

Technische Universität München

Fachgebiet Physik der weichen Materie

**Physikalische Eigenschaften
von Polybutadienschmelzen
am Polymer-Festkörper-Kontakt
und im Volumen**

Eicke Tilo Hoppe

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation.

Vorsitzender:

Univ.-Prof. Dr. Wilhelm Zwerger

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Christine M. Papadakis, Ph.D.

2. Univ.-Prof. Dr. Thorsten Hugel

Die Dissertation wurde am 16.05.2012 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 29.06.2012 angenommen.

Für dich...

**wie du bist,
wie du warst und
wie du sein wirst!**

Abkürzungsverzeichnis

a.u.	willkürliche Einheit (<i>engl. arbitrary units</i>)
FWHM	Halbwertsbreite einer Gauß Verteilung (<i>engl. full width half maximum</i>)
k	Boltzman Konstante
RMS	Quadratisches Mittel (<i>engl. root mean square</i>)
nA	numerische Apertur
N _A	Avogadro Konstante
N _L	Loschmidt-Zahl
vol.%	Volumenprozent – Anteil eines Stoffes A am System AB anhand seines Volumenanteils: $V(A)/V(AB)$
wt.%	Gewichtsprozent – Anteil eines Stoffes A am System AB anhand seines Masseanteils: $m(A)/m(AB)$

Inhalt

Abkürzungsverzeichnis	5
1 Einführung	11
Teil I	17
2 Polymereigenschaften	19
2.1 Polybutadieneigenschaften	19
2.2 Kenngrößen	22
2.3 Kettenentropie	25
2.4 Bedeutung chemischer Gruppen	27
3 Betrachtung der Grenzfläche	32
3.1 Energieänderung	32
3.2 Wechselwirkungspotential	35
3.3 Polymergrenzfläche	37
3.4 Schlussfolgerung und Konsequenzen	39
Teil II	41
4 Probencharakterisierung und -herstellung	43
4.1 Bestimmung der Substrateigenschaften	43
4.1.1 Oberflächenrauheit	43
4.1.2 Wechselwirkungspotential	45
4.2 Polymerbeschichtung	47
4.2.1 Polymerbeschichtung	47
4.2.2 Wahl des Lösungsmittels	49
4.2.3 Probennachbehandlung	50
5 Fluoreszenzkorrelationspektroskopie an Polymerschmelzen	53
5.1 Aufbau	54
5.2 Autokorrelation	56
5.3 Diffusionsmodelle	59
5.3.1 Freie Diffusion	59
5.3.2 Membranartige Diffusion	60
5.3.3 Sorptionsvorgänge	60
5.3.4 Kalibrierung des Fokus /Bestimmung des fokalen Volumens	61
5.4 Artefakte	61
5.5 Auflösung	62

5.5.1	Lateral	63
5.5.2	Axial	64
5.5.3	Zeitauflösung	65
6	Grenzflächensensitive FCS	66
6.1	Vorüberlegungen	66
6.2	Anforderungsprofil.....	68
6.3	Glastyp und Beschichtung	70
6.4	Umsetzung.....	73
6.1	Justierung	77
6.2	Grenzflächenauflösung	80
7	Oberflächenplasmonenresonanz mit optischer Wellenleiterspektroskopie (SPR/OWS)	82
7.1	Wellenleiterspektroskopie	85
7.2	Oberflächenplasmonenresonanz	87
7.2.1	Laterale Auflösung	92
7.2.2	Normale Auflösung	92
7.3	Einfluss von Rauheit und Inhomogenitäten.....	93
7.4	Experimentelle Umsetzung SPR/OWS	94
7.5	Messfehler	96
7.5.1	Prismengeometrie.....	97
7.5.2	Halterung und Goniometer.....	98
7.5.3	Polarisation	101
7.5.4	Schlussfolgerung	102
7.6	Datenauswertung.....	102
8	Flugzeit-Neutronenreflektometrie (TOF-NR).....	110
8.1	Grundlagen	111
8.1.1	Rauheit.....	116
8.1.2	Strahleinfall	117
8.1.3	Phasenproblem ⁽¹³⁶⁾	118
8.1.4	Datenreduktion und Datenauswertung.....	118
8.2	Probenumgebung und Substratwahl.....	123
8.2.1	Probenumgebung	125
8.2.2	Substratwahl	126
8.2.3	Thermische Oxidation von Silizium-.....	128
8.2.4	Chemische Oberflächenmodifikation.....	134
8.3	Auflösung und Fehlerquellen	135

8.3.1	Wellenlänge	137
8.3.2	Einfallswinkel	138
8.3.3	Ballistische Korrektur	138
Teil III.....		141
9	Ergebnisse aus Fluoreszenzmethoden.....	143
9.1	Substrat und Parameter	143
9.2	Referenzsystem	144
9.2.1	Immersionsöl.....	144
9.2.2	Paraffinöl.....	146
9.2.3	Toluol	146
9.3	Autofluoreszenz von Polybutadien.....	147
9.3.1	Butylhydroxytoluol (BHT)	148
9.3.2	Lithium	149
9.3.3	Polymerdegradierung.....	150
9.3.4	Molmasse und Trocknungsbedingung	153
9.3.5	Einfluss der Präparationsbedingung	156
9.4	Farbstoff in PB und grenzflächennahe FCS.....	157
9.4.1	Erprobung der Komponenten.....	157
9.4.2	Position der Grenzfläche.....	158
9.4.3	Anpassung der Messeinstellungen	159
9.4.4	Zusammenfassung.....	162
10	Ergebnisse optischer Messungen.....	163
10.1	Herstellung und Eigenschaften des Basisprismas	163
10.2	Filmtrocknung	164
10.2.1	Trocknungskinetik	164
10.2.2	Filmstabilität	166
10.2.3	Vakuumeinfluss.....	168
10.2.4	Lösungsmiteleinfluss.....	169
10.3	Volumeneigenschaften.....	170
10.3.1	Brechungsindex und Dichte nach Abbé	170
10.3.2	Einfluss der Trocknungsbedingungen	172
10.3.3	Einfluss des Lösungsmittels.....	172
10.3.4	Dispersion	173
10.4	Ursache und Eigenschaften der Interphase	173
10.4.1	Qualitativer Nachweis	174
10.4.2	Einfluss des Lösungsmittels.....	176
10.4.3	Mehr-Schicht-Modell	177
10.4.4	Ursachen der Interphase.....	178

10.4.5 Anisotropie	179
10.5 Erhöhung der Interphasensensitivität.....	181
10.5.1 Herstellung und Eigenschaften	181
10.5.2 Erhöhung der Interphasensensitivität.....	183
11 Ergebnisse der Neutronenreflektometrie.....	186
11.1 Substrateigenschaften	186
11.2 Modell von d-PB-Filmen mit zwei Interphasen	192
11.3 Modell eines homogenen d-PB-Films	199
11.4 Modell eines d-PB Films mit einer Interphase am Substrat.....	200
11.5 Modell eines d-PB-Films mit einer Interphase an der Oberfläche	201
11.6 Schlussfolgerung	202
12 Zusammenfassung und Diskussion.....	204
12.1 Fluoreszenzmethoden.....	204
12.2 Oberflächenplasmonenresonanz / optische Wellenleiterspektroskopie	206
12.3 Neutronenreflektometrie.....	208
12.4 Methodenübergreifende Zusammenfassung und Schlussfolgerung	210
12.4.1 Eigenschaften des Polybutadiens	210
12.4.2 Einfluss der Molmasse und Endgruppe.....	210
12.4.3 Einfluss der Trocknung	211
12.4.4 Einfluss der Substratwechselwirkung / Anzeichen für Interphase	212
Literaturverzeichnis	213
Danksagung.....	221
Präsentationen und Publikationen	222
Publikationen.....	222
Vorträge	222
Posterbeiträge.....	222

1 Einführung

Neben der Funktion einer Polymerbeschichtung ist der Polymer-Festkörper-Kontakt ein wesentlicher Aspekt einer Polymerbeschichtung. Der Polymer-Festkörper-Kontakt bestimmt, ob eine Polymerbeschichtung auf einem Trägermaterial haftet und wenn ja, wie lange. Auf Klebstoffverpackung sind daher häufig Anweisungen zur Vorbereitung des Trägermaterials zu lesen, beispielsweise der Hinweis auf saubere, fettfreie und trockene Oberflächen. Weiterhin werden Einschränkungen bezüglich der Trägermaterialien getroffen (Abbildung 1).

Verarbeitung:

- Klebestellen müssen sauber, fettfrei, trocken (ggf. mit Waschbenzin oder Aceton reinigen) und passgenau sein (der Klebstoff besitzt keine spaltfüllenden Eigenschaften).
- Zum Öffnen der Tube den kompletten Verschluss fest auf die

Weitere Hinweise:

- Nicht geeignet für glasierte, gewachste und geölte Oberflächen, Polypropylen (PP), Polyethylen (PE) und PTFE (z.B. Teflon®).
- Für Verklebungen von Kunststoffen wie PP und PE verwenden

Abbildung 1: Beispiel für Verarbeitungshinweise auf Klebstoffverpackungen¹

Die Eigenschaften eines Polymers an einer Polymer-Festkörper-Grenzfläche werden häufig aus den Volumeneigenschaften des Polymers abgeleitet. Ob dies aber tatsächlich der Fall ist, ist umstritten. Das Wissen um die Zusammenhänge an der Polymer-Festkörper-Grenzfläche könnte jedoch eine zielgerichtete Manipulation der Grenzflächeneigenschaften für konzipierte Anwendungen ermöglichen. Die Polymer-Festkörper-Grenzfläche kann beispielsweise für die Wasseradsorptionseigenschaft dünner Polymerbeschichtungen ⁽¹⁾ in Sensoranwendungen für biologische Systeme von Bedeutung sein. Sollte die Glasübergangstemperatur von Polymeren durch die Vorbehandlung und Beschaffenheit des Untergrundes beeinflusst werden können, hätte dies Auswirkungen auf die notwendige Lackdicke in fotolithografischen Prozessen ⁽²⁾ und könnte somit auch für die Halbleiterindustrie von Interesse sein.

¹ Bildquelle: www.pattex.de, Produkteigenschaften Pattex Power Easy Gel, aufgerufen am 13.10.2010

Diese Arbeit entstand im Rahmen des Schwerpunktprogrammes (SPP 1369) „Interphases and Interfaces“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Zur Synergie der Ergebnisse von Theoretikern und Experimentatoren des Schwerpunktes wurde Polybutadien als Modellpolymer für alle teilnehmenden Gruppenmitglieder gewählt, soweit es für die einzelnen Methoden anwendbar war. Auf Grund der industriellen Bedeutung, z.B. als Bestandteil von Styrol-Butadien Kautschuk in den Seitenwänden von Fahrzeugreifen oder Klebstoffen, ist Polybutadien intensiv charakterisiert.⁽³⁾ Dies ist von Vorteil, da damit eine breite Basis an Vergleichswerten vorhanden ist. Um den Nutzen der Ergebnisse über diese Arbeit hinaus für weithin gebräuchliche glasbasierte Trägersysteme bzw. Substrate zu erhöhen, wurde Siliziumdioxid bzw. Glas als leicht verfügbarer Festkörper-Kontakt ausgewählt. Ergebnisse der homopolymeren Untersuchungen lassen sich für Fälle mit Polybutadien als homopolymeren Block von Blockcopolymeren übertragen.⁽⁴⁾

Die ersten Auffälligkeiten an Polymer-Festkörper-Grenzflächen wurden im Jahr 1993 von Reiter durch Entnetzungsstudien beobachtet.⁽⁵⁾ Dabei wurde eine erhöhte Polymermobilität an der Polymer-Festkörper Grenzfläche festgestellt. Dies wurde ein Jahr später experimentell anhand der Änderung der Glasübergangstemperatur T_g mittels Ellipsometrie-Messungen durch die viel zitierten Studien von Keddie, Jones und Cory bestätigt.^(6; 7) Seitdem wird eine zum Teil kontroverse Diskussion geführt, ob eine Polymerinterphase existiert und, wenn vorhanden, wodurch sie beeinflusst wird. Als Polymerinterphase wird dabei eine Region innerhalb eines Polymerfilmes an einer Polymer-Festkörper-Grenzfläche verstanden (Abbildung 2a).

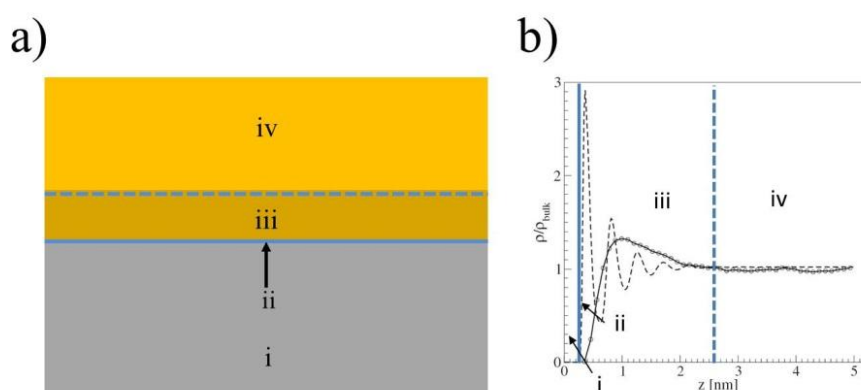


Abbildung 2 i - Substrat, ii – Polymer-Festkörper-Grenzfläche, iii - Polymerinterphase, iv – Volumenpolymer, (iii + iv) Polymerfilm. a) Schematische Darstellung zur Lage der Polymerinterphase in einem Polymerfilm. b) Computer simulierte relative Abweichung vom Volumenwert in Abhängigkeit

vom Abstand zur Polymer-Festkörper-Grenzfläche der Monomerdichte (gestrichelte Linie) bzw. der gemittelten Massenschwerpunktsdichte der Ketten (volle Linie).⁽⁸⁾

Im Fokus der Untersuchungen stehen dabei die Änderungen physikalischer Eigenschaften von Polymeren an Festkörper-Grenzflächen durch bloße Präsenz eines für das Polymer physikalisch anderen Materials, durch die es zu Änderungen der Polymereigenschaften kommen soll. Per Definition weichen die physikalischen Eigenschaften der Polymermoleküle in der Interphase von denen ab, die sich im Volumenteil des Filmes befinden (Abbildung 2b). Die Interphase ist daher nicht mit der chemischen Änderung der Polymereigenschaft an einer Substratgrenzfläche zu verwechseln, wie beispielsweise bei einer Silanisierung oder Thiolierung.^(9; 10)

In der Diskussion über das Polymerverhalten an der Polymer-Festkörper-Grenzfläche muss die Polymerfilmdicke sowie die Wechselwirkung zwischen Polymer und Festkörper berücksichtigt werden. In dünnen Filmen, d.h. Filme bei denen die Filmdicke kleiner als der Trägheitsradius des Polymers ist, kommt es zu einer Änderung der Kettenkonformation von gaußförmigen zu gestreckten Ketten.⁽¹¹⁾ Mit zunehmender Bedeckung der Substratoberfläche steigt die Beweglichkeit der Polymerketten zunächst an, da sich die Kettenkonformationen von „Pancake“ zu einer „loop-train-tail“ Anordnung umwandeln können. Mit weiter zunehmender Polymerkonzentration an der Substratoberfläche behindern sich die Ketten jedoch gegenseitig und die Beweglichkeit nimmt wiederum ab.^(12; 13) In Abhängigkeit der Wechselwirkung zwischen Polymer und Substrat und der Filmdicke ändern sich kinetische und thermodynamische Eigenschaften.⁽¹⁴⁾ So führt eine starke Polymer-Substrat-Wechselwirkung zu einer reduzierten Polymermobilität und einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur sowie des thermischen Ausdehnungsverhalten.⁽¹⁵⁾

Die Polymer-Festkörper-Grenzfläche bewirkt eine Schichtbildung innerhalb des Polymerfilms in der Nähe des Substrates parallel zur Substratoberfläche mit charakteristischen Dichteoszillationen zwischen den einzelnen Schichten.^{(16; 17;}

⁸⁾ Diese Schichtbildung ist auch in Elektronendichteschwankungen an der Polymer-Substrat-Grenzfläche für mittelstarke Wechselwirkungen sichtbar.^{(18;}

¹⁹⁾ Die Schichtbildung bewirkt eine Anisotropie in der Diffusion senkrecht zur Oberfläche mit Adsorption und Desorption an bzw. von der Grenzfläche. Dies führt zu einer breiten Verteilung von Diffusionszeiten in der grenzflächennahen Region.⁽²⁰⁾ Die Rauheit des Substrates verlangsamt die Dynamik der Ketten an der Grenzfläche zusätzlich.⁽²¹⁾

Eine weitere häufig verwendete Größe zur Bestimmung des Grenzflächeneinflusses ist die Messung der Glasübergangstemperatur bei Reduzierung der Filmdicke. Bei starken Polymer-Festkörper-Wechselwirkungen ist in dünnen Filmen eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit der Filmdicke festzustellen. ^(15; 2) In anderen Fällen konnte hingegen eine Reduzierung der Glasübergangstemperatur beobachtet werden², die auf eine schwache Wechselwirkung zurückgeführt wurden. ^(7; 6; 22; 23; 24; 25; 26) In Polymer-Festkörper-Systemen mit neutraler Wechselwirkung konnte keine Änderung der Konformation festgestellt werden. Stattdessen wurde eine Änderung der Orientierung der Ketten beobachtet. ⁽²⁷⁾ Bei einem neutralen Substrat ähneln die Wechselwirkungen per Definition physikalisch denen des Polymers und das Substrat ist lediglich impermeabel für das Polymer.

Es gibt jedoch Ergebnisse, die darauf hindeuten, dass die bisher beobachteten Interphasen präparativer Natur sein könnten. ⁽²⁸⁾ In den Untersuchungen gibt es allerdings auch eine wenige nm-dicke Schicht, die für die verwendeten Methoden nicht zugänglich ist. ^(29; 30) Die unterschiedlichen beobachteten Größen und Auflösungen der Methoden könnten den Widerspruch zwischen den einzelnen Methoden erklären. Nach bisherigem Verständnis bedeutete eine niedrigere Glasübergangstemperatur eine höhere Beweglichkeit. Eventuell könnten daher auch Effekte eine Rolle spielen, die bisher noch nicht im Fokus der Betrachtungen stehen, z.B. kooperative Umordnung von Polymerketten an Festkörpergrenzflächen. ⁽³¹⁾ Das bedeutet, dass Auswirkungen auf kinetische Größen nicht zwingend in statischen Größen beobachtbar sein müssen und umgekehrt. Eventuell könnten daher Ergebnisse aus statischen und kinetischen Messungen nicht miteinander vergleichbar sein. Bisher haben sich die meisten Untersuchungen auf kinetische Größen konzentriert.

Die Konsequenz aus den bisherigen Erfahrungen ist daher die Notwendigkeit von grenzflächensensitiven Methoden, die statische Größen untersuchen. Diese sollen „in situ“ einen Vergleich mit den Volumeneigenschaften ermöglichen und qualitativ den Einfluss der Grenzfläche auf die Polymereigenschaften in Grenzflächennähe aufzeigen. Dazu werden insbesondere „in situ“- Grenzflächenmessungen durchgeführt, d.h. grenzflächensensitive Messungen, ohne dass der Grenzflächenanteil an der Schichtdicke erhöht wird, wie es beispielsweise mittels Reduzierens der Filmdicke erfolgen kann.

² Dass häufig Reduzierungen der Glasübergangstemperaturen beobachtet werden, liegt vermutlich an der Wahl ähnlicher Probensysteme.

In dieser Arbeit werden die physikalischen Eigenschaften von Filmen aus Polybutadienschmelzen unterschiedlicher Molmassen und Filmdicken untersucht. Hauptaugenmerk liegt in der genauen Kenntnis der Geschichte einer jeden Probe. Von der Herstellung der Substrate und Polymerlösungen, dem Beschichtungsvorgang und der Nachbehandlung, der Vermessung und Auswertung der Filme stammen alle Informationen aus erster Hand. Durch Verwendung unterschiedlicher, grenzflächensensitiver Methoden soll so ein zusammenhängendes, kausales Bild über die Entwicklung und die Eigenschaften von Polybutadienfilmen auf unterschiedlichen Substraten entstehen. Hauptinteresse liegt in möglichen Abweichungen der physikalischen Eigenschaften der Polybutadienfilme an der Substratgrenzfläche zu den Eigenschaften im Volumen. Diese grenzflächennahe Abweichung, genannt Interphase, soll nachgewiesen und der Einfluss der Substratattraktivität auf diese untersucht werden.

Nach einer Skizzierung der theoretischen Grundlagen zu Eigenschaften von Polymeren und physikalischer Notwendigkeit von Polymerinterphasen werden das Modellsystem und die Hauptmethoden vorgestellt. Der Schwerpunkt in den Grundlagen liegt dabei auf Eigenschaften, die bei Polybutadien vorhanden und bei den Messmethoden von Bedeutung sein können. Als Hauptuntersuchungsmethoden werden grenzflächensensitive Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie, Oberflächenplasmonenresonanz/optische Wellenleiterspektroskopie, sowie Flugzeit-Neutronenreflektometrie verwendet und präsentiert. Kernpunkt in der Vorstellung der Methoden ist es, dem Leser eine korrekte Interpretation der Messergebnisse zu ermöglichen. Dazu liegt das Hauptaugenmerk auf der Vermittlung von Hintergrundwissen, das nötig ist um den Ursprung von Artefakten, der Methodenauflösung und die Eindeutigkeit der Ergebnisse zu verstehen. Die mathematischen Grundlagen der einzelnen Methoden werden nur skizziert und an entsprechender Stelle auf Basisliteratur verwiesen. Hilfsmethoden werden diskutiert, soweit sie für spätere Zusammenhänge von besonderer Bedeutung sind.

Der Teil III dieser Arbeit kann sich dann vollständig auf die Präsentation der Ergebnisse konzentrieren. Dadurch kann ein komprimierter Einblick in die Eigenschaften des Modellsystems vermittelt werden, ohne beispielsweise den Lesefluss mit Diskussionen über Artefakte zu unterbrechen.

In der Zusammenfassung werden dann die Ergebnisse der einzelnen Methoden im Kontext des gemeinsamen Modellsystems diskutiert und ein zusammenhängendes Bild skizziert.

Teil I

Grundlagen

2 Polymereigenschaften

Innerhalb des Forschungsschwerpunktes (SPP 1369), in dessen Rahmen diese Arbeit entstand, wurde Polybutadien als Modellpolymer zur Untersuchung der Grenzflächeneigenschaften ausgewählt. Polybutadien ist eines der industriell am häufigsten verwendeten Polymere und findet Anwendung in z.B. Fahrzeugreifen, Dichtungsringen, Dichtmitteln und im Blockcopolymer mit Styrol als Klebstoff. Auf Grund der weiten Verbreitung ist PB ein bereits vielfach untersuchtes Polymer und damit gut charakterisiert ⁽³⁾ und simuliert ⁽⁸⁾. Es ermöglicht ferner die Untersuchung von Polymerschmelzen bei Raumtemperatur, da sich die Glasübergangstemperatur von Polybutadien bei ~ -90 °C befindet. ⁽³⁾ Filme aus Polymerschmelzen haben die Möglichkeit bei Raumtemperatur Defekte auszugleichen, die z.B. durch Herstellung des Filmes entstehen. Polybutadien ist ein lineares Molekül mit Methyl-Seitengruppen, jede vierte Bindung des Kettenstranges ist eine Doppelbindung, d.h. PB ist ungesättigt und kann vernetzen.

Weiterführende Literatur: (32; 33; 34)

2.1 Polybutadieneigenschaften

Das Polybutadien wird mittels anionischer Polymerisation aus 1,3-Butadien mit Butyllithium als Polymerisationsinitiator hergestellt. Der Prozess ist eine „lebende Polymerisation“ und kann z.B. durch Zugabe von Wasser oder Alkohol beendet werden. Je nach Reaktionsdauer entstehen so unterschiedlich lange Polymerketten mit gut definierter Molmasse in einer Poissonverteilung. Durch die Wahl von Lithium als Initiator resultiert eine PB-Zusammensetzung aus 50 % cis, 40 % trans und 10 % vinyl Isomeren. Das Verhältnis der Isomere zueinander beeinflusst die physikalischen Eigenschaften des Polybutadiens. Der cis- Gehalt kann beispielsweise die Kinetik des Polybutadiens ⁽³⁵⁾ oder den Brechungsindex beeinflussen. Dabei nimmt der Brechungsindex mit zunehmendem cis-Anteil ab. ⁽³⁶⁾ Die Glasübergangstemperatur kann sich mit zunehmendem Vinyl Gehalt auf -4 °C (99% vinyl) erhöhen. ⁽³⁵⁾

Die Endgruppen von PB sind durch den Herstellungsprozess bedingt und weisen eine Methyl- bzw. eine sec-Butyl-Gruppe auf (Abbildung 5). Die Molmasse M ergibt sich aus der Masse der Endgruppen M_{EG} , der Monomermasse M_N sowie deren Anzahl N

$$\text{Gleichung 1: } M = M_{EG} + N \cdot M_N = 86 \frac{g}{mol} + N \cdot 54 \frac{g}{mol}.$$

Nach der Herstellung wurde laut Hersteller (PSS; Mainz, Deutschland) das Lithium, das für die Polymerisierung verwendet wurde, aus dem Polymer wieder herausgefiltert. Die geringe Polydispersität *PDI* der einzelnen Molmassen (Tabelle 1) resultiert aus einer Filterung des PBs durch Ausfällung nach der Polymerisation.

Tabelle 1: Übersicht verwendeter Polybutadien mit Molmasse M_w mit Polydispersität *PDI* und ungefährender Polymerisationsgrad *N*. Bezugsquelle: PB5k und d-PB55k Polymersource Inc. (Dorval, Canada), sonst PSS (Mainz, Deutschland)

Index	M_w (kg/mol)	PDI	$N(M_w)$
PB1k	0,628	1,06	10
PB2k	2,02	1,07	36
PB4k	4,24	1,05	77
PB5k	4,70	1,05	85
PB10k	9,47	1,02	174
PB24k	24,0	1,00	443
PB55k	55,0	1,00	1017
d-PB55k	55,0	1,00	1017
PB196k	196,0	1,00	3628
PB493k	493,0	1,00	9128
PB2200k	2200,0	1,00	40739

Eine hohe Polydispersität verschlaufter Polymere, d.h. kurze und lange Ketten sind gleichzeitig präsent, kann die viskoelastischen Eigenschaften beeinflussen, beispielsweise die Eigendiffusion von Polymerketten.⁽³⁷⁾ Die Verschlaufungsmasse M_e von Polybutadien liegt bei 1,6 kg/mol bei Raumtemperatur⁽³⁸⁾, d.h. je 1,6 kg/mol Molmasse windet sich eine Polybutadien-Kette um eine andere und erhöht dadurch die Viskosität. Sind kurze Ketten mit weniger Verschlaufungen in einem PB präsent, verringert sich daher die Viskosität⁽³⁹⁾. Das freie Volumen einer Kette nimmt relativ mit abnehmender Kettenlänge zu, d.h. es gibt mehr freies Volumen um die Endgruppen herum.^(40; 41) Die Methyl-Gruppen der Polybutadien-Kettenenden haben eine geringere Oberflächenspannung als die CH- oder CH₂-Gruppen der PB-Monomere.⁽⁴²⁾ Literaturwerte

für die Oberflächenspannung von PB mit Alkyl-Endgruppen sind nicht verfügbar. Ausgehend von Polyisopren und Polyethylen, ⁽⁴²⁾ kann der Wert der Oberflächenspannung von PB jedoch auf einen Wert in einem Bereich von ungefähr 33 mJ/m² bis ungefähr 36 mJ/m² abgeschätzt werden, wobei die Polarität ungefähr bei 0 ausgebildet sein sollte. Insbesondere bei kurzen PB-Ketten kann die geringere Oberflächenspannung der Methyl-Endgruppen (30 mJ/m², Ref. (42)) jedoch zu einer Reduktion der Oberflächenspannung der PB-Ketten führen.

Kurze Ketten können aufgrund des höheren relativen Anteils der Endgruppen an der Polymerkette daher eine geringere Dichte und Oberflächenspannung als lange Ketten und können daher ein von langen Ketten abweichendes Benetzungsverhalten zeigen. Um unverfälschte Grenzflächeneffekte beobachten zu können, dürfen daher nur Polymere mit einer Dispersität nahe eins verwendet werden. Aus den Herstellungs- und den Aufbereitungsprozessen kann jedoch ein n-Hexan-Lösemittelrest in den Polybutadienen zurückbleiben, der wie kurze PB-Ketten wirken kann.³

Der Brechungsindex von PB wird mit 1,518 angegeben für elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge von 546,1 nm ⁽⁴³⁾ und 589,3 nm ⁽³⁾. Die Art der Endgruppen, die Molmasse und die Isomerie für das PB dieser Werte sind in den Referenzen jedoch nicht angegeben oder nicht identisch mit dem verwendeten PB des Modellsystems.

Absorbierte UV-Strahlung kann im Polybutadien zum Aufbrechen von Doppelbindungen führen, was ein Vernetzen des Polymers zur Folge haben kann. Dieser Prozess ist in der Untersuchung der Eigenschaften des Homopolymers unerwünscht, da sich die Eigenschaften des Polymers unkontrolliert verändern können. Jedem Polybutadien über 1 kg/mol wurden daher vom Hersteller 0,1 wt. %⁴ Butylhydroxytoluol⁵ (BHT) beigemischt, um die Vernetzungsreaktion abzubrechen. Das BHT dient dabei als Radikalfänger bei aufbrechenden Doppelbindungen im Polybutadien (Antioxidant) und soll die Haltbarkeit des PB verlängern. In der Diskussion um Polymerinterphasen ist dies insofern von Bedeutung, da kleine Moleküle eine höhere Diffusionskonstante und eine andere Polarität haben als z.B. die Polymerketten. Für BHT könnte es daher energetisch günstiger sein sich an der Substrat-Grenzfläche anzulagern. Sollte sich

³ Alle Angaben laut Hersteller

⁴ D.h. 1kg Polymer enthalten ~1g BHT

⁵ auch 2,6-di-tert-butyl-p-cresol, E321 (Lebensmittelzusatzstoff)

BHT bevorzugt an den Grenzflächen anlagern, könnte das PB im Volumenteil eines Filmes empfindlicher bezüglich Vernetzungen sein als in der Nähe der Festkörper-Grenzfläche.

2.2 Kenngrößen

Konzentrierte Polymerlösungen und Polymerschmelzen linearer Ketten, z.B. Polybutadien ⁽⁴⁴⁾, verhalten sich wie ideale Ketten. Die Wechselwirkung zwischen den Monomeren ist dabei nahezu vollständig von den umgebenden Ketten abgeschirmt. Die Konformation der Monomere ist durch die Länge der C-C bzw. C=C Bindung und deren Winkeln (sp^3 - bzw. sp^2 -Hybrid) eingeschränkt. Dies kann für eine Polymerkette dennoch zu einer Vielzahl unterschiedlicher Anordnungen führen. Der Ausdehnungskraft einer Polymerkette wirken entropische Kräfte entgegen, da im geknäulten Zustand mehr Konformationszustände möglich sind als im gestreckten. Unter Berücksichtigung der gleichen Einzelwahrscheinlichkeit aller Konformationen ist ein kompaktes Polymer daher entropisch wahrscheinlicher. Die meisten Konformationen einer Polymerschmelze oder -lösung haben daher die Form eines kompakten Polymers oder anschaulicher der eines Polymerknäuels (*engl. coil-like* oder *random coil*).

Eine lineare Polymerkette ohne Seitenketten, beispielsweise wie 1,4-PB, kann in einer einfachen Vorstellung mittels der Gesamtlänge L und der Länge einer einzelnen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung l sowie der Bindungsanzahl n beschrieben werden.

Gleichung 2: $L = nl$

Die maximale Länge einer Kette ergibt sich unter Berücksichtigung der Bindungswinkel θ (Abbildung 3) mittels vollkommener Streckung der Kette zu folgender Gleichung.

Gleichung 3: $R_{max} = nl^2 \cos \theta / 2$.

Betrachtet man die Kette nicht auf der Ebene einzelner Bindungen und Monomere sondern auf Nanometer-Längenskala (*engl. coarse-grain*), kann es mit anderen Polymeren einfacher verglichen werden. Dazu werden mehrere Bindungen l zu einem Segment der Länge b (*Kuhn Länge*) zusammengefasst. Durch das Zusammenfassen der Bindungen geht die Richtungskorrelation einzelner Bindungen untereinander verloren. Ein Kuhn-Segment der Kette wird als

„gerade“ bzw. steif angesehen. Sie ist also ein Maß für die Steifigkeit einer Polymerkette, d.h. je länger b ist, umso steifer und unbeweglicher ist die Kette. Eine Kette kann sich aus einer Vielzahl N solcher steifen Segmente zusammensetzen.

Gleichung 4: $R_{max} = Nb$

In diesem Modell der frei beweglichen Kette (*engl. freely jointed chain*) beschreiben die Segmente einen Zufallsweg (*engl. random walk*) (Abbildung 3). Bei kleiner Segmentlänge bzw. bei langen Ketten kommt es zu einer Abnahme der Orientierung der Segmente untereinander und es entsteht ein Knäuel.

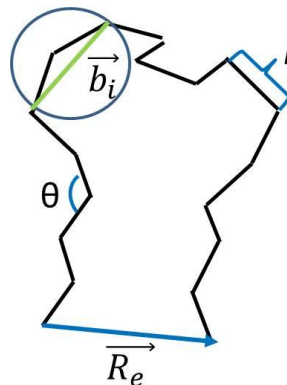


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines linearen Polymers mit konstanter Bindungslänge l , Bindungswinkel θ , End-zu-End Abstand R_e und Kuhn Segment b .

Der Betrag des End-zu-End-Abstandsvektors \vec{R}_e , der die beiden Polymerkettenenden im Raum verbindet, bietet ein grobes Maß zur Beschreibung der Ausdehnung einer Kette. Dieser Abstandsvektor kann als Summe der einzelnen Segmentvektoren \vec{b}_i beschrieben werden

Gleichung 5: $\vec{R}_e = \sum_{i=1}^N \vec{b}_i$.

Das quadratische Mittel des End-zu-End Abstandes ist

Gleichung 6: $\langle \vec{R}_e^2 \rangle = \langle \sum_i^N \vec{b}_i \sum_j^N \vec{b}_j \rangle = \sum_i^N \sum_j^N \langle \vec{b}_i \vec{b}_j \rangle$

und ist ein Maß für die Streckung der Kette, wobei

Gleichung 7: $\vec{b}_i \vec{b}_j = l^2 \cos \theta_{ij}$

für die Segmentvektoren gilt. Dabei ist l die (konstante) Bindungslänge zwischen zwei benachbarten Kohlenstoffatomen der Segmente und θ_{ij} der Winkel zwischen diesen.

Damit wird R_e zu

$$\text{Gleichung 8: } \langle \overline{R_e^2} \rangle = l^2 \sum_i^n \sum_j^n \langle \cos \theta_{ij} \rangle.$$

Für jeden Bindungsvektor i konvergiert die Summe über alle anderen Bindungsvektoren gegen einen endlichen Wert C_i .

$$\text{Gleichung 9: } C_i = \sum_j^n \langle \cos \theta_{ij} \rangle$$

Damit vereinfacht sich Gleichung 8 zu

$$\text{Gleichung 10: } \langle \overline{R_e^2} \rangle = l^2 \sum_i^n C_i = C_n n l^2 \cong C_\infty n l^2,$$

mit C_n gleich dem charakteristischen Verhältnis, das für lange Ketten (große n) gegen C_∞ konvergiert. Für die Kuhn-Segmente gilt für den mittleren End-zu-End Abstand

$$\text{Gleichung 11: } \langle \overline{R_e^2} \rangle = N b^2 = b R_{max} = C_\infty n l^2.$$

Um mit dem Modell der idealen Kette eine reales Polymer beschreiben zu können, muss jedoch noch berücksichtigt werden, dass

- sich zwei Monomere nicht gleichzeitig an der identischen Raumkoordinate aufhalten können (*engl. self-avoiding random walk*). Bei zu großer Annäherung der Monomere wirken zudem repulsive Wechselwirkungen, die eine Ausdehnung der Ketten bewirken. Diese Wechselwirkung führt zu einem freien Volumen im Polymer (*engl. excluded volume*), das für Monomere nicht zugänglich ist.
- wegen weiterer Bindungen eines Kohlenstoffatoms, z.B. mit den Methyl-Seitengruppen des PB, die C-C Bindungen energetisch nicht frei drehbar sind, sondern energetisch lokale Minima haben (*engl. hindered rotational model*).

Durch Einführung von Korrekturfaktoren, kommt es zu einer Reduzierung des charakteristischen Verhältnisses und End-zu-End Abstandes, zu sehen in

$$\text{Gleichung 12: } C_\infty = \left(\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \right) \left(\frac{1 + \langle \cos \varphi \rangle}{1 - \langle \cos \varphi \rangle} \right).$$

Dabei ist φ der Winkel, um den sich jede C-C bzw. C=C Bindung drehen kann. Das charakteristische Verhältnis ist eine Materialkonstante und beschreibt die Steifheit eines Polymers. Diese ist für alle Polymere größer als 1 und beträgt bei Polybutadien 5,3 d.h. sehr flexibel⁶.

Eine weitere häufig verwendete Größe ist der Trägheitsradius (*engl. radius of gyration*) des Polymers. Dieser ist ein Maß für die Ausdehnung der einzelnen Monomere vom Massenschwerpunkt der Kette. Nach längerer Rechnung zeigt sich für eine lange, lineare Polymerkette

Gleichung 13:
$$R_g = \frac{R_e}{\sqrt{6}}$$
⁷

Der Trägheitsradius bestimmt sich für PB durch:

Gleichung 14:
$$R_g = \sqrt{\frac{0,876}{6M_w}}$$
 (38)

Neuere Untersuchungen deuten darauf hin, dass weder die Verschlaufungsmasse noch die Kuhn Segmentlänge von Bedeutung sind für die Dichte und Glasübergangstemperatur. Stattdessen scheint eine weitere bisher noch nicht näher bestimmte Größe m_r dafür entscheiden zu sein.⁽⁴⁵⁾

2.3 Kettenentropie

Häufig wird der Begriff „Gauß’sche Kette“ bei der Beschreibung eines Polymers verwendet. Der Ursprung der Bezeichnung stammt aus der Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(R_e)$ von R_e , die nach dem zentralen Grenzwertsatz mit einer isotropen Gaußfunktion beschrieben werden kann

Gleichung 15:
$$p(R_e) = \left(\frac{3}{2\pi\langle R_e^2 \rangle}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3R_e^2}{2\langle R_e^2 \rangle}\right).$$

Diese beschreibt die Auftrittswahrscheinlichkeit $\Omega(N, R_e)$ einer bestimmten Konformation unter allen möglichen:

Gleichung 16:
$$p(N, \vec{R}_e) = \frac{\Omega(N, \vec{R}_e)}{\int \Omega(N, \vec{R}_e) d\vec{R}_e}$$

⁶ Typische Werte liegen zwischen 7 und 9, z.B. Polystyrol: 9,5; Plexiglas (PMMA): 9,0

⁷ Betrag des Mittelwertes, d.h. der Einfachheit ist $\langle \vec{R}_e \rangle = R_e$, R_g analog

Die Anzahl der möglichen Konformationen Ω ist abhängig von der Kettenlänge N und der Streckung der Polymerkette R_e . Daraus folgt mit der Boltzmann-Konstante k die Kettenkonformationsentropie S

$$\text{Gleichung 17: } S(N, R_e) = k \ln \Omega(N, R_e),$$

Mit Gleichung 16 folgt daraus

$$\text{Gleichung 18: } S(N, R_e) = k \ln p(N, \vec{R}_e) + k \ln \int \Omega(N, \vec{R}_e) d\vec{R}_e$$

und weiter, durch Einsetzen von Gleichung 15

$$\text{Gleichung 19: } S(N, R_e) = -\frac{3}{2}k \frac{R_e^2}{\langle R_e^2 \rangle} + \frac{3}{2}k \ln \left(\frac{3}{2\pi \langle R_e^2 \rangle} \right) + k \ln \int \Omega(N, \vec{R}_e) d\vec{R}_e$$

Die letzten beiden Terme hängen nur von der Anzahl der Monomere N , nicht aber von R_e ab. Daher können diese Wert zu $S(N, 0)$ zusammengefasst werden

$$\text{Gleichung 20: } S(N, R_e) = -\frac{3}{2}k \frac{R_e^2}{\langle R_e^2 \rangle} + S(N, 0).$$

Die Entropie der idealen Polymerkette ist maximal, wenn R_e null ist und nimmt proportional zum Quadrat von R_e ab, wenn die Kette gestreckt wird. Die Kraft f je Einheitsfläche, die zur Streckung notwendig ist, ergibt sich für die Zugrichtung x aus

$$\text{Gleichung 21: } f_x = T \frac{dS(N, \vec{R}_e)}{dR_x} = -\frac{3kT}{\langle R_e^2 \rangle} R_{ex}$$

bzw. allgemein aus

$$\text{Gleichung 22: } \vec{f} = T \frac{dS(N, \vec{R}_e)}{d\vec{R}} = -\frac{3kT}{\langle R_e^2 \rangle} \vec{R}_e.$$

Die entropische Elastizität einer idealen Kette erfüllt somit das Hook'sche Gesetz für Federn, mit $\frac{3kT}{\langle R_e^2 \rangle}$ als entropische Federkonstante. Setzt man Gleichung 10 in Gleichung 22 ein und verwendet Gleichung 11 folgt für die Kraft

$$\text{Gleichung 23: } \vec{f} = -\frac{3kT}{c_\infty N b^2} \vec{R}_e.$$

Je länger die Polybutadienkettens sind ($N \gg 1$), umso weniger Kraft ist nötig um sie zu strecken und umso geringer ist der relative Entropieverlust dabei. Für Polybutadien beträgt $\langle R_e^2 \rangle / M_w$ bzw. $C_\infty N b^2 / M_w = 0,876 \text{ \AA}^2 \text{ mol/g}$.⁽³⁸⁾

Polymere mit unterschiedlicher Polarisierbarkeit parallel und senkrecht zur linearen Hauptkette (*engl. back bone*) können eine optische Anisotropie zeigen, d.h. richtungsabhängige Brechungsindizes.⁽⁴⁶⁾ Diese Anisotropie mittelt sich bei Gauß 'förmiger Kettenkonformation (Abs. 2.2) aus und bildet den mittleren Brechungsindex n_0 ⁸ eines Polymers. Wird an die Polymerkette jedoch in eine Richtung eine Zugkraft angelegt (Gleichung 23), kommt es zur Streckung der Kette. Proportional zur angelegten Kraft kann dann im Mittel ein anisotroper Brechungsindex beobachtet werden.

Im Film haben Polybutadienkettens im Volumenzustand im Mittel keine Vorzugsrichtung. Durch eine Zugkraft können sie jedoch eine Vorzugsrichtung in der Orientierung mit messbarer Anisotropie bekommen.⁽⁴⁷⁾ Dies ermöglicht die Untersuchung einer Kettenorientierung bzw. bei gegebener Anisotropie eine Abschätzung auf die wirkenden Kräfte, z.B. an der Grenzfläche. Der Zusammenhang zwischen einer externen Kraft⁹ f (Gleichung 23) und optischer Anisotropie Δn erfolgt mit dem Stress-optischen Koeffizient C .^(48; 49; 43)

Gleichung 24:
$$C = \frac{\Delta n}{f} = \frac{2\pi}{45kT} \frac{(n_0^2 + 2)^2}{n_0} \Delta \Gamma$$

Für Polybutadien sind die Werte für $\Delta \Gamma$ und C stark von der Isomerie aus dem Herstellungsprozess (cis/trans/vinyl-Verhältnis, siehe Abs. 2.1). Bei dem vorhandenen Verhältnis von 50/40/10 beträgt der Stress optische Koeffizient C : $2,77 \cdot 10^7 \text{ cm}^2/\text{g}$ und die Segmentanisotropie $\Delta \Gamma$: $76 \cdot 10^{25} \text{ cm}^3$.⁽⁴³⁾

2.4 Bedeutung chemischer Gruppen

Die Beschaffenheit der Monomere bestimmt die optischen Eigenschaften und das Wechselwirkungspotential des Polymers. Das Wechselwirkungspotential ist eine Systemgröße, die nur von der chemischen Komposition des Monomers abhängt, nicht jedoch von der Länge der Polymerkette. Die Stärke der Wechselwirkung bestimmt die Kohäsionsenergie und damit z.B. die Dichte eines Materials.

⁸ Mittlerer Brechungsindex geht von Tensoradditivität der Polarisierbarkeiten aus.

⁹ uniaxial wirkend, je Einheitsfläche im gestreckten Zustand

Jedes organische Molekül ist jedoch zu dispersiver Wechselwirkung fähig (Abbildung 4a). Durch lokale Fluktuation der Elektronendichte kann es temporär zur Ausbildung eines Dipols kommen, der ein weiteres Dipolmoment in einem anderen Molekül oder Molekülabschnitt induziert und mit diesem wechselwirkt. Coulomb-Kräfte (Abbildung 4b) treten nur auf, wenn dem Polymer Salze zugegeben werden oder das Polymer selbst ein Kation bzw. Anion ist. Polare Wechselwirkungen (Abbildung 4c) setzen bestimmte chemische Voraussetzungen an das Polymer, z.B. das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe. Per Definition ist eine Wechselwirkung nur mit gleichartigen Komponenten möglich, z.B. disperse Komponente des Polymers nur mit dispersiver Komponente des Lösungsmittels.

Polybutadien ist von der chemischen Struktur nur zu dispersiver Wechselwirkung in der Lage, d.h. die Polarität ist null (siehe Abs. 4.1.2). Die Oberflächenspannung ist abhängig von der Kettenlänge und liegt zwischen 30 und 43 mJ/m^{210} .⁽⁴²⁾

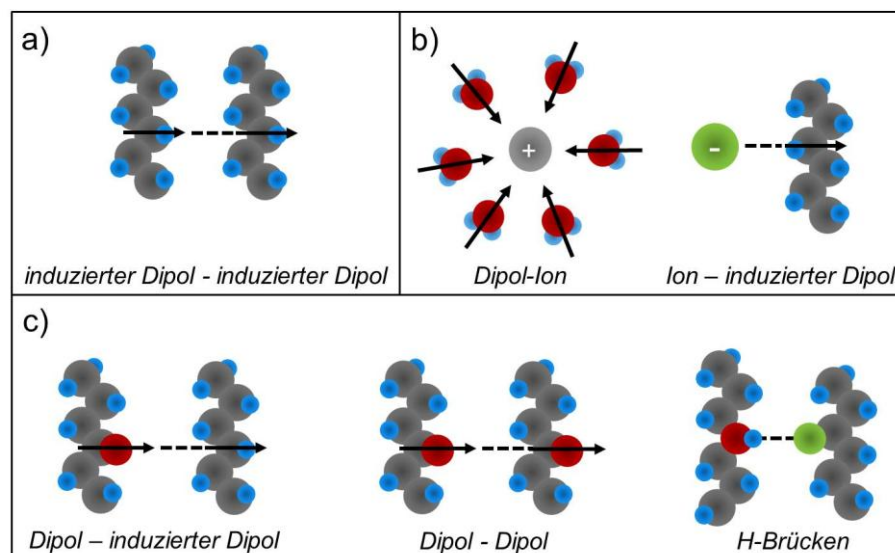


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Wechselwirkungskräfte zwischen Polymersegmenten (grau Ketten) oder Molekülen – Pfeil: Dipolmoment, gestrichelte Linie: Wechselwirkung (a) London o. a. dispersiv (b) Coulomb (c) v.l.n.r. Debye, Keesom, Wasserstoffbrückenbindungen.

Die chemischen Gruppen des Monomers bestimmen darüber hinaus auch statische physikalische Eigenschaften des Polymers, z.B. den Brechungsindex. Der

¹⁰ 30 mJ/m^2 für $-\text{CH}^3$ und 43 mJ/m^2 für $-\text{CH}_2-$ bzw. $=\text{CH}-$ Gruppe

theoretische Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex n eines Moleküls und der Dichte ist durch die Lorentz-Lorentz Relation

Gleichung 25:
$$R_{LL} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M_w}{\rho} = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \alpha$$

bzw. für die Dielektrizitätskonstante ε durch die Clausius-Mossotti Gleichung

Gleichung 26:
$$R_{LL} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M_w}{\rho} = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \alpha$$

gegeben. Diese verknüpfen die makroskopischen Größen (n , ε) mit der Polarisierbarkeit α des Moleküls als mikroskopische Ursache. Die Dichte ρ von Polybutadien kann daher mit einem experimentell bestimmten Brechungsindex berechnet werden. Dafür ist der molare Brechungsindex R_{LL} des Polybutadiens notwendig, der durch die Eigenschaften chemischer Gruppen des Moleküls bestimmt ist. Diese Werte wurden von Goedhardt ⁽⁵⁰⁾ berechnet und für PB-relevante Gruppen in Tabelle 2 abgebildet. Die Genauigkeit des mit dem molaren Brechungsindex bestimmten makroskopischen Brechungsindex beträgt aus experimentellen Vergleichsmessungen ca. 4%. ⁽⁵⁰⁾

Tabelle 2: Molare Brechungsindizes ausgewählter chemischer Gruppen nach Goedhardt (50)

Gruppe	R_i (cm ³ /mol)
-CH ₃	5,6
-CH ₂ -	4,7
>CH-	3,6
-C=C- (allgemein)	1,6
-C=C- (cis)	1,8
-C=C- (trans)	1,9

Die Berechnung des molaren Brechungsindex erfolgt durch Summierung der molaren Brechungsindizes der einzelnen chemischen Gruppen R_i der jeweiligen Polymerkette

Gleichung 27: $R_{LL} = \sum_i R_i$

Für „Polymere“ mit kleiner Molmasse (< 10 kg/mol – siehe auch Abbildung 6) setzt dies eine Kenntnis der Endgruppen voraus, da der relative Anteil der Endgruppen mit abnehmender Kettenlänge zunimmt. Bei Polybutadien sind dies eine Methyl- und sec-Butyl-Endgruppe (siehe Abs.2.1). Dadurch folgt

Gleichung 28: $R_{LL} = R_{Methyl} + R_{sec-Butyl} + NR_{Monomer}$

Dabei ist N der Polymerisierungsgrad, gegeben durch die Anzahl der Monomere (Tabelle 1). Zur Berechnung von R_{LL} muss man daher zunächst die chemische Struktur des Polybutadiens näher betrachten, z.B. für das 1,4- PB (Abbildung 5).

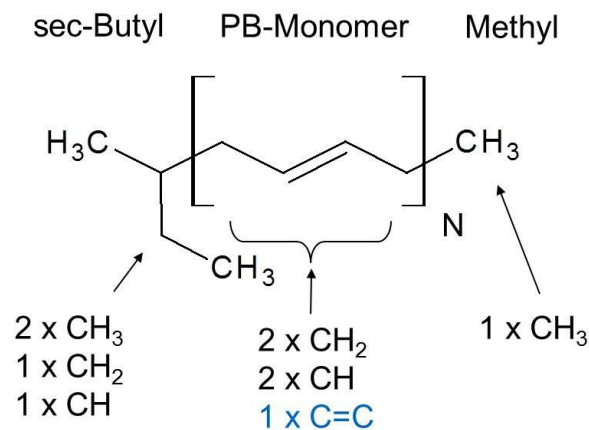


Abbildung 5: Berechnungsgrundlage des molaren Brechungsindex von 1,4-Polybutadien.

Die sec-Butyl-Endgruppe setzt sich aus zwei $-\text{CH}_3$, einer $-\text{CH}_2-$ sowie einer $>\text{CH}-$ Gruppe zusammen. Hinzu kommt eine $-\text{CH}_3$ -Gruppe der Methylendgruppe am anderen Ende des Polymers. Diese Beiträge sind bei allen betrachteten Polybutadienketten unabhängig von der Länge vorhanden und summieren sich zu einem Fixbeitrag von $29,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ auf. Das Butadienmonomer setzt sich formal aus zwei $-\text{CH}_2-$ und zwei $>\text{CH}-$ Gruppen zusammen. Da jedoch die beiden $>\text{CH}-$ Gruppen über eine Doppelbindung miteinander verbunden sind, muss ein weiterer Beitrag ($-\text{C}=\text{C}-$) hinzu addiert werden. Der molare Brechungsindex des PB-Monomers beträgt deshalb $18,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Dieser Wert muss mit dem Polymerisationsgrad N multipliziert werden.

Gleichung 29: $R_{LL}(PB) = 29,9 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} + 18,1N \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$

Der Brechungsindex von PB bestimmt sich demnach aus einem konstanten Beitrag der Endgruppen und einem Anteil, der abhängig von der Länge der PB-Kette ist. Der relative Anteil der Endgruppen am molaren Brechungsindex δR_{EG} beträgt laut

Gleichung 30:
$$\delta R_{EG} = \frac{R_{sec-butyl} + R_{methyl}}{R_{LL}}$$

Daraus ist ersichtlich, dass der Anteil der Endgruppen auf den molaren Brechungsindex mit N abnimmt (Abbildung 6).

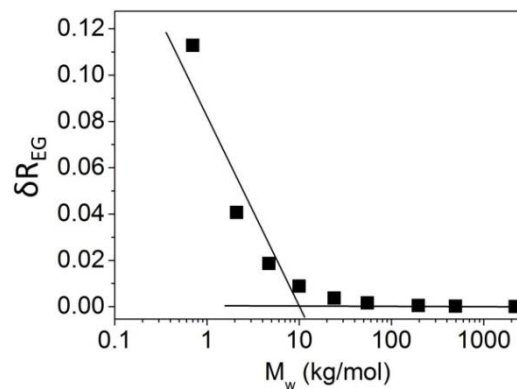


Abbildung 6: Molarer Brechungsindex von PB mit Alkyl-Endgruppen in Abhängigkeit der molaren Masse. Schnittpunkt der eingezeichneten Geraden zeigt auf M_w Wendepunkt im Endgruppeneinfluss.

Ab einer Molmasse von 10-20 kg/mol verliert der Einfluss der Endgruppen auf den Brechungsindex an Bedeutung. Gleichzeitig weist es daraufhin, dass die Endgruppen unterhalb von 10-20 kg/mol in der Diskussion der Eigenschaften berücksichtigt werden müssen.

3 Betrachtung der Grenzfläche

Die Grundlagen der für die Polymergrenzfläche wichtigen Größen sollen zunächst am Beispiel einer einfachen Flüssigkeit mit punktförmigen, masselosen Molekülen modellhaft erarbeitet werden. Dieses Modell wird dann auf Polymere erweitert und letztendlich auf das Verhalten von Polymermolekülen an Grenzflächen hingeführt.

3.1 Energieänderung

Eine niedermolekulare Flüssigkeit (Index 1) formt im freien Raum eine Kugel (Abbildung 7a). Eine Wechselwirkung γ_{12} mit dem Substrat (Index 2) findet zunächst nicht statt. Die Kugelform hat die kleinste Oberfläche bei gegebenem Volumen aller geometrischen Figuren. Dadurch wird die Freie Enthalpie G minimiert, die mit der Oberflächenspannung σ_1 mit der Kugeloberfläche A_S verknüpft ist

Gleichung 31: $G = \sigma_1 A_S.$

Im nächsten Schritt benetzt diese Flüssigkeit das flache und glatte Substrat. Es findet dabei eine Wechselwirkung zwischen Substrat und Flüssigkeit statt. Im thermodynamischen Gleichgewicht formt die Flüssigkeit eine Kugelkappe mit Kontaktwinkel α am Dreiphasenpunkt (Flüssigkeit-Substrat-Luft) (Abbildung 7b).

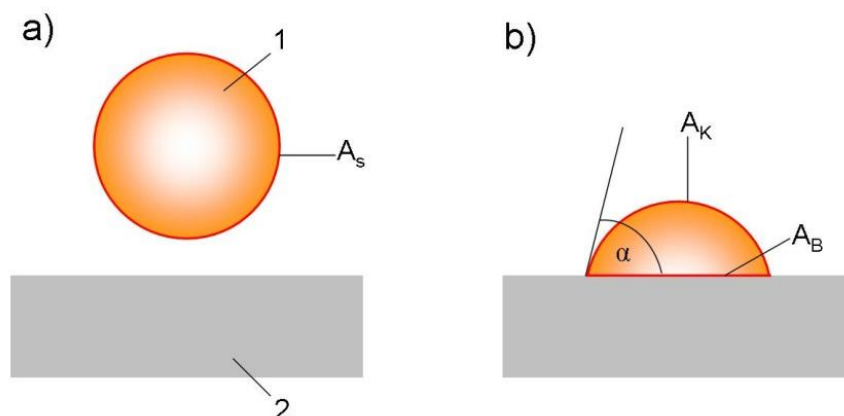


Abbildung 7: a) Flüssigkeit 1 formt im freien Raum über einem Substrat 2 eine Kugel mit Oberfläche A_S . b) Die Flüssigkeitskugel ist in Kontakt mit dem Substrat gekommen und formt eine Kugelkalotte mit dem Kontaktwinkel α , der Kalottenoberfläche A_K und der Flüssigkeit-Substratgrenzfläche A_B .

Es wird im benetzenden Zustand, d.h. Benetzungswinkel ist $\leq 90^\circ$, von einer radial symmetrischen Kugelkalotte¹¹ ausgegangen, Wechselwirkungen der Flüssigkeit mit Luft sind vernachlässigbar gering. Bei konstantem Volumen vergrößert sich die Flüssigkeitsoberfläche um ΔA .

Gleichung 32:
$$\Delta A = A_K + A_B - A_S$$

Dabei ist A_K die Oberfläche der Kugelkappe, A_B die Basisfläche der Kappe und A_S die Oberfläche der Kugel. Die Flächendifferenz ist immer größer als 0, da bei gegebenem Volumen eine Kugel die geometrische Form mit der kleinsten Oberfläche ist. Die daraus resultierende Änderung der freien Enthalpie ΔG des Gesamtsystems ist damit proportional zur Änderung der Oberfläche und den jeweiligen Flächenspannungen.

