - Verhältnis). Aufgebaut ist er aus 4 zylindrischen Metallstäben, an die Spannungen angelegt werden können. Eine bestimmte Einstellung erlaubt nur Ionen mit einen gewissem Masse/Ladungszahl-Verhältnis diesen zu passieren. Das Ion passiert den Quadrupol bei einer bestimmten Resonanzfrequenz, bei der alle anderen Ionen abgelenkt werden. Durch Variation der Spannung können die verschiedenen m/z-Verhältnisse in sehr kurzen Zeitabständen nacheinander passieren und zum Detektor gelangen.

Um Interferenzen bei der Detektion zu reduzieren kann vor dem Quadrupol noch eine Kollisionszelle eingesetzt werden. Das verwendete Kollisionsgas (He, H₂) kollidiert hauptsächlich mit den größeren Ionen, z.B. den polyatomaren Ionen. Das bei den Versuchen verwendete Gerät hatte eine Kollisionszelle, welche aber nicht benutzt wurde. Deshalb wird hier nicht näher auf dieses Prinzip eingegangen.

Beim Detektor handelt es sich um einen Elektronenvervielfacher. Die im Quadrupol aufgetrennten Ionen gelangen in den Detektor und treffen dort auf eine Dynode. Aus dieser wird ein Elektron herausgeschlagen, welches darin vervielfacht wird und die Multiplikation des Signals zur Folge hat.

Ein großes Problem bei der Detektion stellen die Interferenzen dar. Bei der Ionisierung wird nicht nur der Analyt einfach ionisiert, sondern es können auch doppelt geladene oder sogenannte polyatomare Ionen generiert werden. Bei den polyatomaren Ionen handelt es sich in den meisten Fällen um Verbindungen, die sich mit Sauerstoff oder Argon, welche in großen Mengen vorhanden sind, bilden. Diese polyatomaren Ionen können dieselben m/z-Verhältnisse wie die zu analysierenden Elemente aufweisen, was deren Analyse beeinflusst, da höhere Intensitäten gemessen werden als tatsächlich Element im Analyten enthalten ist. Man spricht dabei von spektralen Interferenzen. So bildet z.B. ¹⁶O¹⁶O eine Interferenz bei der Bestimmung von ³²S. Weiters können isobare Interferenzen auftreten und verschiedene Isotope von einem Element können ebenfalls zu Interferenzen bei der Analyse führen.

2.1.6. Quantifizierung

Im Unterschied zu massenspektrometrischen Methoden für Festkörper ist die Quantifizierung bei der ICP-MS relativ einfach. Diese wird bei flüssigen Proben durch eine externe Kalibration mit Standardlösungen bekannter Konzentration bewerkstelligt. Zur Berücksichtigung von Matrixeffekten und "Drifts" bei der Messung selbst werden Matrixangepasste flüssige Standards verwendet und zusätzlich häufig interne Standards zugegeben. Die Verwendung von internen Standards wird später (Kapitel 3.5.2) näher beschrieben.

Bei Feststoffproben ist die Quantifizierung nicht ganz so einfach wie bei flüssigen Proben. Das Standardmaterial soll aus demselben Material wie die Probe sein um Matrixeffekte berücksichtigen zu können. Diese Standardmaterialen sind meistens nicht erhältlich, weshalb man solche oft selbst herstellen muss, was sich mitunter bei z.B. komplexen Kompositmaterialien als schwierig erweisen kann.

2.2. Laserablation gekoppelt mit ICP-MS

Zur direkten Messung von Feststoffproben bietet sich die Kopplung von Laserablation mit ICP-MS (LA-ICP-MS) an. Dafür wird das Probenmaterial in eine luftdichte Probenkammer (Ablationskammer) platziert, welche mit Inertgas (in den meisten Fällen He) gespült wird. Die Probe liegt dabei auf einer Bühne die in der x-, y- und z-Achse bewegt werden kann, mit welcher die Probe für die Ablation positioniert wird. Durch den Laserbeschuss der Probe wird Probenmaterial ablatiert und bildet ein Aerosol über der Oberfläche. Dieses Aerosol wird mit Hilfe eines Trägergasstroms (in den meisten Fällen He) in die ICP-MS transportiert. Die Einstellung des Lasers (Durchmesser, Abtragrate, Laserenergie) werden dabei an die Probenart angepasst. Im ICP-MS erfolgt dann der gleiche Ablauf wie bei der flüssigen Messung nach dem Zerstäubungsprozess. In Abbildung 5 ist der schematische Aufbau einer LA-ICP-MS dargestellt.



Abbildung 5: Schematischer Aufbau einer LA-ICP-MS [6]

Die Messung mittels LA erfordert eine geringe bis keine Probenvorbereitung, bringt dadurch eine große Zeitersparnis und vereinfacht die Analyse von Feststoffen. Durch die Kopplung mit ICP-MS erreicht man eine hohe Sensitivität, deckt einen großen dynamischen Bereich ab und erhält relativ einfache Spektren. Ein weiterer großer Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit ortsaufgelöste Messungen durchführen zu können.

Bei den verwendeten Lasern spielen zwei wichtige Parameter eine große Rolle. Die Wellenlänge und die Pulsdauer des Lasers. Umso kleiner die Wellenlänge des Lasers ist, desto unabhängiger ist die Ablation von den Materialeigenschaften. Deshalb werden heutzutage üblicherweise Laser mit Wellenlängen im UV-Bereich verwendet. Die beiden handelsüblichen Laser haben Wellenlängen von 213nm (Festkörperlaser, z.B. Frequenzvervielfachter Nd:YAG) und 193nm (Gasphasenlaser, z.B. ArF-Excimer). Mit der Pulsdauer lässt sich die Kraterschärfe einstellen. Je kürzer die Pulsdauer, desto schärfe der Laserkrater. Heutzutage werden Laser mit Pulsdauern im Nano- und Femtosekundenbereich gewählt. Bei Nanosekundenlaser treten bei der Ablation teilweise unerwünschte thermische Effekte auf, welche bei Femtosekundenlaser nur gering oder gar nicht vorkommen. Bei der Ablation sollten solche Schmelz- und Fraktionierungseffekte vermieden werden. Dies hat auch zur Folge, dass nicht alle Elemente mit gleicher Effizienz abgetragen werden können und erschwert dadurch die zuverlässige Quantifizierung. In den meisten Fällen werden Nanosekundenlaser verwendet, da Femtosekundenlaser deutlich teurer sind.

2.3. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Das Rasterelektronenmikroskop scannt mit Hilfe eines fokussierten Elektronenstrahls die Probenoberfläche ab und erzeugt daraus ein Bild. Die erhaltenen Signale liefern Information über die Oberflächentopographie und die Oberflächenzusammensetzung. Das Rasterelektronenmikroskop ermöglicht eine hohe Auflösung (bis 5000x) und Vergrößerung der Proben, wobei die Auflösung durch den Durchmesser des Elektronenstrahls limitiert ist. Je kleiner der Durchmesser des Elektronenstrahls ist, desto genauer lassen sich verschiedene Strukturen auf der Oberfläche auftrennen. Die minimal möglichen Strahlendurchmesser bewegen sich im Nanometerbereich. Die zu messenden Proben müssen vakuumbeständig und elektrisch leitfähig sein, benötigen aber sonst keine aufwendige Probenvorbereitung.

Durch die Kombination des bildgebenden Rasterverfahrens (REM) mit der Elementanalyse Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) ist es auch möglich Elementverteilungsbilder aufzunehmen. Dabei können Elemente mit Ordnungszahlen größer 10 (ab Natrium) mit ungefähren Nachweisgrenzen von 0,1w-% quantifiziert werden. Die Elemente mit niedrigeren Ordnungszahlen weisen eine deutlich schlechtere Nachweisgrenze auf.

3. Durchführung & Ergebnisse

3.1. Instrumente

Im Zuge dieser Arbeit wurde ein Quadrupol-ICP-MS Gerät (Thermo iCAP Q, ThermoFisher Scientific, Bremen, Deutschland) verwendet. Die Abtrennung der neutralen Teilchen und Photonen von den Ionen erfolgt hier über eine 90° Ablenkung des Ionenstrahls. Die Bearbeitung und Auswertung der Signale wurde mit der zugehörigen Software Qtegra durchgeführt. In Abbildung 6 ist das verwendete Gerät dargestellt.



Abbildung 6: ThermoFisher Scientific Quadrupol ICP-MS iCAP Q [7]

Für die Zerstäubung der Probelösungen wurde ein konzentrischer Quarzglas-Zerstäuber verwendet. Das Aerosol wird in einer Peltier- gekühlten Sprühkammer aufgetrennt und in die ICP-MS geleitet. Zum Probeneintrag der flüssigen Proben wurde der ESI SC-2DXS Autosampler (Elemental Scientific, Inc., Omaha, NE) verwendet. Die Messparameter der ICP-MS wurden vor jeder Messung am Maximum des ¹¹⁵In Signals und des Minimums des ¹⁴⁰Ce¹⁶O/¹⁴⁰Ce-Verhältnis optimiert. Dazu wurde die vom Hersteller zur Verfügung gestellte "Tuning-Solution" vermessen.

