


  
**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
   
 Internationales Büro
   
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
   
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : <b>G01N 25/18, 25/72</b></p>	<b>A1</b>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/16079</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. März 2000 (23.03.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/06566</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 7. September 1999 (07.09.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 41 969.4      14. September 1998 (14.09.98)    DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH [DE/DE]; Weberstrasse 5, D-76133 Karlsruhe (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHULZ, Brigitte [DE/DE]; Heusstrasse 48, D-76351 Linkenheim-Hochstetten (DE). KRAFFT, Gerd [DE/DE]; Heidelberger Strasse 5a, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (DE). DUSZA, Lazlo [DE/DE]; Tullaweg 9, D-76229 Karlsruhe (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: METHOD FOR DETERMINING THE QUALITY OF ADHESION IN A LAMINAR STRUCTURE</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER QUALITÄT DER HAFTUNG IN EINEM SCHICHTVERBUND</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The aim of the invention is to provide a method which is non-destructive and which is not complicated in terms of the mathematics involved. To this end, one side of the laminar structure is irradiated with a short laser pulse, the temporal temperature profile caused by the laser pulse on the other side of the laminar structure is determined and the time taken to reach a given percentage of the maximum temperature is determined, this time being a measure of the quality of adhesion.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Aufgabe der Erfindung ist es, das Verfahren so auszugestalten, daß es zerstörungsfrei ist und ohne größeren mathematischen Aufwand auskommt. Gelöst wird diese Aufgabe durch Bestrahlen einer Seite des Schichtverbundes mit einem kurzen Laserimpuls, Erfassen des zeitlichen Temperaturverlaufs, der durch diesen Laserimpuls verursacht wird auf der anderen Seite des Schichtverbundes und Bestimmen der Zeit, nach der ein bestimmter Prozentsatz der maximalen Temperatur erreicht wird, wobei diese Zeit ein Maß für die Qualität der Haftung ist.</p>		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

## Verfahren zur Bestimmung der Qualität der Haftung in einem Schichtverbund

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung der Qualität der Haftung in einem Schichtverbund.

Verbindungswerkstoffe zum Fügen von Teilen werden in der Industrie in zunehmendem Maß eingesetzt.

Die meisten praktizierten Prüfverfahren zur Bestimmung der Haftfestigkeit, wie z. B. der Zugtest sind zerstörend. Die wenigen zerstörungsfreien Methoden, wie z. B. die Ultraschalluntersuchung, liefern nur Information über die Fehlstellen, aber nicht über die Güte des Kontakts (Habenicht G., 1997, "Kleben", Springer Verlag). Beim Laserflash-Prinzip (Bräuer G., Dusza L., Schulz B.: "The New Laser Flash Equipment LFA-427". Interceram 41 7/8, 1992.) wird dem Probekörper an der vorderen Seite kurzzeitig ein Energiepuls zugeführt und die Temperaturänderung an der Rückseite wird gemessen. Die Zeit des Temperaturanstiegs hängt in erster Linie bei homogenen Materialien von der Länge und Temperaturleitfähigkeit der Probe ab. Die Laserflash-Methode wird weltweit zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit benutzt. Die Ansätze zur Bestimmung des thermischen Kontaktwiderstands mit der Laserflash-Methode waren wegen der unvollständigen mathematischen Lösung nicht erfolgreich (Balageas D.L., Krapez J.C., Cielo P., 1986, "Pulsed photothermal modeling of layered material", J.Appl.Phys., 59 (2) 348 - 57).

Der thermische Kontaktwiderstand, als das Maß für die Verbindung zweier Materialien, kann nun mit der neuen korrekten mathematischen Modell (Dusza L., "Determination of Thermal Contact Resistance with Heat Loss Correction Using the Flash Method". High Temp.-High Press (1995/1996), 27/28, 475 - 483) bestimmt werden. Dies erfordert jedoch umfangreiche iterative Rechnungen durch Lösen von transzendenten Gleichungen bis zur optimalen Anpassung der berechneten Temperaturkurve an die jeweils gemessene.

Aufgabe der Erfindung ist es ein Verfahren zur Bestimmung der Qualität der Haftung in einem Schichtverbund zur Verfügung zu stellen, welches zerstörungsfrei ist und ohne größeren mathematischen Aufwand auskommt.