Gleichung 33:
$$\Delta G = A_B \gamma_{12} + A_K \sigma_1 - A_S \sigma_1 - A_B \sigma_2 = \sigma_1 \Delta A - A_B (\sigma_1 + \sigma_2 - \gamma_{12})$$

Die Grenzflächenspannung γ_{12} lässt sich mit der Adhäsionsarbeit W_{Adh} berechnen, die notwendig ist, um die Flüssigkeit auf das Substrat zu bringen.

Gleichung 34:
$$W_{Adh} = \sigma_1 + \sigma_2 - \gamma_{12}$$

Sie ist Ausdruck für die Wechselwirkung zwischen Flüssigkeit und Substrat und entspricht der Young-Dupré Gleichung:

Gleichung 35:
$$W_{Adh} = \sigma_1 (1 + \cos \alpha)$$

Damit folgt

Gleichung 36:
$$\Delta G = \sigma_1 \Delta A - A_B W_{adh} = \sigma_1 [\Delta A - A_B (1 + \cos \alpha)]$$

bzw. auf die Kontaktfläche normiert

Gleichung 37:
$$\Delta g = \frac{\Delta G}{A_B} = \sigma_1 \frac{\Delta A}{A_B} - W_{adh} = \sigma_1 \left(\frac{\Delta A}{A_B} - (1 + \cos \alpha) \right)$$

¹¹ Kugelkalotte wird auch Kugelkappe, Kugelhaube, Kugelsegment oder Kugelabschnitt bezeichnet.

Es wird davon ausgegangen, dass das betrachtete Flüssigkeitsvolumen so klein ist, dass der Einfluss der Schwerkraft auf die Tropfenform vernachlässigt werden kann ($< 2 \mu\text{l}$). Die Oberfläche der Kugelkalotte und der Kugel können dann ersetzt werden durch:

Gleichung 38:

$$\frac{\Delta A}{A_B} = \frac{A_K + A_B - A_S}{A_B} = \frac{2\pi r_B^2(1 - \cos \alpha) + 2\pi r_B^2 - 4\pi r_S^2}{2\pi r_B^2} = \frac{r_B^2(2 - \cos \alpha) - 2r_S^2}{r_B^2}.$$

Damit folgt

Gleichung 39:
$$\Delta g = \sigma_l \left((1 - 2 \cos \alpha) - \frac{2r_S^2}{r_B^2} \right).$$

Geht man von einer inkompressiblen Flüssigkeit aus, d.h. die Dichte ändert sich durch den Benetzungsvorgang nicht, müssen das Volumen der Kugel und der Kugelkalotte identisch sein.

Gleichung 40:
$$V_{Kugel} = V_{Kalotte} = \frac{4}{3} \pi r_S^3 = \frac{h^2 \pi}{3} (3r_K - h)$$

Mit r_S dem Radius der Kugel und r_K dem Radius der Kalottenkrümmung

Gleichung 41:
$$r_K = \frac{r_B}{\sin \alpha}$$

und h der Höhe der Kalotte

Gleichung 42:
$$h = r_K - \sqrt{r_K^2 - r_B^2},$$

folgt für r_S :

Gleichung 43:

$$r_S = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} V_{Kalotte}} = r_B \frac{1}{\sqrt[3]{4}} \sqrt[3]{\left(\frac{1}{\sin \alpha} - \sqrt{\frac{1}{\sin^2 \alpha} - 1} \right)^2 \left(\frac{2}{\sin \alpha} + \sqrt{\frac{1}{\sin^2 \alpha} - 1} \right)}$$

Der Energiegewinn ergibt sich damit durch Einsetzen in Gleichung 39

Wie man erkennen kann ist der Energiegewinn abhängig von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und dem Benetzungswinkel.

Gleichung 44:

$$\Delta g = \sigma_1 \left[1 - 2\sqrt{1 - \sin^2 \alpha} - \frac{1}{\sqrt[3]{2}} \left[\left(\frac{1}{\sin \alpha} - \sqrt{\frac{1}{\sin \alpha} - 1} \right)^2 \left(\frac{2}{\sin \alpha} + \sqrt{\frac{1}{\sin \alpha} - 1} \right) \right]^{2/3} \right]$$

Der Benetzungswinkel ist bei einfachen Flüssigkeiten abhängig von dem Wechselwirkungspotential zwischen Flüssigkeit und Substrat sowie der Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Dies wird nachfolgend gezeigt.

3.2 Wechselwirkungspotential

Für nominell unterschiedlich große Oberflächenspannungen von Substrat und Flüssigkeit sowie unterschiedlicher Polarität wird das Wechselwirkungspotential φ nach Owens und Wendt angesetzt. ⁽⁵¹⁾ Die Oberflächenspannung σ_i setzt sich in dieser Vorstellung aus einer polaren σ_i^P und einer dispersiven σ_i^D Komponente zusammen

Gleichung 45:
$$\sigma_i = \sigma_i^P + \sigma_i^D.$$

Die Polarität χ^P ist dabei der relative Anteil der polaren Wechselwirkungskomponente an der Gesamtoberflächenspannung

Gleichung 46:
$$\chi^P_i = \frac{\sigma_i^P}{\sigma_i}.$$

Das Wechselwirkungspotential ist nach Owens und Wendt als geometrisches Mittel der Wechselwirkungskomponenten von Substrat und Flüssigkeit definiert:

Gleichung 47:
$$\varphi = 2(\sqrt{\sigma_1^P \sigma_2^P} + \sqrt{\sigma_1^D \sigma_2^D})$$

Das Wechselwirkungspotential ist eine Systemgröße die nur von der chemischen Komposition von Substrat und Flüssigkeit abhängt, nicht jedoch vom Volumen. Während die polare Komponente gewisse chemische Gruppen am Molekül erfordert, ist jedes organische Material zu dispersiver Wechselwirkung fähig (Abbildung 4). Per Definition ist eine Wechselwirkung nur mit gleichartigen Komponenten möglich, z.B. disperse Komponente der Flüssigkeit nur mit dispersiver Komponente des Substrates. Die Polaritäten von Polymer und Substrat sind daher Kenngrößen zur Beschreibung der Systemattraktivität.

Die Grenzflächenspannung ergibt sich dann aus

Gleichung 48: $\gamma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - \varphi$

Durch Einsetzen in Gleichung 34 und Gleichsetzen mit Gleichung 35 ergibt sich

Gleichung 49: $\alpha = \arccos\left(\frac{\varphi}{\sigma_1} - 1\right).$

wobei σ_1 die Oberflächenspannung der Flüssigkeit ist. Das Benetzungsverhalten einer Flüssigkeit wird durch das Verhältnis des Wechselwirkungspotentials zum Absolutwert der Oberflächenspannung der Flüssigkeit bestimmt. Dies setzt die Systempolarität und das Verhältnis der Gesamtoberflächenspannungen zueinander ins Verhältnis. Je ähnlicher sich die Polarität des Festkörpers und der Flüssigkeit sind, umso stärker ist die Wechselwirkung. Je stärker die Wechselwirkung ist, umso größer ist auch das Wechselwirkungspotential und umso kleiner der Kontaktwinkel. Eine weitere Einflussgröße ist der Absolutwert der Oberflächenspannung. Je höher die Oberflächenspannung der Flüssigkeit ist, umso größer wird der Energiegewinn durch Benetzung und umso kleiner wird folglich der Kontaktwinkel. Durch Einsetzen von Gleichung 49 in Gleichung 44 ist ersichtlich, dass der Energiegewinn durch den Benetzungsvorgang nur von dem Wechselwirkungspotential und dem Absolutwert der Oberflächenspannung der Flüssigkeit abhängig ist.

Interessanter als der absolute Energiegewinn Δg , ist das Wechselwirkungsverhältnis φ/σ_1 als Ausdruck für die Attraktivität des Systems. In Systemen bei denen dieser Wert kleiner 1 ist folgt $\sin \alpha < 0$. Damit ist Δg nach Gleichung 44 rein imaginär und es kommt zu keiner Energieminimierung durch den Kontakt¹². Nur bei Werten für φ/σ_1 zwischen 1 und 2 ist Δg reell¹³. Je höher dabei der Wert ist, d.h. Kontaktwinkel $\rightarrow 0^\circ$, umso höher ist der Energiegewinn (Abbildung 8).

¹² bzw. die Annahme einer Kugelkappe auf einem Substrat ist für $\sin \alpha < 0$ nicht mehr erfüllt.

¹³ Für Werte > 2 ist der Cosinus nicht definiert.

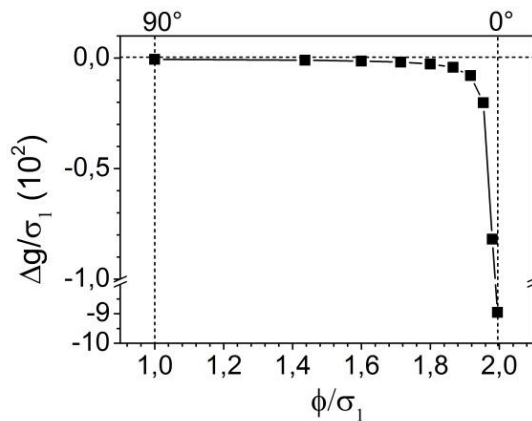


Abbildung 8: auf die Oberflächenenergiedichte der Flüssigkeit normierter Energiegewinn als Funktion der Systemattraktivität.

Bildet sich dennoch ein stabiler Film, obwohl $\phi/\sigma_1 < 1$ ist, treten andere Effekte parallel auf, die zur Minimierung der Gesamtenergie beitragen, wie z.B. der Energiegewinn aus einer Kristallisierung oder Entropieerhöhung.

3.3 Polymergrenzfläche

Der bei Polymerfilmen beobachtbare Benetzungswinkel muss nicht zwangsläufig der Gleichgewichtswinkel sein. Polymere werden durch den Beschichtungsvorgang bzw. die Filmherstellung häufig in einen Nicht-Gleichgewichtszustand gebracht. Die meisten Polymere haben jedoch eine zu hohe Viskosität, so dass sie nicht von alleine in den Gleichgewichtszustand gelangen können. Daher werden Polymerfilme häufig Temperaturerhöhungen (*engl. thermal anneal*) oder Lösungsmitteldämpfen (*engl. solvent anneal*) ausgesetzt. Dies ist bei Polymerschmelzen prinzipiell jedoch nicht nötig. Die für das Polymer notwendige Zeit, um selbstständig in den Gleichgewichtszustand zu gelangen, kann jedoch weit über der Beobachtungszeit liegen. In der bisherigen Betrachtung wurden zudem lediglich chemisch einfache, homogene Flüssigkeiten betrachtet. In der Theorie der Oberflächenspannung eines sphärischen Tropfens einfacher Flüssigkeiten, z.B. *n*-Hexan, unterscheiden sich die Konformationsentropie eines *n*-Hexan Moleküls in der Flüssigkeit, an der Grenzfläche zu Luft oder zum Substrat nicht voneinander. Die Entropieänderung ΔS ist durch den Benetzungsvorgang daher vernachlässigbar.

Bei Polymeren ist die Konformationsentropie jedoch von entscheidender Bedeutung und sowohl abhängig von der Länge der Kette und der Position der Kette, z.B. im Volumen oder an einer Grenzfläche.⁽¹⁴⁾ An der Oberfläche eines Polymerfilmes kann eine vernachlässigbar geringe Wechselwirkung der

Polymerketten mit Luft die Konformationsentropie der Polymerketten reduzieren und so eine geringere Dichte ausbilden.

An der Substratgrenzfläche hingegen findet eine Wechselwirkung statt, so dass deren Einfluss auf die Kettenordnung nicht zu vernachlässigen ist. Ein wichtiger Einflussfaktor sind dabei die Endgruppen der Polymerkette. Das freie Volumen einer Polymerkette nimmt mit abnehmender Kettenlänge zu, d.h. um die Kettenenden ist ein größeres freies Volumen zu finden. Je größer jedoch das freie Volumen, umso kleiner die Oberflächenspannung. ^(40; 41) Daraus folgt, dass kurze Ketten eine kleinere Oberflächenspannung haben als längere Ketten des gleichen Polymers. Niedermolekulare Polymerfilme können daher ein anderes Benetzungsverhalten zeigen als längere Kette des gleichen Polymers.

Eine Polybutadienkette, z.B. in verdünnter Toluol-Lösung, unterliegt fernab von Grenzflächen oder anderen Polybutadienketten in der Diffusion keinen statischen Beschränkungen. Erreicht dieses Molekül jedoch die impermeable Substratgrenzfläche, ist die Diffusion in Substratrichtung beschränkt. Ein Teil des Raumes ist für das Molekül nicht mehr zugänglich, d.h. es kommt zu einem Bruch der Translationsinvarianz (Abbildung 9a). Da sich die Wechselwirkung zwischen Polymermolekül und Substrat im Allgemeinen von der Polymer-Polymer-Wechselwirkung unterscheidet, kann es zu einer bevorzugten Anlage der Monomere an der Grenzfläche durch Minimierung der Gesamtenergie kommen. Diese quasi Teilkristallisierung kann zu einer lokalen Erhöhung der Dichte an der Grenzfläche kommen (Abbildung 9b). Umgekehrt könnte die Wechselwirkung einen repulsiven Charakter haben und keine oder nur bestimmte Abschnitte des Polymers, z.B. die Endgruppe, könnten mit dem Substrat in engen Kontakt treten. Dies könnte zu einer lokalen Minimierung der Dichte an der Grenzfläche führen (Abbildung 9c).

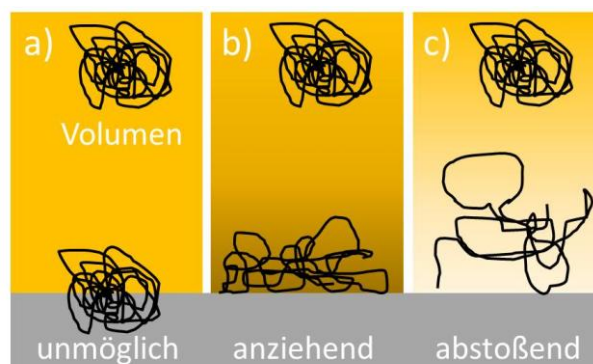


Abbildung 9: Schematische Darstellung einer Gauß'schen Polymerkette (schwarze Linie) in einem Film (orange) auf einem Substrat (grau) mit unterschiedlicher Attraktivität. (a) unmöglicher Fall, Kette kann nicht in impermeables

Substrat diffundieren (b) anziehender Kontakt, d.h. Substratkontakt minimiert die Systemenergie mit höherer Dichte in Grenzflächennähe (c) abstoßender Kontakt: direkter Kontakt erhöht Wechselwirkungsenergie, führt zu Reduzierung der Dichte an der Grenzfläche.

Der Übergang zwischen den Zuständen kann dabei fließend sein und auch innerhalb einer Kette einzelne Segmente betreffen. Lagern sich Kettensegmente an der Substratoberfläche an, ist der Entropieverlust umso geringer, je kleiner deren Anteil an der Gesamtkette ist. Sollte z.B. die Bindung eines Polymers zum Substrat nur durch die Endgruppe erfolgen, ist der Entropieverlust durch die Bindung umso geringer, je länger die Kette ist. Der Energiegewinn und der daraus resultierende Kontaktwinkel sind demnach das Resultat aus der Polymer-Festkörper-Wechselwirkung (Gleichung 44) und einer Änderung der Kettenkonformation (Gleichung 20).

Gleichung 50: $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$

Bei der idealen Kette werden Wechselwirkungen der Monomere vernachlässigt, was im Volumen für Polybutadien eine gute Näherung ist. An der Substratgrenzfläche müssen sie jedoch berücksichtigt werden und führen zu einer komplexen theoretischen Formulierung der Entropieänderung.⁽¹⁴⁾ In Abhängigkeit der Substratattraktivität, d.h. der Stärke der Wechselwirkung, ist jedoch eine Zunahme ($\phi/\sigma_{\text{Polymer}} \rightarrow 2$) bzw. Abnahme ($\phi/\sigma_{\text{Polymer}} \rightarrow 1$) der Entropie zu erwarten. In Computersimulationen lässt sich das Verhalten von Polymerfilmen an Grenzflächen auf der Ebene einzelner Ketten vorhersagen. So wird an der Substratgrenzfläche eine Schichtbildung innerhalb des Polymerfilms und Dichteoszillation erwartet (Abbildung 2b).⁽⁸⁾ Ursprung dieser Oszillationen ist eine Abschirmung des Substrates durch die erste Monolage und damit geringere Substratwechselwirkung für die zweite Monolage. In Abhängigkeit der Polymer-Substrat-Attraktivität kann es dann, wie in Abbildung 9 schematisch dargestellt, zu unterschiedlichen Kettenkonformation an der Grenzfläche kommen.⁽⁵²⁾ Diese Schichtbildung wirkt sich auf die Dichte an der Substratgrenzfläche aus und hat damit Einfluss auf den Energiegewinn durch die Benetzung (Abs. 3.1), z.B. ist Gleichung 40 nur noch als Näherung gültig.

3.4 Schlussfolgerung und Konsequenzen

Das Grenzflächenverhalten von Polymerketten ist das Ergebnis aus Wechselwirkungen mit dem jeweiligen Substrat und der resultierenden

Entropieänderung. Ein die Gesamtenergie minimierender Kontakt führt zu einer Verdichtung an der Grenzfläche, während es bei einem die Gesamtenergie erhöhenden Kontakt zu einer Reduzierung der Dichte kommt. Solche die Gesamtenergie erhöhenden Kontakte können zustande kommen, da Polymerfilme durch die Präparation häufig in einem Nicht-Gleichgewichtszustand „gefangen“ sind. Zudem können kurze Ketten auf Grund des Endgruppeneinfluss ein anderes Benetzungsverhalten zeigen als lange Ketten des chemisch gleichen Polymers. Um Auffälligkeiten in den physikalischen Eigenschaften eines Polymers in einer Interphase erkennen zu können, sind daher Kenntnisse der Eigenschaften im Volumen notwendig. Voraussetzung für die korrekte Interpretation des Verhaltens ist eine genaue Kenntnis der Substrateigenschaft, insbesondere die Oberflächentopographie und das Wechselwirkungspotential. Für einen direkten Vergleich sind Messmethoden vorteilhaft, die sowohl Interphase- als auch Volumenverhalten gleichzeitig und unabhängig zeigen.

Teil II

Methoden

4 Probencharakterisierung und -herstellung

Eine Vermessung von Polymerfilmen ohne Kenntnisse über die Herstellung oder die Eigenschaften des Substrates lässt viel Spielraum in der Interpretation der Messergebnisse. Die genaue Kenntnis der Geschichte einer Probe reduziert hingegen die Anzahl an Variablen. Dies ist der Vorteil, wenn die Probenherstellung, –charakterisierung und –vermessung aus einer Hand erfolgt. Daher dürfen im Kontext einer Interphasendiskussion Informationen über die Substrateigenschaften und das Beschichtungsverfahren nicht fehlen.

4.1 Bestimmung der Substrateigenschaften

Wie in Abs. 3 bereits diskutiert wurde, hat die Substratoberfläche eine besondere Bedeutung bei dem Verhalten von Filmen auf diesen. Die Substratoberfläche entscheidet darüber ob ein Polymerfilm darauf stabil ist oder ob es entnetzt. Entscheidende Größen sind dabei das Wechselwirkungspotential und die Oberflächenrauheit des Substrates.

4.1.1 Oberflächenrauheit

Die Rauheit ist entscheidend, da sie auf atomarer Ebene die Kontaktfläche für die Beschichtung darstellt. Wichtige Kenngrößen sind dabei das Oberflächenverhältnis S und die mittlere quadratische Rauheit R_q (engl. *root mean square roughness – RMS roughness*).

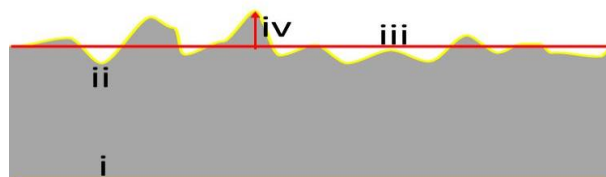


Abbildung 10: Schematische Querschnittsdarstellung zur Oberflächenrauheit mit (i) Grundfläche A_{Basis} , (ii) tatsächliche Oberfläche A_{effektiv} , (iii) Lage des Mittelwertes der tatsächlichen Oberfläche $\langle z \rangle$ und (iv) lokale Abweichung vom Mittelwert

Dabei ist S das Verhältnis aus rauer (tatsächlicher) Oberfläche A_{effektiv} zur Grundfläche A_{Basis} (siehe auch Abbildung 10). Die Grundfläche ist dabei die Projektion der effektiven Oberfläche in der Ebene.

Gleichung 51:
$$S = \frac{A_{effektiv}}{A_{Basis}}$$

In zwei Dimensionen ist R_q definiert als quadratisches Mittel der Summe über alle lokalen (x_m, y_n) Abweichungen in der Höhe $z(x_m, y_n)$ vom Mittelwert der Höhe $\langle z \rangle$.

Gleichung 52:
$$R_q = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^M (z(x_m, y_n) - \langle z \rangle)^2}$$

Zur experimentellen Bestimmung wurde ein Rasterkraftmikroskop J-SOM 5200 (*engl. atomic force microscope - AFM*) von JEOL (Eching, Deutschland) im Nicht-Kontakt-Modus (*engl. tapping mode*) mit NSC35/AIBS Messnadeln (*engl. cantilever*) von Mikromasch (über Anfatech Instruments AG, Oelsnitz/Deutschland) verwendet. Die Bilder bestehen aus 512 x 512 Pixel und jede der 512 Linien wurde in 0,333 - 0,666 ms gemessen. Von den Bildern wurde jeweils der Untergrund abgezogen.

Aufgrund der Größe der Substrate und Dauer einer Messung macht es wenig Sinn, eine Oberfläche komplett mit dem AFM zu vermessen. Für eine exakte statistisch verwertbare Aussage müssten wenigstens vier Einzelmessungen durchgeführt und gemittelt werden. Diese würden allerdings ebenfalls nur eine Abschätzung der Oberflächenrauheit geben, da die Pixelanzahl konstant ist. Bei einem $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ hätte jedes der 512 x 512 Pixel eine Größe von $39 \times 39 \text{ nm}^2$. Bei einer Kettenausdehnung von einigen wenigen nm für Polybutadien (siehe Abs. 2.1) bzw. unter einem nm für Flüssigkeiten (siehe Abs. 4.1.2) ist diese Bildgröße nicht geeignet, um die Kontaktfläche zu bestimmen. Bei einer Bildgröße von $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$ hat jedes Pixel zwar eine Größe von $\sim 1 \text{ nm}^2$ und ist also geeignet für die Bestimmung der lokalen Kontaktfläche, allerdings fehlen bei dieser Bildgröße globale Informationen, z.B. Kratzer, und erlauben daher ebenfalls keine zuverlässige Aussage über die gesamte Substratoberfläche. Deshalb wurden zwei Bilder in der Größe $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ und $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$ aufgenommen um eine Vorstellung von der Substratoberfläche zu bekommen. Bei einer homogenen Oberfläche im $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ Bild wurde dann die Rauheit und effektive Oberfläche der $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$ Aufnahme mit der höheren Auflösung zur Präzisierung verwendet. Dabei handelt sich letztendlich jedoch lediglich um eine Abschätzung der Oberflächenrauheit.

4.1.2 Wechselwirkungspotential

Die Bestimmung des Wechselwirkungspotentials eines Substrates, also die Oberflächenenergiedichte und Polarität, kann durch Messung der Kontaktwinkel θ (siehe Abbildung 7b) chemisch unterschiedlicher Flüssigkeiten auf diesem Substrat erfolgen. Durch Kombination von Gleichung 47 und Gleichung 48 erhält man

Gleichung 53:
$$\gamma_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - 2 \left(\sqrt{\sigma_S^P \sigma_L^P} + \sqrt{\sigma_S^D \sigma_L^D} \right).$$
¹⁴

Um die Oberflächenenergiedichte und Polarität eines unbekanntes Substrates zu bestimmen wird die Gleichung umgeformt zu

Gleichung 54:
$$\frac{(1 + \cos\theta)\sigma_L}{2\sqrt{\sigma_L^D}} = \sqrt{\sigma_S^P} \sqrt{\frac{\sigma_L^P}{\sigma_L^D}} + \sqrt{\sigma_S^D}.$$

Die Kontaktwinkel chemisch unterschiedlicher Flüssigkeiten wurden mit einem optischen Kontaktwinkelmessgerät OCA20 von Dataphysics (Deutschland) gemessen. Durch Auftragen der Werte entsprechend Gleichung 54 und einer linearen Regression (Abbildung 11) kann das Wechselwirkungspotential des unbekanntes Substrates bestimmt werden.

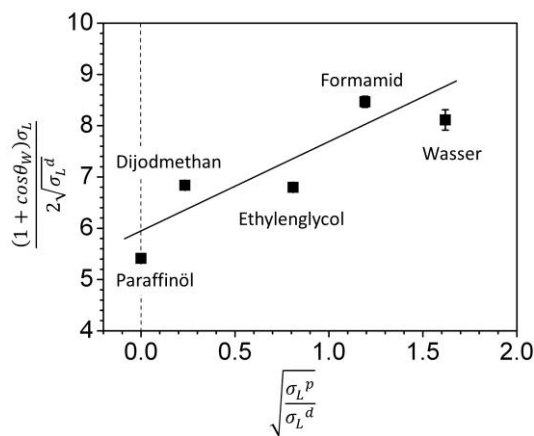


Abbildung 11: Bestimmung der Oberflächenenergiedichte nach Owens und Wendt am Beispiel von Au (50 nm)-Cr (1 nm)-N-SF66

Die dabei verwendeten Werte der Oberflächenenergiedichte der Testflüssigkeiten sind in Tabelle 3 angegeben.

¹⁴ Index L – Flüssigkeit, Index S - Substrat

Tabelle 3: Oberflächenenergiedichte, deren Komponenten und Polarität der Testflüssigkeiten für Kontaktwinkelmessungen.* aus eigenen Messungen am hängenden Tropfen bestimmt

Flüssigkeit	σ_L (mJ/m ²)	σ_L^P (mJ/m ²)	σ_L^D (mJ/m ²)	χ^P
Paraffinöl* <i>dünnflüssig, Ph.Eur., DAB, Carl-Roth</i>	29,0	0,0	29,0	0,00
Dijodmethan ⁽⁵³⁾ <i>Reagent Plus 99% Sigma Aldrich</i>	50,0	2,6	47,4	0,05
Ethylenglycol ⁽⁵³⁾ <i>anhydrous 99,8% Sigma Aldrich</i>	48,0	19,0	29,0	0,40
Formamid ⁽⁵⁴⁾ <i>>99,5 %, RNase, DNase frei, Carl-Roth</i>	56,9	33,4	23,5	0,59
Wasser ⁽⁵³⁾ <i>dest., entmineralisiert Klax</i>	72,1	52,2	19,9	0,72

Das Quadrat des Anstieges der linearen Regression entspricht dann dem polaren Anteil der Oberflächenenergiedichte des Substrates und das Quadrat des Schnittpunktes mit der Ordinate dem dispersiven Anteil. Die Einheit der Größen ist mN/s in der Bezeichnung als Oberflächenspannung oder mJ/m² als Oberflächenenergiedichte. Bei Tropfengrößen unter ~2 µl kann der Einfluss der Schwerkraft auf die Tropfenform vernachlässigt werden. Für jede Testflüssigkeit wurden mehrere Kontaktwinkel an mindestens vier Tropfen an unterschiedlichen Stellen der Probe am fortschreitenden Kontaktwinkeln bestimmt. Die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsfront in der dynamischen Kontaktwinkelmessung beeinflusst den Gleichgewichtskontaktwinkel nicht bzw. nur minimal ⁽⁵⁵⁾. Durch Verwendung des Kontaktwinkels nach Wenzel wird die Oberflächenrauheit

(Abs. 4.1.1) in der Bestimmung der Oberflächenenergiedichte berücksichtigt.⁽⁵⁶⁾ Weiterführende Information zu Kontaktwinkeln sind z.B. in den Referenzen (57) und (54) zu finden.

4.2 Polymerbeschichtung

Polybutadien von 0,7 kg/mol bis 2.200 kg/mol hat sehr unterschiedliche viskoelastische Eigenschaften. Ab 24 kg/mol lassen sich Polybutadienfilme nicht mehr durch Gießen (engl. *polymer casting*) des Primärpolymers herstellen. Stattdessen muss das Polymer in einem organischen Lösungsmittel gelöst werden um die Viskosität zu reduzieren. Mit Schleuderbeschichtung⁽⁵⁸⁾ (engl. *spin coating*) oder durch Gießen der Polymerlösung (engl. *solution casting*) können dann auch aus Molmassen über 24 kg/mol Filme präpariert werden.

4.2.1 Polymerbeschichtung

Polybutadien ist bei Raumtemperatur eine Polymerschmelze, da die Glasübergangstemperatur bei -89 °C liegt, und hat daher viskoelastische Eigenschaften. Mit Zunahme der Kettenlänge, d.h. der Verschlaufungen, nimmt auch die Viskosität zu. Von den in Tabelle 1 aufgeführten Polybutadienen ist die Viskosität η bis $M_w \leq 24$ kg/mol klein genug, dass dicke Filme ohne Zugabe von Lösungsmitteln durch Gießen der Polybutadienschmelzen hergestellt werden können. Bei $M_w \geq 55$ kg/mol, oder wenn dünne Filme $\ll 1$ μm hergestellt werden sollen, muss dem PB jedoch ein Lösungsmittel beigemischt werden um die Viskosität zu senken, vorausgesetzt Polymer und Lösungsmittel sind mischbar. Damit sich die Ketten in der Lösung nicht gegenseitig in ihrer Bewegungsfreiheit einschränken, werden nur verdünnte Lösungen verwendet, d.h. geringe Polymerkonzentration $< 10 - 20$ %.

Die Anordnung der Ketten in der Lösung gibt vor, wie sich diese auf dem Substrat während der Beschichtung zunächst anordnen. Einflussgrößen auf die Kettenkonformation in der Lösung sind die Konzentration und die Mark-Houwink-Parameter des Polymer-Lösungsmittel-Systems. Die Mark-Houwink-Gleichung beschreibt für verdünnte Lösungen den Zusammenhang zwischen η , M_w und dem Lösungsmittel

Gleichung 55:
$$\eta = KM_w^a.$$

Dabei sind K und a Parameter, die durch das Polymer-Lösungsmittel-System bestimmt sind. Beträgt a gleich 0,5 kennzeichnet dies ein Theta-Lösungsmittel, d. h. das Lösungsmittel beeinflusst die Konformation der PB-Polymerkette nicht.

Ein Wert von 0,8 kennzeichnet ein gutes Lösungsmittel, d.h. der Lösungsmittel-Polymer-Kontakt ist energetisch vorteilhaft und das Polymer wird gestreckt. Für flexible Polymere im Lösungsmittel liegt a zwischen 0,5 und 0,8 und ist für semi-flexible größer als 0,8. Die Werte für K und a werden experimentell, z.B. durch Gel Permeations Chromatographie (GPC) bestimmt. Die Werte für K und a sind z.B. für das in dieser Arbeit häufig verwendete PB-Toluol-System in Tabelle 4 gegeben.

Tabelle 4: Mark-Houwink Parameter von PB in Toluol ⁽³⁾

	$K (10^{-4} \text{ ml/g})$	a
1,2-PB	0,901	0,810
cis-1,4-PB	30,5	0,725
trans-1,4-PB	29,4	0,753

In einer verdünnten Toluol-Lösung werden die PB-Ketten demnach durch das Toluol gestreckt. Nach dem Auftragen der Lösung verdunstet Lösungsmittel. An der Lösung-Luft-Grenzfläche lagern sich im Anfangsstadium Polymermoleküle an um die Oberflächenspannung zu reduzieren. Dieses Verhalten ist unabhängig von Molmasse oder Volumenkonzentration. ⁽⁵⁹⁾ In Abhängigkeit der Lösungsmittelkonzentration gibt es drei unterschiedliche konzentrationsabhängige Diffusionsbereiche ⁽⁶⁰⁾. In verdünnter Lösung, direkt nach dem Auftragen der Lösung, ist die Diffusion der Polymerketten durch den hydrodynamischen Radius bestimmt. Aus verdünnter Polymerlösung neigt das Polymer dazu, sich parallel zum Substrat anzuordnen. ⁽⁶¹⁾ Mit Erhöhung der Konzentration, bis sie halb verdünnt ist, beginnen die Polymerketten zu überlappen. In halb verdünnten oder konzentrierten Polymerlösungen ist die Eigendiffusion stark konzentrationsabhängig und folgt einer gestreckten Exponentialfunktion. ⁽⁶²⁾ Bei weiterer Erhöhung, der Konzentration bilden die Ketten ein stark verschlauftes Netz. Die Diffusionskonstante nimmt durch den Beschichtungsvorgang und während der Trocknung ab.

Wenn es nicht abweichend genannt wird, werden sämtliche Filme, unabhängig von Molmasse und Methode, mittels Schleuderbeschichtung hergestellt (Schleuderbeschichter Modell: P6204, Pi-KEM Ltd./SCS Inc.). Dies soll ein einheitliches Herstellungsverfahren gewährleisten und die Proben untereinander vergleichbarer machen. Um das Substrat während der Rotation gegen Ver-

schiebung zu sichern, muss es vor dem Auftragen der Polymerlösung auf einem drehbaren Halter fixiert werden, z.B. mechanisch oder durch ein Vakuum (Abbildung 12a). Bei der Schleuderbeschichtung wird die Polymerlösung auf das Substrat aufgetragen und dieses in Rotation versetzt (Abbildung 12b). Durch die Fliehkräfte wird ein Teil der Lösung zu den Rändern verschoben und teilweise vom Substrat geschleudert, währenddessen das Lösungsmittel verdunstet (Abbildung 12c). Das Polymer ist ohne Lösungsmittel jedoch immobil und verbleibt daher auf dem Substrat (Abbildung 12d). Die Substratränder können eine andere Polymerfilmdicke aufweisen als die Substratmitte und der Film kann noch einen Lösemittelrest enthalten.

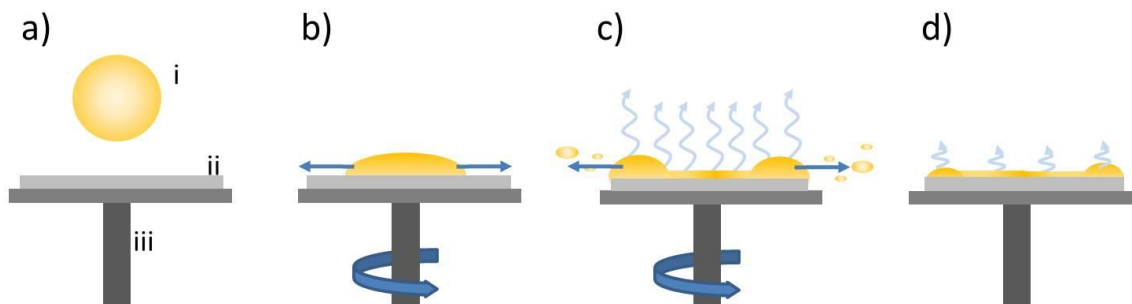


Abbildung 12: Schematische Darstellung zur Schleuderbeschichtung (a) Polymerlösung (i), vor dem Auftragen auf das Substrat (ii), auf drehbarem Halter (iii); (b) Polymerlösung kurz nach Auftragen auf Substrat und beginnender Drehung (c) Polymerlösung während der Drehung des Substrates (d) Polymerfilm nach Beendigung der Drehungen

Die Filmdicke kann dabei durch Anpassung der Polymerkonzentration oder der Winkelgeschwindigkeit der Schleuderbeschichtung gemäß der Schubert-Gleichung (Gleichung 56) ⁽⁶³⁾ eingestellt werden.

Gleichung 56:
$$d = 93.5 \text{ nm} \left(\frac{1950 \text{ min}^{-1}}{\omega} \right) \left(\frac{c}{20 \text{ g l}^{-1}} \right) \left(\frac{M_w}{100 \text{ kg mol}^{-1}} \right)^{\frac{1}{4}}$$

Dabei ist d die einzustellende Filmdicke, ω die Winkelgeschwindigkeit des Schleuderbeschichters, c die Konzentration der Polymerlösung und M_w die Molmasse des verwendeten Polymers.

4.2.2 Wahl des Lösungsmittels

Als Standardlösungsmittel wird Toluol (HPLC grade, Carl-Roth, Deutschland) verwendet, da PB darin eine gute Löslichkeit zeigt und eine gute Filmqualität resultiert. Alternativ wurden auch vereinzelt Filme mit n-Hexan (HPLC grade,

Carl-Roth, Deutschland) als Lösemittel zur Herstellung von Polybutadienfilmen verwendet. Dieses hat einige Vorzüge gegenüber anderen Lösungsmitteln, z.B. Toluol. Der höhere Dampfdruck von n-Hexan (162 mbar)⁽⁶⁴⁾ im Vergleich zu Toluol (29 mbar)⁽⁶⁵⁾ sollte zu einem schnelleren und stärkeren Verdampfen führen. Daher sollte der Lösemittelrest bei PB-Filmen aus n-Hexan-Lösungen geringer sein als aus Toluol-Lösungen. Zudem sollte in optischen Methoden der n-Hexan-Anteil auf Grund des größeren Brechungsindexunterschiedes ($n_{\text{n-Hexan}} = 1,37242$)⁽⁶⁶⁾ zu PB ($n_{\text{PB}} \sim 1,514$) deutlicher zum Vorschein treten als Toluol ($n_{\text{Toluol}} = 1,49561$)⁽⁶⁷⁾. Der n-Hexan-Rest sollte zudem einen geringeren verzerrenden Einfluss auf die Kettenkonformation von PB haben als jedes andere organische Lösungsmittel, da es eine große chemische Ähnlichkeit zu PB hat, d.h. keine Phenylringe wie bei Toluol oder Benzol, keine Halogene wie bei Chloroform und keine Wasserstoffbrückenbildner wie Sauerstoff bei Tetrahydrofuran. Unter verzerrendem Einfluss ist dabei die Änderung des Kettengefüges durch die Präsenz von Lösungsmittelmolekülen im Vergleich zum Gefüge ohne Lösemittel zu verstehen, d.h. eher ein Theta-Lösungsmittel. Zusätzlich sind in den PB-Schmelzen aus der Synthese bereits Reste an n-Hexan enthalten, so dass es nicht zu einer Phasenseparation der Lösemittel untereinander kommen könnte.

Die Qualität der PB-Filme aus einer n-Hexan-Lösung ist jedoch mangelhaft (siehe Abs. 10.3.3), vermutlich aufgrund des hohen Dampfdruckes. Daher kann es trotz aller genannten Vorzüge nicht als Standardlösungsmittel verwendet werden.

4.2.3 Probennachbehandlung

Durch den Schleuderbeschichtungsvorgang haben die Polymerketten eine Kettenkonformation, die vom Gleichgewichtszustand abweichen kann, z.B. durch Streckung. Um diese Verspannung zu beseitigen, sollte das Polymer auf 10-15k über die Glasübergangstemperatur erhitzt werden.⁽⁶⁸⁾ Wurde der Polymerfilm aus einer Lösung hergestellt, so ist noch ein Lösemittelrest enthalten. Das Restlösungsmittel in der Polymerbeschichtung hat Einfluss auf die Dichte, das Wechselwirkungspotential und die Viskosität und kann somit die Benetzungseigenschaften des Polymers auf dem Substrat beeinflussen (siehe Abs. 3). Um ein möglichst unverfälschtes Bild von der Polbutadien-Substrat-Grenzfläche zu erhalten, muss zumindest der flüchtige Anteil an Lösungsmittel aus der Beschichtung entfernt werden.

Bei der Trocknung dünner Polymerschmelzen-Filme aus Lösung verdunstet Lösungsmittel und erzeugt einen Dichtegradienten, mit einem scharfen Über-

gang der Polymerdichte an der Film-Gas-Grenzfläche. Diese oberste Schicht wirkt dabei als Barriere für die weitere Lösungsmittelverdampfung. Die Rate der Lösungsmittelverdampfung nimmt damit exponentiell mit der Zeit ab. ⁽⁶⁹⁾ Unabhängig davon, ob sich das Polymer bei der betrachteten Temperatur ober- oder unterhalb des Glasüberganges befindet, lässt sich in beiden Fällen das Lösemittelverhalten durch eine eindimensionale Fick'sche Diffusion erklären.

Polymerfilme sind zunächst Systeme ohne äußere Kraft, die einen Fluss anregen können. Lokale thermische Fluktuationen bewirken in einem Polymerfilm eine Bewegung von Molekülen (Lösungsmittel, BHT), Polymerkettensegmenten sowie eine ungerichtete Diffusion des Kettenschwerpunktes. Das dynamische Verhalten von Polymerlösungen wird durch Fick'sche Diffusion beschrieben in

Gleichung 57:
$$\vec{j} = -D\nabla c.$$

Dabei ist j der Fluss, c die Konzentration und D die Diffusionskonstante des betrachteten Stoffes im Medium, z.B. Polymer in Lösemittel oder Restlösemittel im Polymer. Eine zeitliche Änderung der Konzentration, z.B. durch Verdunstung des Lösungsmittels, bewirkt eine Änderung des Flusses j

Gleichung 58:
$$\frac{\delta c}{\delta t} = -div\vec{j}.$$

Daraus folgt die Diffusionsgleichung

Gleichung 59:
$$\frac{\delta c}{\delta t} = Ddiv\nabla c.$$

Die Diffusionskonstante D bestimmt, wie schnell solche Konzentrationsänderungen erfolgen. Mit dem Diffusionsverhalten von Lösungsmittel in Polymerfilmen können zum einen die Lösungsmitteldampfbehandlungen ^(70; 71) oder auch das Trocknungsverhalten nach der Herstellung ⁽⁶⁹⁾ beschrieben werden. Bei Polymergläsern kann der Lösungsmittelrest durch Erhöhung der Temperatur über die Glasübergangstemperatur entfernt werden. ^(72; 73) Damit wird die Polymerbeweglichkeit erhöht und das thermodynamische Gleichgewicht kann durch Verdunstung vom Lösungsmittel eingestellt werden. Der Lösemittelgehalt des Filmes entspricht dabei dem Volumen, um das der Film durch die Trocknung dünner wird. ⁽⁷⁴⁾ Im Falle von Polybutadien ist die Temperaturbedingung bereits bei Laborbedingungen gegeben (siehe Abs. 2.1), so dass ohne Temperaturerhöhung eine Relaxierung der Ketten nach dem Beschichten erfolgt.

Durch Vorhandensein einer äußeren Kraft, z.B. eines Lösungsmittelgradienten

durch osmotischen Druck, wird der Lösungsmittelfluss bzw. die Diffusion verstärkt werden

Gleichung 60:
$$\vec{j} = -D\nabla c - \frac{cF}{\gamma}$$

Dadurch kann das Lösungsmittel von der Oberfläche verdunsten, so dass sich im Film ein Lösungsmittelgradient ausbildet. Die Lösemittelkonzentration nimmt dann mit der Zeit ab. Der äußeren Kraft F entgegen wirkt dabei die innere Reibung γ der Moleküle, z.B.

Gleichung 61:
$$\gamma = 6\pi\eta R$$

für kugelförmige Teilchen, mit Radius R und Viskosität η . Diese Verstärkung kann durch Reduzierung des Umgebungsdruckes erfolgen. Dazu wird die Probe einem Druck unterhalb des Lösungsmitteldampfdruckes ausgesetzt. Der Unterdruck bzw. das Vakuum wird mit einer ölfreien Spiralpumpe XDS 10 (Edwards, Kirchheim, Deutschland) in einem Vakuumofen erzeugt. Die Pumpe kann einen Enddruck von $7 \cdot 10^{-2}$ mbar erreichen.

Bei verschlauften Polymergläsern und Polymerschmelzen hat die Lösungsmitteldiffusion in den Film eine zeitliche Proportionalität von $t^{0.5}$.⁽⁷⁵⁾ Dabei ist die Diffusion allgemein abhängig von der Polymerkonzentration. Bei Filmen mit geringem Lösemittelrest ist die Diffusionskonstante direkt proportional zur Polymerkonzentration. In stark lösemittelhaltigen Filmen wird die Diffusion jedoch unabhängig von der Konzentration, d.h. konvergiert. Die Kettenlänge beeinflusst das Diffusionsverhalten nicht. Es gibt keinen signifikanten Unterschied im Diffusionsverhalten zwischen guten oder neutralen Lösemitteln.

Bei der Vakuumtrocknung von Polymerfilmen muss jedoch bedacht werden, dass dem Polybutadien BHT als Antioxidant zugesetzt wurde. Dieses hat einen Dampfdruck, der in der Größenordnung des Lösungsmittels liegen und somit ebenfalls aus dem Film entfernt wird. Die Filme können dann anfälliger für Umwelteinflüsse und degradieren bzw. vernetzen. Eine anaerobe Trocknung von PB bis 200 °C hat jedoch, soweit bekannt, keinen Einfluss auf die chemische oder physikalische Struktur des Polybutadiens.⁽⁷⁶⁾

5 Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie an Polymerschmelzen

Im Volumen einer homogenen Probe ist für ein niedermolekulares Farbstoffteilchen in einer Polymermatrix lediglich eine freie Diffusion zu erwarten und ist, neben der Molmasse der Matrix, durch dessen freies Volumen beeinflusst. ^(77; 78; 79; 80) An Grenzflächen hingegen können zusätzlich Schichtbildungen oder Bindungsprozesse stattfinden, d.h. der Farbstoff diffundiert nur in einer Ebene oder bindet an eine Oberfläche und diffundiert kaum mehr. ^{(20) (81)} Grundsätzlich sind daher in Grenzflächennähe drei unterschiedliche Arten der Diffusion denkbar, mit jeweils unterschiedlichen Diffusionszeiten: die freie Diffusion (Abbildung 13a), die laterale Diffusion (Abbildung 13b) und Bindungsprozesse (Abbildung 13c).

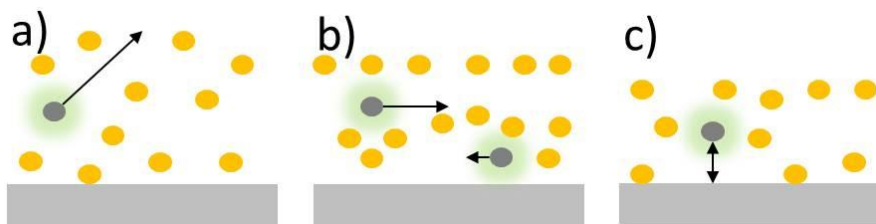


Abbildung 13: Schematische Darstellung zu unterschiedlichen Diffusionsmöglichkeiten von Farbstoffteilchen (grau Punkte) in einer Polymermatrix (orange Punkte) in Substratnähe a) dreidimensional (frei) b) zweidimensional (lateral, membranartig) oder c) eindimensional (Grenzflächenbindung)

Die Diffusionszeit eines Farbstoffteilchens gibt daher Aufschluss über die Beschaffenheit der Polymermatrix an der Substratgrenzfläche. Das Messprinzip der Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie basiert auf der Messung zeitlicher Fluktuation von Fluoreszenzintensitäten und deren Korrelation in kleinen Beobachtungsvolumina. Die zeitliche Korrelation der Intensitätsfluktuationen gewichtet dabei die Diffusionszeiten beteiligter Prozesse. Bei geeigneter Modellierung der Autokorrelationsfunktion lassen sich so Diffusionskonstanten, Bindungsraten und Triplettzerfallszeiten fluoreszierender Stoffe in unterschiedlichen Umgebungen bestimmen.

In Polymergläsern ist keine M_w Abhängigkeit der Polymermatrix oder der Konzentration auf die Diffusionskonstante von Farbstoffteilchen beobachtet worden. ⁽⁸²⁾ Werden jedoch einzelne Monomere der Polymermatrix fluoreszenzmarkiert,

zeigt sich eine Abhängigkeit der Diffusion der Molmasse der Polymermatrix.⁽⁸³⁾ Es stellt sich daher die Frage, welche Abhängigkeit in Polymerschmelzen zu beobachten ist.

5.1 Aufbau

Die konfokale Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie (FCS) ist eine optische Methode zur quasi-Einzelmolekül-Diffusionsmessung. Die theoretischen Grundlagen wurden von Elson und Magde 1974 beschrieben^(84; 85) und die Methode von Rigler 1993⁽⁸⁶⁾ durch Einführung der konfokalen Optik zur quasi-Einzelmolekülspektroskopie verbessert.

In halb verdünnten oder konzentrierten Polymerlösungen ist die Eigendiffusion stark konzentrationsabhängig und folgt einer gestreckten Exponentialfunktion.⁽⁶²⁾ Eine Abweichung der Eigendiffusion vom Volumenwert kann daher auf Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der Polymermatrix hinweisen, z.B. unterschiedliche Lösemittelkonzentrationen oder Diffusionsprozesse.

Die Beschreibung des Aufbaus ist allgemein⁽⁸⁷⁾ gültig, bezieht sich im Speziellen jedoch auf ein ConfoCor2⁽⁸⁸⁾ (Zeiss, Jena, Deutschland), z.B. bei den verfügbaren Laserwellenlängen und Filtern. Ein Laserstrahl wird mit einem Objektiv in die Probe fokussiert, in der sich fluoreszenzfähige Teilchen befinden. Diese Teilchen absorbieren ein Teil des Lichtes und emittieren es mit höherer Wellenlänge in alle Raumrichtungen. Ein Teil gelangt durch das Objektiv und wird durch einen Strahlteiler und Filter auf eine verstärkende Fotodiode (Lawinenfotodiode APD) fokussiert (Abbildung 14). Die Anregungswellenlänge wird auf Grund der kleineren Wellenlänge durch einen geeigneten Filter aus dem Signal entfernt, so dass lediglich Fluoreszenzintensität gemessen wird. Die konfokale Abbildung des Beobachtungsvolumens erfolgt durch Fokussierung des Fluoreszenzsignales auf eine Lochblende (engl. pinhole). Die exakte Einstellung der Blendenposition kann durch Verschieben der Lochblende in alle Raumrichtung und Positionierung beim Intensitätsmaximum erzielt werden.

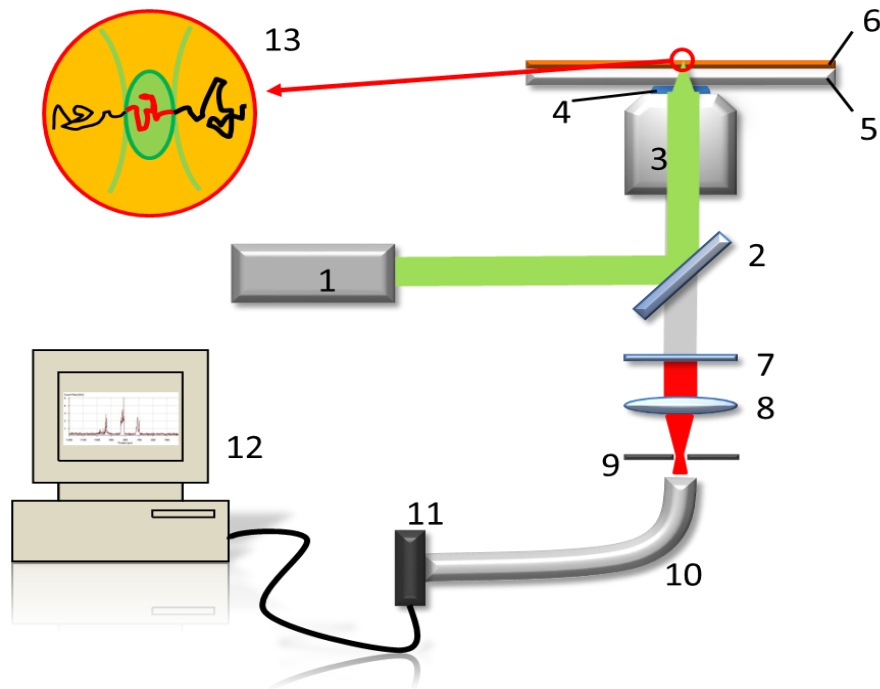


Abbildung 14: Schematische Darstellung des Aufbaus eines FCS Instrumentes mit: 1- kollimierter Laser, 2- dichroitischer Spiegel, 3- Objektiv, 4- Immersionsmedium, 5 - Objektträger, 6 – Probenfilm, 7 – Filter, 8 – Fokuslinse, 9 – Pinhole, 10 – Lichtwellenleiter, 11 – Lawinenfotodiode, 12 – PC mit Autokorrelator, 13 – Vergrößerte Darstellung des Pfades eines Farbstoffteilchens, das durch das Messvolumen diffundiert.

Die Bedeutung von Farbstoffkonzentration und fokalen Volumina lassen sich leicht an einem Gedankenexperiment veranschaulichen. Ziel einer FCS Messung ist die Bestimmung der Diffusionszeit, die ein Farbstoffmolekül bzw. – partikel für das Zurücklegen einer bestimmten Strecke benötigt. Die gezielte Verfolgung der Diffusionsstrecke eines bestimmten Farbstoffteilchens unter vielen anderen gleichartigen ist jedoch nicht möglich, da lediglich Fluoreszenzintensitäten detektiert werden und die Farbstoffteilchen untereinander identisch sind. Je größer das Beobachtungsvolumen und je höher die Konzentration der Farbstoffe in diesem Volumen ist, umso schwieriger fällt diese Aufgabe (Abbildung 15a). Durch Verringerung des Beobachtungsvolumen verringert sich auch die Anzahl der zu verfolgenden Teilchen (Abbildung 15b). Eine gesicherte Aussage über die Diffusionszeit ist jedoch erst möglich, wenn sich immer nur ein Farbstoffteilchen in dem Beobachtungsvolumen befindet (Abbildung 15c). Als Konsequenz gilt: je höher die Farbstoffkonzentration, umso geringer muss

das fokale Volumen sein. Da die Verkleinerung des fokalen Volumens technisch an die numerische Apertur des Objektivs gekoppelt ist, sind dem Grenzen gesetzt. Daher wird versucht, die Fluorophorkonzentration so gering wie möglich zu halten. Typische Werte liegen zwischen 20 bis 100 nmol. Nur wenn sich ein fluoreszierendes Teilchen in dem Fokus des Anregungslasers befindet, wird auch ein Signal detektiert. Die Zeitspanne, in der ein Signal gemessen wird, entspricht im Mittel der Zeit, die das Teilchen benötigt um durch das Beobachtungsvolumen zu diffundieren.

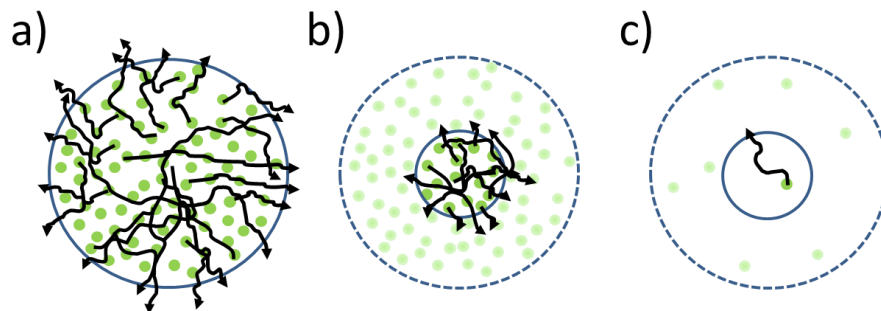


Abbildung 15: Schematische Darstellung zur Diffusion (schwarze Pfeile) von Farbstoffen (grüne Punkte) durch die x-y-Ebene aus dem fokalen Volumen (durchgezogener blauer Kreis) in der FCS a) großer Fokus und hohe Farbstoffkonzentration b) kleiner Fokus und hohe Farbstoffkonzentration c) kleiner Fokus und geringe Farbstoffkonzentration

Durch Autokorrelation vieler Diffusionsprozesse erfolgt eine statistische Auswertung der Intensitätsfluktuation. Ähnliche Diffusionszeiten sind dadurch als charakteristische Abfälle in der Korrelationsfunktion sichtbar. Neben der Diffusion durch das Beobachtungsvolumen tragen auch weitere Prozesse zur Fluktuation der Fluoreszenzintensität bei, z.B. die Eigenrotation von Farbstoffteilchen während der Diffusion.

5.2 Autokorrelation

Bei Fluoreszenzkorrelationsmessungen ist die zeitabhängige Intensität $I(t)$ die einzige gemessene Größe. Das zeitliche Mittel der Intensität $\langle I(t) \rangle$ bei den Messungen ist als Hintergrundintensität präsent. Jede Intensitätsspitze $\delta I(t)$, die über dieses Signal hinausgeht, stammt von einem fluoreszierenden Teilchen, das durch das Anregungsvolumen diffundiert (Abbildung 16a). Daneben gibt es eine Hintergrundintensität, die durch elektronisches Rauschen oder diffuses

Streulicht bedingt ist. Diese lässt sich durch eine Messung an z.B. Immersionswasser oder Luft bestimmen und beträgt bei üblichen Einstellungen $0,5 \pm 0,1$ kHz (Abbildung 16a). Der Hintergrund ist abhängig von der Laserleistung und dem gewählten Fluoreszenzfilter, da ein Teil des Anregungslichtes auf Grund der endlichen optischen Dichte des Filters dennoch transmittiert wird.

Gleichung 62:
$$\delta I(t) = I(t) - \langle I(t) \rangle$$

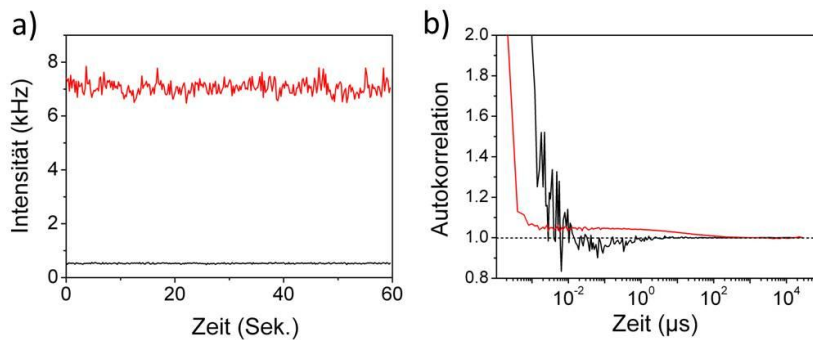


Abbildung 16: a) Intensitätsfluktuation in einer FCS-Messung von Polybutadien PB196k (rot) und Wasser (schwarz) b) Autokorrelationskurven zu a).