Für die direkte Messung der Feststoffproben wurde ein handelsübliches Laserablations-System (NWR213, ESI, Fremont, CA) verwendet, welches mit einem 213nm Nd:YAG Laser ausgestattet ist. Als Verbindung zwischen der LA und der ICP-MS wurden Teflonleitungen verwendet, durch die das abgetragene Aerosol mit Hilfe des He-Trägergasstroms ins ICP-MS eingebracht wurde. In Abbildung 7 ist das Ablationssystem dargestellt.



Abbildung 7: NewWave, ESI213nm Nd:YAG Laser [8]

Die Parameter der Ablation wurden an die jeweilige Probe angepasst. Bei der Laserenergie muss darauf geachtet werden, dass das Probenmaterial vollständig abgetragen wird, das Ganze aber in kontrollierbarem Ausmaß stattfindet. Beim Laserdurchmesser wird ein Kompromiss zwischen der Auflösung und der Menge des ablatierten Materials gewählt. Vor jeder Anwendung wurden die Messparameter im Bezug zur ICP-MS durch Messung eines Standardreferenzmaterials (NIST612; National Institute of Standards and Technologies, Gaithersburg, MD) mit bekannter Menge an Spurenelementen eingestellt. Dafür wird wie bei der flüssigen Messung auf ein maximales Signal für ¹¹⁵In optimiert.

In den Tabellen 1 und 2 sind die Parameter der Messungen zusammengefasst:

Parameter ICP-MS			
RF Power [W]	1550		
Zerstäubergas Flussrate [L/min]	0,8		
Hilfsgas Flussrate[L/min]	15		
Kühlgas Flussrate [L/min]	0,8		
Verweilzeit per Isotop [s]	0,01		
Material "Cones"	Nickel		
Gemessene Isotope	 ²³Na, ²⁴Mg, ²⁵Mg, ²⁷Al, ⁶³Cu, ⁶⁴Zn, ⁶⁵Cu, ⁶⁶Zn, ¹¹⁵In, ¹³⁷Ba, ¹³⁸Ba, ²⁰⁹Bi 		

Tabelle 1: Parameter für ICP-MS Messungen

Parameter Laserablation			
Laserenergie [%]	50 - 90		
Wiederholungsrate [Hz]	1 - 20		
Laserstrahldurchmesser [µm]	20 - 100		
Scan-Geschwindigkeit [µm/s]	60 - 400		
He-Transportgas Flussrate [L/min]	1		

Tabelle 2: Parameter für LA-ICP-MS Messungen

Die REM-Analysen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (Quanta 200, FEI), welches mit einem energiedispersiven Spektrometer (EDX) ausgestattet war, durchgeführt.

3.2. Reagenzien & Materialien

Im Zuge der gesamten Arbeit wurde hochreines Wasser (18,2 M Ω^* cm) verwendet. Dieses wurde durch Ionentausch und Ozonolyse in einer Easypure-Anlage (Thermo Scientific, USA) hergestellt. Das darin eingespeiste Wasser wurde zuvor über Osmose aufbereitet.

Bei den verwendeten Pipettenspitzen und Eprouvetten handelte es sich um Produkte der Firma VMR (Germany).

Während der gesamten praktischen Arbeit wurden diverse Reagenzien und Standardlösungen verwendet, welche in Tabelle 3 zusammengefasst sind.

Chemikalie	Reinheit	Hersteller / Firma
Salpetersäure, 65%	p.A.	Merck, Germany
Salzsäure, rauchend, 37%	p.A.	Merck, Germany
Ammoniumhydroxid, 25%	p.A.	Merck, Germany
L(+)-Ascorbinsäure krist.	reinst	Merck, Germany
Indium, 1000ppm	Standard for ICP	Fluka, USA
MESVIII, 100ppm	Standard for ICP	Fluka, USA

Tabelle 3: Verwendete Reagenzien & Standardlösungen

3.3. Proben

Die Proben wurden im Zuge einer Firmenkooperation zur Verfügung gestellt.

In der gesamten Arbeit ist mit "Probe" der Polymer-Verbundwerkstoff "Mold-Compound" gemeint.



Abbildung 8: Probe – Polymer-Verbundwerkstoff ("Mold")

Die Proben (Abbildung 8) hatten grundsätzlich die Abmessungen 10x10x1,5mm. Als Vergleich wurden noch Proben für eine Versuchsreihe mit den Abmessungen 10x10x0,5mm zur Verfügung gestellt.

Eine genaue Zusammensetzung des Probenmaterials ist nicht bekannt. Allerdings ein grundsätzlicher Aufbau dieser Werkstoffart:

Bestandteil	Gehalt [w-%]	Mögliche Bestandteile
Füllstoff	80 – 90	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , AlN, BN
Harz	8-18	Polymer-Systeme
Flammhemmer		Roter Phosphor, Aluminiumhydroxid,
Wachs		Basis aus Säureester bzw. Polyethlylen-Wachse
Haftmittel		-
Katalysator	Cd. Z	Substituierte Triphenylphosphine
Stress Modifikator		Silikon-Gummiteile im Polymer
Ruß		Ruß

Tabelle 4: A	ufbau des Poly	/mer-Verbundw	erkstoffs [9]

3.4. Charakterisierung der Proben

Zur groben Charakterisierung des festen Probenmaterials wurde von der Probe eine Kante abgeschliffen und somit ein Querschliff erzeugt. Dieser wurde im Rasterelektronenmikroskop analysiert und dabei eine Bildaufnahme (Abbildung 9) angefertigt. Des Weiteren wurde ein EDX-Element-Mapping aufgezeichnet um die Verteilung der Hauptbestandteile der Probe (Abbildung 10 - 13) bildlich darstellen zu können.

Eigentlich wurde eine homogene Verteilung der Bestandteile des Verbundwerkstoffs angenommen. Bei Betrachtung des Querschliffs der Probe ist aber gut erkennbar, dass diese im mikroskopischen Bereich eher inhomogen ist.



Abbildung 9: REM Bildaufnahme des Querschliffs

Bei Betrachtung der Abbildungen 9 bis 13 kann man die ersten Zuordnungen treffen. Bei den großen runden und kantigen Partikel handelt es sich um den enthaltenen Hauptbestandteil Siliziumoxid. Die Zwischenräume werden durch das Polymer-Material (Kohlenstoff) gefüllt. Weiters erkennt man eine doch recht inhomogene Verteilung des Aluminiums. Bei Betrachtung von Abbildung 12 und 13 lässt sich erkennen, dass es sich dabei um eine Aluminium-Sauerstoffverbindung handelt. Da Aluminiumhydroxid als Flammhemmer im Probenmaterial zugesetzt wird, macht dieses Ergebnis Sinn.



Abbildung 10: REM-Mapping - Kohlenstoff



Abbildung 12: REM-Mapping - Sauerstoff



Abbildung 11: REM-Mapping - Silizium



Abbildung 13: REM-Mapping - Aluminium

Die REM-EDX-Mappings für die weiteren Elemente ergaben keine aussagekräftigen Ergebnisse, was ein erstes Anzeichen dafür ist, dass von diesen Elementen deutlich weniger in den Proben enthalten ist.

3.5. Extraktionsversuche

3.5.1. Durchführung der Extraktionsversuche

Alle Arbeitsschritte wurden zur Kontrolle auf der Analysenwaage durchgeführt.

Die Mold-Compound Proben wurden in 10mL Eprouvetten platziert und mit 2mL Extraktionsmittel versetzt. Die verschlossenen Eprouvetten wurden dann, je nach gewünschter Temperatur, ins Reck (Abbildung 14) oder ins Wasserbad (Abbildung 15) gestellt. Die Wasserbadtemperatur wurde dabei über ein Thermometer überwacht.



Abbildung 14: Extraktion bei RT



Abbildung 15: Extraktion im Wasserbad

Nach Ablauf der gewünschten Reaktionszeit wurden die Eprouvetten geschüttelt und die Extraktionslösung in eine neue Eprouvette abdekandiert. Die abdekandierten Extraktionslösungen wurden dann im Verhältnis 1:1 mit 2% HNO₃ / 4ppb Indium-Lösung stabilisiert. Die so erhaltenen Lösungen konnten anschließend mit ICP-MS analysiert werden.

Bei Temperaturen über 100°C konnte die Ausführung mit Eprouvetten im Wasserbad nicht durchgeführt werden. Deshalb wurde hier ein Mikrowellen-Aufschlusssystem (Multiwave 3000, Anton Paar, Österreich) verwendet. Für diese Versuchsanordnung wurden die Mold-Proben in die Teflonliner (Abbildung 16) platziert und mit 6mL Extraktionslösung versetzt. Die Teflonliner wurden mit den zugehörigen Kappen verschlossen und im Probenrotor (Abbildung 16) platziert. Der Rotor war mit acht Positionen ausgestattet. Auf Position eins befand sich in der zugehörigen Kappe ein Temperatur- und Drucksensor, welcher in den Teflonliner hinein reichte. Daher konnten von diesen acht Positionen sieben mit Probe bzw. Blindwerten befüllt werden. Auf Position eins wurde immer ein Blindwertansatz eingefüllt, welcher aber nicht zur Auswertung herangezogen werden durfte. Der Rotor wurde im Mikrowellen-Aufschlusssystem (Abbildung 17) platziert, das gewünschte Temperaturprogramm ausgewählt und gestartet.