Gelöst wird diese Aufgabe durch die Merkmale des Patentanspruchs 1. Die Unteransprüche beschreiben vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens.

Der thermische Kontaktwiderstand ist der Widerstand des Wärmetransports an einer Grenzfläche. Ein hoher thermischer Kontaktwiderstand bedeutet schlechte Übertragung der Wärmewellen, was auf eine schlechte Ankopplung der zwei Materialien an der Grenzfläche hinweist. Der thermische Kontaktwiderstand ist dementsprechend umgekehrt proportional zur Adhäsion. Das erfindungsgemäße Verfahren beruht auf der Erkenntnis, daß der thermische Kontaktwiderstand proportional zu dem Zeitintervall ist, nachdem ein bestimmter Prozentsatz der maximalen Temperatur beim Laserflash-Verfahren erreicht wird. 50 % sind ein optimaler Wert für diesen Prozentsatz. Dieses neue zerstörungsfreie, berührungslose und schnelle Verfahren kann in der Industrie zur Bestimmung der Haftfestigkeit, bzw. zur Kontrolle des Aushärtungs- oder des Trocknungsprozesses im verbindenden Medium eingesetzt werden.

Mit Hilfe einfacher Zeitmessungen im Temperatur-Zeitdiagramm können also qualitative Aussagen über die Festigkeit von Fügeverbindungen gemacht werden.

Die Erfindung wird im folgenden näher erläutert. Nach dem Auftreffen eines kurzen Laserimpulses auf eine Probe steigt die Temperatur der Probe auf der dem Laserimpuls abgewandten Seite an, geht durch ein Maximum und fällt dann wieder ab. Dieser Temperaturverlauf wird z. B. mit einem IR-Sensor erfaßt. Die Zeit bis zum Erreichen der Hälfte der Maximaltemperatur ist ein optimaler Parameter für die Festigkeit der Fügeverbindung.

Zeiten bis zum Erreichen eines Wertes von 20 - 90 % der Maximaltemperatur sind auch als Parameter möglich.

Soll die Messung quantifiziert werden, muß eine Kalibrierkurve aufgenommen werden.

Dazu werden Proben mit verschiedenen Verbindungseigenschaften hergestellt. Das kann durch unterschiedliche Mengenzugaben von inerten Materialien zu der die Verbindung vermittelnden Schicht erfolgen oder durch unterschiedliche prozentuale Flächenbedeckung dieser Schicht (z. B. 20, 40, 60, 80 und 100 %), wobei die Flächenrauerung klein ist, gegen die Ausdehnung der Bestrahlungfläche durch den Laser. Von diesen Proben werden einerseits die "Halbtemperaturzeiten" und andererseits mit konventionellen Mitteln die Zugfestigkeiten ermittelt. Daraus wird dann die Kalibrierkurve erzeugt.

Für Trocknungsprozesse zeigt sich eine Zunahme des thermischen Kontaktwiderstands mit der Zeit.

Diese charakteristische Änderung des Widerstands ermöglicht z. B. die Kontrolle oder Überwachung einer feuchten Beschichtung durch das Verfahren.

Der thermische Kontaktwiderstand eines Epoxid-Harz-Klebers fällt mit der Zeit ab. Nach zwei Stunden ändert sich der abfallende Trend des ermittelten Widerstandes.

Die Vernetzung des Klebstoffes beginnt zwei Stunden nach dem Zusammenmischen der zwei Komponenten (Angabe des Herstellers). Der Anstieg des Widerstands nach zwei Stunden weist auf (diese) chemische Änderung innerhalb des Klebstoffes hin. Nach abgeschlossener Vernetzung fällt der Kontaktwiderstand weiter ab, bis zum Erreichen der Endfestigkeit.

Gegenüber den Ultraschall-Verfahren wird mit der neuen Methode nicht nur das Vorhandensein der Fehlstellen ermittelt (als Ja-

Nein-Antwort), sondern die quantitativen Ergebnisse reagieren auf die feinen Änderungen in der Verbindung.