Da die Farbstoffkonzentration im Idealfall so gewählt wurde, dass sich jeweils nur ein fluoreszierendes Teilchen im Fokus befindet, stammt das Fluoreszenzsignal aufeinander folgender Abtastzeiten (t_i, t_{i+1}) in den meisten Fällen von dem gleichen Teilchen. Die zeitabhängige Intensität ist somit durch die endliche Diffusionszeit korreliert. Um diese auswerten zu können, wird das Signal mit sich selbst (auto-)korreliert $G(t)$ (Abbildung 16b).

Gleichung 63:
$$G(t) = \frac{\langle \delta I(t) \cdot \delta I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}$$

Häufig sind in der Literatur Korrelationsfunktionen zu sehen, die auf den Wert eins abfallen und mit $G_2(t)$ bezeichnet werden. Dabei handelt es sich jedoch lediglich um eine andere Darstellung von $G(t)$:

Gleichung 64:
$$G_2(t) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} = 1 + \frac{\langle \delta I(t) \cdot \delta I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}$$

Der Wendepunkt der Autokorrelationsfunktion wird als Diffusionszeit τ_D definiert. Diese entspricht der mittleren Zeit, die ein Farbstoffteilchen benötigt, um durch das Messvolumen zu diffundieren. Die mittlere Anzahl der Teilchen $\langle N \rangle$, die sich gleichzeitig im Messvolumen befinden, ist aus der Höhe der Amplitude der Autokorrelationsfunktion zum Zeitpunkt $\tau = 0$ ablesbar. Bei idealer Konzentration beginnt die Kurve $G_2(t)$ für $\tau = 0$ bei zwei und mündet für $\tau \rightarrow \infty$ gegen eins. Ist

das Messvolumen V bekannt, kann mit $\langle N \rangle$ die mittlere Farbstoffkonzentration $\langle C \rangle$ bestimmt werden, die im Bereich einiger nmol liegt.

Gleichung 65:
$$\langle C \rangle = \frac{\langle N \rangle}{V}$$

Die Intensität $I(t)$ ist durch die Beschaffenheit des Messvolumens $W(\vec{r})$ und der Signalintensität $C(\vec{r}, t)$ in diesem Volumen durch Fluktuationen der Farbstoffkonzentration, sowie den Fluoreszenzeigenschaften des Farbstoffes bestimmt (vgl. Abbildung 15).

Gleichung 66:
$$I(t) = \int W(\vec{r})C(\vec{r}, t) d\vec{r}$$

Das Messvolumen wird in konfokaler Mikroskopie als Ellipsoid mit gaußförmiger Intensitätsverteilung, mit Radius r_0 in der x-y-Ebene (Abbildung 15) und der Ausdehnungsrichtung z_0 in z-Richtung bzw. senkrecht zum Substrat, genähert.

Gleichung 67:
$$W(\vec{r}) = W_0 \exp\left(-2 \frac{x^2+y^2}{r_0^2}\right) \exp\left(-2 \frac{z^2}{z_0^2}\right)$$

Anregungsintensität, Verluste durch Filter und Spiegel sowie die Effizienz des Detektors sind dabei im Vorfaktor W_0 berücksichtigt. Auf die Beschaffenheit des Messvolumens wird genauer in der Diskussion der Auflösung der Methodik in Abschnitt 5.3.4 eingegangen. Häufig wird zur Beschreibung des Beobachtungsvolumens der Strukturparameter S verwendet.

Gleichung 68:
$$S = \frac{z_0}{r_0}$$

Die Konzentration an Fluoreszenzfarbstoffmolekülen $C(\vec{r}, t)$ im Messvolumen (Abbildung 15) kann als Summe von Deltafunktionen der Positionen der einzelnen Teilchen betrachtet werden.

Gleichung 69:
$$C(\vec{r}, t) = \sum_k b_k \delta(\vec{r} - \vec{r}_k(t))$$

Der Faktor b_k des k-ten Farbstoffteilchen ist materialspezifisch und durch den Anregungsquerschnitt sowie der Quanteneffizienz bestimmt.

Neben der Bestimmung von Konzentrationen fluoreszierender Stoffe in einem anderen Material ist die Diffusionszeit bzw. -konstante des Farbstoffes in der Matrix häufig von Interesse. Diese gibt Aufschluss über die Beschaffenheit der Matrix, z.B. deren Dichte⁽⁷⁹⁾ oder Viskosität. Modelle zur Beschreibung dieser Untersuchungsmethoden werden in den folgenden Abschnitten näher betrachtet werden. Die Matrix, in der sich der Fluoreszenzfarbstoff befindet, beeinflusst durch den Brechungsindex das Messvolumen und durch die Dichte die Diffusi-

onszeit der Teilchen durch dieses. Die Wahl des Farbstoffes bestimmt das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis und die Farbstoffkonzentration die Güte der Autokorrelationsfunktion. Eine Schwierigkeit besteht in der Unterscheidbarkeit der Autokorrelationsfunktion, wenn sich keine oder sehr viele fluoreszierende Teilchen gleichzeitig im Fokus befinden. In beiden Fällen hat die Autokorrelationsfunktion einen Wert nahe eins. Für eine Unterscheidung muss man die Fluoreszenzintensität betrachten. Ist diese signifikant höher als der Hintergrund, befinden sich sehr viele Fluoreszenzteilchen im Fokus (Abbildung 15a). Daher ist ein hohes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis notwendig. Neben dem Signal-zu-Rauschen-Verhältnis sind dafür die Quanteneffizienz des Farbstoffes und die optische Dichte OD des verwendeten Filters entscheidend. Problematisch in der eindeutigen Auswertung einer Probe sind mehrere fluoreszierende Komponenten oder unterschiedliche aber gleichzeitig stattfindende Diffusionsprozesse. Diese können nur unterschieden werden, wenn sich die Diffusionszeiten um mindestens das 1,6fache unterscheiden. ⁽⁸⁹⁾

5.3 Diffusionsmodelle

Unterschiedliches Diffusionsverhalten von Farbstoffen in der Nähe von Grenzflächen oder in dünnen Filmen ⁽⁹⁰⁾ konnte bereits beobachtet werden. Grundsätzlich lassen sich dabei drei unterschiedliche Diffusionsprozesse charakterisieren.

5.3.1 Freie Diffusion

Durch Einsetzen der Gleichung 69 und Gleichung 67 in Gleichung 66 ergibt sich nach längerer Rechnung¹⁵ für eine freie dreidimensionale Diffusion

Gleichung 70:
$$G_2(\tau) = 1 + \frac{1}{\langle N \rangle} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\tau}{\tau_D}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{1}{s^2} \cdot \frac{\tau}{\tau_D}}}$$

Durch Anpassen der Variablen dieser Gleichung an die gemessenen Daten können so die Konzentration (Gleichung 65) und die Diffusionskonstante D der fluoreszierenden Teilchen bestimmt werden. Die Diffusionskonstante ergibt sich dabei aus der Diffusionszeit τ_D mit

¹⁵ Eine detailliertere Betrachtung vertieft das relevante Methodenverständnis an dieser Stelle nicht, daher sei für den exakten Rechenweg an andere Stellen verwiesen. ^(84; 85)

Gleichung 71:
$$D = \frac{r_0^2}{4\tau_D}$$

Dies setzt voraus, dass die laterale Ausdehnung des Messvolumens r_0 bekannt ist. Diese wird durch eine Referenzmessung (Abs. 5.3.4) bestimmt.

5.3.2 Membranartige Diffusion

Bei der lateralen Diffusion wird davon ausgegangen, dass die ansonsten homogene Probe an der Grenzfläche inhomogen ausgeprägt ist, d. h. Schichten mit unterschiedlichen Diffusionskonstanten ausbildet, z.B.: bevorzugt Schichten mit Diffusion parallel zum Substrat. ^{(20) (81; 91)} Dies kann dann auftreten, wenn eine Diffusion an die Substratgrenzflächen nicht mehr möglich ist (siehe Abs. 5.3.2). Die Diffusionskonstante ist damit nicht mehr wegunabhängig. Für die Autokorrelationsfunktion gilt

Gleichung 72:
$$G(\tau) = \frac{1}{2N} \left[(1 - 2R_e\tau) \exp(R_e\tau) \operatorname{erfc}(\sqrt{R_e\tau}) + 2\sqrt{\frac{R_e\tau}{\pi}} \right]$$

mit

Gleichung 73:
$$R_e = \frac{D}{d^2}$$

mit D der Diffusionskonstante und d der Abklinglänge des evaneszenten Feldes sowie

Gleichung 74:
$$N = C\pi h^2 d$$

mit C der Farbstoffkonzentration in der Lösung, h dem Radius der beobachteten Ebene in der Probe und N der Anzahl der fluoreszierenden Teilchen im Beobachtungsvolumen.

Die fluoreszierenden Teilchen diffundieren durch das evaneszente Feld und können unterschiedliche Diffusionskonstanten haben. In einer Messung erscheinen solche Prozesse als breite Verteilung von Diffusionskonstanten.

5.3.3 Sorptionsvorgänge

Im Volumen einer homogenen Probe ist lediglich die freie Diffusion zu erwarten. An Grenzflächen hingegen können zusätzlich reversible Bindungsprozesse stattfinden, d.h. der Farbstoff bindet an eine Oberfläche und löst sich wieder von ihr. ^(81; 92; 20) Zudem kann es auch zu einer präferierten Anlagerung von Farbstoffteilchen an der Grenzfläche kommen, z.B. hydrophober Farbstoff in

wässriger Lösung auf einem Glassubstrat. Die Konzentration kann daher im Vergleich zur Volumenkonzentration lokal erhöht sein. Dies kann zu einer Reduzierung bzw. einem Verlust der Autokorrelation führen.

Werden Messungen in Nähe der Substratgrenzflächen durchgeführt, ist die laterale Diffusion bei der Adsorption von Farbstoffmolekülen an der Grenzfläche eingeschränkt. Die Teilchen emittieren daher so lange Fluoreszenzlicht, bis sie sich von der Grenzfläche wieder ablösen und aus dem Fokus diffundieren.

Gleichung 75:
$$G(\tau) = \frac{N}{2(N_c + N)^2} \left[(1 - 2R_e\tau) \exp(R_e\tau) \operatorname{erfc}(\sqrt{R_e\tau}) + \frac{2R_e\tau}{N_c + N} \exp(-k_d\tau) \right]$$

mit N_c der mittleren Anzahl fluoreszierender Teilchen innerhalb der Beobachtungszeit und Beobachtungsfläche und k_d der intrinsischen Bindungsrate an und von der Oberfläche.

Die Fluoreszenzintensität der Sorptionsprozesse ist gering und die Sorption erfolgt innerhalb von Millisekunden bis Stunden. Die Messzeit muss entsprechend verlängert werden. Diese ist als niederfrequente Hintergrundschwankung zu erkennen und resultiert in hohen Diffusionszeiten. ⁽⁹³⁾

5.3.4 Kalibrierung des Fokus /Bestimmung des fokalen Volumens

Eine quantitativ vergleichbare Aussage über die Diffusionszeit ist mit der Diffusionskonstante möglich. Dazu muss der Durchmesser des fokalen Beobachtungsvolumens in der Probe bekannt ist. Ferner muss die Diffusionszeit eines Farbstoffmoleküls mit bekannter Diffusionskonstante durch das fokale Volumen bestimmt und mit der Diffusionszeit aus einer Referenzmessung verglichen werden (Gleichung 71). Die Referenzprobe muss dabei den gleichen Farbstoff und den gleichen Brechungsindex wie die Zielprobe haben. Gibt es eine Abweichung zwischen dem Brechungsindex des Mediums und der Probe, ändert sich auch das Messvolumen, da Licht an den Grenzflächen unterschiedlich stark gebrochen wird. Dies ist zu berücksichtigen, da in der Literatur meist die Diffusionskonstanten von Farbstoffteilchen in wässrigen Lösungen gegeben sind.

5.4 Artefakte

Durch die Diffusion von Fluoreszenzfarbstoffteilchen durch das Messvolumen kommt es zur Fluktuation in der Intensität (Gleichung 62). Dazu können noch fotokinetische Fluktuationen die Autokorrelationsfunktion signifikant beeinflus-

sen, z.B. der Triplettabfall von Farbstoffen.

Durch die Absorption von Photonen werden Elektronen der Farbstoffmoleküle in einen angeregten Zustand versetzt. Mit hoher Wahrscheinlichkeit fallen die angeregten Elektronen innerhalb von Nanosekunden in den energetisch günstigeren Zustand zurück. Dabei wird ein Photon mit höherer Wellenlänge ausgesendet. Dieser Vorgang ist sehr viel schneller als die Abtastzeit der FCS und kann daher nicht beobachtet werden. In einigen Fällen erfolgt der Übergang vom angeregten in den Grundzustand über einen metastabilen Triplettzustand. Dieser Zustand hat eine Lebensdauer im Mikrosekundenbereich und kann in FCS Messungen als charakteristischer Abfall in der Korrelationsfunktion $G_2(t)$ beobachtet werden

Gleichung 76:
$$G_{Triplett}(t) = 1 + \frac{T}{1-T} \exp\left(-\frac{t}{\tau_T}\right).$$

Dabei ist T der prozentuale Triplettanteil an den Zerfallsprozessen der angeregten Zustände. Während der mittleren Zeit im metastabilen Triplettzustand τ_T werden keine Photonen ausgesendet. Der Triplettabfall erfolgt meist sehr viel schneller, als die Diffusion der Farbstoffsteilchen durch das Messvolumen. Daher ist eine einfache multiplikative Verknüpfung beider Prozesse möglich:

Gleichung 77:
$$G_2(t) = G_{Diff}(t) \cdot G_{Triplett}(t).$$

Für die freie dreidimensionale Diffusion ergibt sich somit durch Einsetzen von Gleichung 70 und Gleichung 76 in Gleichung 77

Gleichung 78:
$$G_2(t) = 1 + \frac{1}{\langle N \rangle} \cdot \frac{1}{1 + \frac{t}{\tau_D}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{t}{S^2 \tau_D}}} \cdot \left[1 + \frac{T}{1-T} \exp\left(-\frac{t}{\tau_T}\right) \right].$$

Eine weitergehende Betrachtung des Triplettabfalls ist in (94) zu finden.

5.5 Auflösung

Ausgangspunkt für die Diskussion der Auflösung ist das kommerziell erhältliche Confocor 2 der Firma Zeiss. Als Basis dient ein invertiertes, konfokales Mikroskop. Das Objektiv, durch das die Beleuchtung und Beobachtung erfolgt, befindet sich unterhalb der horizontal gelagerten Probe.¹⁶ Für die Messungen ist die

¹⁶ Konfokal bedeutet hier Brennpunkt der Beobachtung und Beleuchtung sind identisch, da beides durch das Objektiv erfolgt.

Auflösung des Objektivs, d.h. die Größe des fokalen Volumens von Bedeutung. Das fokale Volumen entsteht dabei durch die sphärische Aberration des Objektivs (Abbildung 17).

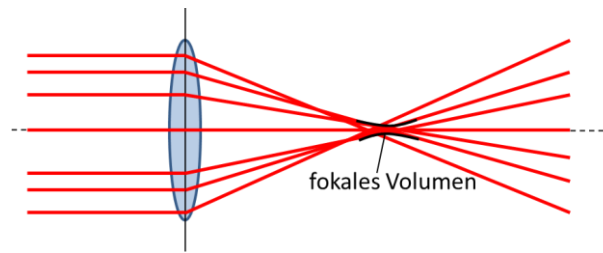


Abbildung 17: Schematische Darstellung zur sphärischen Aberration einer Sammellinse und dem fokalen Volumen.

Durch diesen Abbildungsfehler ist das Beobachtungsvolumen nicht punktförmig sondern hat eine endliche Ausdehnung. Diese ist abhängig von der numerischen Apertur des Objektivs und dem Brechungsindex der Probe.

5.5.1 Lateral

Für eine genaue Bestimmung der Diffusionszeit eines Farbstoffteilchens durch das Beobachtungsvolumen in der FCS ist ein kleiner und definierter Fokus notwendig (Abbildung 15). Da der Fokus in der konventionellen Mikroskopie (Abbildung 18a) schwach lokalisiert ist, erfolgt die Messung konfokal (Abbildung 18b).

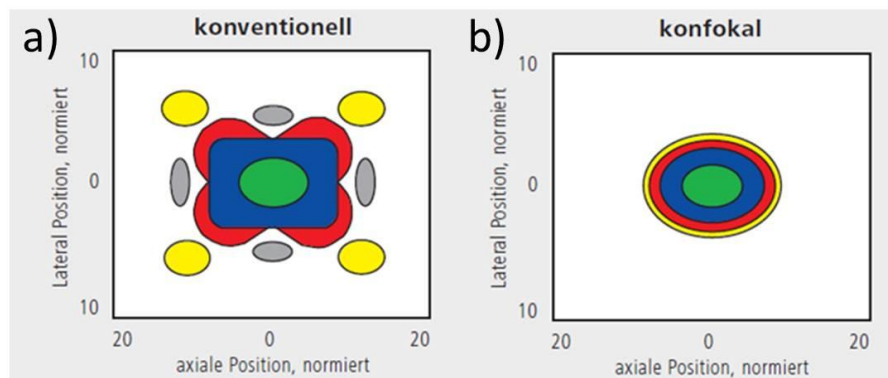


Abbildung 18- Abbildungsfunktion in (a) konventioneller und (b) konfokaler Mikroskopie¹⁷

¹⁷ Bildquelle: Carl Zeiss „IC²S Hochleistungs-Objektive“ Broschüre (abgerufen am 09.11.2011) von www.zeiss.de

Die laterale Ausdehnung ist abhängig von der Anzahl und Richtungen der Brechungen des Strahlenbündels, d.h. den Brechungsindizes der Medien im Strahlengang und der Fokustiefe. Die laterale Auflösung ist daher immer abhängig von der jeweiligen Probe. Die Bestimmung erfolgt durch Vergleich, d.h. durch eine Messung an einer Referenzprobe (Abs. 5.3.4).

5.5.2 Axial

Am Confocor 2 sind verschiedene Objektive verbaut und mit nachfolgenden Kennzeichnungen versehen:

- Wasserimmersionsobjektiv: 40x/1,2W korr C-Apochromat inf./0,14-0,18¹⁸
- Ölimmersionsobjektiv: 40x/ 1,3 oil EC-Plan Neofluar inf/0,17
- Trockenobjektiv: 10x/ 0,3 C-Plan-Neofluar

Die erste Zahl z.B. 10x gibt die Vergrößerung an und die nachfolgende die numerische Apertur. Diese bestimmt die axiale Auflösung, wobei mit einem Ölimmersionsobjektiv die maximale Auflösung erreicht werden kann (Abbildung 19).

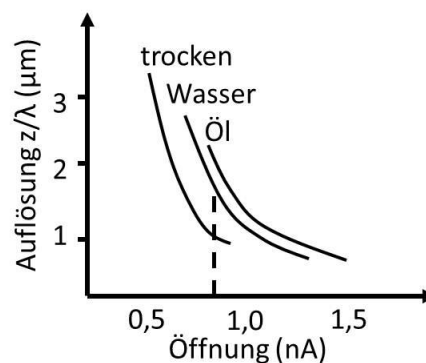


Abbildung 19: Axiale Auflösung (FWHM) verschiedener Objektive als Funktion der numerischen Apertur.¹⁹

Das verbaute Öl-bzw. Wasserimmersionsobjektiv hat demnach eine axiale Auflösung von ~1 µm. Je tiefer in die Probe hineinfokussiert wird, umso höher ist der Intensitätsverlust (Abbildung 20).

¹⁸ C steht für Confocal

¹⁹ Reproduktion der Originalabbildung aus Carl Zeiss „IC²S Hochleistungs-Objektive“ Broschüre (abgerufen am 09.11.2011) von www.zeiss.de

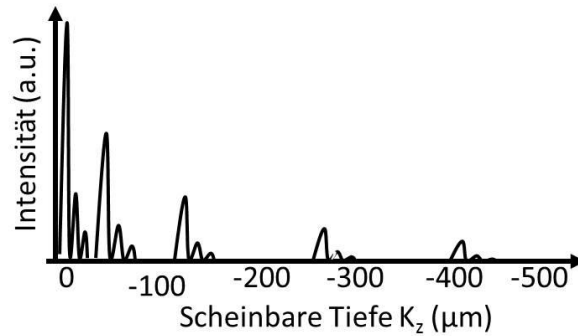


Abbildung 20: Axialer Auflösungsverlust bei Fokussierung eines Ölimmersionsobjektives in eine wässrige Lösung – (f_d – Fokusdistanz).²⁰

Absolute Intensitäten zweier unterschiedlicher Proben sind daher nur bei gleicher Fokustiefe vergleichbar.

5.5.3 Zeitauflösung

Mehrere Diffusionszeiten können gleichzeitig bestimmt werden, wenn sich die einzelnen Zeiten um das 1,6fache unterscheiden.²¹ Für sphärische Moleküle entspricht dies einem Massenverhältnis von 1:4. Die Messzeit sollte für eine optimale Bestimmung der Diffusionszeit 1000mal länger sein als die Diffusionszeit der langsamsten Komponente. Dadurch kommt es zu einer guten Ausprägung der divergenten Annäherung an eins in der Autokorrelationsfunktion.

Intensitätsschwankungen eines Farbstoffteilchens können durch anisotrope Abstrahlung und Rotation des Teilchens erfolgen. Die Zeitskalen dieser Vorgänge sind kleiner als die Diffusionszeiten. Bei längerer Belichtung kann es zu einer Zerstörung (Ausbleichung, engl. bleaching) der Farbstoffe kommen. Diese beschränkt die Zeitauflösung langsamer Prozesse auf ein Zeitregime von ms - h, sind jedoch nicht mit dem Triplet Zustand zu verwechseln.⁽⁹⁵⁾ Ausbleichen ist an einem Abfall der Fluoreszenzintensität während der Messung zu erkennen. Eine Verlängerung der Messzeit zur Verbesserung der Statistik macht daher nicht immer Sinn. In der Praxis ist es zudem häufig der Fall, dass bei längeren Messungen z.B. das Immersionsmedium verdunstet, wenn Wasser gewählt wurde. Zudem ist eine Verbesserung der Statistik durch Verlängerung nicht besser als eine Vielzahl Messungen mit kürzeren Messzeiten.

²⁰ Reproduktion der Originalabbildung aus Carl Zeiss „IC²S Hochleistungs-Objektive“ Broschüre (abgerufen am 09.11.2011) von www.zeiss.de

²¹ Laut Gerätehandbuch Confocor2 (Carl-Zeiss, Oberkochen, Deutschland)

6 Grenzflächensensitive FCS

In der Beobachtung grenzflächennaher Prozesse ist die axiale Auflösung von $\sim 1 \mu\text{m}$ der FCS nicht ausreichend. Es werden immer Volumen- und Interphasenprozesse gleichzeitig gemessen. Für eine Unterscheidung muss daher die Sensitivität erhöht werden. Dies ist nur möglich wenn das Anregungs- oder das Beobachtungsvolumen verkleinert wird. Bei der regulären FCS sind beide identisch und mit der numerischen Apertur des Objektivs verknüpft. Einer Erhöhung der numerischen Apertur ist durch die verfügbaren Materialien der optischen Komponenten technisch Grenzen gesetzt, z.B. durch den Brechungsindex oder Krümmungsradius des Linsenglases. Das Beobachtungsvolumen lässt sich daher kaum reduzieren. Stattdessen wird das Anregungsvolumen durch ein evaneszentes Feld total reflektierten Lichtes verkleinert.

6.1 Vorüberlegungen

Grundsätzlich gibt es dafür zwei verschiedene technische Ausführungen. ^(96; 97; 98) Zum einen gibt es die Möglichkeit, die Bedingung der Totalreflexion durch einen Objektiv geführten Strahlengang zu realisieren. ^(99; 100) Dies ist für wässrige Systeme die technisch einfachste Variante, da bestehende Probenjustiervorrichtungen weiter genutzt werden können. Für Proben mit einem sehr viel größerem Brechungsindex als Wasser ($n=1,33$), wie es z.B. für viele Polymere ($n \sim 1,5$) der Fall ist, beträgt der nötige Einfallswinkel für eine Totalreflexion jedoch nahezu 90° vom Lot. Dies ist technisch nur durch Verwendung von Objektiven mit hoher Apertur und hochbrechende Substrate realisierbar, z.B. aus Saphirglas. Damit ist jedoch in den meisten Fällen ein hoher Kosten- und Umbauaufwand verbunden. Vorhandene Mikroskope lassen sich unter Umständen nicht mehr verwenden, da z.B. optische Wegstrecken über die Tubuslänge der Mikroskope hinausgehen. Die andere Variante ist die Prisma geführte Anregung ^(101; 102) und basiert technisch auf dem kommerziell erhältlichen Confocor 2 der Firma Zeiss (Abbildung 21a). ⁽⁸⁸⁾ Es wird jedoch um einen Proben Tisch erweitert, der neben der regulären FCS-Messung (Abbildung 21b) eine grenzflächensensitive Messung (Abbildung 21c) und beide Messungen gleichzeitig (Abbildung 21d) erlaubt. Die notwendigen Anforderungen und Umsetzungen werden in den folgenden Unterabschnitten diskutiert.

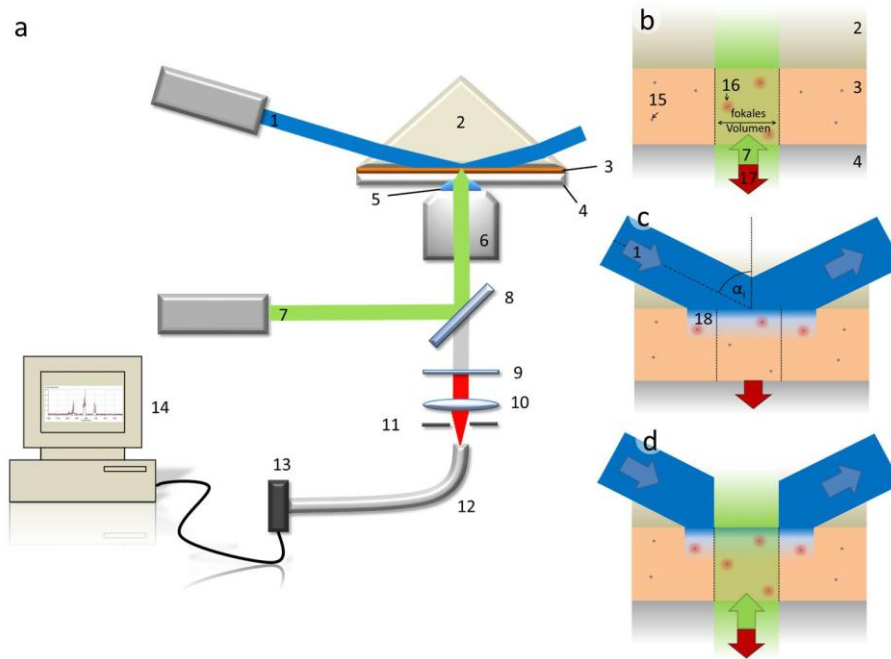


Abbildung 21: **a** – schematischer TIR-FCS-Aufbau: (1) externer Laser 408 nm, (2) Schwerflintprisma, (3) Polymerprobe, (4) Deckglas/Abstandhalter, (5) Immersionsflüssigkeit (optional), (6) Invert-Mikroskopobjektiv, (7) Interner Laser (Argon Ion Laser 488 nm), (8) dichroitischer Spiegel, (9) Bandpassfilter, (10) Sammellinse, (11) Lochblende, (12) Lichtwellenleiter, (13) Lawinenfotodiode, (14) PC mit Autokorrelator; **b** – In einer konventionellen FCS werden Farbstoffe (15) durch den internen Laser (7) innerhalb des fokalen Volumens zum Fluoreszieren angeregt (16). Das emittierte Licht (17) wird auf die Fotodiode (a.13) weitergeleitet; **c** – Der externe Laser (1) wird unter dem Einfallswinkel α_i in der TIR-FCS an der Grenzfläche Schwerflintglas (2) – Polymer (3) totalreflektiert ($\alpha_i > \alpha_{\text{kritisch}}$). Farbstoffe innerhalb des evaneszenten Feldes (18) werden angeregt und emittieren Licht höherer Wellenlänge (17). Nur Licht, das innerhalb des fokalen Volumens emittiert wird, gelangt zur Fotodiode (13). **d** - Konventionelle und TIR-FCS können auch gleichzeitig durchgeführt werden.

Ziel ist es den relativen Unterschied der Grenzfläche zum Volumen sichtbar zu machen. D.h. ein Wechsel des Setups ohne Veränderung der Probe, z.B. der Position des Beobachtungsvolumens, muss möglich sein. Basis für die Grenzflächen-FCS ist ein bereits vorhandenes Zeiss Confocor 2 FCS mit motorisiertem Probenstisch.

Eine Idee um die Polymerinterphase zu untersuchen, war die Verwendung von Nanopartikeln als Sonde, z.B. Latex-Partikel mit Farbstoffen auf der Oberfläche⁽¹⁰³⁾ oder Silizium basierte Kern-Schale-Nanopartikel mit inkorporiertem Farbstoff.^(104; 105) Letztere haben einen Durchmesser von 20-30 nm und sind damit

zu groß, um sie als Sonde für Polymer-Substrat-Interphasen zu verwenden, da sie die Dynamik der Matrix beeinflussen. Insbesondere wenn diese mit vermutlich wenigen Nanometern Dicke nur ein Bruchteil des Durchmessers der Partikel hat. Darüber hinaus kann die Siliziumschale wiederum eine eigene Interphase aufweisen bzw. zur Lichtstreuung führen⁽¹⁰⁶⁾. Die Beeinflussung der Polymerdynamik ist auch bei großen Farbstoffmolekülen zu finden.⁽¹⁰⁷⁾ Einige Einzelmolekülfarbstoffe, z.B. Ferrocene, zeigen zwar gute Fluoreszenzeigenschaften, d.h. eine hohe und breite Absorption und eine hohe Emission. Allerdings könnten sie ungeeignet für den Einsatz in organischen Lösemitteln sein, da die Liganden eventuell durch Moleküle des organischen Lösemittels abgelöst werden könnten.

6.2 Anforderungsprofil

In der Prismen geführten Variante ist der Strahlfleck des totalreflektierten Lasers durch den streifenden Einfall sehr viel größer als das Beobachtungsvolumen des Objektivs ($1 \mu\text{m}^3 = 1\text{fl}$). Die Leistungsdichte des Lasers für das evaneszente Feld muss allein deswegen bereits größer sein, als die in den regulären FCS-Messungen typischen Werte z.B. $0,3 \text{ mW}/\mu\text{m}^3$. Bei der Auswahl der Lichtquelle sind zudem weitere Aspekte zu berücksichtigen:

- Je größer die Wellenlänge, umso größer die Eindringtiefe und umso geringer die Grenzflächensensitivität.
- Die Absorption durch das Prisma sollte möglichst minimal sein. Die meisten Glastypeen zeigen erhöhte Absorption für Wellenlängen über 450 nm.
- Grüne Laser sind technisch noch nicht ausgereift und haben daher eine geringe Haltbarkeit.
- Es sollte Farbstoffe geben, die in dem Wellenlängenbereich absorbieren.

Die notwendige Leistung des Lasers ist proportional zum belichteten Volumen. Dieses ist bestimmt durch das gaußförmige Laserstrahlprofil unter streifendem Einfall (Abbildung 22a) und der Abklinglänge des evaneszenten Feldes⁽⁹⁶⁾.

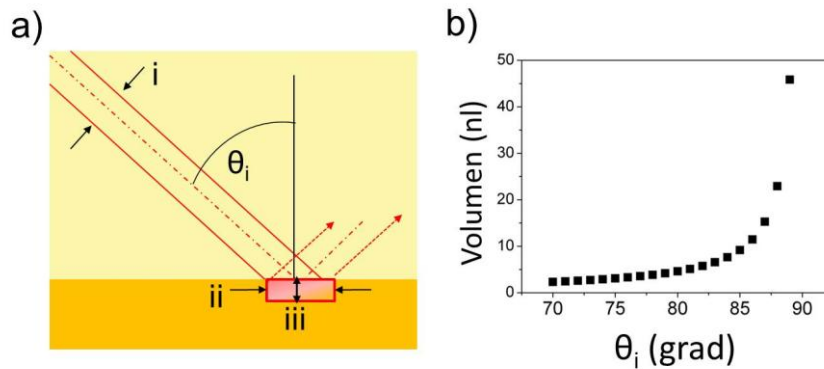


Abbildung 22: (a) schematische Darstellung zur Abschätzung des Messvolumens. i – Durchmesser des einfallenden Laserstrahls im Kopplungsmedium, ii – Länge des Laserstrahls unter Einfallswinkel θ_i und iii - Ausbreitungslänge des evaneszenten Feldes in Probe. (b) abgeschätztes belichtetes Volumen in der Probe als Funktion des Einfallswinkels.

Die Intensität des evaneszenten Feldes ist im Abstand z von der Grenzfläche

Gleichung 79:
$$I(z) = I_0 e^{-z/l}$$

mit der Abklinglänge l exponentiell abgefallen. Diese ist durch den Brechungsindex des Kopplungsmediums n_{Prisma} und dem Einfallswinkel θ_i des Lasers mit der Wellenlänge im Vakuum λ sowie dem Brechungsindex der Probe n_{Probe} bestimmt.

Gleichung 80:
$$l = \frac{\lambda}{4\pi\sqrt{(n_{Prisma} \sin \theta_i)^2 - n_{Probe}^2}}, \theta_i > \theta_c$$

Die Intensität des evaneszenten Feldes I_0^{\parallel} bzw. I_0^{\perp} hängt von der Intensität und Polarisation des Lasers an der Grenzfläche bezüglich der Einfallsebene I^{\parallel} bzw. I^{\perp} ab.

Gleichung 81:
$$I_0^{\parallel} = I^{\parallel} \frac{4 \cos^2 \theta_i \left[2 \sin^2 \theta_i - \left(\frac{n_{Probe}}{n_{Prisma}} \right)^2 \right]}{\left(\frac{n_{Probe}}{n_{Prisma}} \right)^4 \cos^2 \theta_i + \sin^2 \theta_i - \left(\frac{n_{Probe}}{n_{Prisma}} \right)^2}$$

und

Gleichung 82:
$$I_0^{\perp} = I^{\perp} \frac{4 \cos^2 \theta_i}{1 - \left(\frac{n_{Probe}}{n_{Prisma}} \right)^2}$$

Durch die Spiegelung der senkrechten²² E-Feldkomponente ist die Intensität des evaneszenten Feldes in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche ~4 höher als die des Lasers. Zur Abschätzung der Intensität im gesamten ausgeleuchteten Volumen betrachten wir der Einfachheit einen kollimierten Laserstrahl homogener Intensitätsdichte mit quadratischem Querschnitt und einer angenommenen Kantenlänge d_{Laser} von 2 mm. Dieser falle unter einem Winkel θ_i auf die Grenzfläche zur Probe und werde totalreflektiert. Zur Abschätzung des beleuchteten Volumens V in der Probe sei der Einfachheit (im Gegensatz zu Gleichung 81 und Gleichung 82) von einem Quader mit homogener Intensitätsdichte ausgegangen

Gleichung 83:
$$V = l d_{\text{Laser}} \frac{d_{\text{Laser}}}{\cos \theta_i}$$

Die laterale Ausbreitungslänge des evaneszenten Feldes ist vernachlässigbar klein gegenüber der Länge des Laserstrahlflecks. Die Höhe des Quaders ist durch die Abklinglänge des evaneszenten Feldes gegeben (Gleichung 80) und wird zur Vereinfachung mit 200 nm angenommen. Daraus ergibt sich ein Messvolumen in der Größenordnung einiger Nanoliter, das proportional mit $\cos \theta_i^{-1}$ zu nimmt (Abbildung 22b). Das Volumen der ausgeleuchteten Fläche ist demnach $\sim 10^5$ mal größer als in der regulären FCS. Für eine vergleichbare Leistungsdichte müsste die Leistung des kollimierten Lasers in der gleichen Größenordnung steigen wie die Fläche. Eine solche Leistung könnte jedoch zu Strahlungsschäden an den optischen Komponenten führen, z.B. dem Filter oder den Spiegeln. Anstelle einer Leistungserhöhung wird daher ein fokussierter Strahl verwendet und somit die Fläche des Strahlfleckes reduziert. Je stärker der Strahl fokussiert ist, umso geringer kann die Laserleistung sein.

6.3 Glastyp und Beschichtung

Für die Prismen geführte grenzflächensensitive FCS-Messung wird eine Totalreflektion an der Prisma-Polymer-Grenzfläche benötigt. Ein Teil des totalreflektierten Lichtes wird in Form einer evaneszenten Welle in die Probe transmittiert und kann dort von Farbstoffen absorbiert werden. Dieses Licht ermöglicht einen Zugang zu den physikalischen Eigenschaften des Polymers an der Grenzfläche. Da Polymere häufig einen Brechungsindex n_{Polymer} um 1,51 haben, muss

²² Senkrecht zur Grenzfläche

das Glasprisma aus einem Material mit höherem Brechungsindex n_{Prisma} bestehen. Je höher der Brechungsindex des Glases ist, umso geringer ist nach dem Snellius'schen Brechungsgesetz der Einfallswinkel θ_c , bei dem die Totalreflektion auftritt.

Gleichung 84:
$$\theta_c = \arcsin \frac{n_{Polymer}}{n_{Prisma}}$$

Viele Polymere haben einen Brechungsindex um 1.51, was dem Brechungsindex von gewöhnlichem Borkronglas (BK7), z.B. für Deckgläser in der optischen Mikroskopie, entspricht. Der Einfallswinkel für eine Totalreflektion würde bei fast 90° liegen. Die verwendbaren Glastypen ($n_{Prisma} > n_{Polymer}$) unterliegen daher messtechnischen Beschränkungen, da die Realisierung von Einfallswinkel $> 80^\circ$ technisch aufwendig wird. Bei einem Brechungsindex von ~ 2 liegt θ_c hingegen bereits bei 49°. Dieser Wert wird von dem verwendeten Glastyp N-SF66 (Schott) bei einer Wellenlänge von 405-435 nm erreicht. ⁽¹⁰⁸⁾

Im Kristalllabor des Physik-Departments (TU München) wurden aus Glasbarren der Firma Optik-Kontor Färber (Heuchelheim, Deutschland) Glasprismen aus N-SF66 gefertigt (Abbildung 23). Die Glasbarren wurden zu gleichschenkelig, rechtwinkligen Prismen geschliffen. Die geometrischen Abmessungen sind dabei lediglich durch die Größe des verwendeten Probenhalters beschränkt. Die Abweichungen vom rechten Winkel sind bei allen verwendeten Prismen kleiner als 1°. Die Oberflächenrauheit der Prismenbasis beträgt laut Kristalllabor ca. 2 nm bei einer Welligkeit von ca. 800 nm. Die interne Fertigung stellt sicher, dass sämtliche Prismen über die gleichen physikalischen und optischen Eigenschaften verfügen. Die Prismen wurden für die grenzflächensensitiven FCS-Messungen (Abs. 6) und die SPR/OWS-Messungen (Abs. 6.2) verwendet. Eine Kombination beider Methoden ist ebenfalls möglich. ⁽¹⁰⁹⁾

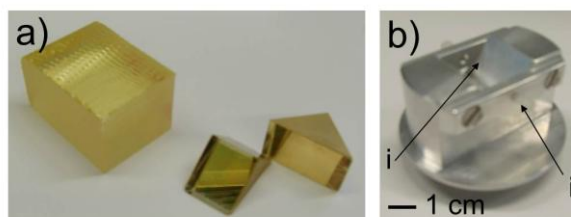


Abbildung 23: (a) N-SF66 Glasblock der Firma Schott und daraus hergestellte, 90°-Prismen mit einer Kantenlänge von 30 x 30 mm, hier mit Goldbeschichtung (b) Halter für die Schleuderbeschichtung mit (i) Aussparung für Prismen und (ii) Teflon-Schrauben zur Arretierung

Neben der hohen Brechkraft zeichnet sich dieser Glastyp durch eine hohe chemische Beständigkeit gegenüber Säuren (pH3 > 100h²³) und Basen (pH 12h > 4h²⁴) aus. Die chemische Beständigkeit ist insbesondere bei der Reinigung von Bedeutung, z.B. dem Entfernen von Chrom-Gold-Schichten (siehe Abs. 7.4). N-SF66 hat eine geringere mechanische Härte²⁵ und schlechtere thermische Eigenschaften (therm. Leitfähigkeit $\alpha_{20/300} \text{ }^\circ\text{C}$: $6,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}$, Wärmekapazität c_p : 0,540 J/gK) als Standardglas²⁶.⁽¹⁰⁸⁾ Dies wirkt sich nachteilig bei der Fertigung der Prismen aus, da Glaskörper für den Zuschnitt und die Politur mit Heißkleber auf Halter aufgeklebt werden müssen. Es muss daher auf geringe Heiz- und Kühlraten geachtet werden, da es sonst leicht zu Spannungsrissen und der Zerstörung der Werkstücke kommen kann.

Einen Glastypen gibt es in unterschiedliche Qualitätsstufen, die zu berücksichtigen sind, wobei als Standardqualität 3/3 (n_d / v_d) angeboten wird. Diese Kennzahlen (Tabelle 5) beschreiben die Genauigkeit des Brechungsindex n_d bei 587,6 nm bzw. der Abbé-Nummer v_d mit

Gleichung 85:
$$v_d = \frac{n_d - 1}{n_F - n_C} = \frac{n_{587,6 \text{ nm}} - 1}{n_{486,1 \text{ nm}} - n_{656,3 \text{ nm}}}$$

Dabei wird der Nenner $n_F - n_C$ als Hauptdispersion (*engl. principal dispersion*) bezeichnet.

Tabelle 5: Übersicht zur Glasqualität (n_d / v_d) mit Genauigkeit des Brechungsindex n_d und der Abbé Nummer v_d

	n_d	v_d (%)
1	$\pm 0,0002$	$\pm 0,2$
2	$\pm 0,0003$	$\pm 0,3$
3	$\pm 0,0005$	$\pm 0,5$

²³ SR 1 nach ISO 8424

²⁴ AR 1 nach ISO 10629

²⁵ HK 440 nach ISO 9385

²⁶ z.B. BK7: HK 610 nach ISO 9385, $\alpha_{20/300} \text{ }^\circ\text{C}$: $8,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}$, Wärmekapazität c_p : 0,858 J/gK; Quelle: http://www.schott.com/advanced_optics/german/abbe_datasheets/schott_datasheet_nbk7.pdf abgerufen am 10.11.2011

Für die Messungen wurde ausschließlich Glas der Qualitätsstufen 2/1 und 1/1 verwendet.²⁷ Bevor die Prismen verwendet werden können, z.B. um Metallschichten aufzudampfen (siehe Abs. 7.4), müssen die Prismenbasen gereinigt werden. Dazu werden sie in einer 5%igen Lösung aus Hellmanex II²⁸ und deionisiertem Wasser für eine halbe Stunde bei 50°C eingelegt. Anschließend werden sie mit deionisiertem Wasser gespült und mit Stickstoff getrocknet.

Ideal wäre die Herstellung von Polymerfilmen aus Lösung mittels Schleuderbeschichtung durch Verwendung vorhandener Chucks für flächige Substrate, z.B. Deckgläser oder Objektträger. Diese würden mit einer Immersionsflüssigkeit mit gleichem Brechungsindex auf den Prismen positioniert werden. Allerdings müssten Prisma, Deckglas und Immersionsflüssigkeit den gleichen Brechungsindex haben, da es sonst an den Grenzflächen zu Brechungen und Reflektionen kommt. Deckgläser aus N-SF66 werden jedoch wie die Prismen manuell hergestellt und unterscheiden sich daher preislich kaum. Darüber hinaus gibt es keine (nicht toxischen) Immersionsflüssigkeiten mit einem so hohen Brechungsindex. Die Polymerfilme müssen daher direkt auf der Prismenbasis hergestellt werden. Für die Polymerbeschichtung werden die Prismen mit der Basis nach oben in einen speziell angefertigten Prismen-Chuck eingebaut (Abbildung 23b). Nach Auftragen der Polymerlösung wird durch Rotation des Prismenchucks ein Polymerfilm erzeugt (siehe Abbildung 12).

6.4 Umsetzung

Verwendet wurde eine 51nanoFCM Laserdioden-Strahlquelle (Schäfter-Kirchhoff, Hamburg, Deutschland) mit einer nominalen Wellenlänge von 405 nm \pm 5 nm. Die Strahlquelle hat durch RF-Modulation ein verbreitetes Spektrum (\sim 1,5 nm FWHM) und dadurch eine verringerte Kohärenzlänge. Dadurch vermindert sich der Specklekontrast, d.h. das Leistungsrauschen ist unter 0,1 % RMS. An die Laserdiode ist im Lasergehäuse eine Singlemodefaser angekoppelt, an deren Faserende eine maximale Ausgangsleistung von 18 mW anliegt. Am Gehäuseausgang der Singlemodefaser ist eine 1,5 m lange polarisationserhaltende Singlemodefaser mit Siliziumkern angeschlossen. Das Modenfeld der Faser hat einen Durchmesser von $2,9 \pm 0,5 \mu\text{m}$ und eine numerische Apertur von 0,11. Die Faser verbindet die Strahlquelle mit einem Mikrofokusgenerator.

²⁷ höhere Qualitätsstufe beinhaltet 35 bzw. 50% Preisaufschlag je kg

²⁸ Von Helma, bezogen über Firma VWR (Deutschland)

Dieser besteht aus einem Lichtwellenleiteranschluss, Faser-Kollimator und Mikrofokusoptik (Abbildung 24).

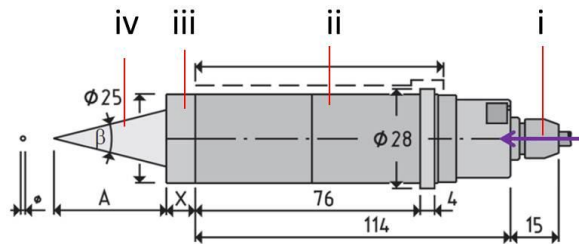


Abbildung 24: Schematische Darstellung des verwendeten Mikrofokusgenerators mit (i) FC-APC Anschluss des Lichtwellenleiters von der Laserdioden-Strahlquelle (ii) Faserkollimator 60FC-T-4-M60-33 (iii) Mikrofokusoptik 13MC-M60-33-S und (iv) fokussierter Laserstrahl.²⁹

Der Anschluss des Lichtwellenleiters erfolgt mit FC-APC-Steckern mit einem 8° Schräganschliff der Ferrule. Dadurch wird eine Reduzierung der Rückreflektionen im Wellenleiter erreicht. Die Faser führt in den Faserkollimator 60FC-T-4-M60-33 (Schäfter+Kirchhoff, Hamburg, Deutschland) mit einer Brennweite von 60,5 mm, einer numerischen Apertur von 0,145 und einer Antireflektionsbeschichtung (390 – 670 nm). Der Kollimator weitet den aus der Faser kommenden Strahl auf 10,5 mm auf und führt ihn als paralleles Strahlenbündel (Divergenz 0,12 mrad) auf die montierte Mikrofokusoptik 13MC-M60-33-S (Schäfter+Kirchhoff, Hamburg, Deutschland). Diese ist mit einer Antireflektionsbeschichtung (390 – 670 nm) versehen und erzeugt ein gaußförmiges Strahlprofil. Im Arbeitsabstand A von 54 mm beträgt der Fokusedurchmesser 0,004 mm. Dieser Abstand ist später in den Messungen die Entfernung zwischen Ausgang der Mikrofokusoptik und dem Punkt der Totalreflektion auf der Prismenbasis. Der Rayleigh-Bereich des Fokuspunktes beträgt 0,03 mm und die Konvergenz β (der Öffnungswinkel) $13,5^\circ$. Der Rayleigh-Bereich ist die Entfernung vom Fokuspunkt (in beide Strahlrichtungen auf der Strahlachse) nach denen sich der Durchmesser des Strahls um das $\sqrt{2}$ fache vergrößert hat.

Der Arbeitsabstand kann im Fokusbereich zwischen 40 bis 80 mm durch Verschieben einer Linse im Kollimator angepasst werden. Der Fokusedurchmesser ändert sich dabei annähernd proportional zur Abweichung vom Arbeitsabstand.

²⁹ Bildquelle: <http://www.sukhamburg.com/produkte/>, Lasermodule mit Strahlformungsoptiken, Laser-Mikrofocus-Generatoren, 13MC-; aufgerufen am 01.11.2011

Die ausgeleuchtete Fläche im Fokuspunkt beträgt in der Abschätzung eines homogenen quadratischen Strahlprofils $16 \mu\text{m}^2$, das bei einem Einfallswinkel von 85° auf $\sim 184 \mu\text{m}^2$ vergrößert wird. Vereinfacht angenommen bedeutet das, die Abklinglänge des evaneszenten Feldes beträgt 200 nm und die maximale Laserintensität von 18 mW ist homogen im evaneszenten Feld verfügbar. Somit ergibt sich eine maximale Leistungsdichte von ungefähr $0,5 \text{ mW}/\mu\text{m}^3$. Dabei handelt es sich jedoch um eine grobe Abschätzung, da z.B. Reflektionen an den Prismengrenzflächen bisher völlig vernachlässigt wurden und die Laserintensität im evaneszenten Feld auch nicht homogen verfügbar ist. Dennoch zeigt diese Abschätzung, dass sich die Intensität der Grenzflächenbelichtung mit den verfügbaren Komponenten in der gleichen Größenordnung wie bei der regulären FCS befindet.

Die laterale Ausdehnung des Strahlflecks ist sehr viel größer als die des Beobachtungsvolumens (Abbildung 21d). Eine Feinjustierung des Objektivs bzw. der Probe, z.B. durch Piezoelemente, birgt daher keinen Vorteil.

Die rechnerische Abklinglänge des evaneszenten Feldes beträgt bei 405 nm Laserwellenlänge und N-SF66 Schwerflintprisma ($n = 1,91414$) nach Gleichung 80 je nach Einfallswinkel zwischen 40 und 50 nm . Die axiale Ausdehnung des Beobachtungsvolumens beträgt $1 \mu\text{m}$ und die Position des Objektivs lässt sich elektronisch in Schritten von 100 nm axial verändern. Das Beobachtungsvolumen ist axial demnach ~ 20 -mal größer als das belichtete Volumen. Die Position des Objektivs lässt sich in Schrittweiten verändern, die ungefähr der Ausdehnung des beleuchteten Volumens entsprechen. Eine zusätzliche Verfeinerung der axialen Positionierung des Objektivs bzw. der Probe ist daher nicht notwendig.

Als Farbstoff wurde Coumarin 6 (Sigma-Aldrich, Schnellendorf, Deutschland) ausgewählt. Coumarin 6 absorbiert sowohl den Wellenlänge der FCS (458 nm , 488 nm) als auch der TIR-FCS (410 nm) (Abbildung 25a).

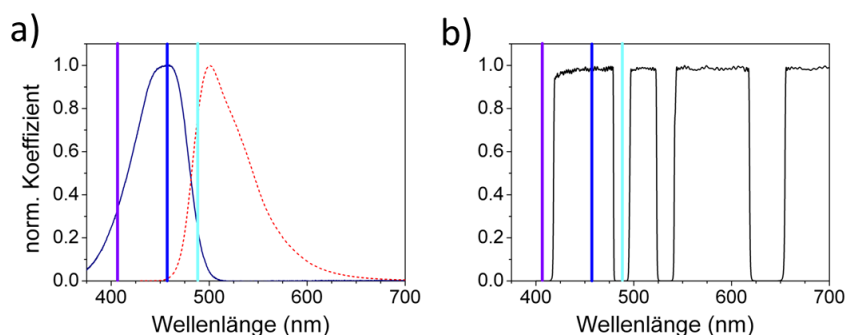


Abbildung 25: (a) normierte Absorptions- (dunkelblaue durchgezogene Linie) und Emissionskoeffizienten (rote gestrichelte Linie) von Coumarin 6 mit verfügbaren

baren Lasern: 410 nm (violett), 458 nm (blau) und 488 nm (türkis). (b) Transmissionskoeffizient des Quadronotch Filters mit Position der Laserwellenlängen.³⁰

Für eine gleichzeitige Messung von FCS und TIR-FCS (Abbildung 21d) muss die Fotodiode vor beiden Anregungswellenlängen geschützt werden. Dazu kann ein Lang- bzw. Bandpassfilter mit Transmissionsbereich oberhalb der höchsten Anregungswellenlänge oder ein Multi-Notchfilter verwendet werden. Ein Multi-Notchfilter entfernt nur diskrete Wellenlängen aus einem Lichtbündel und kann somit die gemessene Fluoreszenzintensität erhöhen. Daher wurde in das Filterrad des FCS-Moduls des Confocor 2 ein Quadronotchfilter (AHF Analysetechnik, Tübingen, Deutschland) eingebaut. Dieser hat eine optische Dichte $OD > 4$ bei 405 nm, 488 nm, 532 nm und 631-640 nm, d.h. in diesen Bereichen wird nur 0,0001 % des Lichtes durchgelassen, während in den anderen Bereichen mehr als 90 % transmittiert werden (Abbildung 25b). Der Farbstoff Coumarin 6 kann mit diesem Filter gleichzeitig mit dem 405 nm TIR-FCS Laser und dem 488 nm HeNe FCS Laser beleuchtet werden ohne die Fotodiode zu gefährden (Abbildung 26).

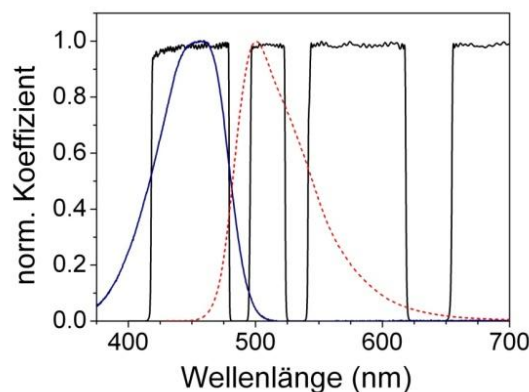


Abbildung 26: Absorptions- (dunkelblau) und Emissionskoeffizient (rot gestrichelt) von Coumarin 6 und Transmissionskoeffizient des Quadronotchfilters.

Die Problematik der Fluoreszenz und des Filters wird in Abschnitt 9.3 noch näher diskutiert.

³⁰ Daten zur Transmission des Quadronotchfilters von AHF Analysetechnik (Tübingen, Deutschland)

6.1 Justierung

Die Justierung des Objektivs gestaltet sich theoretisch relativ einfach, da die beleuchtete Fläche lateral sehr viel größer und axial sehr viel kleiner ist als das Beobachtungsvolumen (siehe Abbildung 21c und Abs. 6.4). Die Totalreflektion muss lediglich über dem Objektiv positioniert und das Objektiv mittig auf die diese Grenzfläche fokussiert sein. Die Position der Grenzfläche kann mit der regulären FCS auf Grund der unterschiedlichen Fluoreszenzintensitäten von Prisma und Polymer gefunden werden. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Grenzfläche mit der axialen gaußförmigen Auflösung des Objektivs gefaltet ist, d.h. es ist keine Stufenfunktion zu erwarten.

Technisch herausfordernd ist daher die Positionierung des Fokuspunktes des Mikrofokusgenerators über dem Objektiv. Der Einfallswinkel muss an der Prisma-Polymer-Grenzfläche nach Gleichung 84 größer als 49° sein. Der Laser wird an der Luft-Prisma-Grenzfläche gebrochen, so dass sich die Position der Totalreflektion und der Einfallswinkel ändert (Abbildung 27).

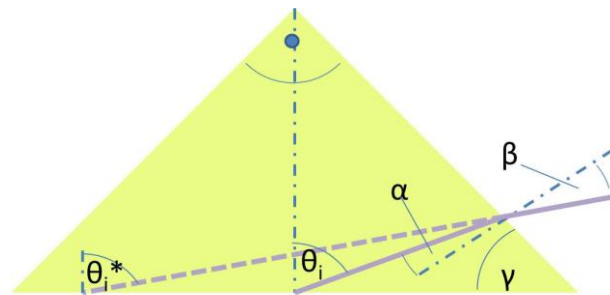


Abbildung 27: Schematische Darstellung zum tatsächlichen Einfallswinkel θ_i durch Brechung des Lasers (violette Linie) durch das Prisma. Strich-Punkt Linie entspricht Lot zur jeweiligen Grenzfläche.

Mit

Gleichung 86: $\beta = \theta_i^* - \gamma$

und

Gleichung 87: $\alpha = \theta_i - \gamma$

folgt mit

Gleichung 88: $\alpha = \arcsin\left(\frac{\sin\beta}{n_{\text{Prisma}}}\right)$ ³¹

daher

Gleichung 89: $\theta_i^* = \gamma + \arcsin[n_{\text{Prisma}} \sin(\theta_i - \gamma)]$

bzw.

Gleichung 90: $\theta_i = \gamma + \arcsin\left[\frac{\sin(\theta_i^* - \gamma)}{n_{\text{Prisma}}}\right]$.

Durch das gleichschenklige 90°-Prisma ($\gamma = 45^\circ$) muss der Einfallswinkel des Lasers gegen das Lot der Prismenbasis θ_i^* größer als 53° sein, um eine Totalreflektion zu erreichen. Durch weitere Erhöhung kann nach Gleichung 80 die Eindringtiefe verringert werden. In der Justierung muss berücksichtigt werden, dass die optische Wegstrecke und damit der Fokusbereich des Laserstrahls durch das Prisma verlängert wird. Bei einem Einfallswinkel von $\sim 90^\circ$ wird der Fokusbereich um das $\sim 1,4$ fache³² der Schenkellänge des Prismas verlängert, d.h. bei einem 25 x 25 mm Prisma um bis zu 35 mm. Der Laserstrahl sollte daher möglichst tief und in der Nähe der Kante in das Prisma eintreten.