Abbildung 16: Proben-Rotor & Teflonliner

Abbildung 17: Mikrowellen-Aufschlusssystem

Nach Ablauf der Reaktion im Mikrowellen-Aufschlusssystem wurden die Kappen geöffnet und dadurch belüftet. Die Extraktionslösungen wurden anschließend in 10mL Eprouvetten abdekandiert und dann im Verhältnis 1:1 mit 2% HNO₃ / 4ppb Indium-Lösung stabilisiert. Die so erhaltenen Lösungen konnten anschließend mit ICP-MS analysiert werden.

Um den Einfluss der verwendeten Verbrauchsmaterialen und Reagenzien berücksichtigen zu können wurden bei allen Versuchen Verfahrensblindwerte angefertigt und vermessen. Diese Verfahrensblindwerte durchliefen die identen Abläufe, nur ohne Probe.

Die extrahierten festen Proben wurden über Nacht bei 60°C im Trockenschrank getrocknet und konnten danach mit LA-ICP-MS und REM vermessen werden.

3.5.2. Kalibration für ICP-MS

Zur Quantifizierung wurde eine wässrige Kalibration herangezogen. Die dafür benötigten Standards bekannter Zusammensetzung wurden aus dem Multielementstandard VIII aus Tabelle 3 hergestellt.

Zu Beginn musste die MESVIII-Stammlösung (100mg/L) verdünnt werden um später daraus eine Standardreihe herstellen zu können (Tabelle 5).

MESVIII Verdünnung	Konzentration	Volumen (MESVIII)	Aufgefüllt mit pH2-HCl
1/10	10ppm	100μL MESVIII 100ppm	1mL
1/100	100ppb	100μL MESVIII 10ppm	10mL
1/20	5ppb	500μL MESVIII 100ppb	10mL

Aus diesen verdünnten MESVIII-Lösungen wurde, wie in Tabelle 6 dargestellt, die Standardreihe hergestellt.

Standard	Konzentration [ppb]	Volumen (MESVIII 5ppb) [mL]	Aufgefüllt mit pH2-HCl	Aufgefüllt mit 2% HNO₃ / 4ppb In
0	0	0		
1	0,1	0,18		
2	0,2	0,36		
3	0,5	0,90	4,5mL	9,0mL
4	1,0	1,80		
5	2,0	3,60		
6	10,0	0,90 (MESVIII 100ppb)		

Tabelle 6: Herstellung Standardreihe mit MESVIII-Lösungen

Diese Standardreihe wurde für alle späteren Versuche zur Quantifizierung herangezogen.

Bei allen gemessenen Standards und Probelösungen wurden 2ppb Indium, als interner Standard, zugegeben. Dieser diente zur Korrektur von Schwankungen der Messbedingungen. Die erhaltenen Messsignale wurden direkt in der Software durch Berücksichtigung der Indium-Signale korrigiert. Somit erhielt man beim Auslesen der Daten die bereits durch den internen Standard korrigierten Werte.

Aus den Daten der Kalibration wurden die Kalibrationsgeraden in den Abbildungen 18 bis 24 erstellt und für die weiteren Auswertungen herangezogen. Weiters wurden die Nachweisgrenzen der einzelnen Elemente berechnet (Tabelle 7). Sofern möglich wurde bei den gewählten Elementen für die Auswertung immer das signalintensivere Isotop (²³Na, ²⁴Mg, ²⁷Al, ⁶³Cu, ⁶⁴Zn, ¹³⁷Ba, ²⁰⁹Bi) herangezogen, das schwächere (²⁵Mg, ⁶⁵Cu, ⁶⁶Zn, ¹³⁸Ba) diente nur zur Kontrolle.



Abbildung 18: Kalibrationsgerade Natrium











Abbildung 19: Kalibrationsgerade Magnesium











Abbildung 24: Kalibrationsgerade Bismut

Die Kalibrationen waren für alle Elemente von 0,1 bis 10ppb im linearen Bereich. Bei der Messung mit ICP-MS konnten Nachweisgrenzen von 0,0009 bis 0,1250ppb (siehe Tabelle 7) und relative Standardabweichung von 0,5 bis etwa 2% erreicht werden. Bei den Elementen Natrium, Aluminium und Zink wurden erhöhte Blindwerte gemessen, welche bei den gemessenen Größenordnungen aber keinen negativen Einfluss auf die Extraktionsversuche hatten.

Limit of Detection (LOD)			
Element	m/z	Gehalt [ppb]	
Natrium	²³ Na	0,1250	
Magnesium	²⁴ Mg	0,0154	
Aluminium	²⁷ Al	0,0346	
Kupfer	⁶³ Cu	0,0217	
Zink	⁶⁴ Zn	0,0821	
Barium	¹³⁷ Ba	0,0089	
Bismut	²⁰⁹ Bi	0,0009	

Tabelle 7: Nachweisgrenzen Messungen ICP-MS

3.5.3. Kontrolle Reinheit Eprouvetten

Da die Analysen im Spuren- und Ultraspurenbereich stattfinden, sollte ein Einfluss der Eprouvetten (durch eventuelle Kontaminationen) auf die Ergebnisse im Vorfeld ausgeschlossen werden. Deshalb wurde ein Vorversuch zur Kontrolle der Reinheit der zur Verfügung stehenden Eprouvetten durchgeführt.

Es wurden vier vorhandene Eprouvettentypen herangezogen und überprüft (Tabelle 8).

Fabelle 8: Produktbeschreibun	g der verwendeten	Eprouvetten
-------------------------------	-------------------	-------------

Probe	Produktbezeichnung	Fassungsvermögen [mL]	Hersteller/Firma
E10	PP, Teströhre mit Rundboden	10	VWR, Germany
E15	PP, Zentrifugenröhre mit Schraubkappe	15	VWR, Germany
E50B	PP, Zentrifugenröhre mit Schraubkappe und Standring	50	Brand GmbH, Germany
E50W	PP, metallfreie Zentrifugenröhre mit Schraubkappe	50	VWR, Germany

Zusätzlich zur Art der Eprouvette wurde auch verglichen, ob es einen Unterschied macht die Eprouvetten vor der Benutzung zu waschen oder nicht.

Von jedem Typ wurden drei Stück direkt aus der Verpackung verwendet und drei weitere wurden zuvor mit 1%iger HNO₃ Lösung und Wasser gewaschen und anschließend luftgetrocknet.

Wie in Kapitel 3.5.1 beschrieben wurde die Extraktion ohne Mold-Probe mit pH2-HCl bei Raumtemperatur für 67 Stunden lang durchgeführt. Die erhaltenen Lösungen wurden mittels ICP-MS vermessen.

Bei der Messung wurde eine qualitative Überblicksanalyse (Survey-Scans) durchgeführt, welche vor allem für Aluminium und Magnesium erhöhte Werte lieferte. Zusätzlich wurde für diese beiden Elemente dann noch eine quantitative Analyse durchgeführt.

In Abbildung 25 und 26 sind die beiden Elemente grafisch dargestellt. Bei den Abkürzungen handelt es sich um die Probenbezeichnung aus Tabelle 8. Die Zahlen dahinter stehen für vorgewaschene (1) und unbehandelte (2) Eprouvetten.

In den Abbildungen ist zu erkennen, dass die Eprouvetten "E10" die besten Ergebnisse liefern. Ein signifikanter Unterschied zwischen vorgewaschen und unbehandelt ist nicht zu erkennen.









Sofern Verunreinigungen der Elemente vorhanden sind, bewegen sich diese im Bereich von wenigen ppb. Da die Eprouvetten "E10" die besten Ergebnisse zeigten und vom Fassungsvolumen her ausreichend waren, wurden diese für die weiteren Arbeiten herangezogen. Da ein Vorwaschen der Eprouvetten keinen Einfluss auf die Ergebnisse hatte, wurden diese direkt aus der Verpackung verwendet und man konnte so mögliche Kontaminationen durch den Waschprozess vermeiden.

3.5.4. Einfluss des pH-Werts

Der erste Einflussfaktor, den es zu überprüfen galt, war der pH-Wert. Es wurde angenommen, dass dieser eine große Rolle beim Einsatz des Materials spielt. Um einen Überblick über diesen Einfluss zu bekommen wurde ein Versuch dazu durchgeführt. Es wurden folgende Extraktionslösungen herangezogen:

- pH2: HCl (1/1000 Verdünnung von konz. HCl)
- pH7: Reinstwasser
- pH10: NH₄OH (1/100 Verdünnung von 25% NH₄OH)

Wie in Kapitel 3.5.1 beschrieben wurden für jeden pH-Wert drei Probenansätze 69 Stunden lang bei Raumtemperatur extrahiert.

Bei der ICP-MS Messung wurden Survey-Scans (qual. Überblicksanalyse) aller Elemente durchgeführt. Zur Interpretation wurden die gemessenen Intensitäten der Survey-Scans des Kalibrationsblindwerts mit den Verfahrensblindwerten und den Intensitäten der Proben verglichen. Dabei zeigte sich für die Elemente Magnesium, Aluminium und Kupfer ein signifikanter Intensitätsunterschied der Survey-Scans.