Die Methode des thermischen Kontaktwiderstands kann in der Produktion, Qualitätssicherung und in den Entwicklungslabors in den Gebieten wie z.B. Farben- und Lackindustrie, Klebstoffindustrie, Hersteller von Schichtwerkstoffen, Auto- und Flugzeugindustrie eingesetzt werden. Die Qualität von verschiedenen Verbindungstechniken kann ebenfalls untersucht werden, wie bei Löten, Schweißen oder bei der Beschichtung mit Coatings (z. B. von Turbinen).

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Bestimmung der Qualität der Haftung in einem Schichtverbund mit folgenden Verfahrensschritten:
  - a) Bestrahlen einer Seite des Schichtverbundes mit einem kurzen Laserimpuls,
  - b) Erfassen des zeitlichen Temperaturverlaufs, der durch diesen Laserimpuls verursacht wird auf der anderen Seite des Schichtverbundes und
  - c) Bestimmen der Zeit, nach der ein bestimmter Prozentsatz der maximalen Temperatur erreicht wird, wobei diese Zeit ein Maß für die Qualität der Haftung ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Prozentsatz der maximalen Temperatur 50% ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Schichtverbund aus zwei mit einander verklebten Schichten besteht.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Schichtverbund eine Schicht mit einseitiger Beschichtung ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß durch ein geeignetes Raster von vielen Bestrahlungs- und Meßpunkten ein flächiger Schichtverbund erfaßt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Qualität der Haftungen durch Vergleich mit einer Kalibrierkurve quantifiziert wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/06566

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 G01N25/18 G01N25/72

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category <sup>o</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Wärmetransport-Modelle zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit von Werkstoffen mit der instationären Laser-Flash Methode L. Dusza Forschungszentrum Karlsruhe Wissenschaftliche Berichte August 1996 XP002128672 page 9 -page 11	1-6
A	--- US 5 344 236 A (FISHMAN I IYA M) 6 September 1994 (1994-09-06) figure 2	1-6
A	--- US 4 928 254 A (KNUDSEN ARNE K ET AL) 22 May 1990 (1990-05-22) figure 1	1-6
	--- -/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

<sup>o</sup> Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 January 2000

Date of mailing of the international search report

11/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mason, W



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/06566

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5344236	A	06-09-1994	NONE	
US 4928254	A	22-05-1990	NONE	
JP 08261967	A	11-10-1996	NONE	
JP 09159631	A	20-06-1997	NONE	
US 4126033	A	21-11-1978	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06566

<b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 G01N25/18 G01N25/72		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTER GEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 G01N		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	Wärmetransport-Modelle zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit von Werkstoffen mit der instationären Laser-Flash Methode L. Dusza Forschungszentrum Karlsruhe Wissenschaftliche Berichte August 1996 XP002128672 Seite 9 -Seite 11 ---	1-6
A	US 5 344 236 A (FISHMAN I IYA M) 6. September 1994 (1994-09-06) Abbildung 2 ---	1-6
A	US 4 928 254 A (KNUDSEN ARNE K ET AL) 22. Mai 1990 (1990-05-22) Abbildung 1 ---	1-6
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
25. Januar 2000		11/02/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Mason, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06566

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN                      vol. 1997, no. 02,                      28. Februar 1997 (1997-02-28)                      &amp; JP 08 261967 A (CHIYOUKOUON ZAIRYO                      KENKYUSHO:KK;YAMAGUCHI PREF GOV SANGYO                      GIJUTSU KAIH),                      11. Oktober 1996 (1996-10-11)                      Zusammenfassung</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-6
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN                      vol. 1997, no. 10,                      31. Oktober 1997 (1997-10-31)                      &amp; JP 09 159631 A (CHOKOON ZAIRYO                      KENKYUSHO:KK), 20. Juni 1997 (1997-06-20)                      Zusammenfassung</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-6
A	<p>US 4 126 033 A (BARTOLI FILBERT J ET AL)                      21. November 1978 (1978-11-21)                      Abbildung 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-6

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angabe zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06566

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5344236 A	06-09-1994	KEINE	
US 4928254 A	22-05-1990	KEINE	
JP 08261967 A	11-10-1996	KEINE	
JP 09159631 A	20-06-1997	KEINE	
US 4126033 A	21-11-1978	KEINE	