Der gesamte Aufbau muss auf eine Grundplatte mit einer Fläche von 11 x 16 cm² passen, was der Einsatzöffnung für den Mikroskopisch des Confocor 2 entspricht. Die zu lösende Aufgabe ist also die Positionierung des Mikrofokusgenerator (Abbildung 24) mit einem Winkel nach Gleichung 89 in einem Abstand zwischen mind. 40 bis 80 mm vom Punkt der Totalreflektion entfernt. Ein Problem, das in der Anordnung der Komponenten gelöst werden musste, ist z.B. die Höhe des Prismas auf der Grundplatte. Da der Fahrweg des Objektivs in axiale Richtung zu kurz ist, darf das Prisma nicht auf der Grundplatte liegen (Abbildung 28a), sondern muss stattdessen 7 mm tief eingelassen werden (Abbildung 28b).

³¹ Snellius'sches Brechungsgesetz

³² Folgt aus dem Satz des Pythagoras bei nahezu parallelem Strahleinfall mit $n_{\text{Prisma}}\sqrt{2a^2} - n_{\text{Luft}}\sqrt{2a^2}$ mit a der Schenkellänge des Prismas und n_{Prisma} für N-SF66 bei 405 nm ~ 2

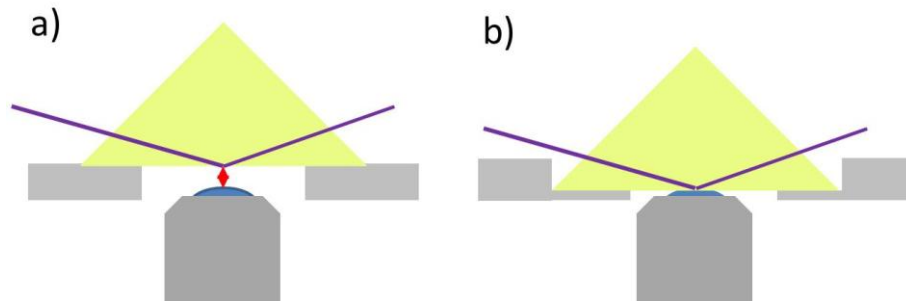


Abbildung 28: Position des Prismas auf der Grundplatte und Abstand zum Objektiv (a) Prisma liegt auf der Platte auf, (b) Prisma ist in die Platte eingelassen

Der Mikrofokusgenerator hat eine Länge von ~ 12 cm (siehe Abbildung 24) auf einer 16 cm langen Grundplatte. Dadurch muss auch der Mikrofokusgenerator in die Grundplatte eingelassen werden, da sonst die Einfallshöhe und der Arbeitsabstand zu hoch wären. Er muss daher mit einem Winkel versehen werden, da sonst auch der Krümmungsradius des Lichtwellenleiters und der Arbeitsabstand zu groß wird (Abbildung 29a). Die Grundplatte wurde um 15° in die Tiefe angeschrägt (Abbildung 29b), was einem Einfallswinkel θ_i von $\sim 59^\circ$ gegen das Lot entspricht (Gleichung 90). Dadurch ist bereits ohne weitere Justierung des Einfallswinkels die Bedingung für Totalreflektion erfüllt. Um die Reflexion von der Luft-Prismen-Grenzfläche zu reduzieren, kann das Prisma auch gekippt werden, d.h. γ entspricht 90° und θ_i damit $\sim 82^\circ$.

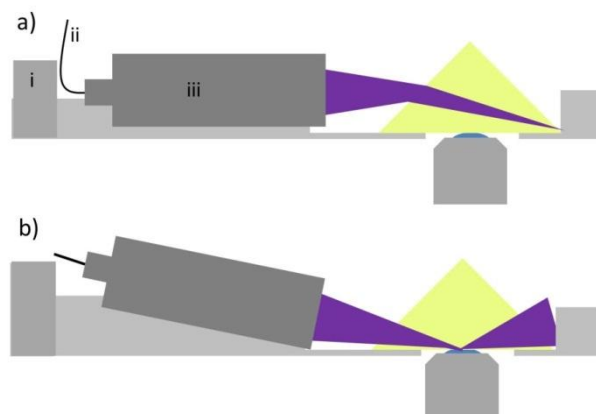


Abbildung 29: Schematische Darstellung zur Positionierung des Mikrofokusgenerators mit (i) Bauteil des Mikroskops (ii) Lichtwellenleiter (iii) Mikrofokusgenerator (a) Einlassen in Grundplatte (b) Einlassen mit Einfallswinkel

Über ein System aus Spiegeln kann der Strahl von der Mikrofokusoptik an jede Position auf der Grundplatte umgelenkt werden. Durch den Arbeitsabstand der Mikrofokusoptik wird die absolute Entfernung jedoch begrenzt. Die Spiegel

MaxMirror UV-Vis-NIR stammen von AHF Analysetechnik (Tübingen, Deutschland) und sind hartbeschichtet (20/10 scratch dig)³³. Die Spiegel haben eine Reflektivität > 98% zwischen 350 bis 1100 nm für alle Polarisierungen mit einer Oberflächenrauheit < $\lambda/10$. Die Spiegel wurden auf Miniaturspiegelhalter von Melles Griot (MicroLab Component Holder 07 MEA 508) befestigt und erlauben eine Winkelkorrektur von $\pm 5^\circ$. Nachteilig zeigt sich dabei die Dicke der Spiegel von 7 mm, so dass Drehungen der Spiegel nicht um die Achse der reflektierenden Oberfläche sondern um die Spiegelrückseite erfolgen.

Die gesamte Grundplatte kann bezogen auf das Objektiv theoretisch in alle Raumrichtungen verschoben werden. Die Grundplatte ist jedoch dicker (25 mm) als gewöhnliche Einsätze für den x-y Tisch (10 mm), so dass die Fahrtrichtungen wegen des größeren Tiefganges beschränkt sind. Fahrtbewegungen von ~ 3 cm sind in lateraler Richtung jedoch problemlos, so dass die Positionierung des Totalreflektionspunktes über dem Objektiv möglich ist.

6.2 Grenzflächenauflösung

Niedermolekulare Bestandteile in der Beschichtung, z.B. BHT, Lösemittelrest, kurze PB-Ketten oder Farbstoffmoleküle, können jedoch bevorzugt an die Grenzfläche migrieren, wenn der Substratkontakt energetisch vorteilhaft ist. Dies ist für die Grenzflächeneigenschaften eines Polymers von zentraler Bedeutung, da dadurch z.B. die Dichte oder der Vernetzungsgrad geringer als im Volumen sein kann. Ein relativer Vergleich zwischen Interphase und Volumen ist daher direkt möglich, wenn eine Messung in Grenzflächennähe und im Volumen der gleichen Probe durchgeführt wird. Eine hohe Konzentration fluoreszierender Teilchen an der Substratgrenzfläche führt zu einer hohen Fluoreszenzintensität. Die gemessene Intensität an der Grenzfläche entspricht jedoch nicht der tatsächlichen Farbstoffkonzentration. Die gemessene Intensität ist mit der axialen Auflösung des Objektivs gefaltet, so dass die tatsächliche Konzentration geringer ist als die gemessen. Ein weiterer Teil der gemessenen Intensität stammt von Anregungslicht, das von der Glasgrenzfläche reflektiert und durch den Filter (Abbildung 14) transmittiert wurde, da dessen optische Dichte endlich ist.

³³ Scratch 20: Die Breite der Haarrisse auf der Oberfläche beträgt maximal 0,02 mm und die Summe der Längen der Kratzer mit dieser maximalen Breite ist kleiner als $\lambda/4$. Dig 10: Der maximale Durchmesser von Defekteinschlüssen z.B. Blasen beträgt 0,1 mm. Mit dieser Größe darf es maximal einen auf der spiegelnden Oberfläche geben.

Der Fehler $\Delta\theta$ des Einfallswinkel θ_i des fokussierten Laserstrahls entspricht dem halben Öffnungswinkel des Lasers, der jedoch von der Fokustiefe abhängt. Der Laserstrahl wird beim Übergang von Luft zu Glas durch den Brechungsindexunterschied weiter fokussiert, so dass der Öffnungswinkel verkleinert wird. Die Bedingung der Totalreflexion muss demnach für $\theta_i \pm \Delta\theta$ im Kopplungsmedium (Prisma) erfüllt sein. Die Abweichung vom Einfallswinkel beträgt daher $\sim \pm 7^\circ$. Gleichzeitig erhöht sich die optische Weglänge und der Fokuspunkt entfernt sich von der Strahlquelle. Da sich mit dem Einfallswinkel auch die Abklinglänge ändert, variierte diese ebenfalls (abgeschätzt ~ 5 nm).

7 Oberflächenplasmonenresonanz mit optischer Wellenleiterspektroskopie (SPR/OWS)

Mit Oberflächenplasmonenresonanz/optische Wellenleiterspektroskopie werden μm -dicke Polybutadienfilme unterschiedlicher molarer Masse untersucht. Die Wellenleitermoden enthalten dabei die Informationen über den Volumenanteil des Polymerfilmes. Die Oberflächenplasmonenresonanz ist durch die Interphaseneigenschaften bestimmt und somit sensitiv bezüglich der grenzflächennahen Polymereigenschaften. In einer Messung sind Informationen über Dicke und optische Eigenschaften, z.B. Brechungsindex, von einem transparenten μm -dicken Polymerfilm, sowie Informationen über die optischen Eigenschaften derselben Probe an der Polymer-Festkörper-Grenzfläche enthalten. Es können somit Unterschiede in den Volumen- und Grenzflächeneigenschaften einer Probe in einer einzigen Messung festgestellt werden.

Ausgehend von dem Probenaufbau erzeugt total reflektiertes Licht eine evaneszente Welle in der Goldschicht, von der es total reflektiert wird (Abbildung 30a).

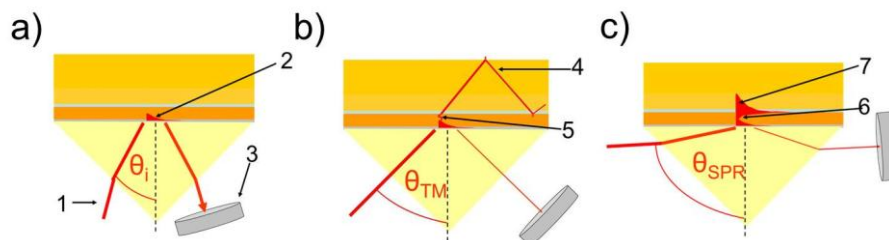


Abbildung 30: (a-c) schematische Darstellung zur Reflexion eines Laserstrahls (1) von einem goldbeschichteten Prisma mit Polymerfilm, die von einer Fotodiode (3) gemessen wird. (a) $\theta_i > \theta_c$: Totalreflexion mit evaneszenter Welle im Goldfilm (2). (b) $\theta_i \sim \theta_{TM}$: Licht tunnelt durch Goldschicht (5) und bildet Wellenleitermode (4) aus θ_1 - θ_4 .(c) $\theta_i \sim \theta_{SPR}$: Oberflächenplasmon im Metallfilm (6) und Polymerfilm (7)

Ist die Goldschicht nicht zu dick ($< 100\text{nm}$), kann das Licht durch diese Schicht tunnelt und unter bestimmten Bedingungen im darüber befindlichen Material Wellenleitermoden ausbilden (Abb. Abbildung 30b). Ist das Material über dem Goldfilm ein Dielektrikum, kann von der evaneszenten Welle ein Oberflächenplasmon angeregt werden (Abbildung 30c). Die beschriebenen Phänomene

treten bei unterschiedlichen Einfallswinkeln eines Lichtstrahles auf und formen so eine komplexe Reflektivitätskurve (Abbildung 31).

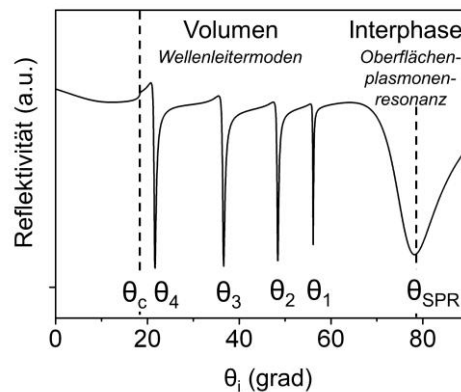


Abbildung 31: simulierte Reflexionskurve für p-polarisiertes Licht von 1250 nm PB auf Au (50 nm)-Cr(1 nm)-N-SF66 Prisma mit eingezeichneter Lage des kritischen Winkels θ_c , Wellenleitermoden θ_1 - θ_4 und Oberflächenplasmonenresonanz θ_{SPR} .

Ein Prisma dient als Kopplungsmedien für den Goldfilm, um die Reflektivität des Lichtstrahls beim Passieren der Luft-Glas-Grenzfläche zu minimieren. Darüber hinaus wird die Wellenzahl des Lasers erhöht und so eine Übereinstimmung mit dem Wellenvektor des Oberflächenplasmons in einem experimentell zugänglichen Einfallswinkel ($\ll 90^\circ$) erreicht. Durch Bestimmung der Substratparameter vor Beschichtung mit dem Polymerfilm wird die Anzahl der freien Parameter in späteren Messungen reduziert.

Aus der Reflektivität mit Polymerfilmen können durch die Winkelabhängigkeit bereits qualitative Aussagen über die Beschichtung getroffen werden. Die Anzahl der sichtbaren Wellenleitermoden ist proportional zur halben Laserwellenlänge ($\lambda/2 = 632,8 \text{ nm}/2 = 316,4 \text{ nm}$) und der Dicke des Filmes. Bei einem Film mit ungefähr bekanntem Brechungsindex gibt die Anzahl der Wellenleitermoden somit Aufschluss über die Filmdicke (Abbildung 32a). Diese kann mit einer Genauigkeit von $\sim 150 \text{ nm}$ ³⁴ abgeschätzt werden. Ist die Filmdicke kleiner als die „Fokustiefe“ des Oberflächenplasmons, ändert sich dessen Position θ_{SPR} in der Reflektivitätskurve. In diesem Fall befindet sich auch das Material oberhalb des Polymerfilms (z.B. Luft) teilweise im Fokus des Oberflächenplasmons. Dieser

³⁴ halber Abstand zwischen zwei Moden

Effekt ist noch bei einer Schichtdicke von 250 nm sichtbar, verschwindet dann jedoch mit zunehmender Schichtdicke (Abbildung 32a).

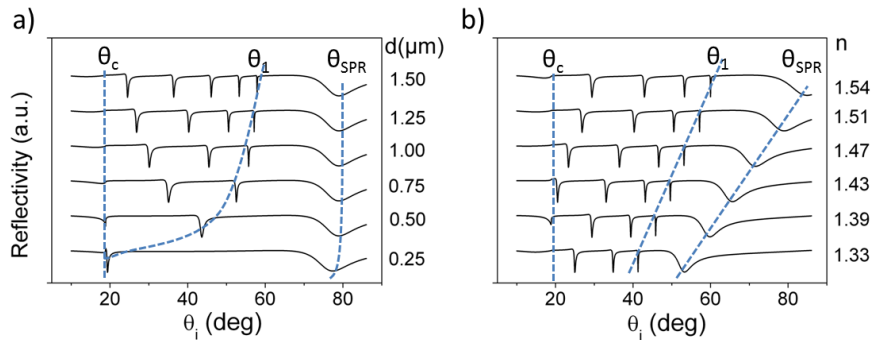


Abbildung 32: simulierte Reflektivität als Funktion des Einfallswinkel eines Lasers von der Grenzfläche eines Filmes auf einem goldbeschichteten Prisma (1nm Chrom, 50 nm Gold, 0.3 nm Wasser) (a) mit einem Brechungsindex von 1,51 und unterschiedlicher Dicke (b) mit einer Dicke von 1,25 μm und variierendem Brechungsindex. Die gestrichelten Linien sind Hilfslinien zur Abhängigkeit von θ_c , θ_1 und θ_{SPR} von der Filmdicke bzw. dem Brechungsindex.

Je dicker der Film ist, umso weniger ändert sich die Position der ersten Wellenleitermode θ_1 . Ab vier Moden ist die Positionsänderung von θ_1 bei konstantem Brechungsindex vernachlässigbar (Abbildung 32a).

Die vollständige Abhängigkeit der Anzahl der Wellenleitermoden zur Dicke ist durch die optische Weglänge des Laserstrahles in dem Film bestimmt. Eine Änderung des Brechungsindex bei konstanter Filmdicke ändert somit auch die Anzahl der Wellenleitermoden (Abbildung 32b). Eine Erhöhung des Brechungsindex führt außerdem zu einer Verschiebung des Spektrums zu höheren Winkeln (siehe θ_1 Abbildung 32b). Der Brechungsindex des Filmmaterials beeinflusst zudem die Resonanzbedingung des Oberflächenplasmons θ_{SPR} . Eine Erhöhung des Brechungsindex führt ebenfalls zu einer Verschiebung von θ_{SPR} zu höheren Winkeln.

Die Position des kritischen Winkels der Totalreflexion θ_c ist bestimmt durch den Brechungsindex des Prismas. Die Position von θ_c ändert sich daher nicht durch Änderung der Filmdicke (Abbildung 32a) oder des Brechungsindex des Filmes (Abbildung 32b). Für einen Film³⁵ mit unbekanntem Eigenschaften gibt es bei Vorhandensein von wenigsten drei Wellenleitermoden daher nur eine physikalisch sinnvolle Lösung für die Filmdicke und den Brechungsindex.

³⁵ Transparent und mit homogenem Brechungsindexprofil

Die SPR/OWS-Messungen wurden in Kooperation am Max-Planck-Institut für Polymerforschung (Mainz, Deutschland) in der (derzeitigen) Materialwissenschaft-Gruppe von B. Menges mit der Hilfe von Max Port und Isabell Hopp durchgeführt.³⁶

Im Weiteren werden die Komponenten Wellenleiterspektroskopie (Abs. 7.1) und Oberflächenplasmonenresonanz (Abs. 7.2) erläutert sowie Fehlerquellen diskutiert.

7.1 Wellenleiterspektroskopie

Die Wellenlänge der verwendeten monochromatischen Lichtquelle und deren Polarisation sowie die optische Dicke des Filmes bestimmen die Anzahl und Position der Wellenleitermoden in der Reflektivitätskurve (Abbildung 32). Bei bekannter Wellenlänge erlaubt dies die Bestimmung von Parametern unbekannter Beschichtungen. Eine exakte theoretische Beschreibung der Wellenleiterspektroskopie erfolgt durch virtuelle Photonen und eine ultrahyperbolischen Wellengleichung - siehe Ref. (110). Im folgenden Abschnitt sind die zum Verständnis der Ergebnisse notwendigen Aspekte skizziert.

Ein monochromatischer Lichtstrahl, der von einer Grenzfläche total reflektiert wird, erzeugt in dem Medium, von dem er reflektiert wurde, eine evaneszente Welle. Als total reflektierendes Medium wird eine Goldschicht direkt auf eine Prismenbasis aufgedampft und der Strahl von der Glas-Gold-Grenzfläche reflektiert. Angetrieben durch die einfallenden Photonen wirkt das quasi freie Elektronengas des Goldfilms dabei als Resonator und erhöht die Intensität der evaneszenten Welle im Vergleich zur Realisierung ohne Metallschicht.^(111; 112) Ist dieses Medium nicht zu dick, kann der Lichtstrahl durch das Medium tunneln und sich ausbreiten. In diesem Fall spricht man von einer verbotenen Totalreflexion.³⁷ Voraussetzung dafür ist, dass sich in der Schicht über dem Totalreflektionsmedium eine stehende Welle ausbilden kann. Diese stehenden Wellen werden als Wellenleitermoden bezeichnet. Die Bedingung für die Ausbildung von Wellenleitermoden ist die Übereinstimmung der Wellenvektoren der einfallenden Photonen mit dem Wellenvektor der geführten Moden (Abbildung 33a), genauer gesagt deren Projektion in Ausbreitungsrichtung. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn diese Schicht endlich und planparallel ist. Die Parallelität

³⁶ Es besteht auch die Möglichkeit SPR und FCS (Kapitel 4) Methoden zu kombinieren.⁽¹⁰⁹⁾

³⁷ Engl. attenuated total reflection ATR

muss zumindest für die Querschnittsfläche des Lichtstrahls erfüllt sein. Raue Oberflächen minimieren daher die Kopplungseffizienz, in dem die Kopplungsbedingungen (Gleichung 91) lokal nicht erfüllt werden. Zusätzlich muss die Dicke einem Vielfachen der optischen Wegstrecke des Lichtbündels in dieser Schicht entsprechen. Dann können sich in dieser Schicht Wellenleitermoden $k_{x,m}$ ausbilden (Abbildung 30b).⁽¹¹³⁾

Gleichung 91:
$$k_{x,m} = n_{polymer} |\vec{k}_{ph}| \sin \theta_i$$

Dabei ist θ_i der Einfallswinkel des Lichtstrahls mit Wellenvektor \vec{k}_{ph} und $n_{Polymer}$ der Brechungsindex des Wellenleitermediums, d.h. des Polymerfilms Polymer. In Abhängigkeit der optischen Dicke dieses Wellenleitermediums kann diese Bedingung für mehrere Einfallswinkel erfüllt sein (Abbildung 32). Wellenleitermoden sind daher in der Reflektivität des total reflektierten Lichtstrahls als gut definierte Minima zu erkennen (Abbildung 31). Je besser die lokale Korrelation der Gold-Polymer- und Polymer-Luft-Grenzfläche ist, umso stärker sind die Wellenleitermoden ausgeprägt, d.h. umso tiefer sind die Minima der Reflektivitätskurve. Aus der Feldverteilung der Wellenleitermode (Abbildung 33b) ist ersichtlich, dass die Moden unterschiedlich sensitiv für die einzelnen Bereiche des Films sind.⁽¹¹⁴⁾

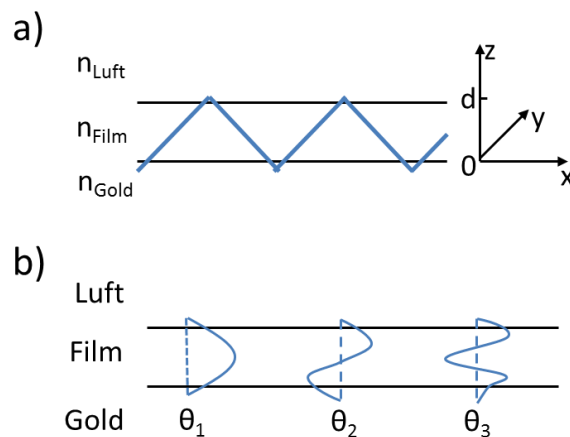


Abbildung 33: a) schematischer Verlauf eines in einem Film der Dicke d geführten Lichtbündels auf einem Goldsubstrat b) Feldverteilung für unterschiedliche Moden des Lichtbündels in den Schichten Gold, Film und Luft.

Inhomogene Filmquerschnitte haben daher unterschiedlichen Einfluss auf die Wellenleitermoden. Eine optische Anisotropie innerhalb eines Polymerfilmes kann durch Verwendung von Licht, das parallel und senkrecht zur Einfallsebene

polarisiert ist, untersucht werden. Grundlage dafür sind polarisationsabhängige Reflektivitäten.

7.2 Oberflächenplasmonenresonanz

Um die Oberflächenplasmonenresonanz zu verstehen ^(114; 115), betrachten wir zunächst die Reflexion einer elektromagnetischen Welle an der Grenzfläche zwischen zwei zunächst abstrakten Materialien 1 und 2. Die Materialien sind in einer idealisierten Vorstellung jeweils homogene Kontinua. Die optischen Eigenschaften der Materialien lassen sich mit den komplexen, frequenzabhängigen dielektrischen Funktionen $\tilde{\epsilon}_1(\omega)$ und $\tilde{\epsilon}_2(\omega)$ beschreiben ³⁸ bzw. allgemein mit

Gleichung 92:
$$\tilde{\epsilon}_i(\omega) = \epsilon_i'(\omega) + i\epsilon_i''(\omega).$$

Bei einer senkrecht zur Einfallsebene polarisierten elektromagnetischen Welle zeigt die elektrische Feldkomponente aus der Ebene, d.h. in y-Richtung (Abbildung 34a).

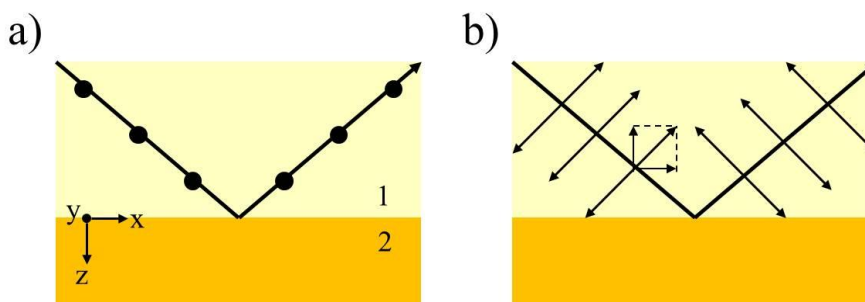


Abbildung 34: Eine elektromagnetische Welle mit Ausbreitung in x-Richtung ³⁹, wird an der Grenzfläche von Material 1 und 2 reflektiert (a) mit Polarisierung senkrecht zur Einfallsebene, d.h. Schwingung des elektrischen Feldes in y-Richtung und (b) mit Polarisierung parallel zur Einfallsebene mit Feldkomponenten in x- und z- Richtung.

Diese Mode wird daher auch transversal elektrisch (TE) genannt und die entsprechende elektrische Feldstärke beschrieben durch

³⁸ Magnetische Materialien werden nicht berücksichtigt.

³⁹ Kartesisches Koordinatensystem – y- Richtung zeigt aus der Zeichenebene auf den Betrachter.

Gleichung 93: $TE \rightarrow \vec{E}_l = \begin{pmatrix} 0 \\ E_y \\ 0 \end{pmatrix}.$

Bei paralleler Polarisierung hat das Feld Komponenten in x- und z-Richtung (Abbildung 34b, Gleichung 94).

Gleichung 94: $TM \rightarrow \vec{E}_l = \begin{pmatrix} E_x \\ 0 \\ E_z \end{pmatrix};$

Die magnetische Feldstärke steht senkrecht zur elektrischen und schwingt daher in y-Richtung (Gleichung 95). Daher wird eine parallele Polarisierung des elektrischen Feldes auch als transversal magnetische (TM) Mode bezeichnet.

Gleichung 95: $\vec{H}_l = \begin{pmatrix} 0 \\ H_y \\ 0 \end{pmatrix}$

Die elektrische und magnetische Feldstärke der TM-Mode in Medium 1 ($z < 0$) lässt sich beschreiben durch

Gleichung 96: $\vec{E}_1 = \vec{E}_{10} \exp i(\vec{k}_{x1}\vec{x} + \vec{k}_{z1}\vec{z} - \omega t);$

Gleichung 97: $\vec{H}_1 = \vec{H}_{10} \exp i(k_{y1}\vec{y} - \omega t),$

bzw. in Medium 2 ($z > 0$) durch

Gleichung 98: $\vec{E}_2 = \vec{E}_{20} \exp i(\vec{k}_{x2}\vec{x} + \vec{k}_{z2}\vec{z} - \omega t);$

Gleichung 99: $\vec{H}_2 = \vec{H}_{20} \exp i(k_{y2}\vec{y} - \omega t).$

Dabei ist ω die Kreisfrequenz der elektromagnetischen Welle und k der Wellenvektor in dem entsprechenden Medium 1 bzw. 2 sowie x bzw. z die jeweilige Schwingungsrichtung. Die maximale Schwingungsamplitude z.B. des E-Feldes im Material 1 ist durch \vec{E}_{10} gegeben. Die Nomenklatur für Medium 2 und magnetische Feldstärke folgt entsprechend.

Die Tangentialkomponenten von \vec{E} und \vec{H} sind auf Grund der Energieerhaltung identisch.

Gleichung 100: $E_{x1} = E_{x2}; H_{y1} = H_{y2} .$

Daraus folgt direkt, dass die Wellenvektorkomponenten k_{x1} und k_{x2} identisch sein müssen ($\rightarrow k_x$). Durch Einsetzen der Feldkomponenten (Gleichung 96 bis Gleichung 99) in die Maxwell-Gleichung

$$\text{Gleichung 101: } \text{rot } \vec{H}_i - \frac{\varepsilon_i}{c} \frac{\partial \vec{E}_i}{\partial t} = 0$$

und Differenzierung folgt

$$\text{Gleichung 102: } k_{z1} H_{y1} = \frac{\omega}{c} \varepsilon_1 E_{x1},$$

sowie

$$\text{Gleichung 103: } k_{z2} H_{y2} = -\frac{\omega}{c} \varepsilon_2 E_{x2}.$$

Dabei ist c die Vakuumlichtgeschwindigkeit und ε_i die komplexe, frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante des Mediums $i = 1$ bzw. 2 . Als einzige nicht triviale Lösung ergibt sich mit den Stetigkeitsbedingungen (Gleichung 100) aus Kombination von Gleichung 102 und Gleichung 103

$$\text{Gleichung 104: } \frac{k_{z1}}{k_{z2}} = -\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}.$$

Elektromagnetische Moden können über die Grenzfläche 1-2 demnach nur angeregt werden, wenn die dielektrischen Konstanten von Medium 1 und 2 unterschiedliche Vorzeichen haben. Dies ist für viele Metall-Dielektrika-Kontakte der Fall, z.B. Gold-Polymer. Die dielektrische Verschiebung \vec{D}_i der elektromagnetischen Mode besitzt senkrecht zur Metall-Dielektrikum-Grenzfläche (Abbildung 34, d.h. parallel zu \vec{z}) eine Komponente. Dies induziert eine Oberflächenladungsdichte σ :

$$\text{Gleichung 105: } (\vec{D}_2 - \vec{D}_1) \cdot \vec{z} = 4\pi\sigma$$

Die Anregung dieser Oberflächenladungsdichte durch elektromagnetische Strahlung wird Oberflächenplasmon-Polariton (*engl. surface plasmon polariton - SPP*) genannt. Mit Hilfe der Gleichung 101, Gleichung 102, Gleichung 103 sowie der Maxwell-Gleichung

$$\text{Gleichung 106: } \text{rot } \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = 0$$

folgt

Gleichung 107: $k_x^2 + k_{zi}^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \varepsilon_i$

bzw.

Gleichung 108: $k_{zi} = \sqrt{\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \varepsilon_i - k_x^2}$.

Dies führt mit Gleichung 104 zu der Dispersionsrelation von Oberflächenplasmonen:

Gleichung 109: $k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}$

Betrachten wir nun die Metall-Dielektrikum-Grenzfläche, so folgt für k_x :

Gleichung 110: $k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_{Metall} \varepsilon_{DK}}{\varepsilon_{Metall} + \varepsilon_{DK}}}$

Das Dielektrikum (DK) kann dabei z.B. der Polymerfilm sein. Im Modell eines freien Elektronengases eines Metalls, das Dämpfung vernachlässigt ($\varepsilon_{Metall}'' = 0$), ist die dielektrische Funktion gegeben als

Gleichung 111: $\varepsilon_{Metall}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$.

Dabei ist ω_p die Volumenplasmonenfrequenz

Gleichung 112: $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m^*}}$

mit n der Elektronendichte, e der Elektronenladung, m^* der effektiven Masse eines Elektrons und ε_0 der Vakuumpermittivität. Die dielektrische Funktion des Metalls ist daher kleiner als eins und z.B. für Gold negativ (siehe Tabelle 6). Im optisch anregbaren Spektralbereich gelten für die verwendeten Metall-Dielektrikum Systeme

Gleichung 113: $\sqrt{\frac{\varepsilon_{Gold} \varepsilon_{Polymer}}{\varepsilon_{Gold} + \varepsilon_{Polymer}}} \geq \sqrt{\varepsilon_{Polymer}}$.

Durch Einsetzen von Gleichung 110 in Gleichung 108 folgt

Gleichung 114: $k_{Polymer}^z = \sqrt{\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \left(\varepsilon_{DK} - \frac{\varepsilon_{Gold} \varepsilon_{Polymer}}{\varepsilon_{Gold} + \varepsilon_{Polymer}} \right)}$

und diese Bedingung (Gleichung 113) zeigt, dass die z-Komponente des SPP Wellenvektors rein imaginär ist. Das SPP ist daher eine gebundene, nichtstrahlende evaneszente Welle mit einer Feldamplitude (siehe Gleichung 98). Das Maximum befindet sich an der Grenzfläche ($z = 0$) und nimmt exponentiell mit z in Metall- und Dielektrika-Richtung ab. Die Mode breitet sich als gedämpft, oszillierende Welle in x-Richtung aus (Abbildung 35).

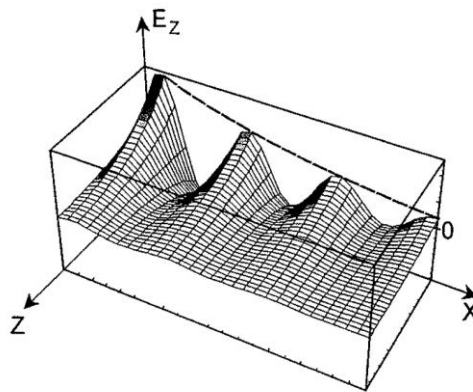


Abbildung 35: Darstellung⁴⁰ des evaneszenten Charakters eines Oberflächenplasmon-Polaritons an einer Metall-Dielektrikum-Grenzfläche (x-y-Ebene). Die Mode breitet sich als gedämpft oszillierende Welle in x-Richtung aus. Die E-Feldkomponenten nehmen exponentiell ab – hier für E_z gezeigt.

Für die Anregung des Oberflächenplasmons ist die Projektion des Photonenwellenvektors in Ausbreitungsrichtung (x-Richtung) entscheidend

Gleichung 115: $k_{ph}^x = k_{ph} \sin \theta_i.$

Dabei ist θ_i der Einfallswinkel der Photonen auf die Grenzfläche. Zur Erreichen der Oberflächenplasmonenresonanz, muss Gleichung 115 mit Gleichung 110 übereinstimmen und es folgt

Gleichung 116:
$$\sin \theta_{SPR} = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_{prisma}}} \sqrt{\frac{\epsilon_{polymer} \epsilon'_{gold}}{\epsilon'_{gold} + \epsilon_{polymer}}}.$$

Mit Index „Polymer“ und „Prisma“ als dielektrische Größen des Polymers und des Prismas bzw. ϵ' Gold dem Realteil für Gold.⁽¹¹⁵⁾ Diese Realisierung wurde von Kretschmann und Raether erstmals konzipiert (daher Kretschmann-

⁴⁰ Bildquelle: Referenz (114)

Konfiguration).⁽¹¹⁶⁾

In Gleichung 116 zeigt sich auch die Bedeutung der hochbrechenden Prismen (siehe Abs.6.3). Bei hochbrechenden Polymeren ($> 1,52$) kann θ_{SPR} experimentell schwer zugänglich sein ($\sim 90^\circ$). Um Photonen dennoch resonant einkoppeln zu können, muss deren Wellenzahl durch Verwendung eines hochbrechenden Glasprismas erhöht werden. Daher wird die Reflektivität von einem Gold bedampften Schwerflintprisma gemessen. Je höher dabei der Brechungsindex der Prismen, umso kleiner der Winkel, bei dem die SPR eintritt (siehe Abbildung 30).

7.2.1 Laterale Auflösung

Die Kreisfrequenz ω wird als real angenommen. Nachdem jedoch $\tilde{\epsilon}_l$ eine komplexe Größe ist, muss auch k_x komplex sein (\widetilde{k}_x).

Gleichung 117:
$$\widetilde{k}_x = k_x' + ik_x''$$

In Folge dessen breiten sich SPPs entlang der Metall-Dielektrikum Grenzfläche aus (siehe Abbildung 35). Das Oberflächenplasmon verliert dabei durch Absorptions- und Streuvorgänge im Metall an Energie, z.B. durch Ohm'sche Verluste oder Elektron-Kern-Wechselwirkungen. Diese erscheinen in der komplexen Dielektrizitätskonstante als imaginärer Teil (Gleichung 92). Die Ausbreitungslänge L_x bestimmt die laterale Auflösung und ist durch die Dämpfung k_x'' bestimmt.

Die Intensität des Oberflächenplasmons nimmt mit dem Quadrat des elektrischen Feldes ab, so dass in einem Abstand x die Intensität um den Faktor $\exp(-2k_x''x)$ gefallen ist. Die Ausbreitungslänge L_x ist daher als der Abstand definiert, nach dem die Intensität des Oberflächenplasmons auf $1/e$ abgefallen ist. Dies wird erfüllt durch:

Gleichung 118:
$$L_x = \frac{1}{2k_x''}$$

Die genaue Ausbreitungslänge hängt letztlich von der Rauheit der Goldoberfläche ab. Typische Werte liegen jedoch in der Größenordnung einiger μm .

7.2.2 Normale Auflösung

Allgemein gilt für elektromagnetische Wellen mit Einfallswinkel größer als der Winkel der Totalreflexion, dass das elektrische Feld im Medium mit Brechungsindex n exponentiell mit der Abklinglänge l abfällt

Gleichung 119:
$$l = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{(n \sin \theta_i)^2 - 1}}, \theta_i > \theta_c$$

Durch Einsetzen von Gleichung 116 in Gleichung 119 erhält man für die Abklinglänge z_{DK}

Gleichung 120:
$$z_{DK} = \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{\frac{|\epsilon_{Gold}| + \epsilon_{DK}}{\epsilon_{DK}^2}}$$

Einsetzen typischer Werte für Gold (-11) und Dielektrikum (2,29), sowie der Laserwellenlänge (632,8 nm) führt zu einer 1/e Abklinglänge von ~ 160 nm senkrecht zur Goldoberfläche. Diese Abklinglänge ist die Systeminterphase. Die tatsächliche Interphasendicke d^P kann jedoch sehr viel dünner bzw. dicker sein und auch aus mehreren Schichten mit unterschiedlichen Eigenschaften aufgebaut sein. Der tatsächliche Interphasenwert $\epsilon_{IP}(z)$ ⁴¹ wird mit dem Volumenwert $\epsilon_{Volumen}$ zu ϵ_{IP}^{eff} gemittelt.

Gleichung 121:
$$\epsilon_{IP}^{eff} = \left(1 - \frac{d_{IP}}{160 \text{ nm}}\right) \cdot \epsilon_{Volumen} + \frac{1}{160 \text{ nm}} \int_0^{d_{IP}} \epsilon_{IP}(z) dz$$

Der Einfachheit wird der gemittelte Interphasenwert mit ϵ_{IP} abgekürzt, ist jedoch nicht mit $\epsilon_{IP}(z)$ gleichzusetzen. Bei einer angenommen 10 nm dicken Interphase mit einer im Mittel 20 % höheren Dielektrizitätskonstante beträgt die Abklinglänge ~157 nm. Die Abweichung ist daher vergleichsweise gering und wird im Weiteren vernachlässigt.

7.3 Einfluss von Rauheit und Inhomogenitäten

Durch raue Goldoberflächen oder inhomogene Filme kann ein Teil des einfallenden Lichtes gestreut werden.⁽¹¹⁷⁾ Die Goldrauheit kann jeweils als Überlagerung vieler Gitter unterschiedlicher Periodizität betrachtet werden⁽¹¹⁸⁾ und ändert die SPP Resonanzbedingung (Gleichung 110). In Folge verschlechtert sich die Kopplungseffizienz der Wellenleitermoden und nach Gleichung 116 verschiebt sich die Position, an der die SPR zu beobachten ist (Abbildung 36a)⁴².

Ein Polymerfilm könnte durch den Beschichtungsprozess Inhomogenitäten auf-

⁴¹ Anstelle der Dielektrizitätskonstante könnte hier auch der Brechungsindex stehen.

⁴² Für die Simulation in der Abbildung wurde von der 50 nm Goldschicht eine 2 nm dicke Schicht mit $\epsilon' = -4$ und $\epsilon'' = 1,5$ als Oberflächenrauheit angenommen.

weisen, z.B. Lufteinschlüsse, die zur Streuung führen. Dies wird im imaginären Teil der komplexen Dielektrizitätskonstante des Polymers berücksichtigt und führt zur Verschlechterung der Kopplungseffizienz. In Folge dessen kommt es zur höheren Reflektivität in den Wellenleitermoden und der SPR, sowie zu einer Verbreiterung der Halbwertsbreite der Moden (Abbildung 36b).⁴³

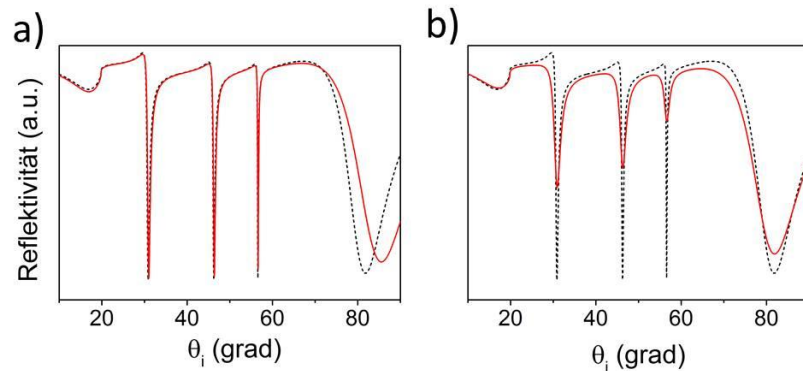


Abbildung 36: Simulierte Abweichung der Reflektivität von einer idealen Proben (schwarze gestrichelte Linie) für den Fall das: (a) die Goldschicht eine Oberflächenrauheit hat (rote Linie) und (b) der Polymerfilm Inhomogenitäten (rote Linie) aufweist.

Durch die Inhomogenität des Polymerfilms ändern sich die Positionen der Moden und der SPR jedoch nicht, d.h. die Schichtdicke und der Brechungsindex entsprechen denen des homogenen Films. Eine raue Goldoberfläche beeinflusst die Volumeninformationen des Polymerfilms durch die geringere Kopplungseffizienz nur unwesentlich. Die Verschiebung der SPR durch Rauheit kann jedoch zu einer Änderung der Interphaseninformationen führen. Daher ist eine individuelle Kenntnis der Substratparameter vor der Beschichtung mit dem Polymerfilm in der Diskussion um eine Interphase von großer Bedeutung.

7.4 Experimentelle Umsetzung SPR/OWS

Die Intensität des polarisierten, reflektierten Lichtstrahls wird mit einer Fotodiode als Funktion des Einfallswinkels θ_i gemessen (Abbildung 37). In den Experimenten wurde θ_i zwischen 10° und 85° in Schritten von $0,005^\circ$ (in den Minima) bzw. $0,01^\circ$ (sonst) mit Goniometern variiert.

- Laser: He/Ne Laser, Uniphase, $\lambda = 632,8 \text{ nm}$

⁴³ Für die Simulation in der Abbildung wurde eine Polymerschicht mit $\epsilon''=0,02$ angenommen.

- Polarisator: Glan-Thompson Polarisator
- Detektor: BPW 34 B Silizium Fotodiode (Siemens)
- Goniometer: Zwei-Kreis Goniometer (Huber)
- Prismenglas: N-SF66 (Schott)
- Auswertung: WinSpall 3.02

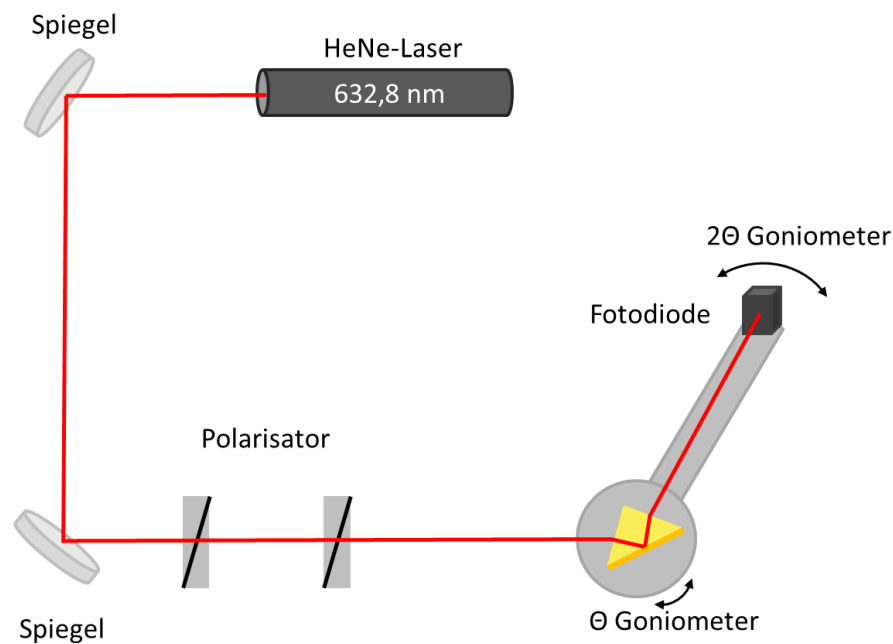


Abbildung 37 - Vereinfachte schematische Darstellung des SPR/OWS Aufbaus

Eine Messung dauert in Abhängigkeit von Schichtdicke bzw. der Anzahl der Minima ca. 30 Minuten. Das System ist mit einer Messung unterbestimmt. Innerhalb der vorgegebenen aufgedampften Schichtdicke und den aus Erfahrung resultierenden optischen Eigenschaften der aufgetragenen Schichten, kann eine Vielzahl möglicher Lösungen, mit z.B. zu geringer Goldschichtdicke, ausgeschlossen werden.

Als Prismenmaterial wird das hochbrechende Schwerflintglas N-SF66 verwendet (siehe Abs. 6.3). Zum Bedampfen der Prismenbasen mit Gold müssen diese vorher intensiv gereinigt werden. Dazu werden die Prismen in einer 2 vol. % Lösung aus Hellmanex II (Hellma, Deutschland) und deionisiertem Wasser bei 30°C für 15 Minuten eingelegt. Anschließend werden sie gründlich mit deionisiertem Wasser gespült und mit Stickstoff getrocknet. Das Aufdampfen der Metallschichten erfolgt mit einer Edwards Auto 306A Aufdampfanlage. Um

die Haftung der Goldschicht zu erhöhen wird zu nächst eine 1-2 nm dicke Chromschicht⁴⁴ und erst dann eine 50 nm dicke Goldschicht⁴⁵ aufgedampft. Die exakte Dicke der Goldschicht ist entscheidend für die Kopplungseffizienz der Wellenleitermoden.

Lösungen aus Polybutadien unterschiedlicher Molmasse (siehe Tabelle 1) und Toluol bzw. n-Hexan) mit einer Konzentration zwischen 2,2 und 17 wt. % (in Abhängigkeit der molaren Masse) wurden auf die goldbeschichteten Prismen mit 500 Umdrehungen je Minute für 60 Sekunden schleuderbeschichtet. Dadurch werden Filme mit Dicken zwischen einem und drei Mikrometern erzeugt. Für wiederholte Messungen wurden die Proben unter Raumbedingungen in einem Glasgefäß mit Parafilm abgedeckt und bis zur Verwendung gelagert. Vakuumtrocknung erfolgte in einem ölfreien Vakuumschrank bei einem Enddruck kleiner 1 mbar – Temperatur je nach Angabe.

7.5 Messfehler

Die Genauigkeit des Brechungsindex des Schwerflintglases beträgt laut Hersteller 0,00003. Der kritische Winkel der Totalreflexion sollte mit dieser Präzision daher für alle Prismen und Messungen identisch sein. Dennoch sind Abweichungen zu beobachten (Abbildung 38).

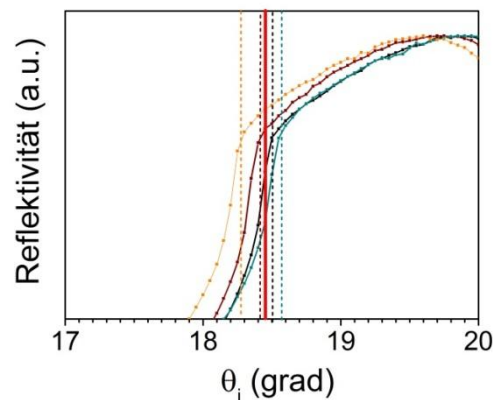


Abbildung 38: Einfluss der Justierung auf die Reflektivitätskurve am Bsp. des kritischen Winkels der Totalreflexion von vier unterschiedlichen Gold beschich-

⁴⁴ Aufdampftrate 0,3 Å/s, Dichte 7,2 g/cm³

⁴⁵ Aufdampftrate 2,0 Å/s, Dichte 19,33 g/cm³

teten Prismen – Lage der jeweiligen kritischen Winkel (gestrichelte, vertikale Linien) zum theoretischen Winkel (rote vertikale Linie)

Bei idealer Justierung trifft der Laserstrahl bei jedem Einfallswinkel axial-symmetrisch (mittig) auf die Prismenbasis. Das Prisma ist dabei nicht in der Einfallsebene verkippt, der rein p-polarisierte Laserstrahl hat somit nur eine Komponente parallel zur Einfallsebene. Darüber hinaus entsprechen die physikalischen Ist-Werte der Goniometer exakt den Sollwerten. In den Experimenten überlagern sich häufig mehrere Justierfehler bzw. sind nicht eindeutig unterscheidbar. Im folgenden Abschnitt werden mögliche Ursachen für Abweichungen von der idealen Justierung und deren Auswirkungen auf die Reflektivität einzeln diskutiert.

7.5.1 Prismengeometrie

Eine Ursache für die Abweichung im kritischen Winkel ist physikalisch bedingt. Für den Zuschnitt oder die Politur werden die Glaskörper manuell mit Heißkleber auf Halterungen fixiert. Dabei kann es zu minimalen Verkipnungen in der Klebstoffmasse während der Ausrichtung der Prismen auf der Halterung oder durch Zugspannungen beim Abkühlen des Klebers kommen. Die Prismen können dadurch untereinander physikalische Abweichungen von $\sim 1^\circ$ vom rechten Winkel aufzeigen. Diese physikalische Abweichung bewirkt in der Reflektivität eine Verschiebung des kritischen Winkels um $\sim 0,5^\circ$ (Abbildung 39).

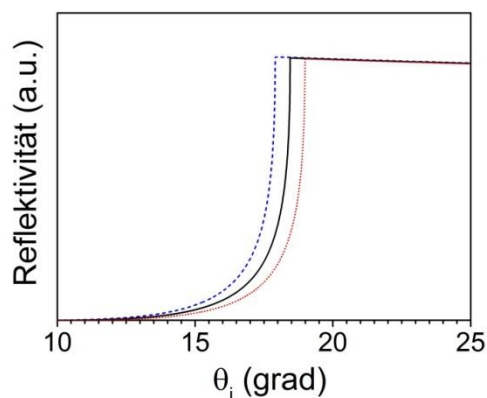


Abbildung 39: Simulation des kritischen Winkels der Totalreflexion eines gleichschenkligen N-SF66 Prismas mit 89° (blau gestrichelte Linie), 90° (schwarze Linie) und 91° (rot gepunktete Linie) Prismenwinkel.

Die Reflektivität kann in den Messungen neben dem Prismenwinkel noch mit Justierfehlern überlagert sein.

7.5.2 Halterung und Goniometer

Eine weitere Fehlerquelle für die Abweichung der kritischen Winkel ist die Genauigkeit der Positionierung der Prismen. In idealer Justierung wird ein exakt polarisierter Laserstrahl für alle Einfallswinkel mittig von der Prismenbasis⁴⁶ reflektiert und trifft ohne Änderung der Polarisation mittig auf den Detektor (Abbildung 40a).

Offensichtliche Fehler der Halterung wurden vor den Messungen in der Justierung korrigiert und sollten daher nur selten auftreten. Minimale Halterungsfehler lassen sich jedoch nicht ausschließen. Abweichungen bzw. Auffälligkeiten in den Reflektivitätskurven können häufig mehrere Ursachen haben und müssen auch nicht zwingend Justierfehler sein, z.B. Inhomogenitäten des Filmquerschnittes. Ein eindeutiger Nachweis von Halterungsfehlern in den Reflektivitätskurven ist kaum möglich, da die Fehler Ähnlichkeit mit anderen Fehlerquellen aufweisen oder auch von diesen überlagert sein können, z.B. Prismengeometrie. Um die Ursachen für Abweichungen zu verstehen, sei zunächst der Vorgang der Justierung skizziert.

Die Prismen werden für die Messungen in einem Halter mit drei Freiheitsgraden fixiert (siehe Abbildung 37). Anschließend werden Prisma- und Detektorgoniometer für einen Strahleinfall von 45° in Stellung gebracht, d.h. der Detektor ist zum Laser in einem Winkel von 90° ($2\theta_i$) hin ausgerichtet. Die Position des Prismas in dem Halter muss so verändert werden, dass der Laserstrahl über den gesamten Winkelbereich die Prismenbasis und den Detektor punktsymmetrisch trifft.

Eine Verkipfung des Prismas führt zu einer Komponente des Laserstrahls senkrecht zur Einfallsebene (Abbildung 40b). Die Reflektivität ist für s-polarisiertes höher als für p-polarisiertes Licht – außer in den jeweiligen Wellenleitermoden. Daher ist die Reflektivität des unverkippten Zustandes je nach Stärke der Verkipfung durch eine Überstruktur überlagert. Dies lässt sich in der Modellierung qualitativ nicht berücksichtigen, hat jedoch auch keinen Einfluss auf die quantitative Information aus der gemessenen Reflektivität.

Bei einer Verschiebung des Prismas in horizontale Richtung wird die Prismenbasis nicht mittig vom Laserstrahl getroffen (Abbildung 40c). Da der Beobachtungspunkt nicht mit dem Drehpunkt des Prismas übereinstimmt, wird bei Änderung des Einfallswinkels daher jeweils eine andere Stelle auf der Probe vermessen. Inhomogene Proben, bei denen z.B. die Filmdicke stark variiert,

⁴⁶ Symmetriepunkt der Prismenbasis

können nicht mehr mit einem Ein-Schicht-Modell nachgebildet werden. Eine Unterscheidung zu einer Probe mit idealer Justierung und inhomogenem Filmquerschnitt ist im Nachhinein nicht möglich. Daher muss bereits bei der Messung auf ein „Wandern“ des Strahles geachtet werden.

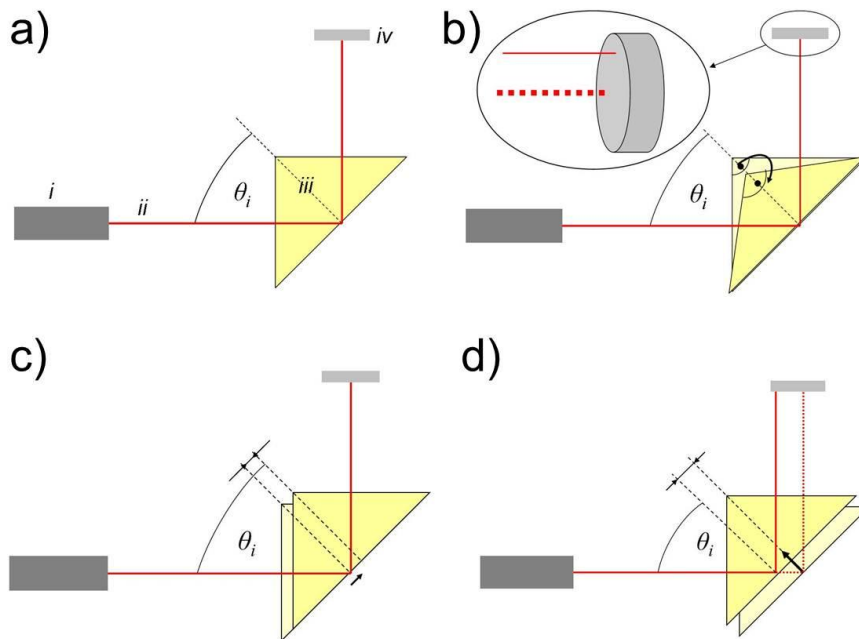


Abbildung 40: schematische Darstellung des SPR/OWS Messaufbaus mit möglichen Justierfehler-Situationen a) ideale Justierung des Aufbaus mit i – kollimiert, parallel polarisierte Laserquelle, ii – Laserstrahl, iii – Prisma, iv – Detektor. (b) Verkippung des Prismas senkrecht zur Einfallsebene. Vergrößerung: Laser trifft an anderer Stelle und Intensität auf Detektor (durchgezogene Linie) als im unverkippten Zustand (gestrichelte Linie). Verschiebung des Prismas bezüglich idealer Justierung (c) horizontal und (d) vertikal.

Gleiches Problem äußert sich bei einer Verschiebung des Prismas in vertikale Richtung (Abbildung 40d). In diesem Beispiel zeigt sich jedoch auch eine Verschiebung der Position des Laserstrahls auf dem Detektor. Die Problematik ist dabei nicht die Position auf dem Detektor selbst, da die Intensität über die gesamte Detektorfläche integriert wird. Die Detektorfläche ist jedoch endlich, so dass bei Änderung des Einfallswinkels der reflektierte Strahl durch diese Verschiebung den Detektor eventuell gar nicht oder nur teilweise trifft. Eine fehlerhafte Justierung ist bereits ersichtlich, wenn bei kleinen Einfallswinkeln eine geringe, aber mit θ_i zunehmende Intensität gemessen wird (Abbildung 41). In

diesem Fall ist der Laserfleck bei kleinen Winkeln nur teilweise auf dem Detektor und trifft diesen erst mit zunehmendem Winkel vollständig.⁴⁷

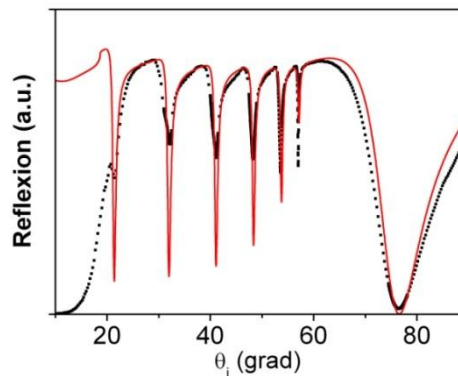


Abbildung 41: Abweichung der gemessenen Reflexion (schwarze Punkte) von der modellierten Reflexion (rote Kurve) bei Winkeln unter 20° aus Justierfehler.