Beim Magnesium war bei pH2 der größte Unterschied zum Blank zu erkennen (siehe Abbildung 27).



Abbildung 27: Ergebnisse für Magnesium beim Vorversuch – Vergleich der pH-Werte

Bei Aluminium zeigte sich bei allen drei pH-Werten ein signifikanter Unterschied zum Kalibrationsblank. Beim Vergleich zwischen den Verfahrensblindwerten und den Proben zeigte sich der größte Unterschied bei der alkalischen Extraktion (Abbildung 28).



Abbildung 28: Ergebnisse für Aluminium beim Vorversuch – Vergleich der pH-Werte

Beim Kupfer waren ebenfalls bei pH2 die größten Intensitäts-Unterschiede zu erkennen (Abbildung 29).



Abbildung 29: Ergebnisse für Kupfer beim Vorversuch – Vergleich der pH-Werte

Da bei pH2 bei allen drei gewählten Elementen signifikante Unterschiede zum Blank und hohe Intensitäten zu erkennen waren, wurde dieser pH-Wert für weitere Versuche herangezogen. Die erhöhten Verfahrensblindwerte (Blanks) könnten von Verunreinigungen der verwendeten Chemikalien herführen, weshalb es auch bei den späteren Versuchen immer notwendig war diese bei den Versuchen dabei zu haben.

3.5.5. Einfluss Temperatur & Extraktionsdauer

Die elektronischen Bauteile und deren Einhausung sind in der praktischen Anwendung für längere Zeiträume erhöhten Temperaturen ausgesetzt. Deshalb wurden im nächsten Schritt die Temperatur und die Extraktionsdauer als zu untersuchender Einflussfaktoren gewählt. Diese wurden bei dieser Versuchsreihe gleichzeitig berücksichtigt und verglichen. Aufgrund der Ergebnisse des Versuchs zum Einfluss des pH-Werts wurden die weiteren Versuche, wie in Kapitel 3.5.1 beschrieben, bei pH2 durchgeführt.

Für jede Temperatur und Zeit wurden jeweils drei Proben und drei Blindwerte vorbereitet. Bei den Versuchen mit Raumtemperatur und im Wasserbad bei 53°C und 85°C wurden Extraktionszeiten von 60, 120 und 360 min gewählt. Um auch eine Langzeitwirkung berücksichtigen zu können, wurden für die Temperaturen RT (Raumtemperatur) und 53°C zusätzlich Zeiten von 15 und 24 Stunden gewählt. Durch die offene Ausführung des Wasserbads konnten die Versuche bei 85°C nur mit maximal 360min durchgeführt werden.

Die erhaltenen Intensitäten wurden mit Hilfe der ebenfalls gemessenen Standards ausgewertet und in "ng/g Polymer" umgerechnet.

Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 30 bis 40 dargestellt und sind Mittelwerte aus jeweils drei Einzelmessungen.

In Abbildung 30 sind die Ergebnisse der Versuche für die zuvor erwähnten Temperaturen (RT, 53°C, 85°C) und Reaktionszeiten (60, 120, 360, 900, 1440min) bei pH2 für Magnesium wiedergegeben. Man kann hier zwei Verläufe beobachten. Erstens ist erkennbar, dass je länger extrahiert wird, desto mehr Magnesium findet sich in den Probelösungen. Zweitens lässt sich bei erhöhter Temperatur mehr Magnesium extrahieren. Allerdings scheint es so, als würde sich hier bei etwa 550ng/g Polymer ein Maximum einstellen. Dies könnte mehrere Gründe haben:

- Sättigung der Probelösung mit Magnesium
- Vollständige Extraktion von Magnesium aus der Probe
- Extraktion findet nur oberflächlich statt und tieferes Magnesium kann bei den gewählten Bedingungen nicht erreicht werden



Abbildung 30: Ergebnisse für Magnesium bei pH2 für Temperaturen <100°C

In Abbildung 31 sind die Ergebnisse für Aluminium zusammengefasst und grafisch dargestellt. Wie beim Magnesium sind steigende Werte für längere Extraktionsdauer und erhöhter Temperatur erkennbar. Im Gegensatz zu den Ergebnissen beim Magnesium stellt sich hier kein eindeutiges Plateau bei einem gewissen Wert ein. Je höher die Temperatur, desto mehr Aluminium lässt sich extrahieren. Zwischen den drei Temperaturen wurde jedes Mal eine Intensitätserhöhung observiert. Im Vergleich zum Magnesium ist weiters erkennbar, dass sich deutlich mehr Aluminium aus der Probe extrahieren lässt.



Abbildung 31: Ergebnisse für Aluminium bei pH2 für Temperaturen <100°C

Die Ergebnisse für Magnesium und Aluminium konnten mit relativen Standardabweichungen von ca. 2-10% reproduziert werden.

Bei Betrachtung der Ergebnisse für Kupfer (Abbildung 32) lässt sich der, zuvor bei Magnesium und Aluminium beobachtete ansteigende Trend nicht mehr erkennen. Vor allem die Standardabweichung ist bei allen Ergebnissen sehr hoch und zeigt starke Schwankungen (teilweise >100% RSD) der Einzelwerte auf. Im Vergleich zu Aluminium und Magnesium ist insgesamt auch weniger Kupfer in den Probelösungen enthalten, wobei die Messung bei 24 Stunden und 53°C eine Ausnahme darstellt.



Abbildung 32: Ergebnisse für Kupfer bei pH2 für Temperaturen <100°C

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass sich bei steigender Extraktionszeit und steigender Temperatur jeweils auch mehr Spurenelemente aus dem Material extrahieren lassen. In der Praxis werden die Bauteile und Materialien allerdings bei Temperaturen über 100°C eingesetzt, was es notwendig machte diesen Einfluss zu untersuchen.

Mit der bisher verwendeten Anordnung (Wasserbad) war es aber nicht möglich Temperaturen über 100°C einzustellen. Deshalb wurde für Temperaturen >100°C ein Mikrowellen-Aufschlusssystem verwendet.

Zur weiteren Untersuchung wurden die Temperaturen 125, 175 und 200°C gewählt. Diese wurden über Temperaturprogramme (Tabelle 9 bis 11) im Mikrowellen-Aufschlusssystem eingestellt bei denen die gewünschte Temperatur 35min lang gehalten wurde. In Abbildung 33 ist das Temperaturprogramm für 200°C als Beispiel grafisch dargestellt.

Tabelle 9	: Temperaturprogramm	für 200°C
-----------	----------------------	-----------

Phase	Power [W]	Rampe [min]	Haltezeit [min]	Lüftung
1	500	08:00	08:00	1
2	900	15:00	35:00	1
3	0		15:00	3

Tabelle 10: Temperaturprogramm für 175°C

Phase	Temperatur [°C]	Rampe [min]	Haltezeit [min]	Lüftung
1	175	31:00	35:00	1
2	0		15:00	3

Tabelle 11: Temperaturprogramm für 125°C

Phase	Temperatur [°C]	Rampe [min]	Haltezeit [min]	Lüftung
1	125	31:00	35:00	1
2	0		15:00	3



Abbildung 33: Temperaturprogramm für Mikrowellen-Versuche bei 200°C

Bei Magnesium (Abbildung 34) und Aluminium (Abbildung 35) ist derselbe Trend wie bei den Wasserbad-Versuchen zu erkennen. Bei steigender Temperatur lässt sich mehr Magnesium und Aluminium aus den Proben extrahieren.



Abbildung 34: Ergebnisse für Magnesium bei pH2 für Temperaturen >100°C



Abbildung 35: Ergebnisse für Aluminium bei pH2 für Temperaturen >100°C

Bei Kupfer (Abbildung 36) sind wieder stark schwankende Werte ohne Trend zu erkennen.



Abbildung 36: Ergebnisse für Kupfer bei pH2 für Temperaturen >100°C

Durch die erhöhten Temperaturen konnten, trotz kurzer Reaktionszeit, deutlich größere Mengen der Elemente extrahiert werden. Dies ermöglichte auch die Untersuchung anderer Elemente, für die man dadurch messbare Signale erhielt. Aufgrund des besseren Extraktionsverhaltens bei diesen Bedingungen konnten die Elemente Natrium, Zink, Barium und Bismut ebenfalls analysiert werden.

Bei Natrium (Abbildung 37) und Zink (Abbildung 38) ist derselbe ansteigende Trend, wie bei Magnesium und Aluminium, zu erkennen. Durch die hohen Temperaturen >100°C lassen sich hier auch Mengen bis in den μ g/g Bereich extrahieren.



Abbildung 37: Ergebnisse für Natrium bei pH2 für Temperaturen >100°C



Abbildung 38: Ergebnisse für Zink bei pH2 für Temperaturen >100°C

Bei Barium (Abbildung 39) lassen sich bei allen drei Temperaturen nur etwa 10ng/g Polymer heraus extrahieren. Hier ist also kein ansteigender Trend zu erkennen, was darauf hindeutet, dass entweder nicht mehr Barium vorhanden ist oder sich nicht mehr extrahieren lässt.