Kritischer Winkel, Wellenleitermoden und SPR sind qualitativ identifizierbar, solange ein Teil des reflektierten Strahls den Detektor trifft. Es handelt sich daher um einen quantitativen Fehler und ist in einer niedrigeren Reflektivität als die modellierte zu erkennen. Die Eigenschaften der Beschichtungen (Brechungsindex, Filmdicke) werden in den Messungen jedoch nicht verfälscht.

Zu den drei Freiheitsgraden der Halterung (Abs. 7.5.2) kommen je ein Freiheitsgrad für das Prismen- und den Detektorgoniometer. Die Justierung der Goniometer kann mit hoher Genauigkeit erfolgen, da deren Position physikalisch messbar ist. Die Justierung der Halterung und Goniometer können sich jedoch zum Teil kompensieren. Ist eine Justierung der mittigen Positionierung des Laserstrahls für Einfallswinkel von 10 – 85 ° mit der Halterung allein nicht erfolgreich, kann durch Einfügen eines Winkeloffsets im Detektorgoniometer nachgeholfen werden. Der Detektor (Fotodiode) ist nicht sensitiv für die Position des Laserstrahls auf der Diodenoberfläche.

Eine hinreichend gute Justierung liegt daher vor, wenn der reflektierte Laserstrahl den Detektor bei 10° und 85° vollständig trifft. In Kleinwinkelnäherung ist der Justierfehler $\Delta\theta$ gegeben durch

Gleichung 122:
$$\Delta\theta \sim \frac{d}{2l}$$

⁴⁷ Da diese Messung nicht persönlich durchgeführt wurde, ist ein Ausschließen der Fehlerquelle nach Abbildung 40 c & d nicht möglich.

Dabei ist d die Breite des Detektors und l die optische Wegstrecke zwischen Strahlfleck auf der Prismenbasis und Detektor. Eine typische Entfernung ist z.B. 75 cm und kann je nach Prismengröße und exakter Detektorposition um ~ 5 cm variieren. Der Detektor (BPW 34 B Silizium Fotodiode, Siemens) hat nach Datenblatt eine fotosensitive Fläche von $2,65 \times 2,65 \text{ mm}^2$.⁴⁸ Damit ergibt sich für die Justierung eine Abweichung von maximal $1,0^\circ$.

7.5.3 Polarisation

Beim Polarisationsfehler ist der Laserstrahl statt linear unbeabsichtigt elliptisch polarisiert. In einer Messung mit p-polarisiertem Licht sind dann Anteile der Wellenleitermoden der senkrechten Polarisation sichtbar (Abbildung 42a).

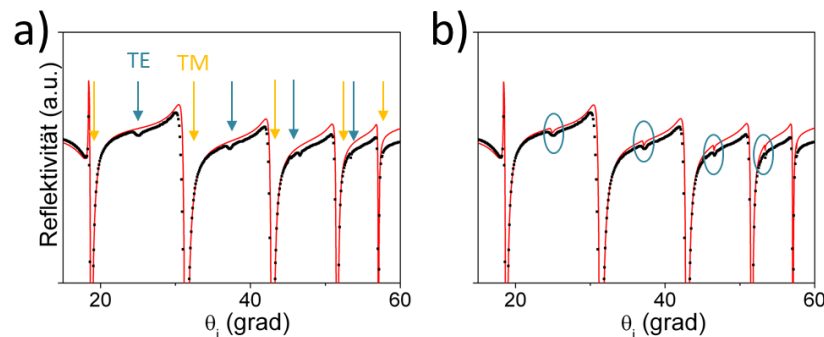


Abbildung 42: gemessene Reflektivität (schwarze Punkte) und erwartete Reflektivität für p-polarisiertes Licht (rote Linie). (a) Fehlerhafter Einstellung der Polarisation des Lasers führt zur zusätzlichen Ausbildung von TE-Moden. (b) TE-Moden in der Modellierung berücksichtigt.

Durch Berücksichtigung dieser elliptischen Polarisation durch Anpassung des Azimut-Winkels in der Modellierung, können die gemessenen Daten qualitativ besser beschrieben werden (Abbildung 42b).⁴⁹

Zwar liefern die TE Moden prinzipiell zusätzliche Informationen, diese sind in der schwach ausgeprägten Form jedoch wenig aussagekräftig. Eine Nichtberücksichtigung des Polarisationsfehlers in der Modellierung der Reflektivitätskurven ändert den Informationsgehalt daher nicht.

⁴⁸ Der Laserstrahl wird dabei auf die Diode fokussiert.

⁴⁹ Die Abweichung der Plateaubereiche zwischen den Wellenleitermoden könnte auf eine zusätzliche Verkipfung des Prismas (Abbildung 40b) hindeuten.

7.5.4 Schlussfolgerung

Die einzelnen Reflektivitätsmessungen können im Einfallswinkel um bis $1,5^\circ$ von der theoretischen und ideal justierten Kurve verschoben sein. Dabei handelt es sich um eine reine Verschiebung der Kurve ohne Veränderung der Informationen des Schichtsystems, d.h. ohne Stauchung oder Streckung. Von der Verschiebung entfallen maximal $0,5^\circ$ auf die geometrische Abweichungen der Prismen (Abs. 7.5.1) und maximal $1,0^\circ$ auf die Justierung des Aufbaus (Abs. 7.5.2). Die Effekte können sich jedoch auch gegenseitig kompensieren. Durch Anpassen des Prismenbrechungsindex an den kritischen Winkel der Totalreflexion wird die Verschiebung im Modell berücksichtigt. Dadurch müssen die Eigenschaften des Schichtsystems nicht verändert werden.

Daneben gibt es quantitative Abweichungen, die den Informationsgehalt der Messkurven nur unwesentlich beeinflussen, jedoch Abweichungen von der modellierten Reflektivität erklären (z.B. Abs. 7.5.3).

Für die Anregung des Oberflächenplasmons ist der Energieübertrag, also die Projektion des Wellenvektors des Lichtes in k_x Richtung (Gleichung 110), ausschlaggebend. Für eine absolute Vergleichbarkeit ist daher auch die Lage des kritischen Winkel von Bedeutung. Eine modellunabhängige Auswertung der Oberflächenplasmonenresonanz ist nur durch Betrachtung der Differenz dieser beiden Projektionen möglich:

$$\text{Gleichung 123: } k_{IP} = |\vec{k}|(\sin \theta_{SPR} - \sin \theta_c)$$

Damit ist die Abweichung von der idealen Justierung in der quantitativ, objektiven Auswertung des Oberflächenplasmons beseitigt und eine Untersuchung z.B. die Abhängigkeit der molaren Masse möglich (siehe Abs. 10.4.1).

7.6 Datenauswertung

Die Information der gemessenen Kurven ist die Intensität des reflektierten Laserstrahls von einem komplexen Schichtsystem als Funktion des Einfallswinkels auf einer Fotodiode. Diese wird mit der Software WinSpall 3.02 analysiert und basiert auf dem Transfermatrixalgorithmus. Die einzelnen Schichten werden dazu in lateraler Richtung als infinite, kontinuierliche, dielektrische Schichten angenommen. Grundlage für die Reflexion an einer einzelnen Grenzfläche ist der Fresnel-Formalismus mit der Stetigkeitsbedingung für elektrische Feldstärke \vec{E} und Feldstärkengradienten $\nabla \vec{E}$. Jeder Schicht i mit Dicke d_i wird eine Matrix

M_i zu geordnet werden, die die Änderung von \vec{E} und $\nabla\vec{E}$ in der Schicht beschreibt.

Gleichung 124:
$$M_i = \begin{pmatrix} \cos(\vec{n}_i \vec{k} d_i) & \frac{\sin(\vec{n}_i \vec{k} d_i)}{\vec{n}_i \vec{k}} \\ -\vec{n}_i \vec{k} \sin(\vec{n}_i \vec{k} d_i) & \cos(\vec{n}_i \vec{k} d_i) \end{pmatrix}$$

Dabei ist \vec{k} der Wellenvektor der einfallenden elektromagnetischen Welle. Häufig wird in der Berechnung von sichtbarem Licht ausgegangen und daher der Brechungsindex \vec{n}_i an Stelle der dielektrischen Permittivität $\vec{\epsilon}_i$ verwendet. Beide Größen sind allgemein komplex (Gleichung 92) und anisotrop, um Absorption und Anisotropie in den Schichten zu berücksichtigen. Die Umrechnung erfolgt dabei durch Verwendung der Identitäten

Gleichung 125:
$$n^2 = \frac{\sqrt{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2} + \epsilon'}{2}$$

und

Gleichung 126:
$$k^2 = \frac{\sqrt{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2} - \epsilon'}{2}$$

Bei Anisotropie erfolgt die Umrechnung für jede Richtungskomponente jeweils separat mit diesen Gleichungen. Die Anzahl der Schichten N in einem System bestimmt die Anzahl der Matrizen. Ein System, z.B. in Abbildung 30, besteht aus vier Schichten ($N = 4$): 1 nm Chrom, 50 nm Gold, 0,3 nm Wasser und 1250 nm Polybutadien. Als angrenzende Volumenmedien fällt das Licht aus dem N-SF66 Schwerflintglas kommend auf die Chromschicht ein und kann nach Passieren der Polybutadienschicht in die Luft transmittiert werden. Das Schichtensystem wird im Transfermatrixalgorithmus als Produkt der einzelnen Schichtmatrizen durch die Systemmatrix M^S beschrieben.

Gleichung 127:
$$M^S = \prod_{i=1}^N M_i$$

Die Reflektivität R einer elektromagnetischen Welle von diesem Schichtensystem ergibt sich aus

Gleichung 128:
$$R = \left[\frac{(M_{21}^S + k^2 M_{12}^S) + i \cdot (k M_{22}^S - k M_{11}^S)}{(-M_{21}^S + k^2 M_{12}^S) + i \cdot (k M_{22}^S + k M_{11}^S)} \right]^2$$

mit M_{ij}^S den Einträgen der Systemmatrix. Weiterführende Informationen sind in den Referenzen (114; 115; 110) zu finden.

Durch Annahme der Reihenfolge der Schichten, sowie deren Dicke und optische Eigenschaften kann die Reflektivität modelliert werden. Die Abweichung der modellierten Reflektivitätskurve zu der experimentellen Reflektivitätskurve wird durch Variation der Parameter der einzelnen Schichten minimiert. Schichtdicken und Eigenschaften müssen dabei mit den Herstellungsparametern konsistent sein (Tabelle 6). Eine mögliche Eingrenzung ist zum Beispiel gegeben durch die eingestellte Zeit und Aufdampfrate der Goldschicht für deren Dicke und optische Parameter.

Tabelle 6: Übersicht zu den optischen und dielektrischen Eigenschaften verwendeter Materialien. Werte für Gold und Chrom entsprechen Erfahrungswerten nach Aufdampfparametern.

	ϵ'	ϵ''	n	k
N-SF66	3,6637	0	1,9141	0
Chrom	-4	18	2,6869	3,3496
Gold	-12,34	1,33	0,1890	3,5179
Wasser	1,7689	0	1,3300	0

Der Brechungsindex des Schwerflintglases und Qualität der Prismen wurde einmalig je Glasblock auf Konsistenz mit den Herstellerangaben überprüft, d.h. ohne Beschichtung vermessen. Anschließend wurden die Reflektivitätskurven der Prismen mit Metallschichten jeweils vor (Abbildung 43a) und nach der Beschichtung mit Polybutadienlösung aufgenommen.

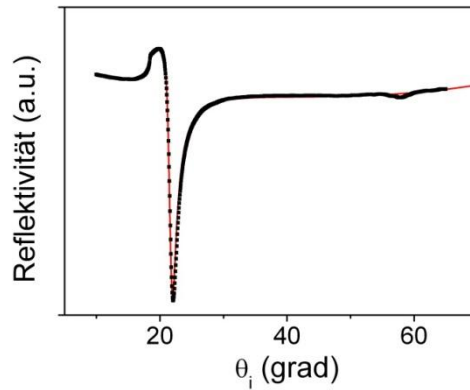


Abbildung 43: Reflektivität als Funktion des Einfallswinkels eines N-SF66 Schwerflint Prisma nach der Beschichtung mit Chrom (1 nm) und Gold (50 nm). Schwarze Punkte: experimentelle Werte, rote Linie: Modell

Das Prisma ist dabei mit einer 1 nm Chrom- und 50 nm Goldschicht (Abbildung 44a) bzw. mit einer 80 nm dicken SiO₂-Schicht (Abbildung 44b) versehen. Im letzteren Fall wird das Prisma zusätzlich ohne und mit SiO₂ Schicht vermessen.

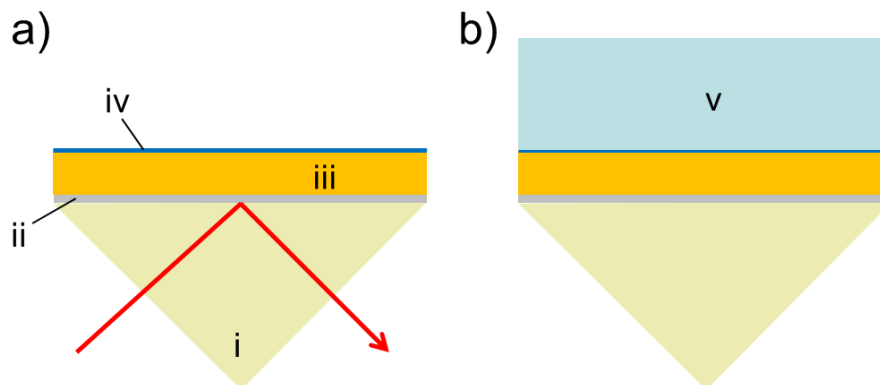


Abbildung 44: Schematische Darstellung zum Schichtaufbau des SPR/OWS Substrates (ohne Polymerfilm). (a) Standardsubstrat bestehend aus Schwerflintprisma (i), 1-2 nm Chrom (ii), 50 nm Gold (iii) und 0,3 nm Wasser (iv) mit einfallendem Laserstrahl zur Orientierung (roter Pfeil). (b) Standardsubstrat mit zusätzlicher 80 nm dicker Siliziumdioxidschicht (v).

Berücksichtigt man diese Messbedingungen (25°C, 40% relative Luftfeuchte), muss auf der Goldschicht zusätzlich eine Monolage adsorbierten Wassers berücksichtigt werden. Diese lagert sich dort an, wenn das Prisma aus dem Vakuum entfernt wird und während der Messung den Laborbedingungen ausgesetzt

ist. ^(119; 120; 121) Deshalb wurde zu den Modellen auf der Goldoberfläche eine zusätzliche Schicht mit einer Dicke von 0,3 nm⁵⁰ und einem Brechungsindex von 1,33 hinzugefügt.

Ausgehend von den Soll-Werten für Schichtdicken und Brechungsindizes des Prismas und der einzelnen Schichten erfolgt die Anpassung an die experimentellen Daten. Der Brechungsindex des Schwerflintglases wird so angepasst (siehe Abs. 7.5), dass der kritische Winkel der Totalreflexion des Modells mit der Messung übereinstimmt. Anschließend werden real und imaginär Teile der Brechungsindizes der Gold- und Chromschicht sowie deren Filmdicke solange variiert, bis die Oberflächenplasmonenresonanz nachgebildet ist. Die Schichtdicken von Chrom und Gold müssen dabei mit den Aufdampfbedingungen in Näherung übereinstimmen. Abweichungen stammen nicht von einer unpräzisen Aufdampfanlage, sondern von der Position der Prismenbasis. Diese befindet sich je nach Prismengröße 1-2 cm dichter an der jeweiligen Quelle. Dadurch kann sich die Schichtdicke im Modell beim Chrom um $\pm 0,2$ nm und beim Gold um ± 2 nm vom Soll-Wert unterscheiden.

Durch die Messungen und Modellierung ohne PB- bzw. SiO₂ Film wurden die Substrateigenschaften bestimmt (Abbildung 43). Diese Parameter werden dann beim Prisma mit Polymerfilm verwendet, um die Anzahl der Variablen und Unsicherheiten (siehe Abs. 7.3) zu reduzieren. Als Grundannahme wird eine Änderung der Substrateigenschaften durch den Beschichtungsvorgang vernachlässigt. Für das Substrat mit Polybutadienfilm wird daher zunächst von einer Schicht mit homogenen Eigenschaften ausgegangen. Bei drei und mehr Wellenleitermoden gibt es für diese homogene Schicht innerhalb physikalisch sinnvoller Grenzen nur eine Lösung für die Dicke und den Brechungsindex. Filmdicke und komplexer Brechungsindex entsprechen dabei drei Variablen, denen drei oder mehr Wellenleitermoden gegenüberstehen.

Der Startwert für die Schichtdicke lässt sich durch die Anzahl der Wellenleitermoden abschätzen (Abs. 7.2.1). Im nächsten Schritt wird der Brechungsindex so angepasst, dass die Position der niedrigsten Wellenleitermode θ_1 (Abbildung 30d) des Modells mit den Daten übereinstimmt. Durch Anpassen der Schichtdicke wird eine Übereinstimmung mit den anderen Wellenleitermoden erreicht. Abweichungen vom Modell, lassen sich auf Inhomogenitäten im Filmquerschnitt zurückführen, beispielsweise ein, bezüglich des Volumenwertes des PB-Filmes, reduzierter Brechungsindex im PB-Film in der Nähe der Substratgrenzfläche.

⁵⁰entspricht $\sqrt[3]{\text{molares Volumen v. Wasser}}$

Der Bereich des PB-Films in der Nähe der Substratgrenzfläche mit anderen Eigenschaften bezüglich der Eigenschaften des Volumenteils des PB-Films kann dabei als Interphase verstanden werden. Der reduzierte Brechungsindex kann beispielsweise die Folge einer wenigstens teilweisen Kettenorientierung der PB-Moleküle und/oder Verarmung an PB-Molekülen in der Interphase sein.

Die Polarisierbarkeit der PB-Moleküle ist entlang der Segment-Achse höher als senkrecht dazu (siehe Abs. 2.1). Ein geringerer Brechungsindex im PB-Film an der Substratgrenzfläche kann daher mittels Streckens von PB-Ketten und/oder eines bevorzugten Anordnens von PB-Segmenten parallel zur Substratgrenzfläche ausgebildet sein. Die Interphase kann bei einer gestreckten und/oder bevorzugten Anordnung der PB-Ketten eine optische Anisotropie aufweisen. Der anisotrope Brechungsindex der Interphase kann dabei von dem isotropen Brechungsindex des Volumenteils des PB-Films abweichen und eine unterschiedliche Reflektivität an der Polymer-Substrat-Grenzfläche aufweisen.

Im Falle einer Verarmung an PB-Molekülen in der Nähe der Grenzfläche des Substrates kann eine optisch isotrope Interphase mit reduziertem Brechungsindex bezüglich des Volumenteils des PB-Films erwartet werden, d.h. ein erhöhtes freies Volumen.

Unabhängig davon ob die Interphase beispielsweise mittels einer Verarmung oder Kettenorientierung ausgebildet ist, kann in den Messungen in der Ebene parallel zu Polymer-Substrat-Grenzfläche (x-y-Ebene Abbildung 34) von einem isotropen Brechungsindex ausgegangen werden. Nur im Falle einer optisch anisotropen Interphase kann senkrecht zur Substratgrenzfläche (z-Richtung Abbildung 34) ein abweichender Brechungsindex erwartet werden.

Um eine optische Anisotropie mittels SPR/OWS zu bestimmen, kann die Reflektivität der PB-Filme mit p-polarisiertem und s-polarisiertem Licht bestimmt werden (siehe Abs. 7.1 & 7.2).

Es sei daran erinnert, dass s-polarisiertes Licht auch als transversal elektrisch (TE) bezeichnet werden kann und nur eine elektrische Feldkomponente senkrecht zur Einfallsebene TE_y aufweist, wobei die Komponente TE_y parallel zu Substratoberfläche orientiert ist.

Das p-polarisierte Licht, auch als transversal magnetisch (TM) bezeichnet, weist zwei elektrisch Feldkomponenten auf, wobei beide Komponenten in der Einfallsebene orientiert sind. Die Komponente senkrecht zur Substratoberfläche kann als TM_z bezeichnet werden und die Komponente parallel zur Substratoberfläche als TM_x .

Die optischen Eigenschaften des Volumenteils eines PB-Filmes können als isotrop und unabhängig von der Polarisierung des Lichtes angenommen werden. Die TE-Moden und TM-Moden des Lichtes „sehen“ daher den gleichen Volumenteil des PB-Filmes (Index: bulk) mit gleicher Dicke und gleichem Brechungsindex.

Gleichung 129: $TE^{bulk} = TE_y^{bulk} = TM_x^{bulk} = TM_z^{bulk} = TM^{bulk}$

Diese Gleichung kann als eine Identität der Eigenschaften bzw. Informationen verstanden werden, bezüglich der Schichtdicke und dem Brechungsindex des Volumenteils des PB-Filmes.

Eine Interphase (Index IP) kann eine optische Anisotropie ausbilden, die TE-Moden und TM-Moden unterschiedlich beeinflusst. Die PB-Eigenschaften in der Ebene parallel zur Substratoberfläche (x-y-Ebene) muss dabei isotrop sein und kann beschrieben werden als:

Gleichung 130: $TE_y^{IP} = TM_x^{IP}$

Daraus folgt, dass eine optisch anisotrope Interphase beschrieben werden kann als:

Gleichung 131: $TE_y^{IP} = TM_x^{IP} \neq TM_z^{IP}$

bzw. eine Verarmung als

Gleichung 132: $TE_y^{IP} = TM_x^{IP} = TM_z^{IP}$.

Mittels der normalen Auflösung (siehe Abs. 7.2.2) kann die Dicke der Interphase als 160 nm angenommen werden. Die einzige, übrige Variable der Interphase ist daher der Brechungsindex. Mit den Brechungsindizes der drei Raumrichtungen (n_x , n_y , n_z) des Modells kann der mittlere Brechungsindex der Interphase n^{IP} berechnet werden

Gleichung 133: $n^{IP} = \frac{2n_{xy} + n_z}{3}$

Dabei bezeichnet n_{xy} den Brechungsindex in der Ebene parallel zur Substratoberfläche, da n_x mit n_y übereinstimmen muss gemäß Gleichung 130.

Das Untersuchen des Ursprungs einer Interphase kann mittels Modellierens der TE-Moden und TM-Moden eines gemessenen Spektrums und Analyse der Brechungsindizes gemäß Gleichung 131 oder Gleichung 132 realisiert werden.

Beim Modellieren eines Spektrums von s-polarisiertem Licht mit einem zwei-Schicht-Modell (TE_y^{bulk} , TE_y^{IP}) wird der Brechungsindex der Interphase derart gewählt, dass eine gute Übereinstimmung der gemessenen und modellierten Reflektivität erreicht wird.

Die Werte des Brechungsindex der Interphase (TE_y^{IP}), und des Volumenteils des PB-Films (TE_y^{bulk} = Brechungsindex und Schichtdicke) werden dann für die Komponenten des Volumenteils des p-polarisierten Lichtes (Gleichung 129) und der Interphasenkomponente parallel zur Substratoberfläche (Gleichung 130) verwendet.

Schließlich kann die Interphasenkomponente senkrecht zum Substrat (TM_z^{IP}) derart verändert werden, dass ein Überstimmen der Reflektivität des Modells mit der Oberflächenplasmonenresonanz erreicht wird.

Verbleibende Abweichungen zwischen einer gemessenen Reflektivität und der jeweiligen modellierten Reflektivität können beispielsweise in Messfehlern (siehe Abs. 7.5) und Film-Entnetzungen begründet sein.

Eine weitere Ursache für einen Unterschied des Brechungsindex der Interphase des PB-Filmes n^{IP} zu dem Brechungsindex des Volumenteils des PB-Filmes n_{PB}^{bulk} kann beispielsweise eine dichtere oder losere Packung der PB-Ketten sein. Diese kann mittels der Berechnung des freien Volumens ϕ_{FV} ($n_{FV} = 1$) quantifiziert werden:

Gleichung 134:
$$\phi_{FV} = \frac{n^{IP} - n_{PB}^{bulk}}{n_{FV} - n_{PB}^{bulk}} 100\%$$

Ein negatives freies Volumen weist dabei auf eine dichtere Packung der PB-Ketten in der Interphase bezüglich der Packung der PB-Ketten im Volumenteil hin. Ein positives freies Volumen entspricht demnach einer loserem Packung der PB-Ketten in der Interphase.

Anstelle des freien Volumens könnte beispielsweise mit Gleichung 134 auch ein Unterschied im Rest-Lösemittelgehalt berechnet werden.

8 Flugzeit-Neutronenreflektometrie (TOF-NR)

Mittels Neutronenreflektometrie (NR) Messungen kann das Streulängendichte-Profil entlang der Flächennormale eines Polymerfilmes bestimmt werden. In diesem Abschnitt werden die theoretischen Grundlagen zum Verständnis der Ergebnisse in Abs. 11 bereit. Insbesondere ist die Auflösung, Messgeometrie und Auswertung der Reflektivität mit der Phasenproblematik Gegenstand dieses Abschnittes. Die Messungen wurden am REFSANS (HZG⁵¹) Instrument am FRM II⁵² (Garching b. München) durchgeführt. REFSANS ist ein horizontales Reflektometer, d.h. die Probenoberfläche ist horizontal und die Streuebene vertikal ausgerichtet, und wird im Flugzeit-Modus (time of flight - TOF) betrieben.

Neutronenreflektometrie ist eine geeignete Technologie um Polymerfilminhomogenitäten senkrecht zur Substratoberfläche zu vermessen.⁽¹²²⁾ Die minimale Schichtdicke die mit Reflektometrie untersucht werden kann, ist durch die Interferenz-Bedingung (Wegunterschied $\lambda/2$) durch $\lambda/4$ gegeben, mit λ der Wellenlänge der verwendeten Strahlungsquelle. Um dünne Strukturen mit Schichtdicken von z.B. 4 nm zu untersuchen, darf die Strahlung eine Wellenlänge von maximal 1 nm haben. Im Spektrum der elektromagnetischen Strahlung würde diese Wellenlänge eine Röntgenstrahlung aufweisen. Diese könnte jedoch Elektronen-Bindungen in dem Polymer aufbrechen und zur Schädigung des Polymers und/oder Vernetzung führen.

Neutronenreflektometrie ist eine Methode ähnlich der Röntgenreflektometrie und optischen Reflektometrie. Mit ihr können die erforderlichen Wellenlängen und die Materialdurchdringung erreicht werden, ohne das Polymer dabei zu schädigen, selbst nach mehrtägiger Bestrahlung. Da Neutronen mit den Atomkernen wechselwirken und nicht mit den Elektronen wie bei Röntgenstrahlung, ist diese Methode auch sensitiver gegenüber leichten Elementen, wie sie bei Polymeren häufig zu finden sind z.B. Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, etc.. Durch Verwendung von Isotopen kann die Sensitivität der Methode durch eine starke Erhöhung des Streukontrastes vergrößert werden z.B. durch Verwenden von Deuterium statt Wasserstoff.

⁵¹ Helmholtz-Zentrum Geesthacht

⁵² Heinz-Meier Leibniz) Forschungsreaktor München

Bei der Flugzeit Neutronenreflektometrie (*engl. (time of flight neutron reflectometry – TOF-NR)*) können Neutronen mit unterschiedlichen, assoziierten Wellenlängen gleichzeitig vermessen und anhand der dazugehörigen Flugzeit der Neutronen unterschieden werden. Durch Variation der Wellenlänge und des Einfallswinkels kann man eine Reflektivitätskurve erzeugen, aus deren Form auf die Dichte, Dicken und Rauheit von Schichten in einer Probe geschlossen werden kann.

8.1 Grundlagen

In der Neutronenreflektometrie wird die spekulär reflektierte Intensität eines Neutronenstrahls von einer Probe als Funktion des Streuvektors q_z gemessen. Eine spekuläre Reflektion (*engl. specular reflection*) liegt immer dann vor, wenn der Einfallswinkel mit dem Ausfallswinkel übereinstimmt, d.h. der Einfallswinkel gespiegelt wird (Abbildung 45).

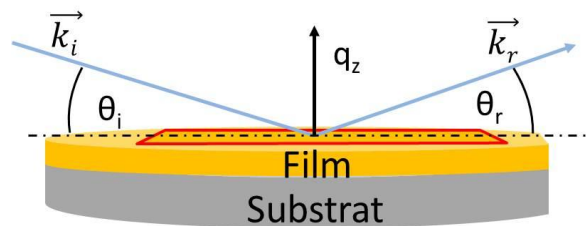


Abbildung 45: Schematische Darstellung zur Neutronenreflektometrie. Einfallender Strahl unter Winkel θ_i mit Wellenvektor \vec{k}_i und reflektiertem Strahl unter Winkel θ_r mit Wellenvektor \vec{k}_r sowie normale Komponente q_z des Streuvektors.

Die z-Komponente q_z des Streuvektors beschreibt die Änderung des Momentes ($k_i \rightarrow k_r$) eines Neutrons durch die Reflektion:

Gleichung 135:
$$q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta_i,$$

mit λ der Wellenlänge und θ_i dem Einfallswinkel des Neutrons. Die spekuläre Reflektion hat nur eine Komponente senkrecht zum Substrat (q_z). Ursache für die Reflektion von Neutronen an der Grenzfläche zweier verschiedener Materialien sind deren unterschiedliche Brechungsindizes. Zur Berechnung der Reflektivität werden Neutronen als elektromagnetische ebene Welle betrachtet, die eine eindimensionale Schrödinger Gleichung erfüllen. Der Brechungsindex für Neutronen n_N in einem Material ist durch dessen Streulängendichte (SLD) bestimmt und in der Regel kleiner als 1 (Vakuum).⁽¹²³⁾ Für Materialien die aus un-

terschiedlichen Elementen zusammengesetzt sind, z.B. Polymere, wird die SLD bestimmt durch

Gleichung 136:
$$n_N = \rho \frac{\sum_j B_j}{\sum_j M_j}.$$

mit B_j der Bindungslänge der Atome j mit Masse M_j in einem Monomer des Polymers mit Dichte ρ . Bei bekannter Zusammensetzung eines Materials ist der Brechungsindex für Neutronen demnach proportional zur dessen Dichte.

Um Neutronenabsorption berücksichtigen zu können wird B_j als eine komplexe Größe aufgefasst.

Gleichung 137:
$$B_j = B_j' + iB_j''$$

Geht man von kohärenter Neutronenstreuung aus ⁽¹²⁴⁾, sind der real und imaginär Teil eng mit dem absoluten Streuquerschnitt verbunden ⁽¹²⁵⁾. Für gewöhnlich wird in der Neutronenreflektometrie für B_j die aus der Röntgenreflektometrie gebräuchliche Schreibweise für den Brechungsindex verwendet

Gleichung 138:
$$\tilde{n}_N = 1 - \delta_N + i\beta_N.$$

Da β_N für viele Materialien sehr klein ist ($<10^{-10}$), wird jedoch in manchen Literaturquellen vernachlässigt ⁽¹²⁶⁾ und δ_N als Streulängendichte bezeichnet ⁽¹²⁷⁾.

Mit der Definition des Brechungsindex können Reflektivitäten an Grenzflächen berechnet werden. Für ein Mehrschichtsystem kann die Reflektivität z.B. durch Verwendung des Transfermatrix-Algorithmus berechnet werden (siehe Abs. 7.6). ^(128; 126) Da die Einfallswinkel in der Neutronenreflektometrie verglichen mit optischer Reflektometrie sehr viel größer sind ($>85^\circ$), wird der Winkel historisch nicht gegen das Lot (Abbildung 46a) sondern gegen die Oberfläche gemessen (Abbildung 46b). Dies muss für die Neutronenreflektometrie z.B. in Gleichung 124 berücksichtigt werden.

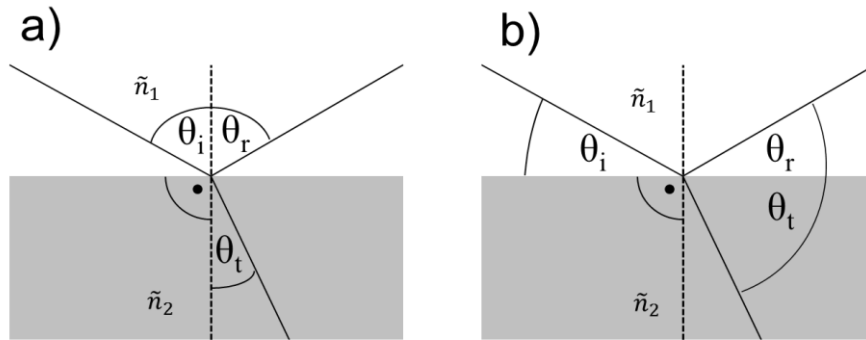


Abbildung 46: Lage der Einfallswinkel θ_i , Winkel des reflektierten Strahls θ_r und des transmittierten Strahls θ_t bezüglich des Lotes (gestrichelte Linie) für eine von links einfallende elektromagnetische Welle an der Grenzfläche zweier unterschiedlicher Materialien mit den Eigenschaften \tilde{n}_1 bzw. \tilde{n}_2 für a) sichtbares Licht und b) Neutronen- bzw. Röntgenstrahlung.

Eine typische Reflektometriekurve (z.B. der Probe aus Abbildung 45) zeigt die reflektierte Intensität normiert auf die Intensität bei Totalreflektion als Funktion von q_z . Die q_z -Abhängigkeit der Neutronenreflektivität kann qualitativ an allgemeinen Eigenschaften eines Spektrums einer Neutronenreflektivität diskutiert werden.

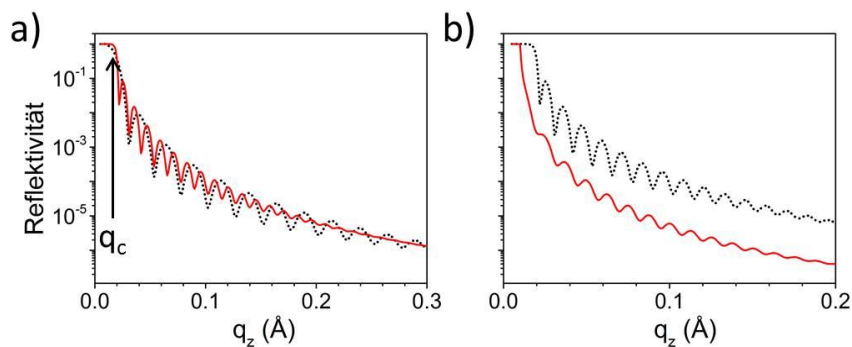


Abbildung 47: Simulierte Neutronenreflektivitäten von Filmen auf Si Substrat (a) d-PB 50 nm (schwarz gepunktete Linie) bzw. 25 nm (rote Linie) (b) 50 nm d-PB (schwarz gepunktete Linie) bzw. h-PB (rote Linie). $dq/q = 5\%$

Der reflektierte Strahl kann bei kleinen Einfallswinkeln des Neutronenstrahls, beispielsweise ungefähr $0,2^\circ$, teilweise von der Blende des primären Strahls geblockt werden. Dieser Effekt kann in einem gemessenen NR-Spektrum bei kleinen q_z , beispielsweise $q_z < 0,006 \text{ \AA}^{-1}$, als Abweichung der gemessenen Reflektivität von der modellierten Reflektivität sichtbar sein, wobei die gemessenen Ref-

lektivität typischerweise kleiner ist als die modellierte Reflektivität. Diese Abweichung ist bei simulierten NR-Spektren nicht zu erkennen.

Die Lage des Streuvektors der Totalreflektion q_z^c ist proportional zum Brechungsindexunterschied $dn(z)/dz$ der total reflektierenden Grenzfläche, beispielsweise der Brechungsindexunterschied der Si-SiO₂ Grenzfläche bei Strahleinfall durch das Si-Substrat. Dadurch kann die Zusammensetzung der total reflektierenden Schicht bestimmt werden.⁽¹²⁹⁾ Im q_z -Bereich vor dem kritischen Winkel ($q_z < q_z^c$) dringen die Neutronen evaneszent in die Probe ein und können Aufschluss über das Material innerhalb der Abklinglänge der Neutronen (siehe auch Abs. 6.2) geben.⁽¹³⁰⁾

Für Neutronen einer Wellenlänge ist die Reflektivität $R(q_z)$ oberhalb des kritischen Winkels der Totalreflektion ($q_z > q_z^c$) proportional zur Brechungsindexänderung $dn(z)/dz$ (Gleichung 141). Weiterhin nimmt die Reflektivität für q_z größer als q_z^c proportional zu q_z^{-4} mit zunehmenden q_z ab (Gleichung 141). Das NR-Spektrum kann dabei Oszillationen (*engl. Kiessig fringes*)⁽¹³¹⁾ in der Reflektivität aufweisen (siehe bspw. Abbildung 47).

Die Oszillation können anhand einer Interferenz von Neutronenstrahlen erklärt werden, wobei die interferierenden Neutronenstrahlen an unterschiedlichen Grenzflächen reflektiert werden und die reflektierenden Grenzflächen für Neutronen Brechungsindexänderungen $dn(z)/dz$ aufweisen.

Die Amplitude der Oszillationen kann dabei von dem Wert der Brechungsindexänderungen und der Auflösung dq_z/q_z abhängig sein. Dies ist auch ein Vorteil der Neutronenreflektometrie beispielsweise gegenüber Röntgenreflektometrie, da der Brechungsindexunterschied, d.h. Streukontrast einer Schicht, mittels Verwendens von Isotopen verändert werden kann. Das Verwenden von deuteriertem (*d-PB*) anstatt protoniertem Polybutadien (*h-PB*) kann zu einer höheren Reflektivität im NR-Spektrum führen (Abbildung 47b).

Das Ändern des Streukontrastes einer Schicht kann auch zum Bestimmen eines Lösemittelrestgehalt in einem Polymerfilm verwendet,⁽¹³²⁾ beispielsweise beim Verwenden von protoniertem Polybutadien und deuteriertem Lösungsmittel.

Allgemein können große Oszillationsamplituden von einer großen Brechungsindexänderung bei kleinem dq_z/q_z verursacht werden. Da sich im Allgemeinen die

Brechungsindexänderung $dn(z)/dz$ jedoch nicht mit q_z ändert, nimmt die Amplitude der Oszillation proportional zu q_z^{-4} ab gemäß Gleichung 141.

Die Periodizität der Oszillation kann dabei proportional zum Abstand der reflektierenden Grenzflächen sein, welche die Interferenz verursachen, beispielsweise der Dicke einer SiO_2 Schicht auf einem Si-Substrat, wobei die interferierenden Grenzflächen die Si- SiO_2 und die SiO_2 -Luft Grenzflächen sein können. Bei konstanter Zusammensetzung ändert sich daher mit der Dicke einer Schicht die Anzahl der Oszillationen (Abbildung 47a).

Je breiter der gemessene q_z -Bereich ist umso kleiner können die Abstände der interferierenden Grenzflächen sein, beispielsweise einer rauen Grenzfläche oder eines komplexen Streulängendichte-Profiles. Die minimale Dicke d_{min} einer Schicht, die in einem gemessenen NR-Spektrum aufgelöst sein kann, kann allgemein mittels des Abstandes Δq_z der interferierender Grenzflächen dieser Schicht im reziproken Raum (q_z -Raum) bestimmt werden. Gemäß Gleichung 141 ist der Abstand der Brechungsindexänderung $dn(z)/dz$ in einer Fourier-Transformation der Schichtdicke d_{min} als eine geometrische Funktion, beispielsweise eine Sinus-Funktion, im NR-Spektrum aufgelöst. Bei einer einfachen geometrischen Funktion, beispielsweise einer Sinus-Funktion, kann die Kenntnis der Position von zwei der vier Wendepunkte der Funktion ausreichen um die Periodizität der Funktion bestimmen zu können. Eine gesicherte Aussage bezüglich der Periodizität einer geometrischen Funktion kann daher bei Berücksichtigen eines q_z -Bereiches getroffen werden, in dem drei der vier Wendepunkte ausgebildet sind. Mittels dieses breiteren q_z -Bereiches kann gewährleistet werden, dass eine geometrische Funktion mit wenigstens zwei Wendepunkten im q_z -Bereich abgebildet ist.

Der minimale, abgebildete Abstand interferierender Grenzflächen, von dem in einem gemessenen q_z -Bereich ausgegangen werden kann, ist in dieser Betrachtung größer als die Hälfte des maximalen Δq_z . Das maximale Δq_z kann dabei aus der Position von q_z^c und dem größten q_z -Wert berechnet werden. Dadurch kann der minimale, abgebildete Abstand d_{min} zweier interferierender Grenzflächen berechnet werden aus

Gleichung 139:
$$d_{min} \sim \frac{\pi}{\Delta q_z} = \frac{\pi}{(q_z^{max} - q_z^{min})}.$$

Die wellenlängenabhängige Brechung eines Neutronenstrahls an Grenzflächen im Strahlengang ist in dieser Näherung dabei nicht berücksichtigt. Der Wert von

d_{min} ist in den verwendeten Einstellungen ungefähr 20 Å. Dieser Wert wird als minimale Dicke einer Schicht in der Modellierung verwendet.

Eine mathematisch detailliertere Diskussion der Grundlagen ist z.B. in (133; 126; 123) zu finden.

8.1.1 Rauheit

In der Reflektivität R können unkorrelierte Rauheiten nach Nevot und Croce⁽¹³⁴⁾ durch eine Fehlerfunktion berücksichtigt werden.

Gleichung 140:⁵³
$$R_{rau} = R_{ideal} e^{-k_{z1} k_{z2} \sigma^2}$$

Dabei ist σ die Standardabweichung einer Gauß-Verteilung und bewirkt einen Abfall der Reflektivität durch Rauheit. Eine raue Grenzfläche nach Nevot und Croce kann jedoch als eine Vielzahl dünner Schichten ohne Grenzflächenrauheit aufgefasst werden. Diese können in dem NR-Spektrum jedoch ggf. nicht aufgelöst sein, da deren Dicke kleiner als d_{min} sein kann. Daher werden einzelne Schichten in den jeweiligen Modellen als Schichten mit planparallelen Grenzflächen idealisiert, d.h. ohne Rauheit.

Der Einfluss der Rauheit auf die Reflektivität ist abhängig vom Brechungsindexkontrast der Grenzfläche, z.B. ist der Einfluss der Substratrauheit (Abbildung 48a) schwächer als bei einer rauen Filmoberfläche (Abbildung 48b).

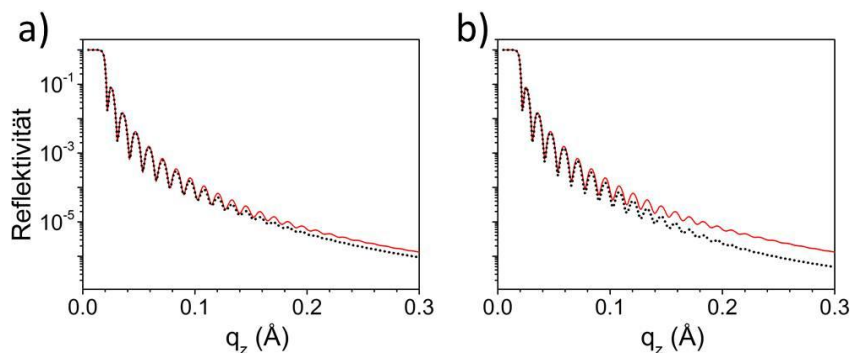


Abbildung 48: Simulierte Reflektivität von 50 nm d-PB auf Si (rote Linie) und mit (schwarz gepunktete Linie) (a) 0,8 nm Rauheit der d-PB-Si Grenzfläche bzw. (b) 0,8 nm Rauheit der Luft-d-PB Grenzfläche.

⁵³ $k_{z1} = i\sqrt{\theta_c - \theta_i}$ für $\theta_i < \theta_c$, $k_{z2} = \sqrt{\theta_i - \theta_c}$ für $\theta_i > \theta_c$

Daneben kann es durch Rauheit zu einer geringfügigen Verschiebung der Phase der Neutronen kommen. ⁽¹³⁵⁾ Bei geringen Streukontrasten oder dünnen Schichten sind daher geringe Rauheiten wichtig.

8.1.2 Strahleinfall

In klassischer Geometrie der Neutronenreflektometrie fällt der Neutronenstrahl aus Luft kommend auf die Probe ein und wird von dieser reflektiert (Abbildung 49a). Alternativ ist ein Strahleinfall durch das Substrat auf die einzelnen Schichten möglich (Abbildung 49b). Der Einfall durch das Substrat hat drei Vorteile für die messbare Reflektivität (Abbildung 49c):

1. Die kritische Kante der Totalreflektion q_c wird zu kleineren q_z verschoben
2. Für $q_z > q_c$ ist die Reflektivität im Mittel höher
3. Die Amplitude der Oszillationen ist für $q_z > 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ größer, d.h. besser auswertbar.

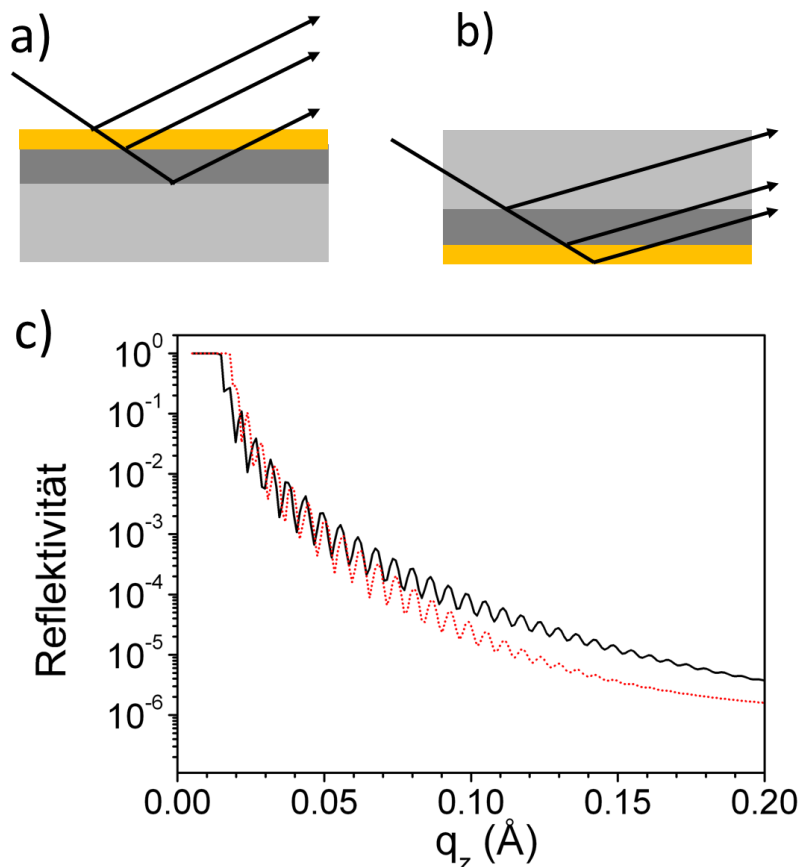


Abbildung 49: (a) Schematische Darstellung zum Neutronenstrahleinfall aus Luft auf ein Substrat bestehend aus d-PB (gelb, 100 nm 1,5 nm Rauheit), SiO₂ (dunkelgrau, 250 nm, 0,4 nm Rauheit) auf Si (hellgrau, 0,4 nm Rauheit). (b) wie

a), nur mit Strahleinfall durch das Substrat. (c) simulierte Reflektivitäten zu a) – rote gestrichelte Linie und b) schwarze Linie. $dq/q = 3\%$, Hintergrund 10^{-6}

Mit dem Strahleinfall durch das Substrat kann von der gleichen Probe in der gleichen Messzeit mehr Informationen gewonnen werden, als bei Strahleinfall aus Luft. Dies ist von Vorteil, da eine einzelne Messung mehrere Tage dauern kann und diese Messzeiten an einer Neutronenquelle begrenzt und sehr kostenintensiv sein können.

8.1.3 Phasenproblem ⁽¹³⁶⁾

Motivation der Messung mit Neutronenreflektometrie ist der Erhalt von Informationen über die Schichtdicken und Brechungsindizes bzw. die Dichten in einem Schichtsystem. Oberhalb des kritischen Winkels ($q_z > q_c$) ist die Reflektivität $R(q_z)$ proportional zur Brechungsindexänderung $dn(z)/dz$

Gleichung 141:
$$R(q_z) = \frac{(4\pi)^2}{q_z^4} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dn(z)}{dz} e^{iq_z z} dz \right|^2.$$

Über eine inverse Fourier Transformation erhält man die Autokorrelationsfunktion (*engl. auto correlation function – ACF*) der Brechungsindexänderung. Diese entspricht der Dichtefunktion $\rho(z)$ der Probe

Gleichung 142:
$$\rho(z) = \frac{1}{(4\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} q_z^4 R(q_z) e^{-iq_z z} dq_z,$$

mit q_z^4 als Korrekturfaktor. Damit können Abstände zwischen Schichtgrenzflächen und deren Brechungsindexkontraste bestimmt werden. Im Fall homogener Schichten vereinfacht sich das Integral zu

Gleichung 143:
$$\rho(z) = \sum_k \sum_l (n_{k+1} - n_k)(n_{l+1} - n_l) \delta_{x_k - x_l}(z).$$

Dabei sind k und l Indizes der Schichten, n_k bzw. n_l deren Brechungsindizes sowie x_k bzw. x_l der Abstand der k -ten bzw. l -ten Grenzfläche vom Bezugspunkt. Diese Änderungen sind mit der Translation t über die Dirac-Funktion δ_t verbunden.

8.1.4 Datenreduktion und Datenauswertung

Die Datenreduktion wurde wie folgt durchgeführt: für jedes registrierte Neutron wurde die Flugzeit und die Position auf dem Detektor während der Messung gespeichert. Diese Werte wurden dann zur Konstruktion eines dreidimensiona-

len Histogramms der gezählten Neutronen als Funktion der Wellenlänge und des Streuwinkels verwendet. Die Neutronenreflektivität ist dann das Verhältnis der Anzahl der reflektierten Neutronen oberhalb des Hintergrundes bezüglich der Intensität des Primärstrahls im gleichen experimentellen Aufbau. Während dieser Prozedur wurde darauf geachtet, dass der ballistische Effekt korrigiert wird (siehe Abs. 8.3.3).⁵⁴ Die Teile des NR-Spektrums bei höheren Einfallswinkeln wurden derart normiert, dass die Reflektivität ungefähr 1 aufweist für q_z kleiner als q_z^c .

Die Auswertung der NR-Spektren erfolgte mit dem Software Package Motofit v3.2⁽¹³⁷⁾ mit imaginären Streulängendichten für IgorPro v6.5. Die automatische Bestimmung von Variablen erfolgt unter Verwendung des genetischen Algorithmus und zur Feinabstimmung mit dem Levenberg-Marquardt Algorithmus. Die Reflektivität der Neutronen von einem Mehrschichtsystem wird dabei mit einem Transfermatrix Algorithmus⁵⁵ beschrieben (siehe Abs. 7.6 und 8.1).

Je Model wurden wenigstens 2000 Generationen durchgeführt, bei einer Mutations-Konstante von 0,7; einem Populationsgrößen-Multiplikator von 20; einer Rekombinations-Konstante von 0,5 und einer Toleranz von 0,05 %. Aus dem experimentellen Aufbau ist eine Auflösung dq/q von 7% bzw. für die Einfallswinkel von $2,0^\circ$ von 6,6% (siehe Abs. 8.3.2) bekannt.

8.1.4.1 Modellierung

Es wird davon ausgegangen, dass die Substratparameter durch den Beschichtungsvorgang nicht verändert werden. Um die Anzahl an Variablen zu reduzieren wurden die Substrate daher auch jeweils vor der Polymerbeschichtung vermessen (Abbildung 51).

Als Startwert für das jeweilige Modell wird zunächst der Literaturwert für die Streulängendichte und die erwartete Schichtdicke ausgehend von den Präparationsbedingungen angenommen, d.h. für die Dicke des PB-Films den Wert gemäß Gleichung 147 und für die Dicke der SiO_2 -Schicht den Wert gemäß Gleichung 56. Dabei wird zunächst von einer Schicht mit homogenen Eigenschaften ausgegangen. Diese Werte werden dann derart angepasst, dass q_z^c (SLD der Schicht) und Periodizität der Kiessig-Oszillationen (Schichtdicke) mit den experimentellen Daten übereinstimmen.

⁵⁴ Eine Publikation weiterer Details zu der ballistischen Korrektur durch Dr. Jean-Francois Moulin sind in angedacht.

⁵⁵ Entspricht dem Abele'schen Algorithmus bzw. der Parratt Rekursion

Der Unterschied zwischen modellierter Reflektivität und experimentell bestimmter Reflektivität kann mittels Zwischenschichten an der Grenzfläche zwischen zwei benachbarten, im körperlichen Kontakt stehenden Schichten, reduziert werden. Die Gesamtheit der Interphasen zwischen diesen Schichten kann als Interphase verstanden werden.

Ein erster Ansatz zum Modellieren einer Interphase ist das Annehmen einer festen Anzahl an Zwischenschichten je Grenzfläche. In der Modellierung haben sich dabei drei Zwischenschichten als am besten geeignet im Ergebnis der Modellierung und der Rechenzeit erwiesen. Die Dicke und die Streulängendichte der einzelnen Zwischenschichten können dabei variabel sein. Die untere Grenze der zulässigen Dicke d_{min} je Zwischenschicht ist jedoch gemäß Abs. 8.1 als 20 Å festgelegt. Eine Rauheit einzelner Schichten wird nicht berücksichtigt (siehe Abs. 8.1.1). Die Dicke des Volumenteils der Schicht, deren Interphase modelliert wird, sollte beim Anpassen der Zwischenschichten ebenfalls variabel gehalten werden. Der Modellierungsansatz eignet sich für Interphasen mit stark ausgeprägten Brechungsindexänderungen mit geringer Schichtdicke und/oder breiten, homogenen SLD-Bereichen, die in diesem Ansatz mittels einer einzigen Schicht berücksichtigt werden.

In einem zweiten Ansatz zum Modellieren einer Interphase kann eine unbestimmte Anzahl an Schichten mit einer konstanten Dicke, beispielsweise d_{min} , verwendet werden. Jede der Zwischenschichten weist dabei die gleiche Dicke auf. Die minimale Dicke der Schichten ist dabei 20 Å (siehe Abs. 8.1).

Zum Modellieren des NR-Spektrums wird die Anzahl der Zwischenschicht solange erhöht, bis eine der Schichten den Volumen-SLD-Wert der benachbarten Schicht annimmt. Mit anderen Worten: die Anzahl an Zwischenschichten mit konstanter Dicke wird solange erhöht bis die begrenzenden Schichten der Interphase den jeweiligen Volumen-Wert annehmen. Eine Rauheit einzelner Schichten wird nicht berücksichtigt (siehe Abs. 8.1.1). Die Dicke des Volumenteils der Schicht, deren Interphase modelliert wird, sollte beim Anpassen der Zwischenschichten ebenfalls variabel gehalten werden. Ein Vorteil dieses Ansatzes ist die geringe Anzahl an Variablen je Zwischenschicht, da je Zwischenschicht nur die Streulängendichte variabel gehalten wird. Dadurch können gut reproduzierbare Modelle erzielt werden. Bei dicken Interphasen kann jedoch eine Vielzahl an Zwischenschichten notwendig sein, was den Modellierungsvorgang sehr zeitaufwendig gestalten kann.

Bei einem Mischen beider Ansätze hat sich die große Anzahl an Variablen als nachteilig erweisen, da sich die Modelle mit den verwendeten Algorithmen nach

relativ wenigen Generationen unphysikalisch und/oder mit wenig Bezug zum gemessenen NR-Spektrum entwickeln können.

Das iterative Anpassen der modellierten Reflektivität des Modells an die experimentell bestimmte Reflektivität erfolgt dabei zunächst im q_z -Bereich zwischen q_z^c und maximalen q_z -Wert. Bereiche des NR-Spektrums, in denen die modellierte Reflektivität signifikant von der aufgenommenen Reflektivität abweicht, können separat mittels Eingrenzens der q_z -Fitgrenzen um diesen q_z -Bereich reduziert werden.

Da eine Schicht zwei Interphasen aufweisen kann, hat sich zum Modellieren der beiden Interphasen einer Schicht nachfolgendes Verfahren als geeignet erwiesen. Das Verfahren beruht dabei auf einem seriellen Anpassen der einzelnen Interphasen gefolgt von einem parallelen Anpassen der Eigenschaften der Interphasen.

Zuerst werden die Eigenschaften der Interphase der Grenzfläche mit der größten Brechungsindexänderung gemäß dem ersten Ansatz oder dem zweiten Ansatz modelliert, beispielsweise die Zwischenschichten von SiO_2 zu Luft als Oberflächenrauheit der SiO_2 -Schicht. Diese Interphase kann auch als erste Interphase bezeichnet werden. Nach Erreichen des bestmöglichen Fit werden die Parameter festgehalten und die Zwischenschichten der verbleibenden Grenzfläche der Schicht angepasst. Diese Zwischenschichten können auch als zweite Interphase bezeichnet werden. Nach Erreichen des bestmöglichen Fits der zweiten Interphase können die Werte der Zwischenschichten der zweiten Interphase festgehalten werden und die Zwischenschichten der ersten Interphase erneut angepasst werden. Nach diesem Durchlauf können die erhaltenen Werte der Zwischenschichten der ersten Interphase und der zweiten Interphase als Startwerte für ein gemeinsames, paralleles Anpassen der Werte der Zwischenschichten beider Interphasen verwendet werden. Jeder Wert kann dabei innerhalb eines Bereiches von 20 % automatisch optimiert werden.

Das resultierende SLD Profil der Modellierung nach diesem Verfahren zeigt in wiederholten Versuchen eine gute Reproduzierbarkeit, beispielsweise innerhalb von ungefähr $0,2 \text{ \AA}^{-2}$ je Streulängendichte einer Zwischenschicht.

Die Position einer einzelnen Zwischenschicht bezüglich benachbarter Zwischenschichten kann als zufällig betrachtet werden, da die Phaseninformation der Reflektivität in der Fourier-Transformation verloren geht (siehe Abs. 8.1.3). In mehreren Modellierungsversuchen hat sich jedoch gezeigt, dass sich die Schwankungen benachbarter Schichten in den unterschiedlichen Versuchen gegenseitig kompensieren können. Dies deutet darauf hin, dass die Zwischen-

schicht-Dicken-gemittelte Streulängendichte der Interphasen unabhängig von der konkreten Ausgestaltung des SLD-Profiles ist. Die Zwischenschicht-Dicken-gemittelte Streulängendichte \overline{SLD} kann dabei berechnet werden als

Gleichung 144:
$$\overline{SLD} = \frac{1}{d^{IP}} \sum_i d_i \cdot SLD_i$$

mit d^{IP} als Dicke der Interphase, d_i der Dicke der i -ten Zwischenschicht mit der Streulängendichte SLD_i .

8.1.4.2 Berücksichtigung der Auflösung

Das Modell wird durch Minimierung der mittleren, quadratischen Abweichung zu den experimentellen Daten optimiert. Zur Berechnung der Genauigkeit eines Datenpunktes wird der Fehler dq/q als Gauß-Verteilung angenommen. Tatsächliche ist es jedoch eine Poisson-Verteilung, da in der Intensitätsstatistik bei kleinen q_z keine negativen Werte für q_z zulässig sind. In den meisten Fit-Programmen wird der Fehler jedoch als Gaußverteilung angenommen⁵⁶, da dies die Berechnungen vereinfacht.

Unabhängig davon muss bei Betrachtung der Auflösung dq/q die Bezugsbasis berücksichtigt werden. Die Abweichung dq kann sowohl als Halbwertsbreite (*engl. full width half maximum – FWHM*) oder Standardabweichung in der Software aufgefasst sein. Dabei gilt

Gleichung 145:
$$FWHM = 2\sqrt{2\ln 2}\sigma \approx 2,35\sigma.$$

Ist die experimentell bestimmte Amplitude der Oszillationen der Reflektivität deutlich größer als in dem Modell (siehe Abbildung 57), kann eine unterschiedliche Definition von dq die Ursache dafür sein.

8.1.4.3 Datenpunktdichte

Die Datenpunktdichte bestimmt sich durch die Anzahl an Messimpulsen je q_z -Wert. Sind, bezogen auf die Hintergrundstrahlung, statistisch ausreichend Neutronen in einem Detektorpixel gemessen worden, kann ein eigenständiger Datenpunkt erzeugt werden. Ist die Anzahl zu gering müssen Werte benachbarter Pixel zusammengezogen werden (*engl. binning*) um die Statistik zu verbessern. Dadurch entsteht die Unschärfe eines Datenpunktes dq/q . Ist die Reflektivität

⁵⁶ Die verwendete Motofit Version verwendet vermutlich die Standardabweichung, während z.B. Parratt Software die Halbwertsbreite verwendet. Diese Vermutung konnte jedoch nicht abschließend geklärt werden.

der Probe schwach und die Messzeit zu kurz, können auch nach dem binning keine bzw. nur wenige statistisch verwertbare Datenpunkte erzeugt werden. Dies ist bei Polymerfilm typischerweise ab $q_z > 0,15 \text{ \AA}^{-1}$ zu beobachten. Dies kann für die Modellierung periodischer Strukturen problematisch sein. Bei ausreichend hoher Datenpunktdichte können diese lokal einfach modelliert werden (Abbildung 50a).

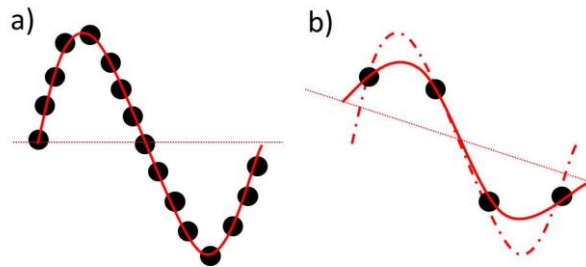


Abbildung 50: Schematische Darstellung zur Bedeutung der Datenpunktdichte (a) Nachbildung der Datenpunkten mit einer Sinusfunktion (b) Mögliche Modellierung der Daten mit $\frac{1}{4}$ der Punkte von (a)

Bei reduzierter Datenpunktdichte kann das Ergebnis einer Modellierung lokal jedoch zu einem anderen Verlauf und kleinerer Amplitude führen (Abbildung 50b). In der automatischen Parametrisierung könnte der Verlauf der Reflektivität in dem Fall mit einer höheren Rauheit beschrieben werden. Die darstellbaren Strukturgrößen sind somit durch die Datenpunktdichte begrenzt. So können dicke Schichten nicht abgebildet werden, wenn deren Periodizität⁵⁷ unterhalb des reziproken Abstandes benachbarter Datenpunkte liegt.

Die Datenpunktdichte wird von den gängigen Auswertungsprogrammen nicht automatisch in der Modellierung berücksichtigt. Dies muss in der Modellierung von Rauheiten in Bereichen mit geringer Datenpunktdichte bedacht werden.

8.2 Probenumgebung und Substratwahl

Untersucht werden soll der Einfluss des Wechselwirkungspotentials des Substrates auf das Dichteprofil von Polybutadienschmelzen senkrecht zum Substrat. Für die Neutronenreflektometrie bietet sich Silizium wegen seiner Homogenität, glatten Oberflächen und geringer Adsorption als Substrat an. Eine Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen auf Glassubstraten der optischen Methoden

⁵⁷ Mit Periodizität ist hier die Brechungsindexänderung in Abhängigkeit der Schichtdicke nach Fourier-Transformation gemeint, die die Oszillation der Reflektivität in q_z bewirkt.

wird durch Aufbringen einer Siliziumdioxidschicht auf dem Silizium Wafer gewährleistet. Das Wechselwirkungspotential der SiO₂ Oberfläche kann durch Aufbringen eines Triethylethoxysilan modifiziertem PB⁵⁸ (TEOS mod. PB) verändert werden. Die TEOS mod. PB Schicht dient dabei als Wechselwirkungsneutrale Oberfläche für die PB Schmelze, die zusätzlich den direkten Substratkontakt verhindert. Um Grenzflächeneffekte eindeutig zuordnen zu können, werden die Substrate jeweils vor und nach der Beschichtung mit der Polybutadienschmelze vermessen. Das Experiment ist in der Übersicht in Abbildung 51 schematisch zusammengefasst.

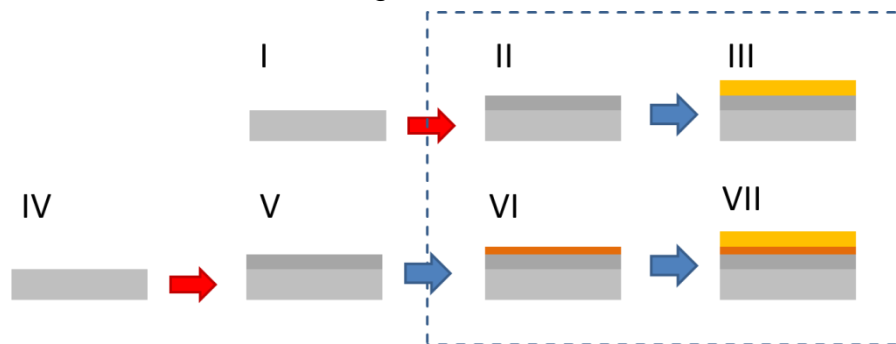


Abbildung 51: Schematische Darstellung zum Messkonzept der mit Neutronenreflektometrie vermessenen Proben (blau gestricheltes Rechteck). (I) Si Wafer; (II) thermisch oxidiertes Si-Wafer; (III) = (II) + d-PB Film; (IV) = (I); (V) ~ (II); (VI) = (II) + TEOS mod. PB, (VII) = (VI) + d-PB Film; roter Pfeil – thermischer Prozess; blauer Pfeil – nasschemischer Prozess.

Ein handelsüblicher erster Silizium-Wafer (Step I in Abbildung 51) wird trocken thermisch oxidiert (Step II in Abbildung 51) und mit einem dünnen Film aus deuteriertem Polybutadien beschichtet (Step III in Abbildung 51).

Parallel zu dem ersten Silizium-Wafer wird ein zweiter Silizium-Wafer (Step IV in Abbildung 51) thermisch oxidiert (Step V in Abbildung 51) und die Oberfläche anschließend mit einem Triethylethoxysilan modifiziertem 1,2-PB mit einer Molmasse von ungefähr 4.2 kg/mol chemisch modifiziert (Step VI in Abbildung 51). Danach wird der chemisch modifizierte, thermisch oxidierte Silizium-Wafer mit einem dünnen Film aus deuteriertem Polybutadien beschichtet (Step VII in Abbildung 51).

⁵⁸ ABCR, Karlsruhe, Deutschland

Die Eigenschaften des ersten thermisch oxidierten Silizium-Wafers und des zweiten thermisch oxidierten Silizium-Wafers können als sehr ähnlich angenommen werden, da die Präparation und insbesondere die Oxidation, zeitlich und räumlich parallel zu einander durchgeführt wurden. Dadurch kann die Anzahl notwendiger Annahmen in der Modellierung der Reflektivitäten der Proben reduziert werden.

Um ein möglichst breiten q_z -Bereich mit der verfügbaren Messzeit zu erreichen, wird der Einfallswinkel des Neutronenstrahls zwischen $0,2^\circ$ und $2,0^\circ$ variiert. Dies ermöglicht nach Gleichung 135 einen theoretischen q_z -Bereich von $0,003 \text{ \AA}^{-1}$ bis $0,210 \text{ \AA}^{-1}$.

Als Polymer wurde ein voll deuteriertes (C_4D_6) Polybutadien von Polymersource (Dorval, Canada) mit einer Molmasse von 55 kg/mol verwendet und in voll deuteriertem Toluol ($99,96\%$, Sigma Aldrich, Schnellendorf) gelöst ($2 \text{ wt.}\%$). Aus dieser Lösung wird auf das oxidierte bzw. zusätzlich silanisierte Substrat durch Schleuderbeschichtung (Abbildung 12 & Gleichung 56 – 2000 rpm , 60 s) ein Polybutadienfilm hergestellt. Die Filme wurden nach der Beschichtung für 10 Minuten in Vakuum getrocknet.

8.2.1 Probenumgebung

Das REFSANS Instrument ist für die Messung an Flüssigkeiten konzipiert. Die Proben sind daher horizontal auf einem Goniometer positioniert (Abbildung 52). Das Goniometer kann zum Einstellen des Einfallswinkels der Neutronen θ_i verwendet werden, wobei der Si-Wafer auf drei Metallstiften auf dem Goniometer ruht. Die Ausrichtung (Nivellierung) der Probe auf dem Goniometer zum Neutronenstrahl wird mit einem Kreuzlinienlaser eingestellt. Die Höhe und Breite des Neutronenstrahls wird vor der Probe durch Blenden begrenzt. Zwischen Blenden und Probe befindet sich eine Vakuumbrücke um die Streuung der Neutronen mit Luft zu reduzieren. Nach der Reflektion der Neutronen von der Probe wird der reflektierte Strahl mit einer Spekulärblende vom transmittierten Strahl getrennt und auf den Detektor geführt. Der Detektor befindet sich dabei in einem Vakuumstrahlleiter, dessen Bewegungsfreiheitsgrade auf den Halbraum oberhalb des Fußbodens beschränkt sind.

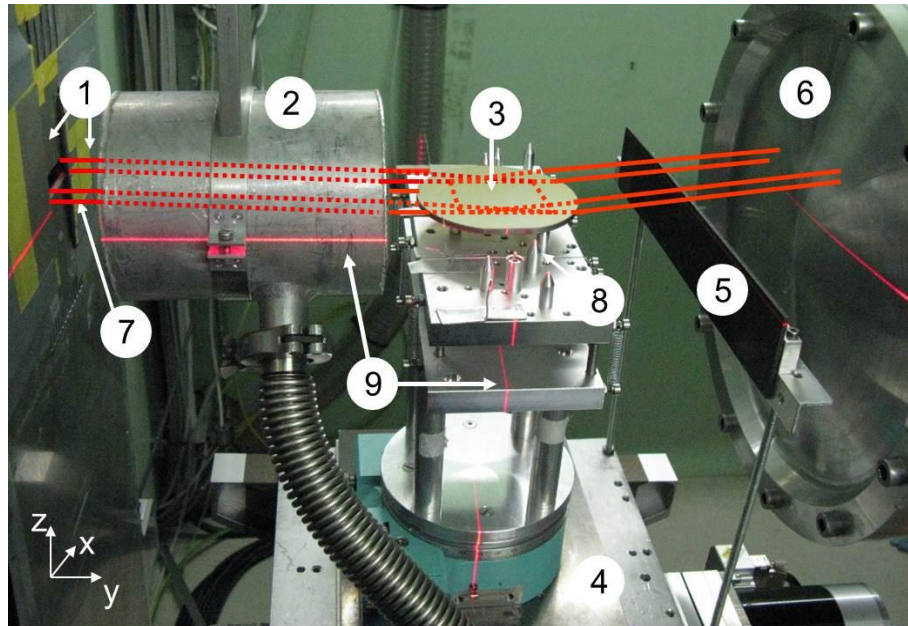


Abbildung 52: (a) Probe in Probenkammer am REFSANS mit 1 – Neutronenleiterausgang mit x- und z-Blende; 2 – Vakuumrohrbrücke; 3 – Probe; 4 – Goniometer; 5 – Spekulärblende; 6 – Vakuumstrahlleiter zum Detektor; 7 – schematischer Verlauf des Neutronen Strahls; 8 – Dreibein-Probenhalter; 9 – Reflektion des Kreuzlasers zur Probenpositionierung

Für eine invertierte Messung der Reflektivität (Abbildung 49) muss die Probe daher mit der Oberseite nach unten (Richtung Fußboden) auf den Metallstiften auf dem Goniometer positioniert werden.

Weitere Einzelheiten zum Instrument, insbesondere Komponenten vor den Probenblenden, werden in Abschnitt 8.3 diskutiert. Aus der Probenumgebung lassen sich Anforderungen an das Substrat ableiten, die nachfolgend näher diskutiert werden.

8.2.2 Substratwahl

Für die invertierte Messgeometrie müssen Silizium-Wafer mit einer Dicke von einigen mm verwendet werden. Die Dicke ergibt sich aus der Größe des Strahlflecks und dem maximalen Einfallswinkel. Durch den Einfallswinkel und das Wellenlängenspektrum (Abbildung 59) wird nach Gleichung 135 der q_z -Bereich bestimmt. Dieser ist unter anderem durch die vorhandene Messzeit (Statistik) und dem Signaluntergrund des Instrumentes begrenzt. Die kürzeste am REFSANS verwendete Wellenlänge beträgt ungefähr 2 \AA und der Untergrund $\sim 10^{-6}$. Angestrebt wird eine Messung bis q_z gleich ungefähr $0,2 \text{ \AA}^{-1}$. Durch Umstellen der Gleichung 135 nach θ ergibt sich die minimale Größe des Einfalls-

winkel θ_{max} zu $\sim 1,8^\circ$. Der Strahlfleck am REFSANS hat eine maximale Größe von $60 \times 60 \text{ mm}^2$. Der Strahlfleck sollte für die bestmögliche Intensität und Statistik vollständig verwendet werden. Mit dem maximalen Einfallswinkel und der Länge l des Strahlflecks folgt aus

Gleichung 146: $d = l \cdot \tan\theta_{max}$

eine minimale Substratdicke d von ungefähr 2 mm. Bei einem Wafer mit geringerer Dicke und gleichen Strahlfleckabmessungen würde ein Teil des Neutronenstrahls nicht vollständig seitlich in den Wafer einfallen, sondern von der Unterseite des Wafers reflektiert und/oder gebrochen werden.

Aus der Größe des Strahlflecks bestimmt sich der minimale Durchmesser des Siliziumwafers. Bei einer Kantenlänge von $60 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ hat die Diagonale eine Länge von $\sim 85 \text{ mm}$. Wafer sind mit Durchmessern erhältlich, die dem Vielfachen eines Zolls (25,1 mm) entsprechen, so dass der minimale Durchmesser 4" (100 mm) beträgt. Die Silizium-Wafer sind somit sehr viel größer als der Bereich, der sich im Neutronenstrahl befindet (Abbildung 53a). Dadurch wird der Randbereich der Probe nicht mitvermessen, was zwei wichtige Vorteile hat.

In nass-chemischen Reinigungen werden an Ränder durch Lösemittelreste häufig Verunreinigungen agglomeriert bzw. in Schleuderbeschichtungen inhomogene Schichtdicken erzeugt (siehe Abs. 4.2.1). Weiterhin wird durch einen 4" Durchmesser gewährleistet, dass die Probenhalter (Abbildung 52) sich nicht im Neutronenstrahl befinden und mit vermessen werden. Ein 4" Wafer hat daher die ideale Größe für das Experiment, da die Randbereiche nicht mitgemessen werden.

Zur Anwendung kommen (1 0 0) Siliziumscheiben mit einem Durchmesser von 100 mm (4") und einer Dicke von $4,00 \pm 0,05 \text{ mm}$ von Si-Mat (Deutschland). Weitere Spezifikation laut Lieferant:

- P/Bor dotiert
- spezifische Widerstand: 0,01 bis 0,05 Ohm/cm.
- Reinheit: Grade Microelectronic
- Rauheit $< 7 \text{ \AA}$
- globale Dickenschwankung (*engl. total thickness variation TTV*) $< 10 \text{ \mu m}$
- Verwölbung/Verbiegung (*engl. bow/warp*) $< 30 \text{ \mu m}$

Bei Wafern dieser Dicke kann die Schleuderbeschichtung zur Herstellung dünner Polymerfilme u.U. problematisch sein. Das Gewicht und das Trägheitsmoment der Wafer können für die meisten Schleuderbeschichter mit Vakuumhalter zu groß sein, so dass ein sicherer Halt nicht gewährleistet ist. Dieses Problem

wurde durch die Konstruktion eines speziellen Halters (Scheibenchuck) gelöst (Abbildung 53b). Der Wafer wird mit Unterdruck durch spiralförmige Kanäle und mechanisch durch Stifte gegen Verrutschen fixiert.

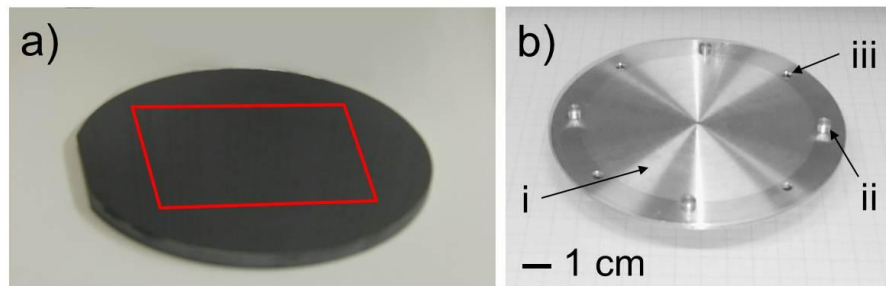


Abbildung 53: (a) 4 mm dicker 4'' Si (100) Wafer mit eingezeichneter Größe des Neutronen-Strahlflecks (b) Halterung zur Schleuderbeschichtung dicker Silizium Wafer mit (i) Vakuum-Kanäle, (ii) physische Arretierung und (iii) Verstellmöglichkeit auf 5'' Durchmesser

Eine präzise Fertigung des Scheibenchucks ist wichtig, da jede Unwucht des Halters bei mehreren tausend Umdrehung pro Minute zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Lösung auf dem Wafer führen kann.

8.2.3 Thermische Oxidation von Silizium-

Silizium wird thermisch oxidiert um thermisches Siliziumdioxid zu erlangen, das Glas sehr ähnlich sein kann. Um die Polymer-Silizium Wechselwirkung zu unterdrücken, muss die Oxidschicht eine Dicke von einigen hundert Nanometern haben. ⁽¹³⁸⁾ Die thermische Oxidation kann trocken (geringe rel. Luftfeuchte) oder feucht (hohe rel. Luftfeuchte) durchgeführt werden. Die Oxidationsgeschwindigkeiten beider Oxidationsbedingungen unterscheiden sich deutlich voneinander. Da die Wafer vor der thermischen Oxidation mit Wasser gespült werden, könnte ein eventuell an der Siliziumoberfläche verbleibender Wasserfilm zunächst zu einer thermisch feuchten Oxidation führen. Dies würde einem inhomogenen Dichtequerschnitt erzeugen. Daher sind nachfolgend beide Verfahren vorgestellt um das Ergebnis der Oxidation evaluieren zu können.

8.2.3.1 Theorie der Oxidation

Die chemische Umwandlung von Silizium zu Siliziumdioxid erfolgt bei hohen Temperaturen durch Anwesenheit von Wasser (thermisch feuchte Oxidation) oder bei Abwesenheit von Wasser durch Sauerstoff (thermisch trockene Oxidation). Die SiO₂ Schicht wächst von der Oberfläche in das Silizium hinein und

verbraucht es dabei. Die Oberflächeneigenschaften der nativen Oxidschicht bleiben daher unverändert. Die Siliziumdicke reduziert sich durch die Oxidation. Da die Dichte von Siliziumdioxid kleiner ist als die von Silizium, wächst die Dicke der Siliziumscheibe jedoch insgesamt geringfügig. Da die relativ großen O₂ Moleküle langsamer durch die bereits gebildete SiO₂ Schicht diffundieren als Wasser, hat die thermisch feuchte Oxidation eine höhere Wachstumsrate (siehe Tabelle 7) als die trockene Oxidation. Andererseits ist durch die geringe Wachstumsgeschwindigkeit der trockenen Oxidation die Defektdichte bei thermisch trocken oxidiertem Silizium geringer.

Die physikalischen Eigenschaften des thermisch oxidierten Siliziums ähneln denen von Kieselglas (*engl. fused silica*), das z.B. durch Kathodenzerstäubung (*engl. sputtern*) hergestellt wird. Dabei wird mit einem Prozessgas (meist Argon) aus einem Quartz (Target) SiO₂-Moleküle auf ein Substrat geschlagen (siehe Abs. 10.5.1). Im Gegensatz dazu müssen bei der thermischen Oxidation jedoch nicht sämtliche Silizium bzw. Bor (Dotierung) Atome oxidiert sein, da die Bindungen erst während des Oxidationsprozesses gebildet werden. Dies kann zu geladenen, ungebundenen Sauerstoff- bzw. Boratomen in der Siliziumoxid-Schicht führen.

Thermisch erzeugte Silizium-Siliziumdioxid Übergänge sind häufig in der Halbleiterindustrie vorhanden und daher gut untersucht. So beträgt die Dichte der nativen SiO₂ Schicht (20 Å) an der Oberfläche durch Wasseradsorption und Einlagerung nur 35 % des normalen SiO₂ und erreicht den normalen Wert erst, wenn es auf 180 °C erhitzt wird.⁽¹³⁹⁾ Aus Simulationen des Oxidationsprozesses⁽¹⁴⁰⁾ hat sich gezeigt, dass die Oxidation Schicht-für-Schicht erfolgt und der Übergang zu Si innerhalb von 1 nm stattfindet. Die Dichte von SiO₂ an der Grenzfläche zu Si ist dabei leicht erhöht und auf der Si Seite ist in einem Bereich von 2 Monolagen eine Verformung zu erwarten. Thermisch oxidiertes Silizium kann sich von amorphen, zerstäubten SiO₂ derart unterscheiden, dass die kristalline Struktur von Si während der Oxidation erhalten bleibt.

Die Oxidationsdauer, die notwendig ist um eine bestimmte Oxidschichtdicke zu erreichen, kann mit dem Deal-Grove-Modell⁽¹⁴¹⁾ abgeschätzt werden. Das Modell beschreibt den linear-parabolischen Zusammenhang, der in der Oxidationsdauer t erreichten Oxidschichtdicke d_{SiO_2} .

Gleichung 147:
$$d_{SiO_2}(t) = \frac{A}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{2B}{A^2} \left(t + \frac{d_0^2 + Ad_0}{B} \right)} - 1 \right)$$

Dabei ist d_0 die Dicke der bereits vorhandenen bzw. nativen Oxidschicht in nm. Die Werte der Konstanten A und B sind in Tabelle 7 für unterschiedliche Temperaturen und Oxidationsbedingungen angegeben.

Tabelle 7: Werte für das Deal-Grove-Modell für thermisch trockene und thermisch feuchte Oxidation bei 1100 und 1200 °C. ⁽¹⁴¹⁾

	B (nm ² /mm)	B/A (nm/min)
1100 °C (trocken)	390	5,3
1200 °C (trocken)	720	29,0
1100 °C (feucht)	8.500	77,0
1200 °C (feucht)	12.000	240,0

Bei diesen Werten ist die Kristallausrichtung (100) berücksichtigt. Nicht berücksichtigt ist hingegen die Art und Höhe der Dotierung des Siliziums und deren Einfluss auf die Oxidationsgeschwindigkeit.

Die Oxidation der 4'' Silizium Wafer erfolgt in einem isolierten Hochtemperatur-ofen. Da die vorhandenen Horizontalöfen nicht für Substrate dieser Größe ausgelegt waren, wurde ein Vertikalofen angepasst (Abbildung 54).

Der Ofen weist einen mit Keramik isolierten Innenraum mit freiliegender Heizspirale auf. Der zylinderförmige Innenraum hat einen Durchmesser von ungefähr 16,5 cm und eine Tiefe von ungefähr 33 cm. Die Beladung des Innenraumes kann manuell über einen thermisch isolierten Deckel in der Oberseite des Ofens erfolgen. Die Temperatur kann mit einem Messfühler in der Mitte des Ofens bestimmt und mit einem Temperatur-Controller (Eurotherm 2132) geregelt werden. Der Ofen sollte höchstens bis auf maximal 1250 °C geheizt werden, da eine weitere Erhöhung zum Schmelzen der Heizelemente und/oder des Siliziums (Schmelzpunkt 1410 °C ⁽¹⁴²⁾) führen kann. Da kein geeigneter Halter für die 4 mm dicken 4'' Si-Wafer verfügbar war, wurden diese mit einem Keramikpodest und -abstandshaltern mittig übereinander im Ofen positioniert. Das Podest ist dabei im Wesentlichen ein 17 cm langer Hohlzylinder mit einem Durchmesser von 6 cm und soll die Proben auf Höhe des Temperaturfühlers bzw. der Ofenmitte positionieren. Da Keramik in dem Ofen eine Wärmebrücke darstellen kann, wurde zwischen Keramikpodest und Probe ein 5'' Si-Wafer positioniert. Dies minimierte den direkten Keramikkontakt der Proben auf die Auflagefläche der ~1 cm langen Abstandshalter, wobei die Auflagefläche kreisförmig ist und einen Durchmesser von ungefähr 5 mm aufweist. Jeweils 3 Ab-

standshalter je Lage wurden in Nähe des Randes positioniert um den direkten Kontakt der Wafer zueinander zu verhindern. Als Abschluss wurde ein 5'' Si Wafer auf den obersten 4'' Wafer gesetzt, um diesen vor Staub während des Be- und Entladens zu schützen.

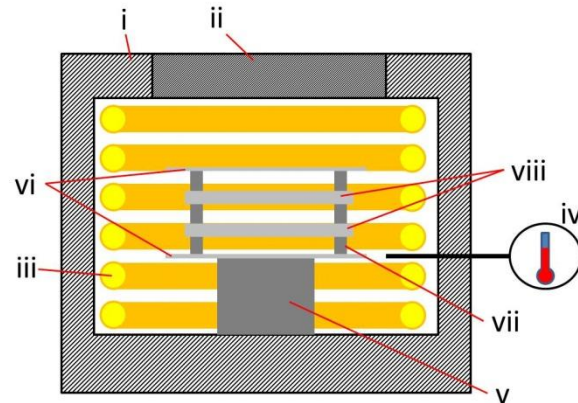


Abbildung 54: Schematischer Querschnitt des Ofens zur Oxidierung von Silizium (i) Keramikisolierung (ii) Öffnung zum Be- und Entladen (iii) Heizelemente (iv) Temperaturfühler mit Heizregler (v) Keramikpodest (vi) 5'' Si Wafer als Schutzabdeckung (vii) 3 Stück Keramikabstandshalter (~ 1 cm lang) (viii) Proben - 4 mm dicke 4'' Si Wafer

Bei einer Siliziumoxidschichtdicke ab ~200 nm konnte von Seemann ⁽¹³⁸⁾ eine Unterdrückung des Wechselwirkungseinflusses des Silizium beobachtet werden. Da für die Vergleichbarkeit der unterschiedlichen, grenzflächensensitiven Methoden ideal ein glasartiges Substrat verwendet wird, wurde eine Oxidschichtdicke von 250 nm angestrebt. Nach Gleichung 147 ist somit eine Oxidationsdauer von ~86 Minuten notwendig. Der Temperaturverlauf im Ofen ist in Abbildung 55 dargestellt und wird nachfolgend näher erläutert.

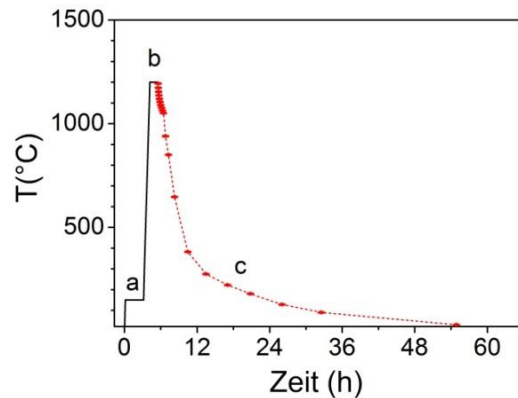


Abbildung 55: Temperaturverlauf im Ofen während der Oxidierung von Silizium mit den Phasen (a) Vortrocknung, (b) Oxidation, (c) Abkühlung. Schwarz - programmierte Werte; Rot - Messwerte

8.2.3.2 Vorreinigung

Um Reste der Politur oder sonstige, undefinierte Verunreinigungen von der Oberfläche der Wafer zu entfernen, wurden diese vor der Oxidation mit einem speziellen nasschemisch Verfahren ⁽¹⁴³⁾ gereinigt. Dieses reinigt das Substrat ohne dabei die Oberfläche des Substrates anzugreifen. Dazu wurden die Wafer in einer 80°C warmen Lösung aus 72 ml entsalztem Wasser, 112 ml 30 %igem Wasserstoffperoxid (Carl Roth, Deutschland) und 264 ml 96 %iger Schwefelsäure (Carl Roth, Deutschland) für 15 Minuten gebadet. Anschließend wurden die Substrate mit entsalztem Wasser gespült. Die Wasserspülung muss dabei solange durchgeführt werden, bis das Wasser seine „ölige“ Fließeigenschaft auf dem Substrat verliert (ca. 1 Liter je Wafer). Anschließend wurden die Wafer mit komprimiertem Stickstoff getrocknet.

8.2.3.3 Vortrocknung

Die Überführung der Wafer in den Ofen erfolgte innerhalb von 15 Minuten nach der Trocknung mit Stickstoff. Nach dem Beladen des Ofens wird dieser verschlossen und bis zum Abschluss der Oxidierung nicht mehr belüftet. Während des Beladens betragen die Laborbedingungen 20 °C und 40 % relative Luftfeuchte. Das Substrat wurde im Ofen mit 1000 °C/h auf 150 °C erwärmt und für 3 Stunden vorgetrocknet (Abbildung 55). Die Temperatur ist dabei zu gering um die thermische Oxidation zu starten, aber ausreichend hoch, um adsorbiertes Wasser von der nativen Oxidschicht weitestgehend zu entfernen. ^(144; 145)

8.2.3.4 Oxidation

Nach der Vortrocknung wird die Temperatur von 150 °C für die Oxidation mit 1.000 °C/h auf 1.200°C erhöht. Nach 1 Stunde und 26 Minuten bei 1200 °C schaltet sich der Ofen automatisch aus.

8.2.3.5 Abkühlphase

Das Abkühlen erfolgt passiv über Wärmebrücken, d.h. ohne Abschrecken der Probe (*engl. quenching*). Dies soll die Absorption und Implantierung von Verunreinigungen auf der Siliziumdioxidoberfläche minimieren und die Entwicklung von thermischen Verspannungen verhindern. Der Abkühlvorgang ist abhängig von der Isolierung des Ofens und nach ~70 Minuten liegt bei dem verwendeten Ofen die Temperatur unterhalb von 1.000 °C. Während des Abkühlens kann das Silizium daher noch oxidieren (siehe Tabelle 7), so dass die Oxiddicke mit passiven Abkühlen größer ist als berechnet. Nach weiteren 48 Stunden ist die Temperatur der Probenkammer auf Raumtemperatur abgesunken, so dass die Probe entnommen und weiterverarbeitet werden kann. Mit der Oxidation ist ein Farbwechsel des Siliziumwafers zu beobachten (Abbildung 56).

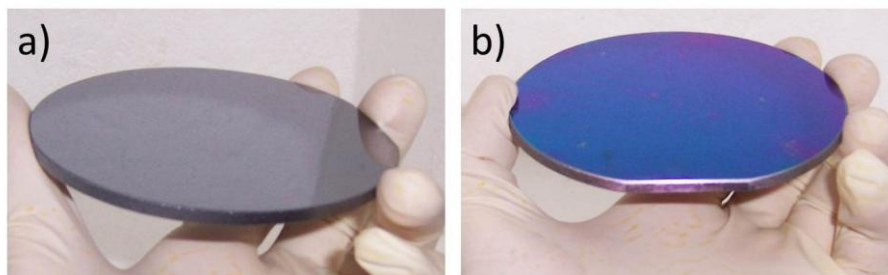


Abbildung 56: (a) 4 mm dicker 4'' Si Wafer (b) gleicher Wafer nach Oxidation mit 260 nm SiO₂

Der Farbwechsel ist durch Interferenz verursacht und die Farbe abhängig von der Oxiddicke und dem Beobachtungswinkel. Die einheitliche Farbe deutet auf eine homogene Oxidschicht hin.

8.2.3.6 Nachbehandlung

Um Verunreinigungen von der Oberfläche zu entfernen werden die Wafer erneut nasschemisch gereinigt gemäß Abs. 8.2.3.2.

Um die Adhäsion für PB auf der chemisch aktivierten Oberfläche zu erhöhen, werden die Wafer vor dem Auftragen der Polybutadienlösung mit dem Lösungsmittel der Lösung gespült.

8.2.4 Chemische Oberflächenmodifikation

Die Silanisierung kann die chemischen Wechselwirkungseigenschaften von SiO_2 modifizieren.⁽⁵⁷⁾ Um die Attraktivität des Substrates zu modifizieren, wurde daher die Siliziumoxidoberfläche mit einer Silanschicht versehen. Als Silan wurde ein Triethylethoxysilan modifiziertes 1,2-PB4,2k (ABCR, Deutschland) ausgewählt. Das Silan hat eine Triethylethoxy Gruppe je PB Molekül und somit die gleichen chemischen Gruppen wie die Moleküle des PB-Filmes, unterbindet jedoch dessen direkten Kontakt mit der SiO_2 Oberfläche, z.B. Endgruppenbindung. Da im idealen Fall nur eine Monolage an die SiO_2 Oberfläche bindet, ist keine erhebliche Änderung der Oberflächeneigenschaften zu erwarten.

8.2.4.1 Vorreinigung

Die Silanisierung erfordert eine saubere Arbeitsweise, da sich Verunreinigung bevorzugt an Oberflächen anlagern. Aus diesem Grund wurden eigene Glasgefäße, Lösungsmittel und Rührer exklusiv für den jeweiligen Schritt der chemischen Oberflächenmodifikation verwendet. Um Kontaminationen zu vermeiden, wurden sämtliche verwendeten Glasgefäße vor der Verwendung in einer Lösung aus 2 v. % Hellmanex II (Hellma) - entsalztem Wasser bei 50 °C für 20 Minuten gereinigt. Anschließend erfolgten eine Spülung der Gefäße mit entsalztem Wasser und eine Trocknung mit Stickstoff.

8.2.4.2 Oberflächenaktivierung

Für die Silanisierung müssen an der Oberfläche des Siliziumoxids –OH Gruppen vorhanden sein. Dies lässt sich mit einer nasschemischen Reinigung herstellen, wie sie in Abschnitt 8.2.3.2 beschrieben ist.

Das Substrat muss frei von Wasser sein, da es sonst zur Volumenaggregation des Silans auf dem Substrat oder in der Lösung kommen kann. Das aktivierte Substrat wurde dazu für 2 Stunden in einem Vakuumofen bei 150 °C und Vakuum getrocknet.

8.2.4.3 Silanisierung

Anschließend wurde das Substrat in eine Lösung aus 5 v. % TEOS mod. PB Silan –Toluol (HPLC grade, Carl Roth) eingelegt und verblieb dort für etwa 12 h. Aus der Lösung lagern sich einzelne Silanmoleküle auf der Substratoberfläche an. Die adsorbierten Moleküle beginnen sich auf der Substratoberfläche zu einer Monolage zu organisieren.⁽¹⁴⁶⁾ Im Weiteren kommt es zu einer Substitutionsreaktion zwischen Hydroxylgruppe an der Substratoberfläche und Silanmolekülen.

8.2.4.4 Nachbehandlung

Nach 12 Stunden wurden die silanisierten Proben aus der Lösung herausgenommen und intensiv mit Toluol gespült. In diesem Schritt wird überschüssiges Silan von der Substratoberfläche entfernt, so dass im Idealfall nur eine Monolage auf der SiO_2 Oberfläche verbleibt. Um Defekte an der Oberfläche auszuheilen und die Bindungen zu festigen, werden die Proben Luftdicht bei Raumtemperatur für 24 Stunden gelagert, bevor sie weiter verwendet werden. Die Silanmoleküle binden dabei kovalent an das Siliziumoxid.

Der Wafer ohne chemische Modifikation musste vor der PB-Beschichtung mit deuteriertem Toluol gespült werden, um einen stabilen Film erzeugen zu können. Das silanisierte Substrat wurde ebenfalls mit deuteriertem Toluol gespült, um einen deutlich erkennbaren Kontrast des Einflusses der Silanisierung auf das Dichteprofil zu gewährleisten.

8.3 Auflösung und Fehlerquellen

Der einfallende Neutronenstrahl kann ein breites Wellenlängenband aufweisen. Dadurch kann mit Messungen bei wenigen Einfallswinkeln das Spektrum der Neutronenreflektivität im q_z -Raum rekonstruiert werden.

Grundsätzlich ist die erreichbare Auflösung abhängig von der verfügbaren Messzeit, der Reflektivität der Probe und der Breite des zu vermessenden q_z -Bereiches. Eine hohe Auflösung, d.h. ein kleines dq/q , ist notwendig für die Untersuchung von Schichtsystem mit geringem Brechungsindexkontrast. Die Amplitude der Oszillationen ist proportional zum Quadrat der Brechungsindexänderung und diese mit zunehmenden dq/q abnimmt (Abbildung 57).

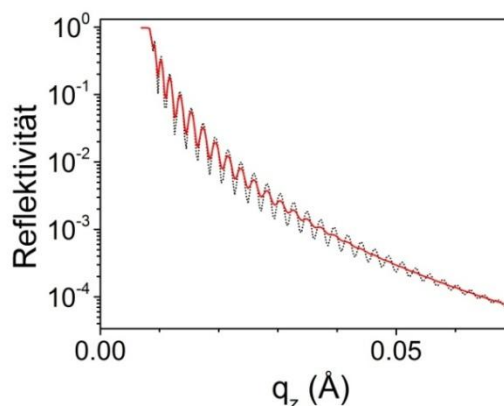


Abbildung 57: Einfluss der Auflösung - simulierte Reflektivität von Si-SiO₂ (268 nm) mit dq/q 5,8 % (schwarz gepunktete Linie) und 12,0 % (rote Linie)

Je besser jedoch die Auflösung sein soll, umso geringer ist die Strahlintensität und umso länger muss die Messzeit sein – die jedoch begrenzt ist.

Das REFSANS-Instrument wurde derart konfiguriert, dass die gesamte q_z -Auflösung dq_z/q_z ungefähr 7 % beträgt. Fehlerbehaftete Größen sind aus der Definition des Transfermomentes (Gleichung 135) ersichtlich und können potentiell die Wellenlänge bzw. der Einfallswinkel sein. Um die Größe der Fehler in den Messungen verstehen zu können, muss man sich mit deren Ursache, dem Aufbau der Beamline auseinandersetzen (Abbildung 58).

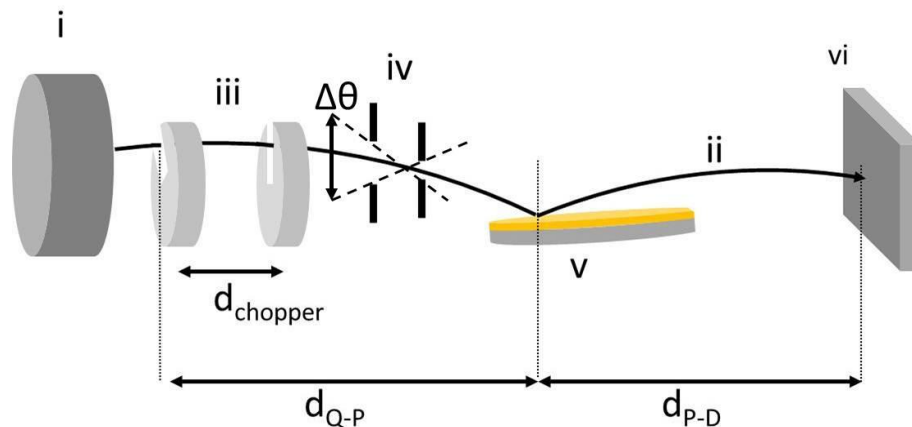


Abbildung 58: schematische Darstellung der Beamline mit (i) Neutronenquelle (ii) Neutronenstrahl (iii) 2 Chopper mit Abstand d_{chopper} (iv) 2 Blenden mit Öffnungswinkel $\Delta\theta$ (v) Probe (vi) Detektor

Von einer Neutronenquelle wird ein breites Spektrum an Wellenlängen emittiert. Aus diesem Band wird durch ein „Chopper“ System der Länge d_{chopper} ein kleinerer Wellenlängenbereich „herausgeschnitten“. Dieser Strahl wird dann durch ein Blendensystem kollimiert und trifft auf die horizontal orientierte Probe. Von dieser wird ein Teil des Strahles reflektiert und im Abstand d_{P-D} auf einem ^3He -Detektor registriert. Der reflektierte Strahl trifft je nach Transfermoment q_z auf der aktiven 2D Fläche ($500 \times 500 \text{ mm}^2$) des Detektors auf. Ein einzelner Pixel hat eine Größe von $3 \times 2 \text{ mm}^2$ und bestimmt mit d_{P-D} die theoretisch bestmögliche q_z -Auflösung.

Aus dem Abstand der Chopper-Scheiben d_{chopper} und der Form der Durchlassöffnungen der Chopper-Scheiben ergibt sich die Breite des Wellenlängenbandes $\Delta\lambda/\lambda$ des Neutronenstrahls, der auf die Probe trifft. Die Blendenöffnung führt zu einem leicht divergenten Strahl mit der Unschärfe im Einfallswinkel $\Delta\theta/\theta$. Neutronen sind massebehaftete Teilchen, ihre Flugbahn $d_{Q-P} + d_{P-D}$ unterliegt daher dem Einfluss der Schwerkraft. Langsamere (große Wellenlänge) werden

dabei stärker durch die Schwerkraft abgelenkt als schnelle Neutronen. Durch die horizontale Probenhalterung ist der tatsächliche Einfallswinkel damit abhängig von der Wellenlänge $\theta = \theta(\lambda)$ der Neutronen.

8.3.1 Wellenlänge

Die Neutronenquelle emittiert Neutronen unterschiedlicher Geschwindigkeit, d.h. ein breites Wellenlängenband. Aus diesem wird durch ein Chopper-System ein enges Wellenlängenband ausgewählt. Chopper sind rotierende Scheiben bestehend aus einem Neutronenabsorbierenden Material in die neutronendurchlässige Ausschnitte eingelassen wurden, d.h. der Neutronenstrahl wird stetig durch die Chopper ein- bzw. ausgeschaltet. Die Breite des Bandes $\Delta\lambda/\lambda$ bestimmt sich aus dem Abstand der Scheiben $d_{chopper}$ und dem Zeitfenster $t_{chopper}$ während dem eine Transmission möglich ist. Das Transmissionsfenster $t_{chopper}$ ist abhängig von der Breite der Aussparungen sowie der relativen Winkelgeschwindigkeit beider Chopper-Scheiben zueinander.

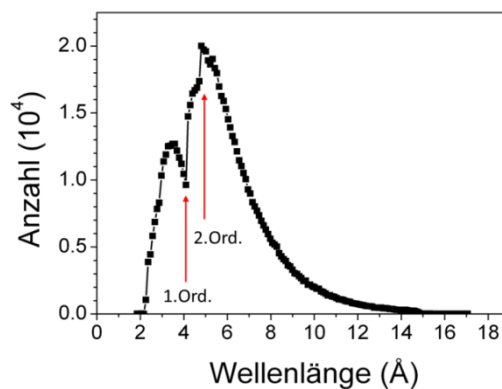


Abbildung 59: Gemessenes Wellenlängenspektrum des Neutronenstrahls am REFSANS Instrument, HZG (Garching, Deutschland) – Januar 2010, mit 1. und 2. Ordnung der Aluminium Rückstreuung.

Nur Neutronen, die die Strecke $d_{chopper}$ in der Zeit $t_{chopper}$ zurücklegen, werden transmittiert. Je enger jedoch das Wellenlängenband ist umso geringer ist auch die Intensität. Als Kompromiss aus Auflösung und Messzeit hat $\Delta\lambda/\lambda$ typischerweise eine Größe von 2 bis 3 %. Der genaue Wert lässt sich z.B. aus der Position und Halbwertsbreite der Aluminium Rückstreuung im Wellenlängenspektrum des Primärstrahls bestimmen. Dazu wird das Wellenlängenspektrum des Primärstrahls ohne Probe gemessen (Abbildung 59). Die Messung zeigt eine signifikante Intensität des Neutronenstrahls bei einer Neutronen-Wellenlänge zwischen ungefähr 2 Å und ungefähr 13 Å mit einem Maximum bei ungefähr

5 Å. Die ausgeprägten lokalen Minima bei ungefähr 4,0 Å und ungefähr 4,7 Å stammen von der Rückstreuung an Aluminiumkomponenten innerhalb des experimentellen Aufbaus. Die Form des Spektrums beeinträchtigt die Qualität der Messung nicht, da die Reflektivitäten auf den Bereich der Totalreflexion normiert werden.

8.3.2 Einfallswinkel

Der Einfallswinkel der Neutronen wird durch eine Verkipfung der Probe mit einem Goniometer eingestellt. Neutronen können jedoch durch ihren Wellencharakter an den Kollimationsblenden (*engl. pinhole*) gebrochen werden und einen divergenten Strahl mit Öffnungswinkel $\Delta\theta$ (Abbildung 58) erzeugen. Der Einfallswinkels θ ist daher mit dem Öffnungswinkel des Strahls $\Delta\theta$ überlagert. Der Wert für $\Delta\theta/\theta$ liegt zwischen 3 und 4 % und lässt sich direkt aus der eingestellten Blendenöffnung bestimmen.

Je größer der Einfallswinkel gewählt wird, umso weiter müssen die Blenden zur Aufrechterhaltung der Strahlfleckgröße ($60 \times 60 \text{ mm}^2$) geöffnet werden. Die erste Blende⁵⁹ lässt sich jedoch maximal bis zu einem Wert von 12 mm öffnen. Diese mechanische Begrenzung führt zu einer Erhöhung der Auflösung $\Delta\theta/\theta$ für Einfallswinkel größer als $\sim 1,6^\circ$ bzw. q_z größer $0,15 \text{ \AA}^{-1}$ um $\sim 0,5\%$. Als Folge dessen sind periodische Strukturen, wenn sie nicht von der Rauheit oder Datenpunktdichte unterdrückt werden, stärker ausgeprägt, als es von der Modellierung bei hohen q_z -Werten zu erwarten wäre. Eine Modellierung darf daher nur in dem Bereich konstanter Auflösung erfolgen, wobei der Verlauf der Datenpunkte durch das Modell bei hohen q_z -Werten abgebildet werden muss.

8.3.3 Ballistische Korrektur

Nach Gleichung 135 kann mit dem Wellenlängenspektrum (Abbildung 59) und einem Einfallswinkel nicht der komplette q_z Bereich von 0 bis $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ abgedeckt werden. Daher wurde der Einfallswinkel zwei Mal verändert. Dadurch überlappen sich die Bereiche teilweise und lassen sich jeweils interpolieren. Aus der horizontalen Probenhalterung und der Ballistik, d.h. dem Einfluss der Schwerkraft auf die Flugbahn eines Neutrons, folgt jedoch eine nichtlineare Abhängigkeit des Einfallswinkels der Neutronen. Diese nichtlineare Abhängigkeit kann die Position des spekulär reflektierten Strahls auf dem Detektor als Funktion der

⁵⁹ Von der Neutronenquelle aus betrachtet

Wellenlänge $\theta = \theta(\lambda)$ verschieben.⁽¹⁴⁷⁾ Wird diese Ablenkung nicht berücksichtigt, besteht zwischen den Reflektivitätskurven bei unterschiedlichen Einfallswinkeln ein Versatz in q_z (Abbildung 60a).

Eine Korrektur der Ballistik kann anhand der Kenntnis des Wellenlängenspektrums, der Flugzeit der Neutronen und der Flugstrecke der Neutronen von Chopper zu Probe und Probe zu Detektor erfolgen. Eine erfolgreiche Korrektur ist daran zu erkennen, dass der Überlappbereich von normierten Reflektivitäten bei unterschiedlichen Einfallswinkeln ohne eine künstliche Verschiebung der Kurven in q_z übereinstimmt (Abbildung 60b).

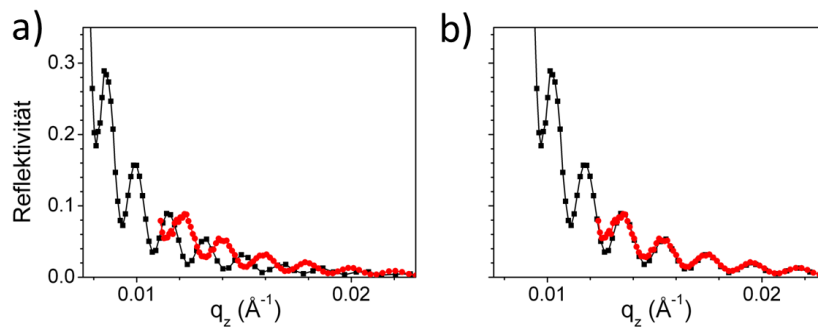


Abbildung 60: Überlappungsbereich normierter Reflektivitätskurven einer Probe für Einfallswinkel von $0,4^\circ$ (schwarze Linie) und $0,8^\circ$ (rote Linie) (a) ohne ballistische Korrektur und (b) mit ballistischer Korrektur.

Stimmen die Positionen der lokalen Maxima und Minima der Reflektivitätskurven unterschiedlicher Einfallswinkel im Überlappbereich überein, ist die absolute Position der Reflektivitätskurven korrekt, d.h. insbesondere auch die Position der kritischen Kante (der Totalreflexion) ist korrekt. Diese ist eine wichtige Größe in einer Reflektivitätskurve, die zu Modellierung herangezogen wird. Bei einer zusätzlichen Übereinstimmung der Amplituden der Reflektivitätsozillationen haben lange und kurze Wellenlängen des Spektrums die gleichen Winkelauflösungen. In Abbildung 60b ist z.B. eine Abweichung in der Reflektivitätsamplitude zwischen $0,4^\circ$ und $0,8^\circ$ Einfallswinkel zu erkennen. Damit hätten Neutronen mit großen Wellenlängen eine geringfügig schlechtere Winkelauflösung als Neutronen mit kleiner Wellenlänge, da die Amplitude der Oszillationen im Überlappbereich bei hohem Einfallswinkel (rote Linie) kleiner ist als bei kleinerem Winkel (schwarze Linie) (siehe Abbildung 57). Beim Interpolieren der Reflektivitäten unterschiedlicher Einfallswinkel sollten daher nur Bereiche gleicher Auflösung miteinander verbunden werden.

Teil III

Ergebnisse

9 Ergebnisse aus Fluoreszenzmethoden

In diesem Abschnitt werden Eigenschaften von Polybutadien mit der Methode der Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie im Volumen und an der Grenzfläche diskutiert. Zentrale Fragestellungen sind die Konzipierung eines Referenzsystems, die Eignung von Polybutadien als Probensystem sowie eine geeignete Parametereinstellung für die grenzflächensensitiven Messungen.

9.1 Substrat und Parameter

Die Substrate (Deckgläser) werden vor der Verwendung mit einer 2 v% Lösung aus Hellmanex II und deionisiertem Wasser bei 35 °C für 20 Minuten gereinigt. Anschließend werden sie mit deionisiertem Wasser gespült und mit Stickstoff getrocknet. Soweit es nicht ausdrücklich anders im Text erwähnt wird, wurden folgende Einstellungen für die FCS-Messungen verwendet:

- Wasserimmersionsobjektiv
- 488 nm Ar-Laser Anregung
- BP-Filter 530-600 nm
- 2% Transmission bei 15 mW Anregungsleistung
- Mind. fünf verwertbare 60 Sekunden lange Messungen
- Strukturfaktor 9,0

Zur besseren Darstellung wurden die Autokorrelationskurven nach der Auswertung geglättet, um das Rauschen auf Grund einer zum Teil geringen Statistik zu reduzieren. Das Immersionswasser wurde auf Autofluoreszenz getestet (Abbildung 61a) und zeigt keine Autokorrelation (Abbildung 61b).

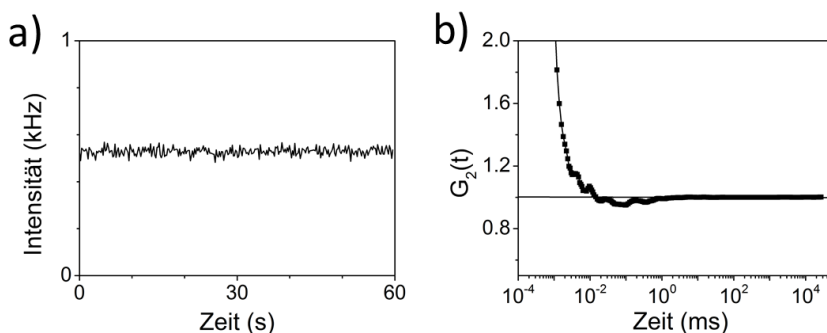


Abbildung 61: (a) Fluoreszenzintensität und (b) deren Autokorrelationsfunktion des Immersionswassers.

Es enthält daher keine autofluoreszierenden Bestandteile, die bei den gewählten Parametern die Messungen beeinflussen könnten. In Messungen beobachtete Fluoreszenz und Autokorrelation können daher gesichert den Proben zugeordnet werden. Weiterhin beträgt die Hintergrundintensität mit dieser Parametereinstellung $\sim 0,45$ kHz.

9.2 Referenzsystem

Hauptanwendungsfeld von FCS-Messungen sind biologische Systeme, so dass Diffusionskonstanten in wässriger Umgebung für eine Vielzahl unterschiedlicher Farbstoffe vorhanden sind. Polymersysteme haben einen höheren Brechungsindex als Wasser und die Ketten sind häufig verschlauft. Damit ändern sich die Größe des Beobachtungsvolumens und die Diffusionszeit der Farbstoffe. Die verfügbaren Diffusionskonstanten in wässrigen Systemen können deswegen nicht für Polymersysteme verwendet werden. Daher wird ein eigenes, angepasstes Referenzsystem konzipiert, bestehend aus Farbstoff und Referenzmedium. Unterschiedliche Medien werden in den nachfolgenden Unterabschnitten hinsichtlich ihrer Eignung als Referenzmedium diskutiert.

Das Referenzmedium sollte idealerweise folgende Anforderungen erfüllen:

- chemisch rein und homogen
- einfache Präparation und Verarbeitung ohne Zugabe von Lösemittel oder sonstigen Additiven
- langzeitstabil
- kommerziell leicht verfügbar und günstiger als Probe
- keine Autofluoreszenz

Der Ursprung der Autofluoreszenz könnte der Alterung unterliegen und zudem eine klare Abgrenzung zur Diffusion eines Farbstoffes verhindern. Das Referenzsystem sollte dem Polymersystem im Brechungsindex möglichst ähnlich sein, so dass das fokale Beobachtungsvolumen gleich groß ist. Weiterhin sollte das Referenzsystem auf molekularer Ebene möglichst unverschlauft sein und eine freie Diffusion ermöglichen.

9.2.1 Immersionsöl

Ein mögliches Referenzmedium könnte Immersionsöl sein, das auch zwischen Immersionsölobjektiv und Deckglas verwendet wird. Das Öl hat per Definition den gleichen Brechungsindex wie das Deckglas (1,51) und Polybutadien. Es ist kommerziell verfügbar und leicht zu applizieren. Immersionsöle von unter-

schiedlichen Bezugsquellen (Fluka, Carl Roth) wurden jeweils aus frischen Gebinden entnommen und auf Autofluoreszenz getestet, d.h. laut Herstellerangaben sind die Immersionsöle auf Fluoreszenz getestet bzw. fluoreszenzfrei. In einem der Öle konnte keine nennenswerte Autofluoreszenz festgestellt werden, in dem anderen jedoch eine sehr hohe (Abbildung 62a). Dennoch kann in beiden Immersionsölen durch die Autokorrelation eine Autofluoreszenz nachgewiesen werden (Abbildung 62b).