Abbildung 39: Ergebnisse für Barium bei pH2 für Temperaturen >100°C

Bei Bismut (Abbildung 40) ist wieder, bei steigender Temperatur, ein ansteigender Trend zu erkennen. Im Vergleich zu den anderen Elementen lässt sich aus den Proben allerdings deutlich weniger Bismut extrahieren.



Abbildung 40: Ergebnisse für Bismut bei pH2 für Temperaturen >100°C

Um den großen Einfluss der Temperatur auf das Extraktionsverhalten nochmal deutlich darzustellen, wurden in den Abbildungen 41 bis 43 die Ergebnisse von zwei verschiedenen Extraktionsbedingungen miteinander verglichen.

- Blau: 53°C Extraktion bei 360min Extraktionsdauer
- Rot: 200°C Extraktion bei 35min Haltezeit beim Maximum

Bei Aluminium und Magnesium sind, trotz deutlich kürzerer Reaktionszeit, signifikant höhere Werte bei 200°C Extraktionstemperatur erkennbar. Diese Tatsache zeigt, dass die Temperatur einen großen Einfluss auf das Extraktionsverhalten der Probe hat.



Abbildung 41: Vergleich der Temperaturen 53°C und 200°C für Magnesium bei pH2



Abbildung 42: Vergleich der Temperaturen 53°C und 200°C für Aluminium bei pH2

Beim Kupfer ergeben sich für beide Temperaturen in etwa die gleichen Werte, allerdings mit hohen Standardabweichungen. Dies deutet darauf hin, dass die Extraktion schlecht reproduzierbar ist oder die Kupfer-Gehalte der Probe stark unterschiedlich sind.



Abbildung 43: Vergleich der Temperaturen 53°C und 200°C für Kupfer bei pH2

Für die Elemente Natrium, Zink, Barium und Bismut kann dieser Vergleich nicht dargestellt werden, weil diese erst bei den Messungen über 100°C dazu genommen wurden.

Die Belastungen der Bauteile bei Temperaturen über 100°C sind in der Praxis aber deutlich länger als 35min. Um eine längere Einflussdauer bei Temperaturen über 100°C bewerkstelligen zu können wurde eine weitere Versuchsreihe angesetzt. Dafür wurde in 4 Telfonliner je eine Probe und in 4 Teflonliner je ein Blindwert, wie in Kapitel 3.5.1 beschrieben, mit pH2-HCl angesetzt. Als Temperaturprogramm wurde jenes für 200°C (Tabelle 9) gewählt. Es wurden nacheinander vier Runden durchgeführt und nach jeder Runde eine der Proben entnommen. Nach der Entnahme einer Probe wurde in der nächsten Runde eine Reinigung an dieser Position durchgeführt. Danach konnte in der übernächsten Runde ein Blindwert angesetzt werden. Durch diese Vorgehensweise konnte für jede Runde ein Blindwert und eine Probe erhalten werden. Die erhaltenen Extraktionslösungen wurden dann mittels ICP-MS vermessen.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass die Temperatur einen großen Einfluss auf die extrahierbare Menge eines Elements hat. Trotz der kurzen Extraktionsdauer bei den Temperaturen über 100°C wurden teils hohe Konzentrationen der Analyten aus den Proben extrahiert. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in den Abbildungen 44 bis 50 dargestellt. Leider hatten wir nur eine limitierte Anzahl an Probenmaterial zur Verfügung, weshalb für diese Versuchsreihe nur Einzelergebnisse vorliegen, wodurch eine gewisse Unsicherheit der Messungen nicht ausgeschlossen werden kann. Trotz möglicher Unsicherheit aufgrund der Einzelergebnisse, ist bei Magnesium ein ansteigender Trend bei mehrmaliger Extraktion zu erkennen. Allerdings dürfte sich ab der dritten Runde ein Maximum einstellen und sich nicht mehr Magnesium extrahieren lassen. Dies könnte dieselben Gründe wie bei den Versuchen unter 100°C haben:

- Sättigung der Probelösung mit Magnesium
- Vollständige Extraktion von Magnesium aus der Probe
- Extraktion findet nur oberflächlich statt und tieferes Magnesium kann bei den gewählten Bedingungen nicht erreicht werden



Abbildung 44: Ergebnisse für Magnesium bei pH2 für Temperatur 200°C

Auch beim Aluminium zeigt sich derselbe Trend wie bei Magnesium. Ab der dritten Runde stellt sich ein Maximum der Extraktion ein.





Wie schon bei allen Versuchsreihen zuvor zeigt auch hier das Kupfer keinen eindeutigen Trend und eher schwankende Ergebnisse. Aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit in den Vorversuchen ist dies aber nicht verwunderlich.



Abbildung 46: Ergebnisse für Kupfer bei pH2 für Temperatur 200°C

Bei den Elementen Natrium, Zink und Bismut ist ebenfalls ein maximaler Gehalt ab der dritten Runde zu erkennen.



Abbildung 47: Ergebnisse für Natrium bei pH2 für Temperatur 200°C



Abbildung 48: Ergebnisse für Zink bei pH2 für Temperatur 200°C

Die Ergebnisse für Barium zeigen keinen eindeutigen Trend. Aber schon bei den vorherigen Versuchen wurde bei etwa 15ng/g Polymer ein Maximum erreicht. Ausnahme bildet hier die zweite Runde. Die anderen drei Runden würden dieses Maximum, der vorherigen Versuchsreihe, bestätigen.



Abbildung 49: Ergebnisse für Barium bei pH2 für Temperatur 200°C



Abbildung 50: Ergebnisse für Bismut bei pH2 für Temperatur 200°C

Die erhaltenen Ergebnisse dieser Versuchsreihe deuten einen weiteren steigenden Trend bei 200°C und längerer Extraktionsdauer an. Allerdings werden diese Ergebnisse stark durch die gewählte Durchführung beeinträchtigt. Die Temperatur wurde nicht, wie bei den Wasserbad-Versuchen, konstant gehalten, sondern es wurden mehrere Runden im Mikrowellen-Aufschlusssystem durchgeführt. Dadurch erfahren die Proben, die mehrere Runden absolvieren ein mehrmaliges Aufheizen und Abkühlen. Wie sich dieser Vorgang auf das Extraktionsverhalten auswirkt kann nicht bestimmt werden. Weiters wäre es möglich, dass die Teflonliner und deren Kappen leicht undicht sind und dadurch minimale Verdampfungsverluste auftreten, die dann die erhaltenen Ergebnisse verfälschen würden.

3.5.6. Einfluss der Oberfläche

Die erhaltenen Proben hatten eine vorgegebene Größe und daher auch eine definierte Oberfläche. Bei der flüssigen Extraktion stellte sich die Frage ob diese nur oberflächlich stattfindet oder auch in die Tiefe geht.

Zur Kontrolle des Einflusses der Oberfläche wurden Proben mit unterschiedlichen Abmessungen verwendet. Zum Vergleich wurden sechs Proben mit den Abmessungen von 10x10x0,5mm zur Verfügung gestellt.

Es wurden 2 Ansätze mit jeweils drei dieser Proben in einer Eprouvette vorbereitet und, wie in Kapitel 3.5.1 beschrieben, mit pH2-HCl bei 53°C für 24 Stunden lang extrahiert. Die erhaltenen Probelösungen wurden mittels ICP-MS vermessen. Als Referenz dazu wurden die Ergebnisse des Versuches zum Einfluss von Temperatur und Extraktionsdauer (Proben: 10x10x1,5mm) herangezogen.

Durch die Verwendung von drei 0,5mm hohen Proben erhält man eine fast dreimal so große Oberfläche wie bei einer 1,5mm hohen Probe. Würde die Extraktion nur in den oberflächennahen Schichten stattfinden müsste man etwa dreimal so hohe Werte für die gewählten Elemente erhalten.

Beim Magnesium erhält man, wie schon beim Versuch zum Einfluss der Temperatur und Extraktionsdauer unter 100°C, einen maximalen Wert von etwa 550ng/g Polymer. Daher gibt dieser Versuch keinen Aufschluss über den Einfluss der Oberfläche für die Extraktion vom Magnesium. Dieses Ergebnis deutet eher daraufhin, dass sich bei diesen Bedingungen nicht mehr Magnesium extrahieren lässt bzw. sich die Extraktionslösung mit Magnesium gesättigt hatte.

Betrachtet man Abbildung 51 ist dieser Trend für Aluminium allerdings gut erkennbar. Die beiden Ansätze mit 0,5mm hohen Proben sind etwa dreimal so groß wie jene der 1,5mm hohen Probe. Die Ergebnisse von Kupfer weisen, wie bei allen Versuchen dieser Arbeit, starke Schwankungen zwischen den Messungen auf und geben daher wenig Auskunft über den Einfluss der Oberfläche.



Abbildung 51: Ergebnisse zum Vergleich des Einflusses der Oberfläche

Durch die limitierte Anzahl an zur Verfügung stehenden Proben konnten von den Messungen mit 0,5mm hohen Proben nur 2 Einzelansätze durchgeführt werden.