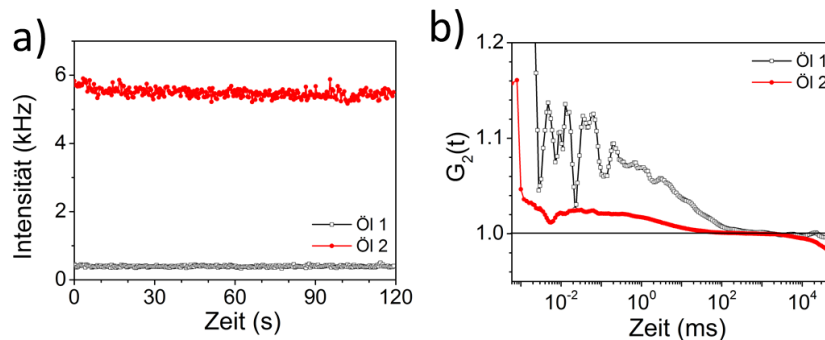


Abbildung 62: Autofluoreszenz kommerziell erhältlicher fluoreszenzgetesteter Immersionsöle (a) Intensität (b) Autokorrelation

Zum Nachweis wurden die Öle mit einem Immersionswasserobjektiv bei einer Anregung von 488 nm und einem Bandpassfilter von 530-600 nm vermessen.

Von den chemischen und physikalischen Eigenschaften ist Immersionsöl das ideale Referenzmedium, jedoch spricht die Autofluoreszenz dagegen. Darüber hinaus ist die genaue Zusammensetzung des Immersionsöles nicht bekannt, insbesondere die Zusatzstoffe, die den Brechungsindex erhöhen. Von einer chemischen Homogenität kann daher nicht ausgegangen werden.

Die Tatsache, dass in den FCS-Messungen mit Immersionsölen ein Fluoreszenzsignal und eine Autokorrelation detektiert werden können, deutet bereits darauf hin, dass die Konzentration der Fluoreszenzquelle gering ist. Standarduntersuchungsmethoden z.B. NMR, UV/Vis, FTIR können solche Fluoreszenzquellen nur feststellen, wenn deren Konzentration größer als 1 % (10 mmol) ist. Ausgehend davon, dass in der FCS ein Signal mit probater Autokorrelation einer Konzentration von ~ 100 nmol (siehe Abs. 5.1) entspricht, ist diese Methode ca. 10^6 mal sensitiver. Bei Messungen an Proben mit Immersionsölobjektiv

würde die Autofluoreszenz des Öles immer mitgemessen werden.⁶⁰ Daher wurden die Polybutadienproben entgegen den Vorüberlegungen aus Abs. 5.5 mit dem Wasserimmersionsobjektiv vermessen.

9.2.2 Paraffinöl

Bei Paraffinöl handelt es sich um ein Gemisch aus Alkanmolekülen mit CH₂- und CH₃-Gruppen. Es ist daher dem Polybutadien chemisch sehr ähnlich. Nach Angaben des Lieferanten (Carl-Roth, Deutschland) hat das verwendete Paraffinöl eine Dichte von 0,85 g/cm³ und einem Brechungsindex von ~1,47.

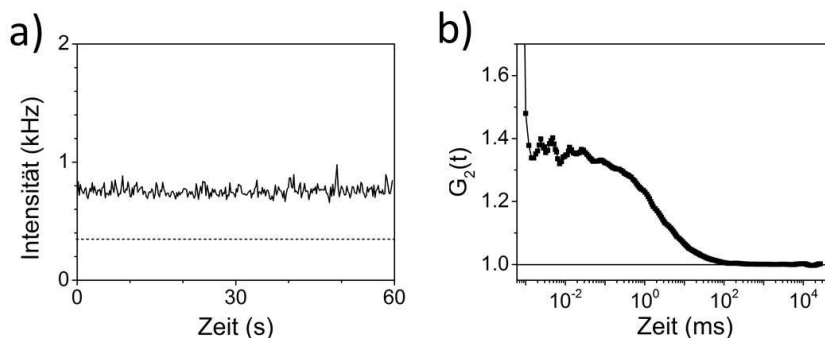


Abbildung 63: (a) Fluoreszenzintensität mit Untergrund (gestrichelt) und (b) daraus abgeleiteter Autokorrelationsfunktion von Paraffinöl.

Damit ist das Paraffinöl dem Polybutadien auch physikalisch sehr ähnlich. Paraffinöl ist kommerziell erhältlich und, da flüssig, leicht zu applizieren. Da keine ungesättigten Verbindungen vorliegen ist es auch über lange Zeit chemisch stabil. Allerdings zeigt die FCS-Messung an reinem Paraffinöl mit Wasserimmersionsobjektiv eine erhöhte Autofluoreszenz (Abbildung 62a), die autokorreliert ist (Abbildung 62b). Paraffinöl erfüllt alle Kriterien, die an das Referenzmedium gestellt wurden, außer der Autofluoreszenzfreiheit. Daher scheidet Paraffinöl als primäres Referenzmedium aus, da auch der Ursprung der Autofluoreszenz unbekannt ist.

9.2.3 Toluol

Polybutadien mit Molmassen über 55 kg/mol können auf Grund der hohen Viskosität nicht mehr in Primärform, d.h. ohne Lösemittelzugabe, zu dünnen Fil-

⁶⁰ Daher musste der Großteil der Messdaten verworfen werden. Es konnte auch nicht abschließend geklärt werden ob es sich bei den verwendeten Ölen um Fehlproduktionen oder ein Standardproblem handelte.

men verarbeitet werden. Als naheliegendes Referenzmedium bietet sich daher das Lösungsmittel selbst an, in diesem Fall Toluol. Es erfüllt die Kriterien der chemischen Stabilität und einfachen Verfügbarkeit und Beschaffenheit. Der Brechungsindex ist mit 1,496 dem von Polybutadien sehr ähnlich. Trotz seines Phenylringes ist Toluol wie Polybutadien nahezu unpolar. Die chemische Reinheit kann durch Verwendung von HPLC-grade (Carl-Roth, Deutschland) gewährleistet werden. Da Toluol flüssig ist, kann die Präparation einfach durch Pipettierung erfolgen. Mit Referenz (148) ist die Diffusionskonstante von Polystyrol (PS) in Toluol bekannt, so dass die Diffusionskonstante von Coumarin 6 oder Ferrocene durch Vergleich mit dem Literaturwert bestimmt werden kann. Eine Autofluoreszenz (Abbildung 64a) bzw. Autokorrelation (Abbildung 64b) konnte im Toluol nicht festgestellt werden und ist daher nur schwach ausgeprägt oder nicht vorhanden.

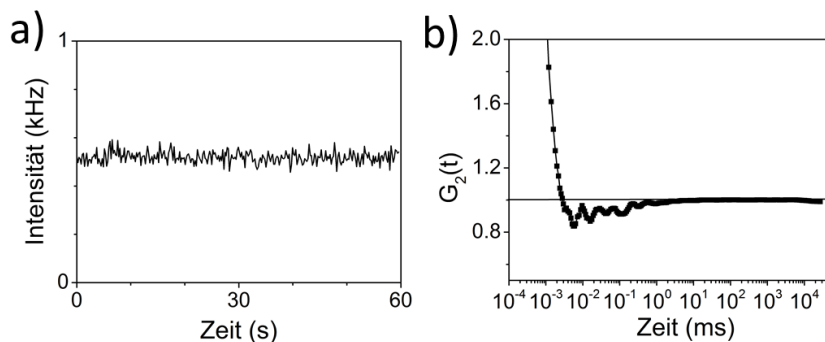


Abbildung 64: (a) Autofluoreszenz und (b) deren Autokorrelation von HPLC Toluol.

Nachteilig ist jedoch, dass Toluol als Lösemittel auch leicht flüchtig ist. Bei Referenzmessungen setzt sich daher innerhalb weniger Minuten der Farbstoff an der Glasoberfläche ab. Mehrere μm -dicke Filme sind über mehrere Minuten nicht herstellbar, so dass sich die Position des Messvolumens bezüglich der Grenzflächen permanent ändert. Eine Messung im Gleichgewichtszustand ist so nur innerhalb der ersten ein bis zwei Minuten in Substratgrenzflächennähe möglich.

9.3 Autofluoreszenz von Polybutadien

Eine Autofluoreszenz ist in einem Polymer vorhanden, wenn dieses ohne Zugabe eines Fluoreszenzfarbstoffes fluoresziert. Die Autofluoreszenz kann unterschiedliche Ursachen haben und nicht zwingend durch die Polymerketten selbst verursacht sein. Mögliche fluoreszierende Bestandteile können z.B. Addi-

tive aus der Herstellung des Polymers oder durch degradierte Kettensegmente sein. Für FCS-Messungen kann Autofluoreszenz problematisch sein, da die Diffusionszeit eines Farbstoffes nicht von der Autofluoreszenz des Polymers zu unterscheiden ist, wenn deren Diffusionszeit sich weniger als das 1,6fache voneinander unterscheidet. Im Polybutadien konnte ohne Zugabe eines Farbstoffes oder Lösungsmittels eine Autofluoreszenz festgestellt werden (Abbildung 65).

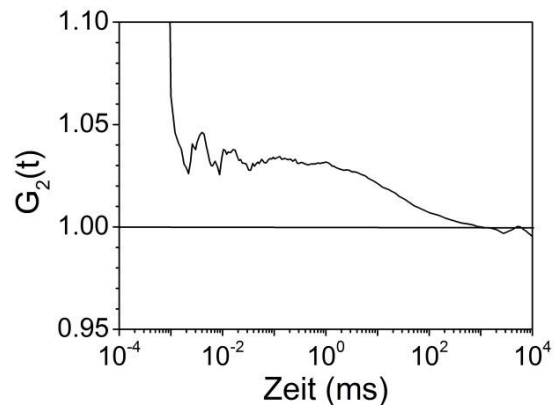


Abbildung 65: Autokorrelationskurve der Autofluoreszenz von PB10k ohne Lösungsmittel oder Farbstoffzugabe.⁶¹

Durch Interpolation des Plateaus zum Zeitpunkt Null kann nach Gleichung 70 die Anzahl der Teilchen im Beobachtungsvolumen bestimmt werden. Je näher dieser Wert bei eins liegt, umso mehr Fluoreszenzteilchen befinden sich gleichzeitig im Fokus.

Zunächst soll der Ursprung dieser Autofluoreszenz untersucht werden, um herauszufinden, ob der Verursacher aus dem Polymer entfernt werden kann. Die Tatsache, dass eine Autokorrelation gemessen werden kann, deutet bereits darauf hin, dass die Konzentration der fluoreszierenden Teile im nmol-Bereich liegen muss (vgl. Abs. 5.1).

9.3.1 Butylhydroxytoluol (BHT)

BHT hat wie Farbstoffe, z.B. Perylen, Phenylringe und ist dem Polybutadien mit einer Konzentration von 0,1 wt. % beigemischt. Eine mögliche Ursache für die Autofluoreszenz des Polybutadiens könnte daher BHT sein. Um diese Möglich-

⁶¹ Daten wurden auf Grund geringer Statistik und zur besseren Darstellung geglättet.

keit zu untersuchen, wurde die Absorption von BHT in Paraffinöl⁶² mit UV/Vis Messungen bestimmt.

- Cary 50 UV/Vis Spektrometer (Agilent)
- Messung in Transmission von 250 – 650 nm
- Schrittweite 1nm
- gesättigte BHT-Wasser bzw. BHT-Paraffinöl-Lösung in Polystyrol Küvetten

Von der Messung der Lösungen mit BHT wurde jeweils das Signal von Wasser und Paraffinöl in der Küvette abgezogen und auf das jeweilige Absorptionsmaximum normiert (Abbildung 66).

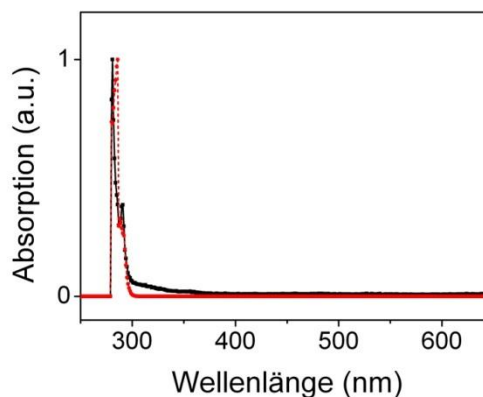


Abbildung 66:UV/Vis Absorption (normiert) von BHT gelöst in Wasser (schwarze Linie) und in Paraffinöl (rote gestrichelte Linie).

BHT hat zwar Phenylringe absorbiert jedoch nur im UV-Bereich, so dass es für die FCS-Messungen mit Anregungswellenlängen über 400 nm keinen störenden Einfluss haben kann.

9.3.2 Lithium

Eine andere Quelle für die Autolumineszenz könnte überschüssiges Lithium vom Polymerisationsprozess sein, das nicht vollständig aus dem Polybutadien herausgefiltert wurde (Abs.2.1). Dieses hat jedoch für die relevanten TIR-FCS Wellenlängen (410 nm, 458 nm und 488 nm) keine erlaubten Elektronenübergänge (Abbildung 67).

⁶² als Modellsystem für PB geeignet, da der Wechselwirkungseinfluss der chemischen Gruppen auf BHT ähnlich ist.

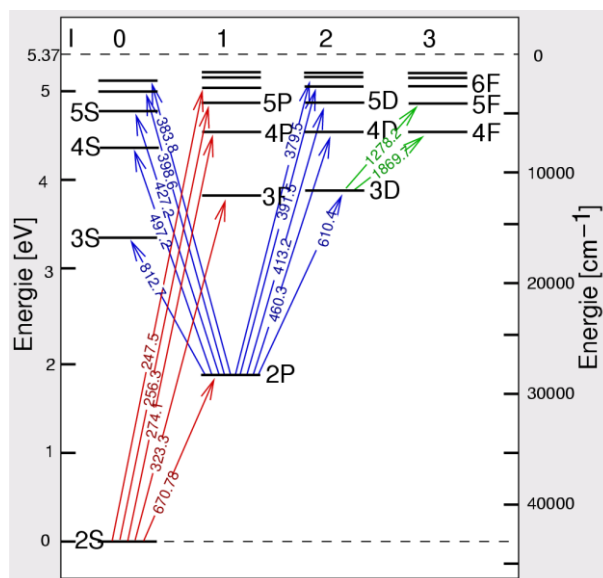


Abbildung 67: Jablonski Schema von Lithium.⁶³

Weitere Bestandteile außer PB, die für die Fluoreszenz verantwortlich sein könnten, sind nicht bekannt. Daher bleibt als einzige Quelle für das Fluoreszenzsignal nur noch die Autofluoreszenz von PB übrig. In Abschnitt 2.1 wurde bereits die chemische Struktur von Polybutadien diskutiert. Die lineare Kettenarchitektur von Polybutadien mit CH-, CH₂- und CH₃-Gruppen lässt keine Autofluoreszenz erwarten. Farbstoffe verfügen häufig über Kohlenwasserstoff-Ringstrukturen oder chemische Gruppen mit z.B. Sauerstoff oder Stickstoff, die im PB nicht vorhanden sind. PB selbst kommt daher für die beobachtete Fluoreszenz nicht in Frage, aber eventuell jedoch ein Abbauprodukt.

9.3.3 Polymerdegradierung

Durch Alterung ändern sich die Eigenschaften des PB von transparent und viskoelastisch (Abbildung 68a) zu gelb und brüchig (Abbildung 68b). Das Polybutadien ist durch die Alterung vollkommen vernetzt und hat seine viskoelastischen Eigenschaften verloren. Die Oberfläche kann sich nicht mehr ändern, d.h. sie minimiert sich nicht mehr wie die tropfenbildende Schmelze.

⁶³ Bildquelle: <http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/>, Vorlesungsfolien: Methoden der Anorganischen Chemie, I. Spektroskopische Methoden, 2. Elektronenspektren I (UV/VIS); Urheber unbekannt, abgerufen am 28.09.2011

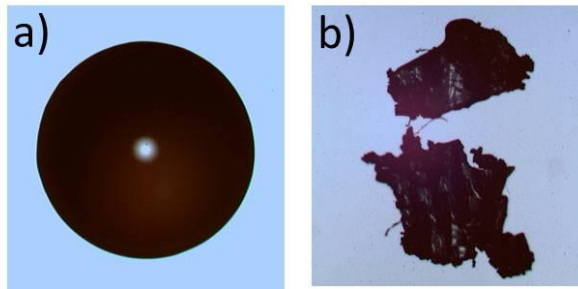


Abbildung 68: Optische Mikroskopie in Reflektion mit 1,25facher Vergrößerung von Polybutadien auf Silizium: (a) PB5k Tropfen nach der Präparation, (b) Fragmente eines degradierten µm-dicken PB5k Filmes ~30 Monate nach der Präparation.

Die Degradierung erfolgt durch eine Vernetzung der Polymermatrix. ^(149; 150) Dafür ist der Vinyl-Gehalt im PB verantwortlich, der Methacrylatbindungen ausbildet. ⁽¹⁴⁹⁾ Die Degradierung von PB kann durch kühle und trockene Lagerung verlangsamt werden. Es liegt jedoch nahe, dass der Degradierungsprozess, der das PB vom Zustand in Abbildung 68a in den Zustand von Abbildung 68b führt, stetig ist. Auch in „frischen“ Proben lassen sich daher Anzeichen von Alterung finden, wie wahrscheinlich in Abbildung 65 beobachtet wurde.

Zur besseren Qualifizierung der Alterung wurde PB in einer Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Dazu wurde µm-dicke Filme ausgewählter PB-Schmelzen auf Silizium hergestellt und deren Fluoreszenz bei verschiedenen, aber jeweils konstanten Anregungswellenlängen gemessen.

- Fluoreszenz Spektrometer LS 55 (Perkin Elmer)
- Detektion von 400 – 700 nm
- 50 nm/min Scanrate mit 0,5 nm Auflösung
- 10 nm Emissionsblende und 5 nm Detektorblende

Die Proben werden in den Messungen vertikal gelagert. Daher kann nur PB24k für die Messung im „frischen“ Zustand verwendet werden. Molmassen darüber sind nicht flüssig genug um einen Film herzustellen und darunter ist PB zu flüssig, so dass sie während der Messung vom Substrat fließen. Die Fluoreszenz dieses Filmes wurde bei unterschiedlichen diskreten Anregungswellenlängen gemessen (Abbildung 69a). Diese entsprechen den in der TIR-FCS relevanten Anregungswellenlängen (410 nm, 458 nm, und 488 nm, siehe auch Abs. 9.4.1). Zu erkennen ist ein Fluoreszenzspektrum, das sich mit der Anregungswellenlänge verschiebt. Der Absolutwert des globalen Fluoreszenzmaximums ändert sich mit der Anregungswellenlänge und befindet sich jeweils 52 ± 1 nm darüber.

Ein weiteres lokales Maximum ist jeweils 180 ± 5 nm von der Anregungswellenlänge zu finden. Aus den normierten Fluoreszenzkurven (Abbildung 69b) ist qualitativ neben der Verschiebung keine wesentliche Änderung der Maxima in Form oder Halbwertsbreite zu beobachten.

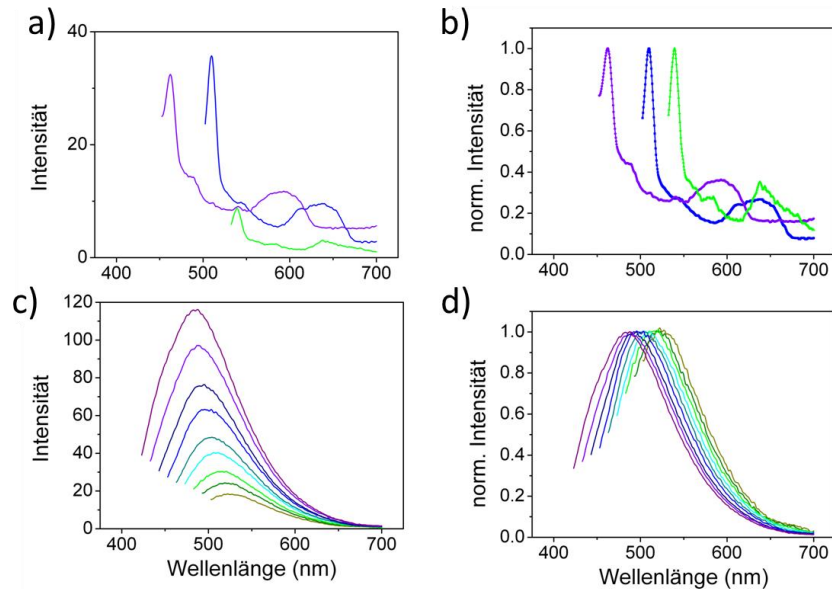


Abbildung 69: normiertes Fluoreszenzemissionsspektrum bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen (a) Absolute Emissionsintensität von PB24k frisch, ohne Lösemittelzugabe, 410 nm, 458 nm und 488 nm mit, (b) Normierung von a) auf das erste Maximum. (c) Absolute Emissionsintensität von PB5k ca. 30 Monate nach der Präparation, ohne Lösemittelzugabe, 410 bis 500 nm á 10 nm Schritte. (d) Normierung von c) auf das Maximum.

Die älteste verfügbare PB-Probe ist ein ~30 Monate alter μm -dicker PB5K Film aus Abbildung 68b. Für diese wurde das Fluoreszenzspektrum für Anregungswellenlängen von 410 nm bis 490 nm (in 10 nm Schritten) gemessen. Zu erkennen ist ein breites Fluoreszenzsignal mit Maximalwert 72 ± 2 nm oberhalb der Anregungswellenlänge, das sich mit der Anregung verschiebt und dessen Absolutwert abnimmt (Abbildung 69c). Form und Halbwertsbreite der Verteilung scheinen qualitativ wiederum nicht von der Anregungswellenlänge abhängig zu sein (Abbildung 69d).

Die Verschiebung der Fluoreszenz mit der Anregung deutet auf eine Bandstruktur innerhalb des PBs hin. Durch Vernetzung von Kettensegmenten könnten Farbzentren oder fluoreszenzfähige, flüssigkristalline trans-1,4-PB-Phasen (siehe Abs. 2.1) gebildet werden, die die Autofluoreszenz hervorrufen. Die tatsächliche Ursache der Autofluoreszenz auf molekularer Ebene lässt sich mit den

bisherigen Methoden jedoch nicht bestimmen. Es handelt sich vermutlich um einen unkontrollierten Prozess, wobei die Edukte und Produkte der Autofluoreszenz vermutlich qualitativ unabhängig von $M_w(\text{PB})$ sind.

9.3.4 Molmasse und Trocknungsbedingung

Durch Umwelteinflüsse, z.B. Vakuum, kann der Alterungsvorgang beschleunigt werden. Dies ist problematisch für die Trocknung von Polymerfilmen aus Polymerlösungen, da zum Entfernen von Lösungsmittelrückständen häufig eine Vakuumtrocknung durchgeführt wird. Das Vakuum zielt dabei auf eine Diffusion von Lösemittelmolekülen an die Filmoberfläche und eine anschließende Verdunstung.

Für die Messungen wurden parallel μm -dicke PB55k-Filme aus einer hochkonzentrierten Toluol-Lösung auf Silizium gegossen und unter Laborbedingungen bzw. bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ und Vakuum für zwölf Stunden gelagert. Anschließend wurden die Polybutadienfilme mit Chloroform von den Substraten gespült und das Chloroform anschließend eingedampft. Das primäre Polybutadien wurde für die GPC mit einem GPC 50 Plus Chromatographen (Varian) in Tetrahydrofuran gelöst, mit 250 ppm BHT stabilisiert und mit einem Fluss von 1 ml/min bei 35°C vermessen.

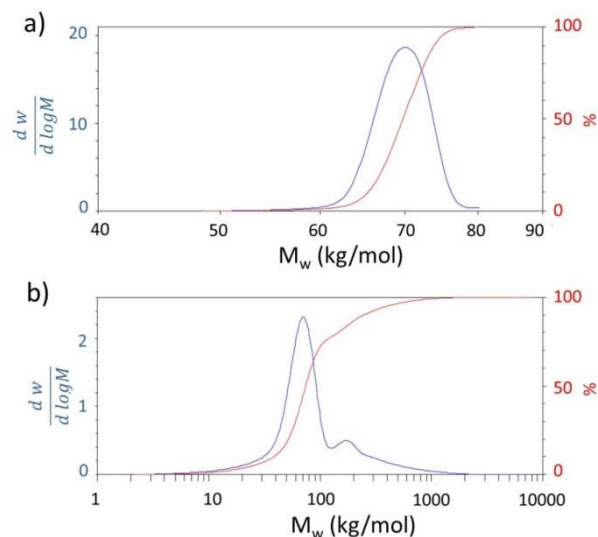


Abbildung 70: GPC von PB55k mit Anzahl je M_w (blau) und summierter Anzahl (rot) mit (a) Trocknung unter Laborbedingungen (b) Trocknung bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ und Vakuum für 12 Stunden.

Bei einer Lagerung eines Polybutadienfilms unter Laborbedingung wird das PB chemisch nicht verändert (Abbildung 70a). Doch schon eine Vakuumtrocknung

bei 80 °C für 12 Stunden führt zu einer Verdopplung der Molmasse (PDI verdoppelt sich von 1,0 zu 2,1) in der GPC (Abbildung 70b).

Unter anerenen Trocknungsbedingungen bei 22°C wurden Degradationsercheinungen bisher jedoch noch nicht beobachtet - vgl. Ref. (150; 149; 151; 152; 153). Während der Vakuumtrocknung erzeugt die verwendete Spiralvakuumpumpe (XDS 10, Edwards) einen ölfreien Unterdruck von 0,07 mbar. Der Dampfdruck von Toluol liegt bei 29 mbar und der von BHT bei 20 mbar. Trocknet man Polybutadien in Vakuum ist der Umgebungsdruck über mehrere Stunden unterhalb des Dampfdruckes von BHT und Toluol. Daher kommt es nicht nur zum Entzug von Toluol, sondern auch zur Reduzierung der BHT-Konzentration. Das Vakuum führt deshalb eventuell nicht direkt zu einer Vernetzung, sondern durch eine Verdunstung von BHT zu einer Sensibilisierung gegenüber Umwelteinflüssen. Ohne Antioxidant nach einer Vakuumtrocknung ist das PB anfälliger für Degradierung bzw. Vernetzung.

Um den Einfluss von Vakuum auf die Autofluoreszenz zu untersuchen, wurden PB-Filme unterschiedlicher Molmasse und mit Dicken von einigen 100 µm ohne Zugabe von Lösemittel oder Farbstoffen auf Deckgläsern hergestellt und mit der FCS vermessen. Ein Vergleich der Trocknung unter Laborbedingungen und bei zwölf Stunden Vakuum (bei 22°C) soll den Einfluss der Trocknungsbedingungen zeigen.⁶⁴ Da z.B. auch PB2200k viskoelastische Eigenschaften hat, bildet sich nach mehreren Tagen ein Glas-PB-Übergang, der eine Messung ermöglicht. Das PB hat jedoch eine geringe Adhäsion auf dem Glas und noch nicht die Form eines Filmes bzw. Tropfens. Dadurch konnten auch Molmassen über 24kg/mol ohne Zugabe von Lösungsmittel untersucht werden. Auf Grund der hohen Signalintensität wurde als Filter ein Bandpassfilter mit 560 nm - 615 nm Transmissionsbereich gewählt. Die Proben sind jeweils gleich alt (gleicher Zeitpunkt der Herstellung, jeweils gleiche Trocknungsbedingungen) und die Messungen wurden jeweils 10 µm von der Glasgrenzfläche in dem Polymer durchgeführt. Aufgrund dessen wird in der Auswertung von einer vergleichbaren Alterung ausgegangen, d.h. gleicher Triplettanteil (11 %), gleiche Triplettzeit (95 µs), die Anzahl der Farbstoffteilchen quantitativ vergleichbar. Die Werte für die Triplettzeit und den Triplettanteil wurde häufig automatisch in dieser Größenordnung bestimmt. Ein Triplettanteil zwischen 10 und 20 % gilt allgemein als ein realistischer Anteil. Daher wurden für die vergleichende Auswertung für alle

⁶⁴ Eine erhöhte Temperatur wurde bei der Vakuumtrocknung nicht gewählt, um den unvermeidbaren Einfluss des Vakuums zu verdeutlichen.

Proben diese Werte festgehalten. Es wird in der Modellierung der Autokorrelationskurve ferner von nur einer autofluoreszierenden Komponente ausgegangen. Zur besseren Darstellung wurden die Autokorrelationskurven nach der Auswertung geglättet, um starke Signalschwankungen auf Grund geringer Statistik zu reduzieren.

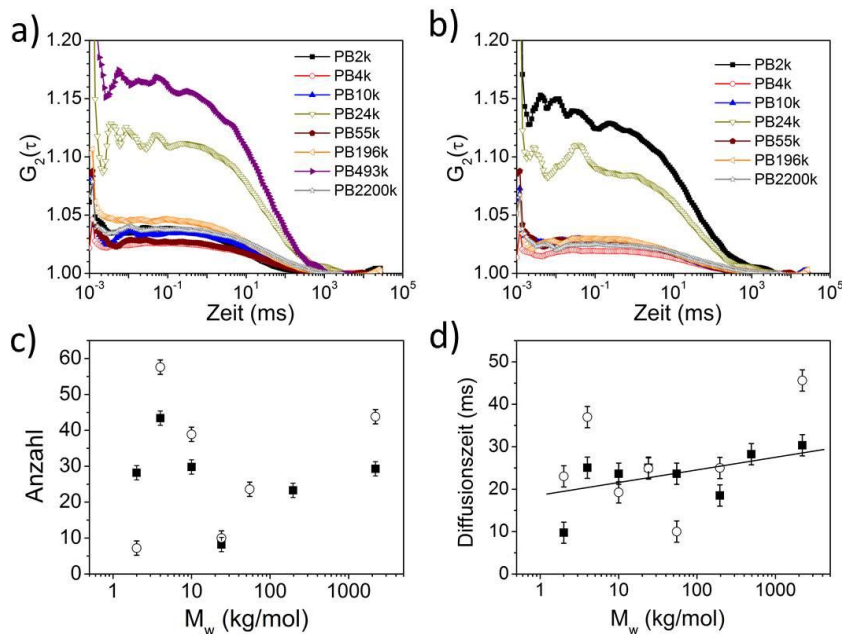


Abbildung 71: Autokorrelationskurven von PB unterschiedlicher Molmasse ohne Lösemittelzugabe (a) nach Trocknung unter Laborbedingungen und (b) nach zwölf Stunden Vakuumtrocknung. (c) Anzahl der Fluoreszenzteilchen bei Trocknung unter Laborbedingungen (Vierecke) und zwölf Stunden Vakuumtrocknung (offene Kreise). (d) Diffusionszeiten der autofluoreszierenden Bestandteile mit Vakuumtrocknung (offene Kreise) und Trocknung unter Laborbedingungen (Vierecke). Linie dient lediglich zur Führung der Augen. Bandpass 560 nm -615 nm.

Für alle Molmassen kann bei Trocknung unter Laborbedingung (Abbildung 71a) und nach zwölf Stunden Vakuumtrocknung (Abbildung 71b) an Hand der Präsenz der Autokorrelationskurven eine Autofluoreszenz festgestellt werden. Die Anzahl der Fluoreszenzteile ist abhängig von M_w , und nimmt mit der Vakuumtrocknung zu (Abbildung 71c). Die Diffusionszeiten der autofluoreszierenden Komponente ändern sich durch Vakuumeinfluss kaum. Es zeigt sich jedoch durch die Zunahme von ~ 10 ms für PB2k auf ~ 30 ms für PB2200k in der logarithmischen Darstellung (Abbildung 71d) eine nichtlineare M_w -Abhängigkeit. Eine M_w -Abhängigkeit der Autodiffusion im ms Bereich wurde bereits bei fluo-

reszenzmarkierten PS beobachtet.⁽⁶⁰⁾ Die relativ hohen Diffusionszeiten von PB im ms-Bereich und deren Zunahme mit M_w ist daher durch die stärkere Verschlaufung von PB-Ketten mit M_w plausibel. Die Zunahme der Anzahl der Fluoreszenzteilchen scheint den Vernetzungsprozess durch Vakuumeinfluss zu bestätigen. Die Diffusionszeit ändert sich durch Vakuum jedoch kaum, so dass von einer Neubildung von Fluoreszenzzentren durch Vakuum auszugehen ist.

9.3.5 Einfluss der Präparationsbedingung

Polybutadiene mit Molmassen über 55 kg/mol haben in Primärform bereits eine feste, viskoelastische, nicht streichfähige Konsistenz. Sollen aus diesen Molmassen dünne Polymerfilme hergestellt werden, müssen sie dafür in einem Lösungsmittel gelöst werden. Aus einem Polymerfilm aus Lösung verdunstet nach der Präparation Lösemittel (Abs.4.2.1). Daher wurde der Einfluss der Trocknungsbedingungen für einige PBs aus Lösung und Trocknung unter Laborbedingungen (22 °C, 40 % r.h.) bzw. Vakuumtrocknung (12h bei 22°C) untersucht (Abbildung 72). Dafür wurden PB-Toluol-Lösungen mit Konzentrationen zwischen 7 und 20 wt. % hergestellt und diese auf Glassubstrate gegossen, um 10 µm – 100 µm-dicke PB-Filme zu erhalten. Anschließend wurden diese Filme mit den gleichen Mess- und Auswertparametern wie in Abs. 9.3.4 verfahren ausgewertet.

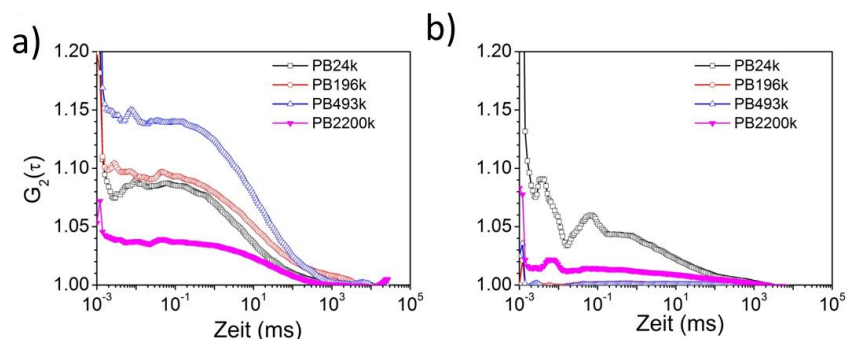


Abbildung 72: Autokorrelationskurven von PB-Toluol-Lösungen (a) nach Trocknung unter Laborbedingungen (b) nach zwölf Stunden Vakuumtrocknung.

Wie bei den Filmen aus Polymerschmelzen sind auch aus Lösung Autokorrelationskurven und somit Autofluoreszenz zu messen (Abbildung 72a). Die Anzahl der fluoreszierenden Teilchen ist auch in den Filmen aus Toluol-Lösungen durch zwölf Stunden Vakuumtrocknung höher, was in einer Autokorrelationskurve nahe eins zu erkennen ist (Abbildung 72b). Ein Vergleich der Anzahl der fluoreszierenden Teilchen oder Diffusionszeiten über diese qualitative Aussage hinaus ist daher nicht möglich.

Für die Diffusionszeiten von PB aus Lösung und Trocknung unter Laborbedingung ist ein Anstieg mit M_w zu beobachten, jedoch liegen die Diffusionszeiten unterhalb denen der Schmelzen (Abbildung 73).

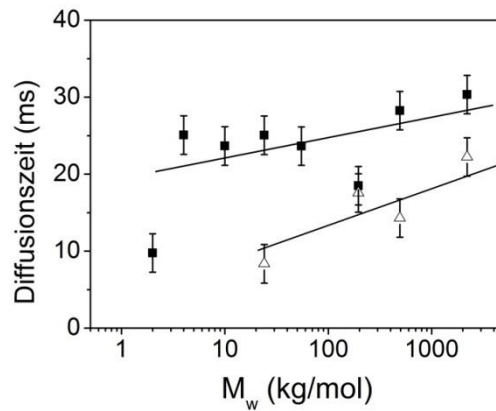


Abbildung 73: Diffusionszeiten der autofluoreszierenden Bestandteile in PB-Filmen mit Lösemittel (offene Dreiecke) und ohne Zugabe von Lösemittel (Vierecke) nach Trocknung unter Laborbedingungen. Linien dienen lediglich zur Führung der Augen.

Die Autodiffusion ist in Filmen aus Polymerlösungen schneller als in Filmen? aus der lösemittelfreien PB-Schmelze. Die Präparationsbedingungen scheinen daher Einfluss auf das Polymergefüge zu haben, z.B. weniger Verschlaufungen durch Anwesenheit von Lösemittelresten.

9.4 Farbstoff in PB und grenzflächennahe FCS

In den vorherigen Abschnitten wurde gezeigt, dass der Ursprung der Autofluoreszenz das PB selbst ist und sich somit nicht entfernen lässt. Daher stellt sich die Frage, ob FCS-Messungen überhaupt an PB-Proben durchgeführt werden können, d.h. ob es eventuell eine Messeinstellung gibt, die die Autofluoreszenz umgeht.

9.4.1 Erprobung der Komponenten

Für die Erprobung der Filter- und Farbstoffkomponenten wurde eine vereinfachte Probengeometrie verwendet (Abbildung 74a). Diese unterscheidet sich zur TIR-FCS-Geometrie (Abbildung 74b) durch die Verwendung eines oberen Deckglases als Abschluss an Stelle eines Prismas. Dies hat zum Vorteil, dass für Evaluierungsmessungen von Systemkomponenten die empfindlichen Pris-

men geschont werden. Als Abstandshalter zwischen dem oberen und unteren Deckglas bzw. Prisma wurde ein 50µm dicker Klebestreifen eingefügt.

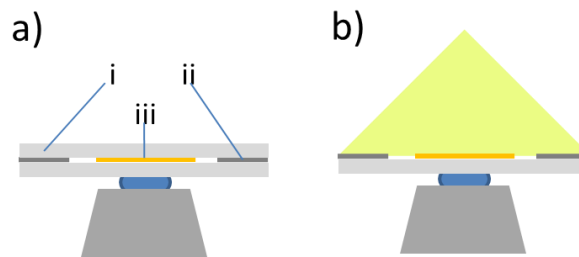


Abbildung 74: (a) erweiterter FCS Proben Aufbau für TIR-FCS-Testmessungen mit i – oberes Deckglas, ii – Abstandshalter, iii – Polymerschmelze (b) TIR FCS Probengeometrie – oberes Deckglas wurde durch Schwerflintprisma ersetzt.

Dieser verhindert eine physikalische Ausdünnung des Polymerfilms, da sich die Gläser sonst anziehen und den Polymerfilm verdrängen würden. Es ist dabei darauf zu achten, dass genügend Abstand lateral zwischen dem Klebestreifen und der Polymerprobe eingehalten wird. Insbesondere bei lösemittelhaltigen Filmen kann es sonst zu einer Vermischung mit der Klebstoffkomponente kommen.

Die Fokussierung des 410 nm Lasers auf die Prismenbasis stellt die größte Herausforderung dar. Das Prisma bewirkt durch den Einfallswinkel des Strahlbündels eine Brechung und Änderung des Fokuspunktes, was die Justierung des Arbeitsabstandes erschwert. Andererseits muss der Fokuspunkt nicht exakt auf der Prismenbasis liegen, da der Fokus des Objektivs sehr viel kleiner ($\sim 1 \times 1 \mu\text{m}^2$) ist als der Strahlfleck des Lasers. Zwar ist der Strahlfleck durch den streifenden Einfall auf $\sim 50 \mu\text{m}$ gestreckt, er hat jedoch im Fokuspunkt die Breite von $4 \mu\text{m}$ beibehalten. Erfolgt die Fokussierung nicht exakt auf die Grenzfläche, vereinfacht dies daher die Justierung, reduziert jedoch gleichzeitig auch die Strahlungsdichte. Ein weiteres Problem zeigt sich beim Auffinden der Grenzfläche.

9.4.2 Position der Grenzfläche

Je geringer der Brechungsindexunterschied zwischen Glas und Probe, umso schwieriger ist es die Grenzfläche aufzufinden (Abbildung 75). Die Reflexion an der Glas-Polybutadien-Grenzfläche ist wegen dem geringen Brechungsindexkontrast von $\sim \Delta n < 0,01$ sehr schwach ausgeprägt und leicht zu übersehen. Die Reflexion des gestreuten Lichtes an der Immersionsflüssigkeit-Substrat-

Grenzfläche kann daher als Orientierungshilfe beim Finden des Glas-Polybutadien-Überganges verwendet werden.

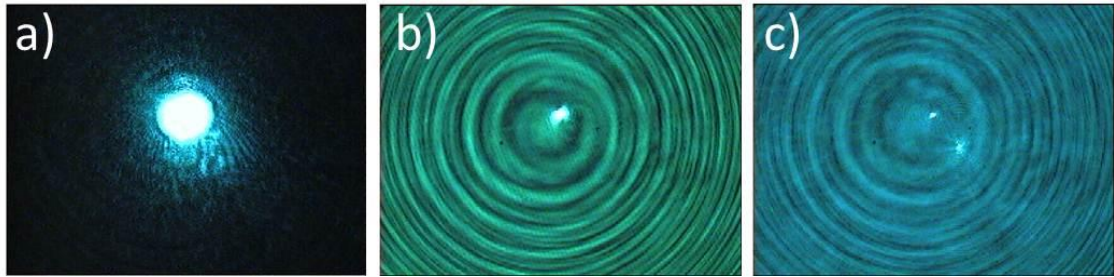


Abbildung 75: optische Reflexion an der Grenzfläche in Abhängigkeit des Brechungsindexkontrastes – reguläre FCS-Anregung (a) Glas-Luft – $\Delta n \sim 0,5$ (b) Glas-Wasser - $\Delta n \sim 0,18$ und (c) Glas-Paraffinöl - $\Delta n \sim 0,04$

Durch Hinzufügen der Glassubstratdicke ($\sim 125 \mu\text{m}$) zu der Position des Immersionswasser-Glas-Reflexes kann die Proben-Grenzfläche aufgefunden werden. Dies ermöglicht die gesicherte Aussage, dass eine Messung in der Probe vorgenommen wurde.

Der hohe Brechungsindexkontrast von Polybutadien-N-SF66 ($\Delta n \sim 0,5$) erleichtert das grobe Auffinden der Grenzfläche. Die exakte Angabe der Grenzflächenposition ist jedoch nicht möglich, da das Messsignal mit der axialen Auflösung des Objektivs gefaltet ist, d.h. sie hat eine Ausdehnung von einigen μm . Nach der Justierung der Positionen der Laser muss die Einstellung der Filter und Anregungswellenlängen des regulären FCS-Lasers erfolgen.

9.4.3 Anpassung der Messeinstellungen

Dazu wird die Autofluoreszenz eines PB10k vermessen und verschiedene Anregungswellenlängen und Transmissionsfilter verwendet (Tabelle 8). Für eine quantitative Vergleichbarkeit ist die Position des Beobachtungsvolumens bei jeder Probe $\sim 10 \mu\text{m}$ von der Grenzfläche entfernt im Polymerfilm.

Tabelle 8: Übersicht zur Parametereinstellung mit Anregungswellenlänge λ Transmissionsfilter (LP - Langpass, BP – Bandpass, QN - Quadronotch) und Lochblendendurchmesser⁶⁵.

Index	λ (nm)	Filter (nm)	Lochblende (μm)
M1	458	LP 475	66
M2	458	BP 530-600	66
M3	488	LP 505	70
M4	488	BP 505-530	70
M5	488	BP 530-600	70
M6	488	BP 560-615	70
M7	488	BP 600-650	70
M8	488	QN 410/488/532/633	70
M9	514	LP 530	74

Bei M1 kann ein Signal-zu-Hintergrund⁶⁶ Verhältnis von $\sim 10:1$ gemessen werden (Abbildung 76a) mit einer deutlichen Autokorrelation der Intensität (Abbildung 76b). Noch ~ 70 nm oberhalb der Anregungswellenlänge (M2) ist ein deutlicher Intensitätsunterschied zum elektronischen Hintergrund (vgl. auch Abbildung 61), d.h. Autofluoreszenz vorhanden (Abbildung 76a). Die Statistik ist mit der gewählten Messzeit nicht ausreichend für eine Autokorrelation (Abbildung 76b).

Bei Anregung mit 488 nm ist für alle Filtereinstellungen eine Autofluoreszenz im Intensitätssignal zu erkennen (Abbildung 76c). Das Maximum der Fluoreszenz scheint bei 530 nm (M5) bis 560 nm (M6) zu liegen, da die Intensität abgesehen vom Langpassfilter (M3), maximal ist.

⁶⁵ Lochblendendurchmesser nach Empfehlung der Gerätebedienungsanleitung

⁶⁶ Elektronischer Hintergrund $\sim 0,35 \pm 0,05$ kHz siehe Abs. 5.1.

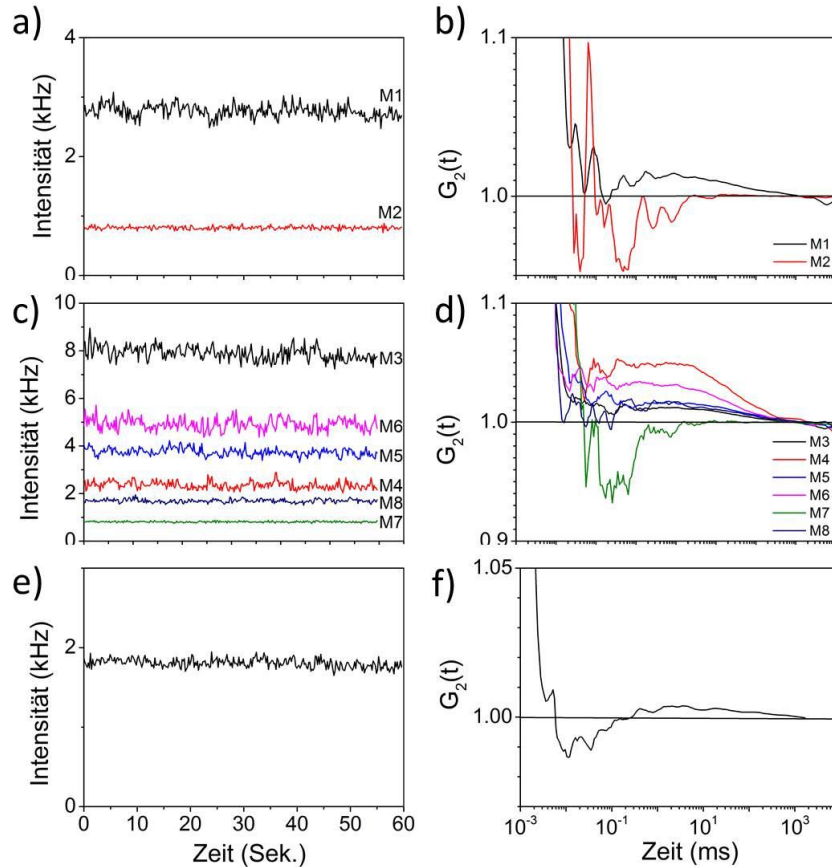


Abbildung 76: FCS-Messung an PB10k 10 µm von Substratgrenzfläche, Fluoreszenzintensität: (a), (c), (e) und Autokorrelation: (b), (d), (f) für unterschiedliche Anregungswellenlängen: 458 nm (a), (b); 488 nm (c), (d) und 514 nm (e), (f).

Der Quadronotchfilter (M8) ist im Bereich des vermuteten Maximums der Autofluoreszenz (530 nm) nicht transmittierend (Abbildung 25b), was die geringe Intensität erklären könnte. Für alle Filter kann wiederum eine Autokorrelation der Intensitäten festgestellt werden (Abbildung 76d). Für M7 scheint wie bei M2 die Statistik der Messung trotz vorhandenem Signal nicht ausreichend zu sein. Die Intensität von M9 ist geringer als es bei den vorherigen Messungen (M1, M3) mit Langpassfilter der Fall war (Abbildung 76e), dennoch kann eine Autokorrelation festgestellt werden (Abbildung 76f). Der Absorptionsquerschnitt der autofluoreszierenden Bestandteile im PB scheint demnach bei 488 nm größer zu sein als bei 458 nm bzw. 514 nm.

9.4.4 Zusammenfassung

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bei allen verwendbaren Wellenlängen und Filtersätzen eine Autofluoreszenz beobachtet werden kann. Langpassfilter sind ungeeignet für die Unterdrückung der Autofluoreszenz, da diese immer das maximal verfügbare Fluoreszenzlicht der Probe transmittieren. Der fluoreszierende Bestandteil im Polybutadien zeigt bei einer Anregung mit 488 nm die maximale Fluoreszenzintensität. Das Maximum der Autofluoreszenz scheint sich bei einer Anregung mit 488 nm bei $545 \text{ nm} \pm 15 \text{ nm}$ zu befinden. Für Filter mit einem Transmissionsfenster 70 nm bis 100 nm über der Anregungswellenlänge ist die Statistik nicht ausreichend für eine Autokorrelation. Der Quadronotchfilter ist für die kombinierten Messungen daher ungeeignet, da die Autofluoreszenz wie bei einem Langpassfilter maximal gemessen wird. Eine Filterung der Autofluoreszenz der 488 nm Anregung ist im kombinierten Messmodus ebenfalls nicht möglich, da deren Autofluoreszenz im Messfenster von 410 nm liegt. Die beobachtete Position der Maxima und Minima der Autofluoreszenz sowie die Verschiebung mit der Anregungswellenlänge ist in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen aus der Fluoreszenzspektroskopie (Abbildung 69). Um den Einfluss der Autofluoreszenz auf die Messung gering zu halten, bietet sich daher nur M2 (TIRFCS: 410nm, FCS: 458 nm, BP 530-600) als mögliche Lösung an (siehe Abs. 9.4.1). Der designierte Farbstoff Coumarin 6 (Abbildung 25) weist im Messfenster jedoch nur eine geringe Emission auf und ist daher in Messungen nicht von PB (Abbildung 69) zu unterscheiden. Polybutadien und insbesondere das System Coumarin 6 - PB sind daher ungeeignet für grenzflächensensitive Messungen.

10 Ergebnisse optischer Messungen

In diesem Abschnitt werden folgende Fragen mit Hilfe von SPR/OWS Messungen an μm -dicken PB-Filmen mit unterschiedlichen Molmassen diskutiert: (i) die Filmstabilität nach der Schleuderbeschichtung (Abs. 10.2), der Einfluss der Umgebung auf die Filmeigenschaften (10.3) sowie (iii) der Nachweis einer Interphase und deren Eigenschaften (Abs. 10.4 & 10.5).

10.1 Herstellung und Eigenschaften des Basisprismas

Als Basissubstrat werden Prismen mit 1-2 nm Chrom- und 50 nm Gold-Beschichtung verwendet. In einem Fall wurde jedoch zusätzlich eine SiO_2 Schicht auf der Goldschicht erzeugt (Abs. 10.5).

Die Rauheit der polierten Glasoberflächen vor der Metallbeschichtung wurde zu 7 nm (RMS) und einem Oberflächenverhältnis von 1,0 (Abbildung 77a) bestimmt. Die Oberflächentopografie des Glases bleibt durch die Bedampfung mit 1 nm Chrom und 50 nm Gold erhalten. Schwerflintglas und Gold sind relativ weiche Materialien und empfindlich für mechanische Beschädigungen, z.B. Verkratzungen (Abbildung 77b).

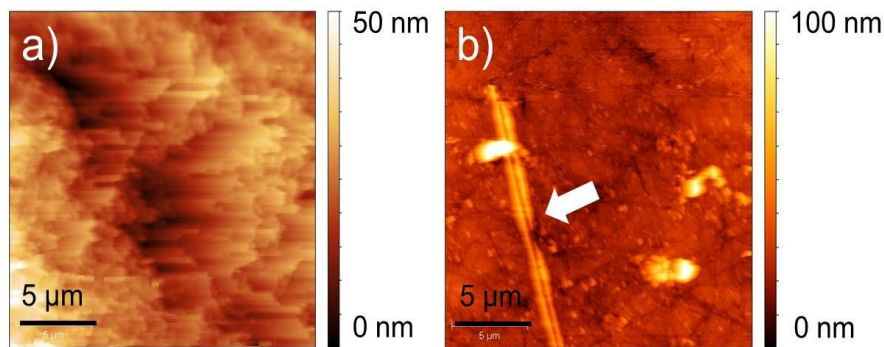


Abbildung 77: Substratcharakterisierung (a) $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ AFM Höhenprofil der Prismen Oberfläche b) $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ AFM Höhenprofil der Oberfläche der Prismen nach der Beschichtung mit 1 nm Chrom und 50 nm Gold. Der Pfeil in (b) deutet auf einen Kratzer in der Gold-Oberfläche.

Die Oberfläche ist mit einer mittleren (RMS) Rauheit von 11 nm und einem Oberflächenverhältnis von 1,0 dennoch glatt. In statischen Kontaktwinkelmess-

sungen (Tabelle 9) wurde eine Oberflächenenergiedichte von 36 mJ/m^2 bei einer Polarität x^P von 0,04 bestimmt (Abbildung 77c) ($RQ = 0,91$).

Tabelle 9: Kontaktwinkel θ unterschiedlicher Flüssigkeiten auf Au(50 nm)-Cr(1 nm)-NSF66 bzw.

Flüssigkeit	θ (°)
Paraffinöl	$7,4 \pm 0,3$
Dijodmethan	$29,9 \pm 1,8$
Formamid	$66,2 \pm 4,0$
Ethylenglycol	$57,8 \pm 3,4$
Wasser	$90,5 \pm 1,6$

Das Substrat ist dem PB somit in Polarität und Absolutwert der Oberflächenenergiedichte sehr ähnlich (siehe Abs. 2.1). Das unter Laborbedingungen auf der Goldoberfläche adsorbierte Wasser hat dabei zu einer Reduktion der Oberflächenenergiedichte des Substrates geführt. ⁽¹⁵⁴⁾

10.2 Filmtrocknung

Nach der Präparation der PB-Filme aus Lösungen müssen sich diese Filme noch nicht zwingend im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Die Anzahl an Vakuolen bzw. das freie Volumen ⁽¹⁵⁵⁾ oder die Kettenkonformation können noch von dem Gleichgewichtszustand durch den Beschichtungsvorgang abweichen ^(74; 11; 68; 156). Der Film kann zudem noch flüchtige Lösemittelreste enthalten, die durch Anlagerung an den Polymerketten ein Anschwellen des Filmes bewirken und zu einer Erhöhung der Kettenmobilität führen können. ^(132; 72)

10.2.1 Trocknungskinetik

Daher wurde die zeitliche Entwicklung von Polybutadienfilmen nach der Präparation mit SPR/OWS untersucht. Als ein Beispiel wird die zeitliche Entwicklung eines PB24k-Filmes mit einer anfänglichen Dicke von $1,5 \mu\text{m}$ gezeigt (Abbildung 78a). Der Film wurde aus einer 7,6 wt. % Toluol-Lösung durch Schleuderbeschichtung (500 rpm, 60 s) hergestellt. Die Probe wurde während

und zwischen den Messungen unter Laborbedingungen unverändert gelagert (22°C, 40 % r.h.) und wiederholt mit p-polarisiertem Licht vermessen.

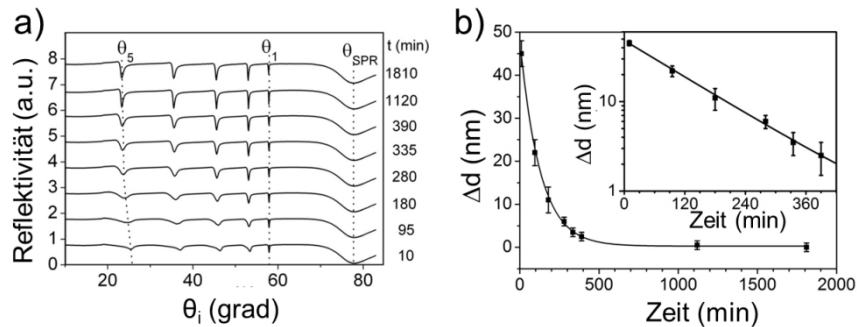


Abbildung 78 (a) SPR/OWS Messungen an PB24k nach unterschiedlichen Zeiten der Präparation bei Lagerung unter Laborbedingungen. Die Zeiten sind jeweils auf die Herstellung bezogen und die Kurven wurden vertikal verschoben. Die gestrichelte Linie zeigt jeweils die Position von θ_5 , θ_1 und θ_{SPR} . (b) Filmdickenänderung Δd als Funktion der Zeit nach der Präparation mit exponentiellem Fit.

Zehn Minuten nach der Beschichtung ist eine Reflektivitätskurve mit fünf relativ schwach ausgeprägten Wellenleitermoden und die Oberflächenplasmonenresonanz zu sehen. Die Wellenleitermoden verschieben sich mit der Zeit zu kleineren Winkeln und werden definierter (geringeres Minimum, kleinere Halbwertsbreite). Die Position der Oberflächenplasmonenresonanz ist unbeeinflusst durch die Trocknung. Nach etwa 390 Minuten ist keine weitere signifikante Änderung der Filmeigenschaften mehr zu beobachten. Durch Modellierung der jeweiligen Schichtdicke lässt sich der zeitliche Verlauf der Schichtdickenänderung bezüglich der Schichtdicke nach Präparation extrahieren (Abbildung 78b). Entscheidend dafür ist dabei die Veränderung der größten Wellenleitermode (θ_5 bei $\sim 23 - 26^\circ$), da diese am empfindlichsten gegenüber Schichtdickenänderungen ist (vgl. auch Abbildung 32). Die Filmdicke nimmt exponentiell von 1518 nm auf 1470 nm ab, mit einer Abklingzeit von 127 min und einer Amplitude von 48 nm. Der Brechungsindex ändert sich dabei jedoch nicht. Dieses exponentiell abklingende Trocknungsverhalten wurde für Polymerschmelzen vorhergesagt⁽¹⁵⁷⁾ und konnte somit experimentell bestätigt werden. Für die Änderung der Schichtdicke um 3,2 % ist vermutlich die Verdunstung von flüchtigem Toluol verantwortlich. Das vom Toluol eingenommene Volumen bleibt dabei nicht frei sondern wird vom PB aufgefüllt, da sich sonst auch der Brechungsindex und nicht nur die Schichtdicke ändern würde. Die Minima der Wellenleitermoden bilden sich während der Trock-

nung immer definierter aus, d.h. die Kopplungseffizienz der Moden verbessert sich. Diese lässt auf eine Verbesserung der Grenzflächenkorrelation schließen, d.h. Reduzierung der Rauheit. Die Position und Form der Oberflächenplasmonenresonanz bleibt von der Trocknung unter Laborbedingungen unbeeinflusst, d.h. die grenzflächennahen Eigenschaften ändern sich durch die Trocknung unter Laborbedingungen nicht.