3.5.7. Einfluss der Extraktionslösung

Welchen Einfluss unterschiedliche Extraktionslösungen haben können zeigte schon der Vorversuch, bei dem die pH-Werte miteinander verglichen wurden (Kapitel 3.5.4). Für diese Versuchsreihe wurde je eine Probe, wie in Kapitel 3.5.1 beschrieben, mit 1%iger NH₄OH Lösung, pH2-HCl, Wasser und 0,1w-% Ascorbinsäure angesetzt. Die Extraktionen wurden bei 53°C für 360min lang durchgeführt. Die erhaltenen Probelösungen wurden dann mit ICP-MS vermessen.

Aufgrund der limitierten Anzahl an, zur Verfügung stehenden, Mold-Compound Proben konnte pro Extraktionsmittel nur ein Ansatz durchgeführt werden.







Bei Aluminium (Abbildung 53) zeigen sich wieder ähnlich Werte bei pH2 und dem Komplexbildner. Allerdings lässt sich vom Aluminium im basischen Bereich deutlich mehr extrahieren. Da im Probenmaterial Al(OH)₃ als Flammhemmer zugegeben wird und sich dieses im basischen Bereich besser extrahieren lässt, ist dieses Ergebnis leicht zu erklären.



Abbildung 53: Ergebnisse für Aluminium beim Vergleich der Extraktionslösungen

Beim Kupfer zeigen sich gänzlich andere Ergebnisse. Hier würde sich im neutralen Bereich und beim Komplexbildner am meisten extrahieren lassen. Beachtet man allerdings die stark schwankenden Ergebnisse für Kupfer der vorherigen Versuchsreihen sind diese Werte mit Bedacht zu interpretieren. Erwartet hätte man durch die chemischen Eigenschaften des Kupfers eine erhöhte Extraktion im sauren Bereich (Pourbaix Diagramm).



Abbildung 54: Ergebnisse für Kupfer beim Vergleich der Extraktionslösungen

Von den Elementen Natrium (Abbildung 55) und Zink (Abbildung 56) lässt sich im sauren Bereich mit Abstand am meisten extrahieren. Die anderen drei Extraktionsmittel haben deutlich geringeren Einfluss.



Abbildung 55: Ergebnisse für Natrium beim Vergleich der Extraktionslösungen



Abbildung 56: Ergebnisse für Zink beim Vergleich der Extraktionslösungen

Im Fall von Barium (Abbildung 57) spielt die Auswahl des Extraktionsmittels keine allzu große Rolle. Alle vier gewählten Lösungen bringen ähnliche Ergebnisse, nur im basischen Bereich lässt sich etwas weniger Barium aus den Proben extrahieren.



Abbildung 57: Ergebnisse für Barium beim Vergleich der Extraktionslösungen

Das Element Bismut (Abbildung 58) zeigt beim Komplexbildner und im sauren pH-Bereich die stärkste Extraktion. Zu beachten ist hier aber, dass die extrahierten Mengen generell sehr gering sind.



Abbildung 58: Ergebnisse für Bismut beim Vergleich der Extraktionslösungen

3.6. Untersuchung der festen Mold-Compound Proben

3.6.1. Versuche mit Laserablation

3.6.1.1. Charakterisierung der festen Probe

Um eventuelle oberflächliche Verunreinigungen im festen Probenmaterial identifizieren zu können wurde ein Linienscan einer bereits extrahierten Probe, von welcher quantitative Ergebnisse vorlagen, angefertigt. Diese Probe war für 24 Stunden bei 53°C extrahiert worden (Probe 24.1). Es wurden mehrere nebeneinander liegenden Linienscans abgerastert. Dies erfolgte mit folgenden Paramatern:

Parameter			
Energie 70%			
Wiederholungsrate	20Hz		
Laserstrahldurchmesser	20µm		
Scan-Geschwindigkeit	60µm/s		

Tabelle 12: Parameter für Linienscan-Messung von Probe 24.1

In Abbildung 59 ist ein Ausschnitt des Linienscans abgebildet. Auf der logarithmischen Skala sind für Aluminium (blau) kontinuierliche Signale erkennbar, was für eine relativ homogene Verteilung in der Probe spricht. Beim Signalabfall bei etwa 410sec handelt es sich um den Linienwechsel des Lasers. Bei Bismut (pink) ist ebenfalls ein kontinuierliches Signalniveau erkennbar, welches durch mehrere intensitätsunterschiede/-wechsel unterbrochen wird. Dies spricht für eine Verteilung in der Probe und lokale Ansammlungen von Bismut. Bei Kupfer (grün) sind nur einzelne Signalausschläge vorhanden, was für eine stark inhomogene Verteilung spricht. Entweder ist Kupfer inhomogen im Probenmaterial vorhanden oder es handelt sich um oberflächliche Verunreinigungen.



Abbildung 59: Ausschnitt des Linienscans von Probe 24.1 mittels LA-ICP-MS

Um eine Differenzierung zwischen der Oberfläche und der Bulkzusammensetzung im Material zu erhalten wurde ein weiterer Versuch durchgeführt. Diesmal wurde ein "Pattern" auf einer, 24 Stunden bei 53°C extrahierten, Probe (Probe 24.3) aufgenommen. Dafür wurde eine Fläche von 600x600µm, wie in Abbildung 60 dargestellt, abgerastert. Durch das schnelle abrastern dieser Fläche wurde der Einfluss von Interferenzen reduziert. Diese Fläche wurde achtmal hintereinander abgetragen und somit in die Tiefe gemessen. Es wurden folgenden Parametern eingestellt:

Parameter				
Energie 90%				
Wiederholungsrate	20Hz			
Laserstrahldurchmesser	100µm			
Scan-Geschwindigkeit	400µm/s			

Tabelle 13: Parameter für "Pattern"-Messung von Probe 24.3



Abbildung 60: Laserverlauf bei "Pattern"-Messung

Die abgetragene Fläche wurde anschließend mit einem Mikroskop vermessen, um feststellen zu können wie tief in die Probe Material abgetragen wurde. Die Vermessung erfolgte durch eine am Mikroskop geschulte Mitarbeiterin des Instituts.

In Abbildung 61 sind die acht abgetragenen Ebenen dargestellt. Bei allen drei gewählten Elementen ist kein signifikanter Signalabfall zwischen den unterschiedlichen Ebenen erkennbar. Aluminium (rot) und Magnesium (blau) zeigen konstante Signale ohne größere Ausschläge, was wieder auf eine homogene Verteilung dieser Elemente schließen lässt. Beim Kupfer (grün) ist, unter diesen Messbedingungen, ein Signal mit kontinuierlichem Niveau zu erkennen, welches durch Signalausschläge in beide Richtungen geprägt ist. Es zeigt aber ein eindeutiges Vorhandensein von Kupfer, auch in tieferen Ebenen, wodurch man oberflächliche Verunreinigungen ausschließen kann.



Abbildung 61: Pattern-Aufnahme von Probe 24.3 mittels LA-ICP-MS

Die abgetragene Fläche wurde anschließend per Lichtmikroskop vermessen, um die Abtragtiefe feststellen zu können.

Bei der Vermessung des Kraters (Abbildung 62) wurde eine durchschnittliche Tiefe von etwa 50µm festgestellt, welche durch den Abtrag von acht Ebenen generiert wurde.

An den äußeren Rändern bildeten sich tiefere Stellen. Dies liegt daran, dass der Laser beim Abtrag der Linien an den Randstellen einen Richtungswechsel vornimmt und daher dort eine etwas längere Verweilzeit hat. Dadurch sind deutlich größere Abtragtiefen als in der Kratermitte vorhanden.



Abbildung 62: Vermessung der Pattern-Aufnahme auf Probe 24.1

3.6.1.2. Veränderung der extrahierten Probe

Um den Verlauf der Extraktion in der Probe analysieren zu können, wurden Tiefenprofile mittels LA-ICP-MS aufgenommen.

Hierfür wurden eine undbehandelte Probe und eine Probe, die im Mikrowellen-Aufschlusssystem bei 200°C extrahiert und im Trockenschrank bei 60°C für mehrere Stunden getrocknet wurde, vermessen. Das Tiefenprofil wurde dann mit den in Tabelle 14 angeführten Parametern vermessen. Es wurden 5 Analysenpunkte (Spots) auf der Probenoberfläche gewählt und eingestellt. Diese Spots wurden dann schrittweise per Laserschuss abgetragen und gemessen. Mit jedem Laserschuss auf einen Spot kam man tiefer in das Probenmaterial und erzeugte so ein Tiefenprofil. Die Werte der 5 Analysenpunkte werden zur Auswertung gemittelt. In Abbildung 63 ist der Abtrag eines Spots grafisch dargestellt.

Parameter				
Energie 50%				
Laserstrahldurchmesser	100µm			
1 Laserschuss / Schicht				
30 Schichten				

Tabelle	14:	Parameter	für	Tiefenpro	fil-Messung

LASER BEAM	
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	
10	
11	
12	
Sample	

Abbildung 63: Schematische Darstellung der Tiefenprofil-Messung

Durch Auftragung der erhaltenen Signale gegen die jeweilige Schicht ist ein Tiefenprofil erkennbar. Bei der unbehandelten Probe (Abbildung 64) ist ein konstantes Signal von der ersten bis zur dreißigsten (letzten) Ebene erkennbar, was für eine homogene Verteilung des Magnesiums in die Tiefe der Probe spricht.



Abbildung 64: Tiefenprofil für Magnesium einer unbehandelten Probe

Bei Betrachtung der Messergebnisse für eine bei 200°C extrahierten Probe (Abbildung 65) ist ein anderer Trend erkennbar. In den oberflächennahen Ebenen ist deutlich weniger Magnesium vorhanden als in den tieferen Schichten. Man kann einen Extraktionsgradienten in die Tiefe beobachten.



Abbildung 65: Tiefenprofil für Magnesium einer bei 200°C extrahierten Probe

Die Auswertung erfolgte nur für Magnesium. Aluminium ist in der Probe in so großen Mengen vorhanden, dass die extrahierte Menge keinen Gradienten sichtbar machte. Bei den stark schwankenden Kupfer Ergebnissen macht die Messung eines Tiefenprofils wenig Sinn, da sich die Werte nicht reproduzieren lassen. Bei den anderen vier Elementen waren die Messsignale nicht stark genug um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten.

3.6.2. REM – Analyse

Um den Einfluss der Extraktionen auf die Beschaffenheit der Oberfläche kontrollieren zu können wurden Messungen mit dem REM durchgeführt.

Der einzige Probenvorbereitungsschritt war eine Markierung der unbehandelten Probe. Dazu wurden mit Hilfe des Lasers für die Laserablation die Vorder- und Rückseite, wie in Abbildung 66 und 67 markiert.



Abbildung 66: Laser-Markierung (Vorderseite)



Abbildung 67: Laser-Markierung (Rückseite)

Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops wurde in unmittelbarer Nähe zu den Markierungen markante Punkte und Strukturen gesucht und eine REM-Aufnahme der Probenoberflächen (Abbildungen 68 und 70) durchgeführt.

Anschließend wurde die Probe 24 Stunden bei 53°C extrahiert und im Trockenschrank bei 60°C getrocknet.

Nach der Extraktion wurden die markanten Stellen mit dem REM wieder gesucht und weitere Aufnahmen der Probenoberflächen durchgeführt (Abbildungen 69 und 71).

Bei Betrachtung der Abbildungen sind weder auf der Vorder- oder Rückseite oberflächliche Unterschiede vor und nach der Extraktion zu erkennen. Alle markanten Punkte und Strukturen lassen sich in jeweils beiden Abbildungen wiederfinden.



Abbildung 68: REM-Aufnahme vor Extraktion (Vorderseite)



Abbildung 69: REM-Aufnahme nach Extraktion (Vorderseite)



Abbildung 70: REM-Aufnahme vor Extraktion (Rückseite)



Abbildung 71: REM-Aufnahme nach Extraktion (Rückseite)

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Extraktionen keinen makroskopischen Einfluss auf die Oberflächenstruktur der Proben haben.

4. Zusammenfassung

In der praktischen Anwendung von elektronischen Bauteilen ist es oft notwendig diese vor den äußeren Umwelteinflüssen, wie Luftfeuchtigkeit, Temperatur und Druck zu schützen. Eine Schutzmöglichkeit stellt die Einhausung mit Polymer-Verbundwerkstoffen dar.

Im Zuge dieser Arbeit wurde das Auslaugungsverhalten von Spurenelementen des, zur Verfügung gestellten, Polymer-Verbundwerkstoffs Mold-Compound überprüft und analysiert. Dafür wurden mit Hilfe von flüssigen Extraktionsverfahren Umwelteinflüsse auf das Probenmaterial simuliert. Während der Arbeit wurden dabei die Zusammensetzung der Extraktionslösungen, die Reaktionstemperaturen und die Reaktionsdauer variiert um den Einfluss der einzelnen Parameter auf die Proben zu determinieren. Für die Bestimmung der extrahierbaren Anteile wurden die Messungen der Proben mittels ICP-MS durchgeführt. Die Quantifizierung erfolgte über eine wässrige Kalibration. Die erhaltenen Messergebnisse aus den Versuchen mit flüssiger Extraktion wurden mit weiteren Analysen der festen Proben mittels LA-ICP-MS und REM überprüft und bestätigt.

Bei den flüssigen Extraktionsversuchen ließen sich die Elemente Magnesium, Aluminium, Kupfer, Natrium, Zink, Barium und Bismut in Größenordnungen von einigen ng/g bis zu mehreren μ g/g extrahieren.

Es konnte gezeigt werden, dass die Wahl des Extraktionsmittels eine erhebliche Rolle spielt. Es wurden drei pH-Bereiche (sauer, neutral, alkalisch) und zusätzlich ein Komplexbildner (0,1w-% Ascorbinsäure) untersucht. Grundsätzlich waren die Ergebnisse stark vom Element abhängig. Im sauren Bereich konnten bei den meisten Elementen die höchsten Konzentrationen extrahiert werden. Im neutralen Bereich und beim Komplexbildner fanden zwar Extraktionen statt, welche vom Umfang aber deutlich geringer als im sauren Bereich ausfielen. Im alkalischen Bereich ließ sich vor allem Aluminium in größeren Mengen herauslösen. Daher wurden die weiteren Versuche dieser Arbeit bei pH2 durchgeführt.

Die Extraktionen im sauren Bereich wurden anschließend bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 200°C und Reaktionsdauern von 1 bis zu 24h vorgenommen. Bei Betrachtung dieser Ergebnisse zeigte sich, dass sich bei längerer Reaktionsdauer höhere Konzentrationen der Spurenelemente extrahieren lassen. Gleichzeitig wurden bei der Versuchsreihe die Reaktionstemperaturen variiert und verglichen. Dabei zeigte sich, dass sich bei den Temperaturen über 100°C deutlich größere Mengen an Spurenelementen extrahieren lassen, als bei jenen unter 100°C und das obwohl die Reaktionszeiten kürzer waren. Hier konnte gezeigt werden, dass die Temperatur einen größeren Einfluss auf die Extraktion hat, als die Reaktionsdauer.

Die Ergebnisse der Einzelmessungen der Elemente Magnesium, Aluminium, Natrium, Zink, Barium und Bismut konnten in den Versuchsreihen reproduziert (1-10% RSD) werden. Darüber hinaus konnte in fast allen Proben Kupfer gefunden werden, allerdings zeigten die extrahierten Kupferanteile stark schwankende Ergebnisse. Kupfer sollte im Probenmaterial eigentlich gar nicht vorhanden sein. Dadurch stellte sich die Frage, ob es sich hierbei um Messfehler, oberflächliche Verunreinigungen (z.B. durch Probenvorbereitung) oder tatsächlich um unerwünschte Kontaminationen in der Probe handelte. Diese Fragestellung wurde in weiteren Versuchen mittels LA-ICP-MS geklärt.

Bei den LA-ICP-MS Versuchen konnte, durch zwei unterschiedliche Messansätze, die Anwesenheit des Kupfers eindeutig bewiesen werden. Weiters konnte durch Messungen in die Tiefe ausgeschlossen werden, dass es sich um oberflächliche Verunreinigungen handelte.

Ob die flüssige Extraktion der Elemente nur oberflächlich stattfand wurde durch die Aufzeichnung eines Tiefenprofils mittels LA-ICP-MS geprüft. Die Auswertung erfolgte dabei für Magnesium, wo gezeigt werden konnte, dass es in der Probe einen Extraktionsgradienten gibt. Dies bestätigt die Vermutung, dass die Extraktionen zuerst an den oberflächennahen Schichten stattfinden und sich dann in die Tiefe fortsetzen.

Durch abschließende REM-Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass die Extraktion keine sichtbare Veränderung an der Oberfläche bewirkt. Durch eine Bildaufnahme und ein EDX-Element-Mapping des Probenquerschliffs konnte die Verteilung der Hauptbestandteile grafisch dargestellt werden.

5. Ausblick

Aufgrund der im Vorversuch erzielten Ergebnisse lag der Fokus auf der Extraktion im sauren pH-Bereich. In weiteren Arbeitsschritten sollten die anderen pH-Bereiche und auch der Einsatz weiterer möglicher Komplexbildner genauer überprüft werden. Der Vergleich der Extraktionslösungen in dieser Arbeit wurde bei Temperaturen bis zu 200°C und Reaktionsdauern bis maximal 24 Stunden durchgeführt. Im Betrieb sind die Materialien allerdings deutlich länger den erhöhten Temperaturen ausgesetzt, weshalb das Verhalten bei hohen Temperaturen und längerer Reaktionsdauer interessant wäre. Diese konnten mit dem benützten Setup allerdings nicht realisiert werden. Hier besteht noch Verbesserungsbedarf im methodischen Aufbau um Extraktionen bei höheren Temperaturen auch über lange Zeiträume durchführen zu können.

Da es sich um eine Simulation von Umweltbedingungen handeln soll, wäre es auch interessant eine Extraktionslösung zu finden bzw. zu generieren, welche jenen von Regen oder der natürlichen (Luft-)Feuchtigkeit sehr ähnlich ist. Da in diesen Flüssigkeiten Stoffe vorhanden sind, welche in den durchgeführten Simulationen nicht berücksichtig wurden, wie z.B. Citrate, Partikeln, usw. besteht hier noch verbesserungsbedarf.

Bei den untersuchten Proben handelte es sich um eine bestimmte Sorte des Polymer-Verbundwerkstoffs Mold-Compound. Es wäre interessant, ob sich bei den anderen Varianten dieses Werkstoffs ebenfalls Spurenelemente extrahieren lassen und ob man sich dabei in denselben Größenordnungen befindet.

Literaturverzeichnis:

- Kinjo, Noriyuki, et al., *Epoxy molding compounds as encapsulation materials for microelectronic devices*, Speciality Polymers/Polymer Physics. Springer Berlin Heidelberg, 1989. 1-48.
- [2] R. Thomas, *Practical Guide to ICP-MS*, Scientific Solutions, Gaithersburg, Maryland,
 U.SA. Marcel Dekker Inc., 2004
- [3] C.M.Barshick, D.C.Durckworth, D.H.Smith, *Inorganic Mass Spectrometry: Fundamentals and Applications*; 2000, Marcel Dekker Inc, New York
- [4] Jan Košler, Paul J. Sylvester, 9 Present Trends and the Future of Zircon in Geochronology: Laser Ablation ICPMS; 53(1):243-275. January 2003 with 110 Reads
- [5] H.E.Taylor, Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry: Practices and Techniques;2001 Pages 29-51
- [6] Günther, D. and B. Hattendorf, Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2005. 24(3):
 p. 255-265.
- [7] http://www.scispec.co.th/index.php/icp-systems/icp-ms-systems/104-thermoscientific-icap-q-icp-ms
- [8] http://www.speciation.net/Database/Instruments/New-Wave-Research-Inc/NWR213-Laser-Ablation-System-;i3105
- [9] Arbeitsunterlagen der kooperierenden Firma

Abbildungsverzeichnis:

Abbildung 1: Meinhard-Zerstäuber und Sprühkammer [2]	11
Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer Plasmafackel [3]	12
Abbildung 3: Schematischer Aufbau der "Interface-Region" bei einem ICP-MS Gerät [4]	13
Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines Quadrupol Massenanalysators [5]	14
Abbildung 5: Schematischer Aufbau einer LA-ICP-MS [6]	16
Abbildung 6: ThermoFisher Scientific Quadrupol ICP-MS iCAP Q [7]	18
Abbildung 7: NewWave, ESI213nm Nd:YAG Laser [8]	19
Abbildung 8: Probe – Polymer-Verbundwerkstoff ("Mold")	21
Abbildung 9: REM Bildaufnahme des Querschliffs	22
Abbildung 10: REM-Mapping - Kohlenstoff	22
Abbildung 11: REM-Mapping - Silizium	22
Abbildung 12: REM-Mapping - Sauerstoff	22
Abbildung 13: REM-Mapping - Aluminium	22
Abbildung 14: Extraktion bei RT	23
Abbildung 15: Extraktion im Wasserbad	23
Abbildung 16: Proben-Rotor & Teflonliner	24
Abbildung 17: Mikrowellen-Aufschlusssystem	24
Abbildung 18: Kalibrationsgerade Natrium	26
Abbildung 19: Kalibrationsgerade Magnesium	26
Abbildung 20: Kalibrationsgerade Aluminium	26
Abbildung 21: Kalibrationsgerade Kupfer	26
Abbildung 22: Kalibrationsgerade Zink	26
Abbildung 23: Kalibrationsgerade Barium	26
Abbildung 24: Kalibrationsgerade Bismut	27
Abbildung 25: Vergleich von Eprouvetten (Magnesium)	29
Abbildung 26: Vergleich von Eprouvetten (Aluminium)	29
Abbildung 27: Ergebnisse für Magnesium beim Vorversuch – Vergleich der pH-Werte	30
Abbildung 28: Ergebnisse für Aluminium beim Vorversuch – Vergleich der pH-Werte	31
Abbildung 29: Ergebnisse für Kupfer beim Vorversuch – Vergleich der pH-Werte	31
Abbildung 30: Ergebnisse für Magnesium bei pH2 für Temperaturen <100°C	33
Abbildung 31: Ergebnisse für Aluminium bei pH2 für Temperaturen <100°C	33

Abbildung 32: Ergebnisse für Kupfer bei pH2 für Temperaturen <100°C	. 34
Abbildung 33: Temperaturprogramm für Mikrowellen-Versuche bei 200°C	. 35
Abbildung 34: Ergebnisse für Magnesium bei pH2 für Temperaturen >100°C	. 36
Abbildung 35: Ergebnisse für Aluminium bei pH2 für Temperaturen >100°C	. 36
Abbildung 36: Ergebnisse für Kupfer bei pH2 für Temperaturen >100°C	. 36
Abbildung 37: Ergebnisse für Natrium bei pH2 für Temperaturen >100°C	. 37
Abbildung 38: Ergebnisse für Zink bei pH2 für Temperaturen >100°C	. 37
Abbildung 39: Ergebnisse für Barium bei pH2 für Temperaturen >100°C	. 38
Abbildung 40: Ergebnisse für Bismut bei pH2 für Temperaturen >100°C	. 38
Abbildung 41: Vergleich der Temperaturen 53°C und 200°C für Magnesium bei pH2	. 39
Abbildung 42: Vergleich der Temperaturen 53°C und 200°C für Aluminium bei pH2	. 39
Abbildung 43: Vergleich der Temperaturen 53°C und 200°C für Kupfer bei pH2	. 40
Abbildung 44: Ergebnisse für Magnesium bei pH2 für Temperatur 200°C	. 41
Abbildung 45: Ergebnisse für Aluminium bei pH2 für Temperatur 200°C	. 41
Abbildung 46: Ergebnisse für Kupfer bei pH2 für Temperatur 200°C	. 42
Abbildung 47: Ergebnisse für Natrium bei pH2 für Temperatur 200°C	. 42
Abbildung 48: Ergebnisse für Zink bei pH2 für Temperatur 200°C	. 43
Abbildung 49: Ergebnisse für Barium bei pH2 für Temperatur 200°C	. 43
Abbildung 50: Ergebnisse für Bismut bei pH2 für Temperatur 200°C	. 44
Abbildung 51: Ergebnisse zum Vergleich des Einflusses der Oberfläche	. 45
Abbildung 52: Ergebnisse für Magnesium beim Vergleich der Extraktionslösungen	. 46
Abbildung 53: Ergebnisse für Aluminium beim Vergleich der Extraktionslösungen	. 47
Abbildung 54: Ergebnisse für Kupfer beim Vergleich der Extraktionslösungen	. 47
Abbildung 55: Ergebnisse für Natrium beim Vergleich der Extraktionslösungen	. 48
Abbildung 56: Ergebnisse für Zink beim Vergleich der Extraktionslösungen	. 48
Abbildung 57: Ergebnisse für Barium beim Vergleich der Extraktionslösungen	. 49
Abbildung 58: Ergebnisse für Bismut beim Vergleich der Extraktionslösungen	. 49
Abbildung 59: Ausschnitt des Linienscans von Probe 24.1 mittels LA-ICP-MS	. 50
Abbildung 60: Laserverlauf bei "Pattern"-Messung	. 51
Abbildung 61: Pattern-Aufnahme von Probe 24.3 mittels LA-ICP-MS	. 51
Abbildung 62: Vermessung der Pattern-Aufnahme auf Probe 24.1	. 52
Abbildung 63: Schematische Darstellung der Tiefenprofil-Messung	. 53

Abbildung 64: Tiefenprofil für Magnesium einer unbehandelten Probe	. 54
Abbildung 65: Tiefenprofil für Magnesium einer bei 200°C extrahierten Probe	. 54
Abbildung 66: Laser-Markierung (Vorderseite)	. 55
Abbildung 67: Laser-Markierung (Rückseite)	. 55
Abbildung 68: REM-Aufnahme vor Extraktion (Vorderseite)	. 56
Abbildung 69: REM-Aufnahme nach Extraktion (Vorderseite)	. 56
Abbildung 70: REM-Aufnahme vor Extraktion (Rückseite)	. 56
Abbildung 71: REM-Aufnahme nach Extraktion (Rückseite)	. 56

Tabellenverzeichnis:

Tabelle 1: Parameter für ICP-MS Messungen	19
Tabelle 2: Parameter für LA-ICP-MS Messungen	20
Tabelle 3: Verwendete Reagenzien & Standardlösungen	20
Tabelle 4: Aufbau des Polymer-Verbundwerkstoffs [9]	21
Tabelle 5: Herstellung von MESVIII-Verdünnungen	25
Tabelle 6: Herstellung Standardreihe mit MESVIII-Lösungen	25
Tabelle 7: Nachweisgrenzen Messungen ICP-MS	27
Tabelle 8: Produktbeschreibung der verwendeten Eprouvetten	28
Tabelle 9: Temperaturprogramm für 200°C	35
Tabelle 10: Temperaturprogramm für 175°C	35
Tabelle 11: Temperaturprogramm für 125°C	35
Tabelle 12: Parameter für Linienscan-Messung von Probe 24.1	50
Tabelle 13: Parameter für "Pattern"-Messung von Probe 24.3	51
Tabelle 14: Parameter für Tiefenprofil-Messung	53