10.2.2 Filmstabilität

Bei der Untersuchung des Trocknungsverhaltens weiterer Molmassen hat sich gezeigt, dass Filme aus PB mit M_w unter 10 kg/mol unter Laborbedingung nicht stabil sind. Die Anzahl der Wellenleitermoden eines μm dicken PB2k-Films erhöht sich während der Trocknung und die Ausprägung der Wellenleitermoden schwächt sich ab (Abbildung 80a). Dieses Trocknungsverhalten könnte mit einem Polymerrückfluss von den Substraträndern und dem Zusammenfließen des Films zu einem Tropfen interpretiert werden. Die Oberfläche hat dabei eine ausgeprägte Krümmung oder Rauheit, was sich durch die Reduzierung der Kopplungseffizienz der Wellenleitermoden äußert.

Bei einem Film aus PB10k bleibt hingegen die Anzahl der Wellenleitermoden konstant und die Form verbessert sich durch die Trocknung unter Laborbedingungen (Abbildung 80b). Die Molmassen darüber, z.B. PB24k, zeigen hingegen noch einmal eine deutliche Verbesserung der Filmqualität durch stärkere Ausprägung der Wellenleitermoden (Abbildung 80b).

Versuche, innerhalb dieses Beobachtungszeitraumes von diesen Prozessen AFM-Aufnahmen⁶⁷ zu erlangen, waren nicht erfolgreich. Die Polybutadienfilme unter 24 kg/mol haben eine zu geringe Viskosität für die Messungen. Glatte niedermolekulare Polybutadien-Filme (Abbildung 79a) werden während der Annäherung des Cantilevers an das Substrat von der Spitze verdrängt (Abbildung 79b), selbst im berührungsfreien Messmodus.

⁶⁷ APM1000 (Veeco) mit ULNC-AUMT-AB cantilevern (Microscopes)

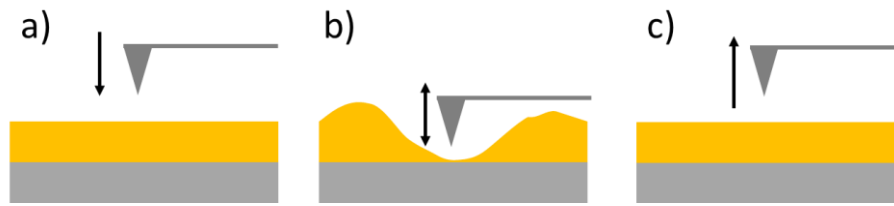


Abbildung 79: Schematische Darstellung zum Versuch niedermolekulare PB-Schmelzen mit einem AFM zu vermessen (a) Annäherung des Cantilevers (b) PB wird durch den Cantilever verdrängt (c) PB fließt in ursprünglich Form zurück

Nach Entfernen des Cantilevers fließt das Polybutadien wieder augenscheinlich in seine ursprüngliche Form zurück (Abbildung 79c).

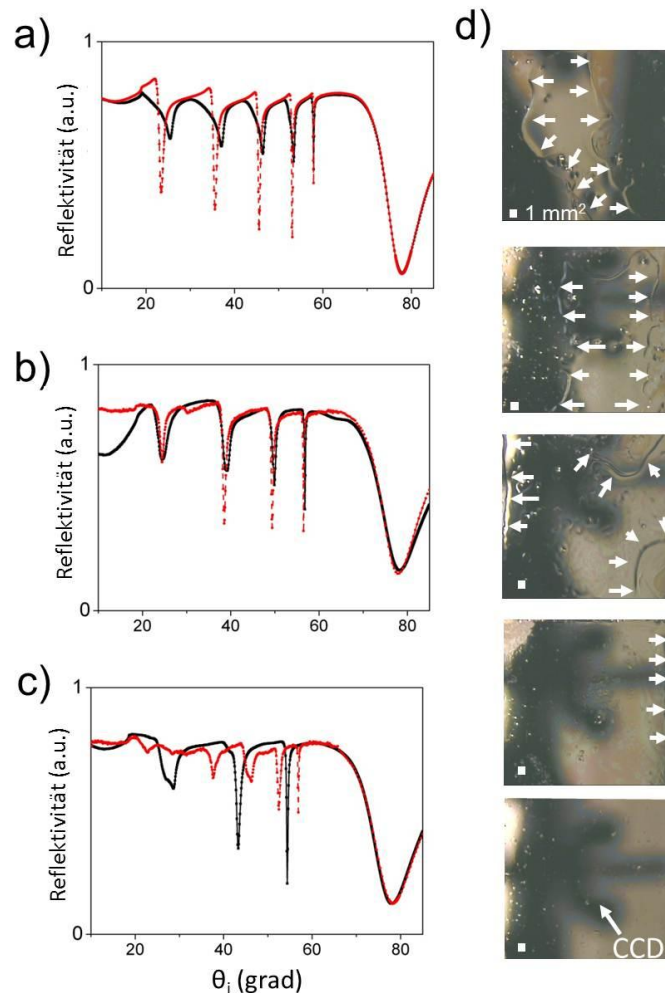


Abbildung 80: SPR/OWS Reflektivität von PB Filmen zehn Minuten nach der Präparation (schwarze Linie) und ~10 Stunden unter Laborbedingungen (gestrichelte rote Linie). (a) PB2k, (b) PB10k, (c) PB24k d) Optische Mikroskopie Bilder von (v. o. n. u) PB2k, PB4k, PB10k, PB24k and PB55k ca. einen Monat

nach der Präparation – Filmgrenzfläche ist mit Pfeilen angedeutet. Kamera mit Stativ ist als Schatten auf Film sichtbar (CCD).

Versuche, den Entnetzungs- bzw. Verbesserungsprozess mit einem differentiellen optischen Lichtmikroskop aufzunehmen, waren ebenfalls nicht erfolgreich. Da noch Wellenleitermoden gemessen werden können, liegt der Schichtdickenunterschied (Rauheit) vermutlich unterhalb der Auflösung des Mikroskops. Das M_w -abhängige Benetzungsverhalten zeigt sich jedoch mit optischer Mikroskopie ca. einen Monat nach der Präparation (Abbildung 80d). Als Substrat wurde jeweils ein Glasträger mit 1 nm Chrom als Haftvermittler für 50 nm Gold verwendet. Für M_w unter 10 kg/mol lassen sich asphärischer Tropfenkonturen beobachten. Filme größer als 10 kg/mol sind stabil, wobei der PB10k-Film eine teilweise Entnetzung in optischer Mikroskopie und eine Verbesserung der Kopplungseffizienz in SPR/OWS Messungen zeigt. Diese Molmasse könnte daher ein Übergang in der Filmstabilität andeuten. Die Position der Plasmonenresonanz ändert sich jedoch kaum, unabhängig von dem Benetzungsverhalten des Filmes. Die Eigenschaften von PB an der Grenzfläche scheinen daher nicht von der Trocknung beeinflusst zu werden. Die Instabilität der PB-Filme mit niedrigen Molmassen erschwert die Bestimmung quantitativer Filmeigenschaften, da der Winkel der Totalreflexion nur ungenau zu bestimmen ist (siehe auch Fitprozedur Abs. 7.6). Werte für diese Molmassen können daher nur teilweise präsentiert werden. Ursache für die Änderung des Benetzungsverhaltens um 10 kg/mol deutet auf einen Endgruppeneffekt hin (siehe Abs. 3.3 und Abbildung 6).

10.2.3 Vakuumeinfluss

Einige PB-Filme wurden zusätzlich zur Labortrocknung ca. zwölf Stunden unter Vakuum gelagert, um zu prüfen ob noch Änderungen im Film stattfinden. Insbesondere sollte festgestellt werden, ob noch flüchtige Lösemittelreste im Film vorhanden sind. Die Lösungsmittelmoleküle sollen dabei aus dem Filmquerschnitt durch Fick'sche Diffusion an die Filmoberfläche gelangen und von dort verdunsten. Dazu muss der Umgebungsdruck unter dem Dampfdruck des Lösungsmittels liegen. Dies wurde bei diesem Experiment mit einer Vakuumpumpe mit Enddruck < 1 mbar realisiert.

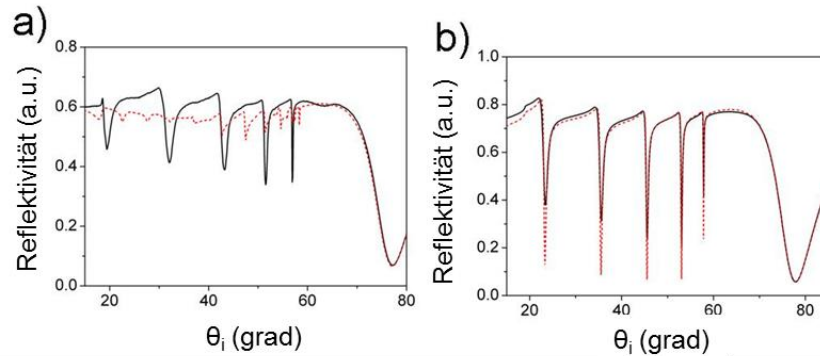


Abbildung 81: SPR/OWS Reflektivität mit Trocknung unter Laborbedingung nach der Schleuderbeschichtung (schwarze Linie) und nach zusätzlicher Vakuumtrocknung (rote gestrichelte Linie) eines Filmes aus (a) PB4.5k nach fünf Stunden Trocknung unter Laborbedingungen und anschließend 16 Stunden Vakuumtrocknung (b) PB24.0k nach 14,5 Stunden Trocknung unter Laborbedingungen und zusätzlich 30 Stunden Vakuumtrocknung.

Für PB-Filme mit molarer Masse unter 10 kg/mol nimmt die Anzahl der Wellenleitermoden durch das Vakuum zu und die Wellenleitermoden sind weniger definiert (

Abbildung 81a). Über 10 kg/mol ist eine geringfügige Verbesserung der Koppelungseffizienz feststellbar, wobei sich die Filmdicke nicht signifikant ändert (

Abbildung 81b). Unabhängig von der Molmasse und im Gegensatz zur Trocknung unter Laborbedingung wird der Winkel der Oberflächenplasmonenresonanz verändert und wird im Detail in Abs. 10.2.3 diskutiert.

10.2.4 Lösungsmiteleinfluss

Um den Einfluss des Lösungsmittels auf die Filmqualität zu untersuchen, wurden PB-Filme aus n-Hexan Lösungen hergestellt und vermessen. Die Farbe der PB-Filme aus n-Hexan-Lösungen mit M_w größer als 24 kg/mol ändert sich im Vergleich zu Filmen aus Toluol-Lösung von transparent zu weiß (nicht gezeigt). Dies bleibt auch nach zwölf Stunden Vakuumtrocknung erhalten und deutet darauf hin, dass Licht im Film gestreut wird, d.h. der Film hat eine hohe Porosität. Diese könnte auf das schnelle Verdunsten des n-Hexans und die zu hohe Viskosität des PBs zum Ausgleich von Defekten zurückgeführt werden.

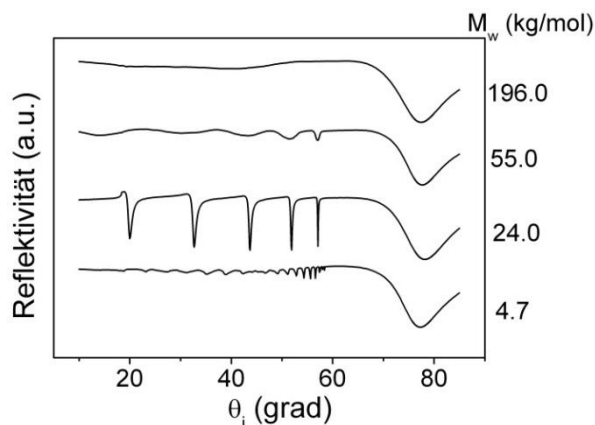


Abbildung 82: Reflexivität für PB-Filme unterschiedlicher Molmassen aus n-Hexan-Lösungen nach zwölf Stunden Vakuumtrocknung.

In diesen Filmen können keine bzw. nur schwach definierte Wellenleitermoden beobachtet werden (Abbildung 82), was auf ein inhomogenes, undefiniertes Wellenleitermedium mit fehlender Grenzflächenkorrelation schließen lässt. Filme mit M_w unter 10 kg/mol sind wie bei den Toluol-Lösungen nicht stabil, erkennbar an der hohen Anzahl an Wellenleitermoden.

10.3 Volumeneigenschaften

Das Trocknungsverhalten und der Einfluss von Lösungsmittel wurden zunächst nur qualitativ betrachtet. Die primären Informationen aus den SPR/OWS-Messungen sind jedoch die Filmdicke und der Brechungsindex (siehe Kapitel 6). Die Filmdicke ist von den Präparationsbedingungen abhängig, z.B. Polymerkonzentration der Lösung, Winkelgeschwindigkeit bei der Schleuderbeschichtung. Der Brechungsindex hingegen kann quantitativ verglichen werden. Zum Vergleich wurde der Brechungsindex der PB-Schmelzen mit einem Abbé-Refraktometer als modellunabhängige Methode bestimmt.

10.3.1 Brechungsindex und Dichte nach Abbé

Von den vorhandenen Polybutadienschmelzen ist die Viskosität bis 24 kg/mol klein genug, so dass deren Brechungsindex ohne Zugabe von Lösemittel direkt mit einem Abbé-Refraktometer bestimmt werden kann. Der Brechungsindex (Tabelle 10) wird dabei durch Messung des jeweiligen Winkels der Totalreflexion bestimmt. Mit Gleichung 25 und Gleichung 29 aus Abs. 2.4 kann unter Berücksichtigung der Endgruppen aus dem Brechungsindex die entsprechende Dichte (Tabelle 10) berechnet werden.

Tabelle 10: Brechungsindex von Polybutadien bestimmt mit einem Abbé-Refraktometer.

Index	$n_D^{20} (\pm 0,0005)$	$\rho_{\text{calc.}} (\text{g/cm}^3) (\pm 0,004)$
PB1k	1,4875	0,858
PB2k	1,5105	0,896
PB4k	1,5140	0,903
PB5k	1,5145	0,905
PB10k	1,5160	0,908
PB24k	1,5180	0,913

Zu erkennen ist eine Zunahme des Brechungsindex und der Dichte mit der Molmasse. Nach grafischer Darstellung ist eine nichtlineare Beziehung für den Brechungsindex (Abbildung 83a) und die Dichte (Abbildung 83b) ersichtlich.

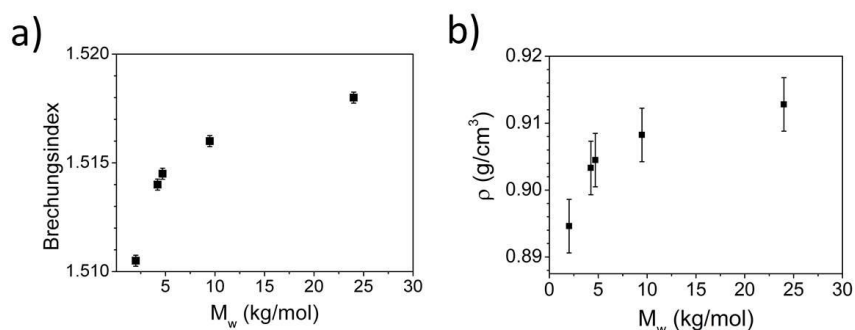


Abbildung 83: (a) Brechungsindex von PB-Schmelzen bestimmt mit einem Abbé-Refraktometer (b) aus (a) berechnete Dichte mit Lorentz-Lorenz-Gleichung.

Die Ursache für diese Abhängigkeit ist vermutlich der abnehmende Einfluss bzw. relative Anteil der Endgruppe an der gesamten Polybutadienkette (Abbildung 6). Aus der Simha-Somcynsky-Theorie wird an den Kettenenden ein größeres freies Volumen erwarten⁽¹⁵⁸⁾ und wurde auch bereits experimentell bestätigt.⁽¹⁵⁵⁾ Die Abnahme der Dichte mit Abnahme der Kettenlänge kann daher durch einer Zunahme der Kettenendendichte erklärt werden. Der Endgruppeneinfluss muss daher beim Heranziehen von Literaturwerten für PB berücksichtigt werden. Gemessener Brechungsindex und berechnete Dichte sind in Übereinstimmung mit bereits bekannten Werten (Abs. 2.1).

10.3.2 Einfluss der Trocknungsbedingungen

PB-Filme unterschiedlicher Molmasse wurden jeweils nach dem Beschichtungsprozess vermessen (Abbildung 84). Die Änderung des jeweiligen Brechungsindex durch mehrstündige Trocknung unter Laborbedingungen bzw. Vakuum ist in Abbildung 84 zusammengefasst. Die Vakuumtrocknung von PB55k-PB2200k fand bei 80 °C statt.

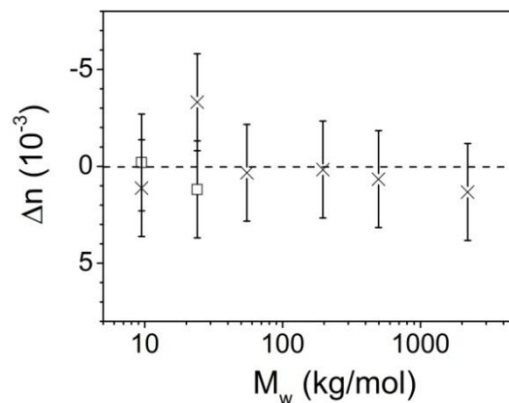


Abbildung 84: Brechungsindexunterschied von PB-Filmen unterschiedlicher Molmassen bestimmt mit SPR/OWS zum Zustand nach der Schleuderbeschichtung (gestrichelte Linie), nach wenigstens 8 Stunden trocknen unter Laborbedingungen (offene Quadrate) bzw. zusätzlichen 12 Stunden Vakuumtrocknung (Kreuz).

Auf Grund der Entnetzung von PB-Filmen unter 10 kg/mol (siehe Abs. 10.2.2) ist deren bestimmter Brechungsindex mit einer größeren Unsicherheit verbunden. Dennoch ist auch wie bei den Messungen mit dem Abbé-Refraktometer (Abs. 10.3.1) mit zunehmender Molmasse ein Trend zu größerem Brechungsindex zu erkennen. Es ist eine Zunahme von $1,512 \pm 0,003$ bei PB10k auf $1,517 \pm 0,003$ bei PB2200k zu erkennen. Die Trocknungsprozesse haben innerhalb der Fehlergrenzen keinen Einfluss auf den Brechungsindex (siehe auch Abs. 10.2.1).

10.3.3 Einfluss des Lösungsmittels

In Abs. 10.2.4 wurde bereits der Einfluss des Lösungsmittels auf die Filmstabilität am Beispiel von Toluol und n-Hexan diskutiert. Aus dem Fit der Wellenleitermoden von PB24k aus n-Hexan-Lösung folgt ein Brechungsindex von $1,508 \pm 0,003$. Innerhalb der Fehlergrenzen ist dies identisch mit dem Wert des Filmes aus Toluol-Lösung ($n = 1,511 \pm 0,003$). Obwohl sich beide Lösungsmittel in

ihren Eigenschaften stark voneinander unterscheiden, sind die Brechungsindizes der PB24k-Filme aus den jeweiligen Lösungen identisch für den Volumenanteil. Der Einfluss des Lösungsmittels auf den Brechungsindex der PB-Filme, d.h. der Lösemittelrestgehalt, scheint daher vernachlässigbar zu sein.

10.3.4 Dispersion

Vergleicht man die Brechungsindizes aus den Abbé-Refraktometer-Messungen mit den Werten aus den SPR/OWS-Messungen, fällt eine Abweichung auf (Tabelle 11). Beim Abbé-Refraktometer wurde der Brechungsindex bei 589 nm (Natrium D-Linie) und 20 °C bestimmt. In den SPR-OWS-Messungen wurde ein HeNe-Laser mit 632,8 nm bei 25 °C Labortemperatur verwendet.

Tabelle 11: Brechungsindex von PB aus Messungen mit Abbé-Refraktometer und SPR/OWS.

Kennzeichnung	$n_{Abbé} \pm 0,0005$	$n_{SPR/OWS}^{Vakuum}$	\pm Fehler (SPR/OWS)
PB1k	1,4875	1,4923	0,0100
PB4k	1,5140	1,5120	0,0025
PB10k	1,5160	1,5116	0,0025
PB24k	1,5180	1,5083	0,0025

Unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit kann ein leicht erhöhter Brechungsindex bei 589 nm festgestellt werden. Diese Abweichung kann durch die Dispersionsrelation von PB oder durch die unterschiedliche Umgebungstemperaturen und Präparationsbedingungen bedingt sein. Eine mögliche Dispersion kann daher in diesem Spektralbereich nur gering sein.

10.4 Ursache und Eigenschaften der Interphase

Bisher wurden die Volumeneigenschaften von PB-Filmen durch Modellierung der Wellenleitermoden diskutiert. Obwohl diese gut modelliert werden können, kann eine Abweichung in der SPR beobachtet werden (Abbildung 85a). In diesem Fall muss an der Goldgrenzfläche eine zusätzliche Schicht eingefügt werden, um auch das Oberflächenplasmon nachzubilden zu können (Abbildung 85b).

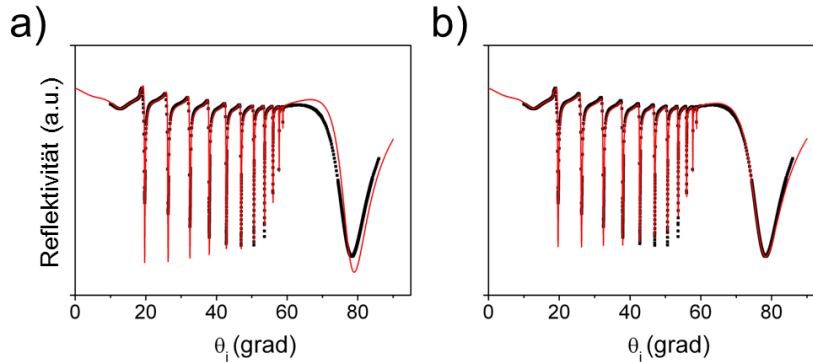


Abbildung 85: Beispiel für die Notwendigkeit eines Mehrschichtmodells mit Experiment (schwarze Punkte) und Modell (rote Linie). (a) Abweichung des Ein-Schicht-Modells in der SPR (bei $\theta_i \sim 80^\circ$) (b) Übereinstimmung der SPR mit Mehr-Schicht-Modell.

Der Polymerfilm wird dazu in einen Volumen- und einen Grenzflächenanteil (Interphase) aufgeteilt. Die Dicke der Interphase ist nach Abs. 7.2.2 mit 160 nm gegeben. In den folgenden Abschnitten wird die Abweichung zwischen Experiment und Modell näher untersucht.

10.4.1 Qualitativer Nachweis

Die Wellenleitermoden können jeweils gut modelliert werden, nur in der Position der Oberflächenplasmonenresonanz kommt es zu einer Abweichung. Zur besseren Übersichtlichkeit wird nur die Position der SPR im Experiment und Modell betrachtet. Die Abweichung von der Position der SPR nach dem Wellenleitermoden-Modell und der tatsächlich gemessenen Position direkt nach der Präparation (*engl. surface plasmon resonance displacement*) ist für alle Molmassen vorhanden. (Abbildung 86a). Außer einer allgemeinen leichten Zunahme des Winkels der Oberflächenplasmonenresonanz ist jedoch kein einheitlicher Trend für die Abweichung zu erkennen. Die Position der SPR des Modells liegt mal oberhalb und mal unterhalb der des Experimentes.

Man könnte vermuten, dass die Abweichung zwischen Modell und Experiment nach der Präparation durch eine Anlagerung von Toluol-Molekülen an der Goldoberfläche stammt. ⁽¹⁵⁹⁾ Diese Schicht sollte durch die Vakuumtrocknung verschwinden und die Abweichung kleiner werden.

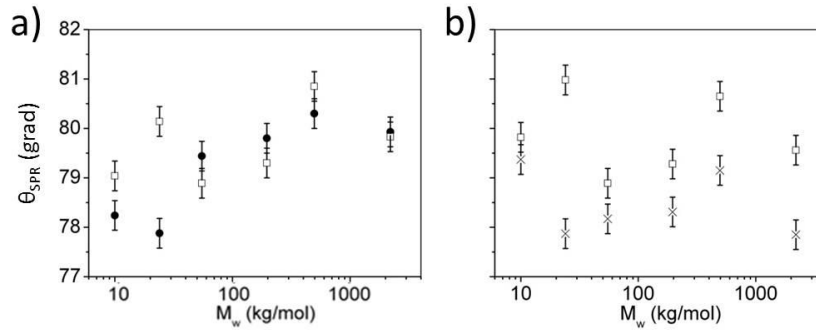


Abbildung 86: Positionen der Oberflächenplasmonenresonanz, an der sie nach Modellierung der Wellenleitermoden erwartet werden (offene Quadrate) und wo sie nach (a) der Präparation der Probe (schwarzer Punkt) bzw. (b) nach Vakuumtrocknung (Kreuz) gemessen wurden.

Stattdessen liegt nach der Vakuumtrocknung der aus der Modellierung erwartete Winkel der SPR immer unterhalb des tatsächlich gemessenen (Abbildung 86b). Nach Abbildung 32 deutet dies auf einen geringeren mittleren Brechungsindex an der Grenzfläche in der Einfallsebene nach Vakuumtrocknung hin. Die Verschiebung der gemessenen SPR-Position unterhalb der modellierten Position durch Vakuumtrocknung schließt daher Goldrauheit oder Lufteinschlüsse als Ursache der Interphase aus (siehe Abs. 7.3).

Die absolute Position der SPR kann durch die Justierung leicht verschoben sein (siehe Abs. 7.5). Der kritische Winkel der Totalreflexion θ_c ist in einer guten Modellierung jedoch identisch mit dem gemessenen. Eine quantitative Aussage über die Abweichung Δ in Abhängigkeit von M_w ist daher mit Bezug auf θ_c möglich.

Gleichung 148:
$$\Delta = (\sin \theta_{SPR} - \sin \theta_c)_{\text{exp}} - (\sin \theta_{SPR} - \sin \theta_c)_{\text{fit}}$$

Die Abweichung Δ beträgt Null, wenn die SPR durch das Ein-Schicht-Modell der Wellenleitermoden beschrieben wird. Innerhalb der Fehlergrenzen ist jedoch eine nahezu konstante Abweichung unabhängig von M_w zu beobachten (Abbildung 87).

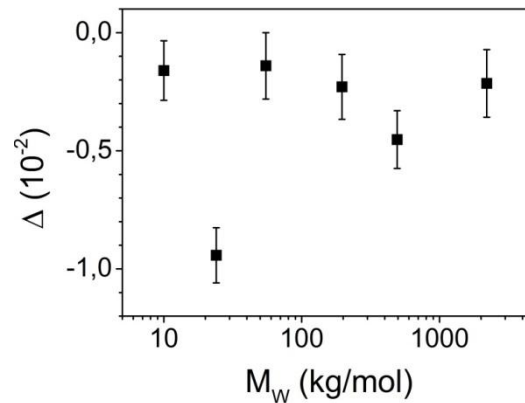


Abbildung 87: Abweichung der modellierten SPR-Position von der gemessenen nach Vakuumtrocknung.

Diese Betrachtung ist frei von Annahmen über die Ursache oder Größe der Interphase und zeigt eine M_w -unabhängige Diskrepanz zwischen Filmeigenschaften im Volumen und in der Interphase. Die Abweichung ist für PB24k besonders groß und konnte durch mehreren Messungen an unterschiedlicher Stellen einer Probe und einer unabhängig präparierten Probe reproduziert werden.

10.4.2 Einfluss des Lösungsmittels

Aus einer Toluol-Lösung konnte für PB24k die stärkste Abweichung des Einschicht-Modells von der gemessenen SPR-Position beobachtet werden (Abbildung 88a). Wiederholte Messungen am gleichen Prisma und anderer Stelle, sowie in einer Wiederholung der Messung auf einem anderen Prisma bestätigen diese Abweichung qualitativ. Die Abweichung der einzelnen Messung ist dabei statistisch unterhalb der Genauigkeit der Methode selbst ($\Delta n = \pm 0,003$). Toluol des gleichen Gebindes wurde zudem für die anderen PB-Toluol-Lösungen verwendet, so dass eine Lösungsmittelverunreinigung ausgeschlossen werden kann.

Für einen PB24k Film aus n-Hexan ist diese Abweichung ($\Delta = (0.2 \pm 0.15) \times 10^{-2}$) jedoch kleiner (Abbildung 88b), aber vergleichbar mit denen der anderen Molmassen aus Toluol-Lösung.

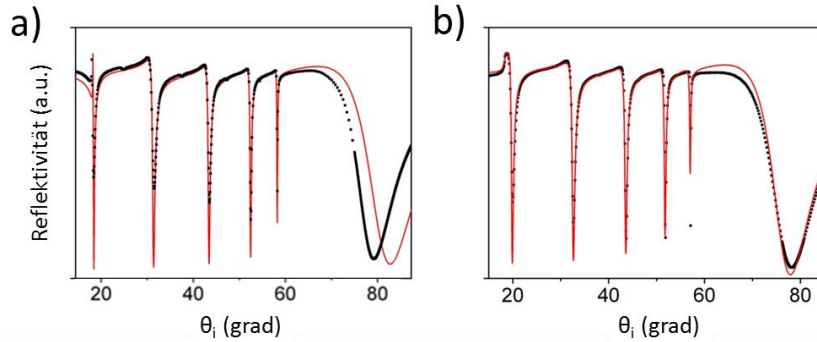


Abbildung 88: Reflektivität an PB24k nach Vakuumtrocknung gemessen (schwarze Punkte) und modelliert (rote Linie) (a) aus Toluol-Lösung bzw. (b) aus n-Hexan-Lösung.

Zwar hat das Lösemittel keine Auswirkung auf den Volumenbrechungsindex (siehe Abs. 10.3.3), dafür scheint es jedoch die Interphaseneigenschaften zu beeinflussen. Diese Abweichung könnte daher einen Übergang im Polybutadienverhalten in der Interphase aus Toluol-Lösung deuten (siehe auch Abbildung 6 & Abbildung 80).

10.4.3 Mehr-Schicht-Modell

Durch ein Mehr-Schicht-Modell (siehe Abbildung 85) können Wellenleitermoden und Oberflächenplasmonenresonanz korrekt modelliert werden. Die Brechungsindexunterschiede Δn_{IP} nach Vakuumtrocknung einer 160 nm dicken Interphase bezüglich des Volumenwertes der jeweiligen Probe sind in Abbildung 89 dargestellt.

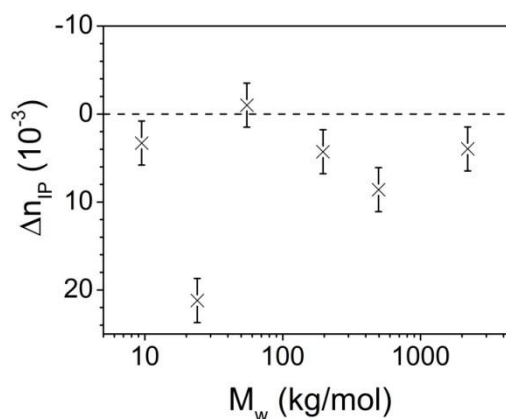


Abbildung 89: Brechungsindexunterschied von PB-Filmen unterschiedlicher Molmassen nach Vakuumtrocknung. Gestrichelte Linie – Volumen, Kreuz - Interphase

Der Brechungsindex der Interphase in diesem Modell ist für alle Molmassen $\sim 0,4\%$ geringer als der Volumenwert. Die Interphase des PB24k-Films zeigt dabei die stärkste Abweichung vom Volumenwert, was nach Abs. 10.4.1 & 10.4.2 zu erwarten ist. Die Tendenz zu geringerem Brechungsindex ist dabei wichtiger (vgl. Abs. 10.4.5), als der absolute Wert, da die exakte Dicke der Interphase nicht bekannt ist (Abs. 7.2.2).

10.4.4 Ursachen der Interphase

Im Volumenteil des Filmes haben PB-Ketten die Form eines Gauß'schen Knäuels (siehe Abs. 2). Für eine Kette gibt es keine Vorzugsrichtung und die Kettensegmente sind willkürlich orientiert, so dass ein isotroper Brechungsindex resultiert. Sollten die Kettensegmente an der Goldgrenzfläche ebenfalls willkürlich orientiert sein (Abbildung 90a), müssen diese kürzer sein (siehe Abs. 10.3.1) um den geringeren Brechungsindex erklären zu können. Ein alternativer Erklärungsansatz wäre eine höhere Lösungsmittelkonzentration, da es einen geringeren Brechungsindex als PB hat. Ein Einfluss des Lösungsmittels konnte jedoch nicht beobachtet werden (Abs. 10.2.4 & 10.3.3).

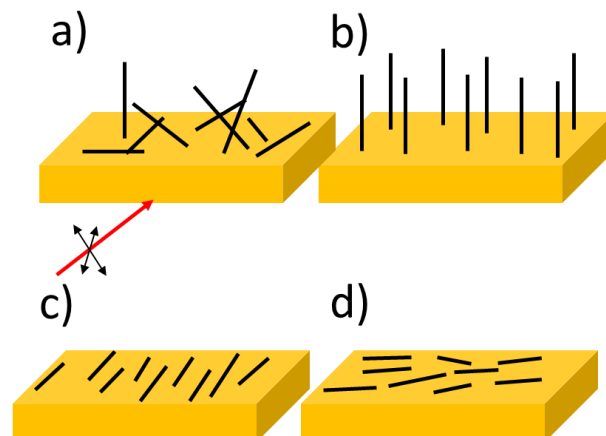


Abbildung 90: Schematische Darstellung zur Orientierung gestreckter PB-Kettensegmente (schwarze Linien) mit Anordnung bezüglich der Goldoberfläche: (a) willkürlich, (b) senkrecht, (c) und (d) parallel. Der Strahleinfall des Lasers (roter Pfeil) mit seinen E-Feldern (schwarze Pfeile) ist zur Orientierung in (a) eingezeichnet.

Gestreckte und orientierte Kettensegmente an der Grenzfläche würden wegen der unterschiedlichen Polarisierbarkeiten parallel und senkrecht zur Kette (siehe Abs. 2.3) zu einer optischen Anisotropie führen. Die Kettensegmente können dabei im Mittel senkrecht (Abbildung 90b) oder parallel (Abbildung 90c & d) zur

Goldoberfläche angeordnet sein. Der Brechungsindex parallel zur Goldoberfläche muss im Mittel jedoch isotrop sein, da ohne äußeren Einfluss beide Orientierungen (Abbildung 90c & d) gleich wahrscheinlich sind. Eine Anordnung parallel zum Substrat würde wegen der höheren Polarisierbarkeit entlang der Polybutadienkette zu einem höheren Brechungsindex in dieser Ebene und einem niedrigeren senkrecht dazu führen. Bei einer bevorzugten Orientierung der Segmente senkrecht zum Substrat sind dementsprechend ein höherer Brechungsindex senkrecht zur Oberfläche und ein niedrigerer parallel dazu zu erwarten. Hinzu kommt durch die Segmentorientierung eine Änderung der Packungsdichte.⁽⁴⁷⁾ Eine Anisotropie ist nur dann nicht nachweisbar, wenn sich die Effekte der Kettenorientierung und Packungsdichteänderung gegenseitig kompensieren.

10.4.5 Anisotropie

Zur Untersuchung der Anisotropie wurde ein PB24k-Film aus n-Hexan-Lösung⁶⁸ auf einem Gold beschichtetem Prisma nach 14 Stunden Vakuumtrocknung (Abbildung 91) mit s- und p-polarisiertem Licht untersucht. Der PB-Film weist eine Dicke von ungefähr 1727 nm auf. Bei Winkeln zwischen 10 und 25° ist dabei ein Justierfehler zu erkennen (siehe Abs. 7.5), der die Daten qualitativ jedoch nicht beeinflusst.

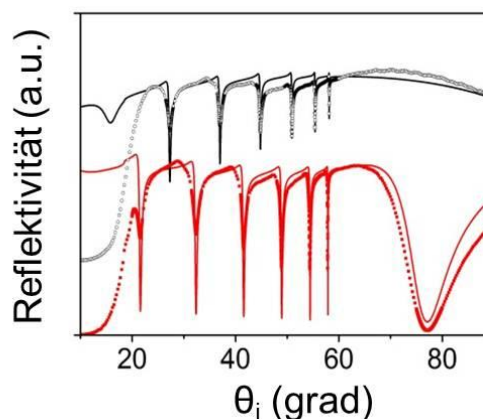


Abbildung 91: Reflektivität von s- bzw. TE-polarisiertem (oben, schwarze Linie – Model; schwarze offene Kreise - Messung) und p- bzw. TM-polarisiertem (unten, rote Linie – Model, rote Quadrate - Messung) Laser von PB24k aus n-Hexan Lösung nach 14 Stunden Vakuum auf Gold beschichtetem Prisma.

⁶⁸ N-Hexan-Lösung und nicht Toluol-Lösung, um einen Lösungsmittelrest auszuschließen

Die Eingangs (Abbildung 85) gezeigte Abweichung der Position der modellierten Oberflächenplasmonenresonanz von der Position der gemessenen Oberflächenplasmonenresonanz weist bereits darauf hin, dass der Brechungsindex der Interphase in wenigstens eine Richtung von dem Volumenbrechungsindex des PB-Films abweichen muss.

Die Spektren (Abbildung 91) wurden wie in Abs. 7.6 beschrieben mit einer isotropen Interphase oder einer anisotropen Interphase modelliert. Der Brechungsindexunterschied der Interphase bezüglich des Volumenwertes ist für die beiden Interphasen-Modelle in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12: Brechungsindexunterschied der Interphase zum Volumenwert eine PB24k Films aus n-Hexan Lösung gemäß verschiedener Interphasen-Modelle.

Interphasen Modell	$\Delta n^{IP} (10^{-3})$	$\Delta n_z (10^{-3})$	$\Delta n_{xy} (10^{-3})$
isotrope Interphase (Gleichung 132)	7	7	7
anisotrope Interphase (Gleichung 131)	4	8	2

Im Modell einer isotropen Interphase (Gleichung 132) im PB24k-Film weist die Interphase einen gemittelten Brechungsindex (Gleichung 133) von ungefähr $1,506 \pm 0,003$ auf und ist damit ungefähr 0,5 % kleiner als der Volumenwert n_{PB}^{bulk} von ungefähr $1,513 \pm 0,003$ (Gleichung 129). Diese Abweichung ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der PB-Filme aus Toluol-Lösungen (Abbildung 89). Mittels Gleichung 134 kann aus dem Brechungsunterschied des gemittelten Brechungsindex der Interphase Δn^{IP} ein ungefähr 1,4 % höher Anteil an freiem Volumen zum Volumenwert ermittelt werden.

Im Modell der anisotropen Interphase (Gleichung 131) weist die Interphase des PB24k-Filmes einen ungefähr 0,2 % niedrigeren Brechungsindex auf als der Volumenwert des PB-Filmes. Dies entspricht einem ungefähr 0,4 % höheren freien Volumen als im Volumenteil des d-PB-Filmes.

Der mittlere Brechungsindex der Interphase teilt sich dabei in einen Brechungsindex von ungefähr 1,511 (Gleichung 130) parallel zur Oberfläche des Substrates und in einen Brechungsindex von ungefähr 1,505 senkrecht zur Oberfläche des Substrates auf.

Mit beiden Interphasen-Modellen können die Spektren modelliert werden. Daher kann angenommen werden, dass Interphasenszenarien zu treffen, d.h. eine Verarmung an PB-Ketten in der Interphase und eine Tendenz der PB-Ketten sich eher parallel zur Substratoberfläche auszurichten. Die Anordnung der PB-

Ketten ergibt sich dabei aus der Polarisierbarkeit der PB-Ketten senkrecht und parallel zu PB-Kette – siehe Abs. 2.3.

Die Oberfläche des Substrates weist eine ähnliche Polarität und Oberflächenspannung (siehe Abs. 10.1) auf wie das PB. Nach Gleichung 53 ist die Grenzflächenenergiedichte damit nahe Null bzw. $\varphi/\sigma_{PB} \sim \text{zwei}$ (Abbildung 8), d.h. die Goldoberfläche kann als neutral betrachtet werden und ist daher energetisch attraktiv. Die Anordnung der PB-Ketten parallel zu der Oberfläche des Substrates ist daher in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Simulationen aus Ref. (27).

10.5 Erhöhung der Interphasensensitivität

Zur Erhöhung der Interphasensensitivität wurde in Abbildung 44b bereits die Erweiterung mit einer SiO₂-Schicht zwischen Gold und Polymer gezeigt. Diese Schicht verändert die Wechselwirkungseigenschaften des Substrates und andererseits reduziert es die Dicke der Schicht mit unbekanntem Brechungsindex innerhalb der Abklinglänge.

10.5.1 Herstellung und Eigenschaften

Die SiO₂-Schicht wird auf der Goldoberfläche durch Kathodenerstäubung (*engl. sputtern*) eines Quarzkörpers (*engl. quartz target*) durch Beschuss mit gasförmigem Argon erzeugt. Durch Variation des Argon-Fluss φ und der Leistung des Mikrowellengenerators P können die Wachstumsrate R und die Eigenschaften der SiO₂-Schicht, z.B. Dichte und Brechungsindex, beeinflusst werden.

Tabelle 13: Parameter Mikrowellengeneratorleistung und Argon-Fluss und daraus resultierende Wachstumsrate

P (W)	Φ (ml/min.)	R (ML/s)
200	20	0,10 ± 0,05
250	25	0,15 ± 0,05
350	30	0,25 ± 0,05
500	35	0,65 ± 0,15

Aus unterschiedlichen Parameterpaaren (Tabelle 13) wurden mit SPR/OWS-Messungen an ~ 600 nm dicken SiO₂ mit s- und p-polarisiertem Licht der Bre-

chungsindex und die Dicke der erzeugten Schichten evaluiert. Die Schicht ist dabei dick genug, um der Reflektivität von s- und p-polarisiertem Licht genau bestimmt werden zu können. Die Wachstumsrate ist gegeben als Zahl der Monolagen, die pro Sekunde aufgetragen werden.

Aus Abbildung 92 ist ersichtlich, dass der Brechungsindex mit Erhöhung der Wachstumsrate erst zunimmt und dann stagniert. Vermutlich können bei geringen Raten die Monolagen nicht geschlossen werden, so dass eine poröse SiO_2 Schicht entsteht. Ab einer Wachstumsrate von $\sim 0,3$ ML/s kommt es nicht weiter zur Verdichtung der Schicht, andererseits nimmt die Oberflächenrauheit zu (nicht gezeigt).

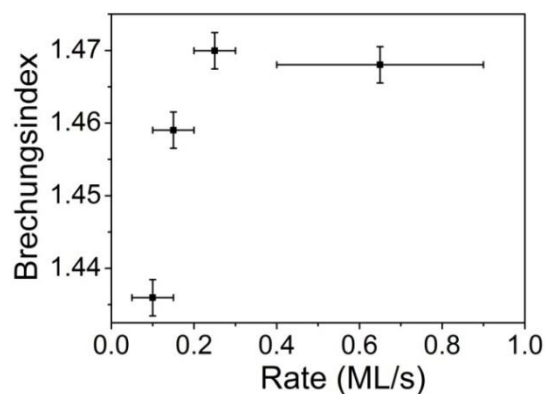


Abbildung 92: Brechungsindex als Funktion der Wachstumsgeschwindigkeit (Monolagen/Sekunde) von SiO_2 -Kathodenzerstäubung.

Reines SiO_2 ohne Beimengung von $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Soda) oder CaO ist auch als Kieselglas (*engl. fused silica*) bekannt und hat bei 632,8 nm und 25°C einen Brechungsindex von $1,45735 \pm 0,00003$.⁽¹⁶⁰⁾ Die ideale Wachstumsrate liegt daher bei $0,15 \pm 0,05$ ML/s.

Mit dieser Rate wurde eine SiO_2 -Schicht mit 80 nm Dicke auf einem goldbeschichteten (50 nm + 1 nm Chrom) Prisma hergestellt. Die 80 nm dünne SiO_2 -Schicht soll dabei die Interphasen-Sensitivität der Oberflächenplasmonenresonanz und das Wechselwirkungspotential ändern. Das Ergebnis der Kontaktwinkelmessungen für das Schichtsystem: 80 nm SiO_2 , 50 nm Gold, 1 nm Chrom auf N-SF66 ist in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14: Kontaktwinkel θ unterschiedlicher Flüssigkeiten auf SiO₂(80 nm)-Au(50 nm)-Cr(1 nm)-NSF66 bzw.

Flüssigkeit	θ (°)
Paraffinöl	9,1 ± 2,7
Dijodmethan	36,0 ± 0,7
Formamid	8,8 ± 1,5
Ethylenglycol	9,0 ± 1,5
Wasser	9,7 ± 1,5

Aus AFM Aufnahmen folgt eine RMS Rauheit von 3 nm und ein Oberflächenverhältnis von 1,08 (siehe Abs. 4.1). Damit ergibt sich eine Oberflächenenergiedichte von 72 mJ/m² bei einer Polarität von 0,36 (RQ = 0,96). Das Wechselwirkungsverhältnis ϕ/σ_1 entspricht demnach 1,13, d.h. der Energiegewinn durch Benetzung des Substrates ist positiv, aber gering (Abbildung 8).

Die Adhäsion der SiO₂-Schicht auf der Goldoberfläche ist nur gering, so dass diese sehr empfindlich gegenüber mechanischen Beschädigungen ist, insbesondere wenn diese die Schicht durchdringen. Dadurch kann es bei der Benetzung mit Flüssigkeit, z.B. beim Reinigen oder Beschichten, zu einem Unterspülen der SiO₂-Schicht kommen. Die Flüssigkeit führt dabei zu einer Riss- oder Kanalbildung zwischen Gold- und SiO₂-Schicht und ist daher leicht zu erkennen.

10.5.2 Erhöhung der Interphasensensitivität

Auf das goldbeschichtete Prisma mit 80 nm dicker SiO₂-Schicht wurde ein Polybutadien-Film aus PB196k aus 2,7 wt. % Toluol-Lösung entsprechend Abs. 4.1 aufgetragen. Der PB196k-Film weist nach der Präparation eine Dicke von ungefähr 2380 nm auf. Die Reflektivität wird entsprechend der Vorgehensweise für eine anisotrope Interphase (siehe Abs.7.6) vermessen und modelliert (Abbildung 93).

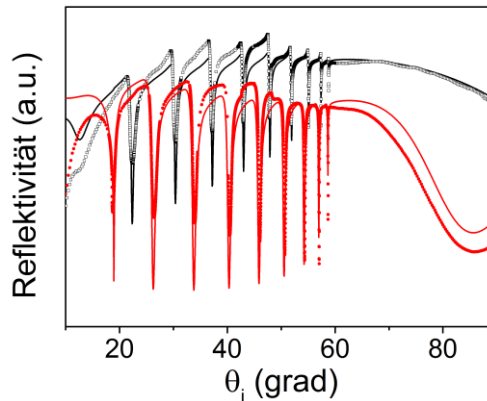


Abbildung 93: Reflektivität von s- bzw. TE-polarisiertem (oben, schwarze Linie – Model; schwarze offene Kreise - Messung) und p- bzw. TM-polarisiertem (unten, rote Linie – Model, rote Quadrate - Messung) Laser von PB196k aus Toluol Lösung nach 14 Stunden Vakuum auf SiO₂-Gold beschichtetem Prisma.

Messungen wurden jeweils nach der Präparation und nach einer Trocknung in Vakuum für 14 Stunden durchgeführt.

Die Anregung des Oberflächenplasmons erfolgt an der Gold-SiO₂ Grenzfläche. Von den 160 nm Abklinglänge des Oberflächenplasmons sind 80 nm von der SiO₂-Schicht eingenommen und daher nur 80 nm vom PB. Dadurch kann die Sensitivität für die d-PB-Interphase erhöht werden. Die Ergebnisse der Modellierung für eine anisotrope Interphase nach der Präparation und der Trocknung sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

Tabelle 15: Brechungsindexunterschied der Interphase zum Volumenwert eines PB196k Films aus Toluol-Lösung gemäß verschiedener Interphasen-Modelle. Ergebnisse der Modellierung von PB196k aus Toluol-Lösung mit Annahme einer anisotropen Interphase.

Interphasen Modell	$\Delta n^{IP} (10^{-3})$	$\Delta n_z (10^{-3})$	$\Delta n_{xy} (10^{-3})$
nach der Präparation	-184	-417	-68
nach zusätzlich 14 Stunden Vakuum	-184	-348	-102

Der Brechungsindex des Volumenteils ist durch die Trocknung innerhalb der Fehlergrenzen unverändert ($1,512 \pm 0,003$) und in Übereinstimmung mit dem Volumenwert auf dem Prisma mit Gold-Oberfläche (siehe Abs. 10.3). Die Schichtdicke nimmt durch die Trocknung um 2,6 % zu (nicht gezeigt). Dies

könnte mit einer anderen Messposition und natürlichen Filmdickenschwankungen erklärt werden.

Im Gegensatz zu dem PB24k-Film auf dem Prisma mit Goldoberfläche (Abs. 10.4.5) weist der PB196k-Film auf dem Prisma mit SiO₂-Oberfläche einen höheren Brechungsindex auf als der Volumenwert. Weiterhin ist der Betrag des Unterschiedes des mittleren Brechungsindex der Interphase zu dem Brechungsindex des Volumenwertes auf dem Prisma mit SiO₂-Oberfläche ungefähr 26-mal größer als auf dem Prisma mit Gold-Oberfläche.

Das geometrische Mittel des Interphasenbrechungsindexes ist ~12 % höher als der Volumenwert und ändert sich durch die Trocknung nicht signifikant.

Der Brechungsindex senkrecht zu der Oberfläche des Substrates nimmt durch die Trocknung ab, während der Brechungsindex parallel zu der Oberfläche des Substrates zunimmt. Der Brechungsindex ist senkrecht zur Oberfläche des Substrates stets größer als der parallel zu Oberfläche des Substrates, d.h. die PB-Ketten sind daher vermutlich bevorzugt senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichtet (vgl. Abs. 10.4.4).

Die Änderung der Brechungsindizes durch die Trocknung könnte auf eine Umorientierung der Ketten durch Vakuum deuten, wie sie eventuell auch in der Verschiebung des Plasmons auf Gold bereits sichtbar war (vgl. Abbildung 86). Der höhere mittlere Brechungsindex der Interphase lässt eine dichtere Packung der PB-Ketten nahe liegen, d.h. eine höhere Dichte in der Interphase bezüglich des Volumenwertes des PB-Filmes vermuten.

Die höhere Polarität des Prismas mit SiO₂-Schicht (siehe Abs. 10.1) reduziert den Energiegewinn der Benetzung mit PB (siehe Abs. 10.5.1) und macht sie weniger attraktiv. Daher sind die Ketten vermutlich bevorzugt senkrecht zu der Oberfläche des Substrates orientiert, um den Kontakt mit dem Substrat je Kette zu reduzieren. Eine Streckung von PB-Ketten, insbesondere des trans-Isomers, kann zu einer Kristallisierung der Ketten führen.^(161; 3) Dies könnte den höheren Brechungsindex in der Interphase und somit die Verdichtung erklären. Die Ordnung der Ketten gleicht dabei vermutlich eher einer Korrelation benachbarter Ketten und kann stark lokalisiert sein.⁽¹⁶²⁾

11 Ergebnisse der Neutronenreflektometrie

Die einzelnen Unterkapitel in diesem Abschnitt beziehen sich auf das Messkonzept in Abbildung 51. Die Substrateigenschaften sind Ausgangspunkt der Diskussionen der Polymerinterphasen. Daher werden zunächst das chemische Wechselwirkungspotential und die topografischen Eigenschaften von Substraten untersucht, die mit denen vergleichbar sind, auf denen die PB-Filme aufgebracht werden.

Nach der Diskussion der Substrateigenschaften werden die Proben mit PB-Filmen zunächst qualitativ betrachtet (step III und step VII in Abbildung 51). Anschließend werden unterschiedliche Modellansätze zum Beschreiben der NR-Spektren untersucht.

11.1 Substrateigenschaften

Die Topografie der Substrate kann gemäß Abs. 4.1.1, und das chemische Wechselwirkungspotential gemäß Abs. 4.1.2 bestimmt werden. Die Substrate, die für die Kontaktwinkelmessungen verwendet wurden, können nicht mehr als Substrate für die Neutronenreflektometrie genutzt werden, da die Substratoberfläche noch Flüssigkeitsreste aufweisen könnte. Daher wurden extra für die Kontaktwinkelmessungen Substrate (5“ Si-Wafer mit einer Dicke von 0,25 mm) verwendet, die gemäß Abs. 8.2.3 und 8.2.4 hergestellt wurden. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Oberflächenspannungen der Substrate für die Neutronenreflektometrie ähnlich den gemessenen Oberflächenspannungen ausgebildet sind.

Die Größe und das Gewicht der Si-Wafer für die Neutronenreflektometrie verhinderten das direkte Vermessen der Oberflächentopografie mittels AFM bei verfügbaren AFM-Anlagen. Daher wurden Teile der Substrate der Kontaktwinkelmessungen für die AFM-Messungen zur Bestimmung der Oberflächentopografie verwendet.

Die Dicke der SiO₂-Schichten der Substrate in den Kontaktwinkel- und AFM-Messungen konnte bei beiden Substraten (step II und step VI in Abbildung 51) mittels Weißlichtinterferometrie zu ungefähr 2600 Å bestimmt werden (nicht dargestellt).

Nach der Oxidation ist die Oberflächen sehr glatt und zeigt eine RMS-Rauheit von 4 Å (Abbildung 94a) bzw. lokal 1 Å (Abbildung 94b) sowie ein Oberflächenverhältnis von 1,00 auf.

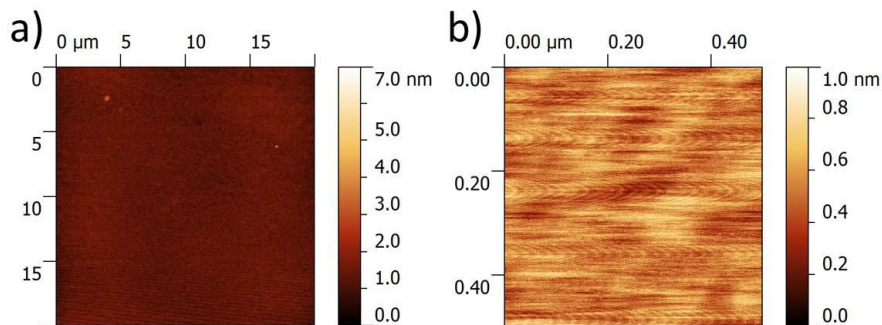


Abbildung 94: Beispiel für die Topografie von 260 nm SiO₂ auf Si aufgenommen mit einem JEOL AFM im *non-contact mode*. (a) 20 x 20 μm² (b) 0,5 x 0,5 μm²

Aus den Kontaktwinkeln (Tabelle 16) wurde unter Berücksichtigung des Oberflächenverhältnisses die Oberflächenenergiedichte (siehe Abs. 4.1.2) bestimmt.

Tabelle 16: Kontaktwinkel auf 260 nm SiO₂ auf Si bzw. auf TEOS mod. PB. Modifizierten SiO₂ (260 nm) auf Si.

Flüssigkeit	θ (grad) SiO ₂ on Si	θ (grad) TEOS mod. PB
Paraffinöl	54,9 ± 3,8	29,6 ± 6,1
Dijodmethan	61,3 ± 1,4	56,1 ± 1,0
Formamid	62,2 ± 3,5	52,2 ± 4,0
Ethylenglycol	58,7 ± 2,5	51,3 ± 4,0
Wasser	83,3 ± 2,0	72,3 ± 1,7

Diese beträgt 30 mJ/m² bei einer Polarität von 0,3 (RQ = 0,9337). Das Substrat hat somit eine leicht geringere Oberflächenenergiedichte als PB (33-36 mJ/m²) und ist dabei polarer ($\Delta x^P \sim 0.3$). Das Wechselwirkungsverhältnis ϕ/σ_{PB} beträgt $\sim 1,5$, womit Δg reell wird und $\sim -\sigma_{PB}$ beträgt (siehe Abs. 3.2). Eine Benetzung von PB kann daher allein auf Grund der Wechselwirkung stattfinden, jedoch auch noch von weiteren Effekten überlagert sein.

Ein parallel oxidierter Si-Wafer wurde, wie in Abs. 8.2.4 beschrieben, chemisch modifiziert. Die Oberfläche zeigt in der 20 x 20 μm² AFM-Aufnahme eine Rauheit von 13 Å und ein Oberflächenverhältnis 1,0.

Die Kontaktwinkel der Flüssigkeiten sind auf dem silanisieren Substrat (step VI in Abbildung 51) konsistent niedriger als auf dem unsilanisierten Substrat (step II in Abbildung 51). Insbesondere der niedrigere Kontaktwinkel von Paraffinöl deutet auf eine bessere Benetzbarkeit des chemisch modifizierten Substrates für Kohlenwasserstoffe hin.

Aus der Auswertung der Kontaktwinkelmessungen (Tabelle 16) folgt, dass PB modifiziertes, thermisch-oxidiertes Silizium eine Oberflächenenergiedichte von 36 mJ/m^2 mit einer Polarität von 0,3 ($RQ = 0,9728$) hat.

Die chemische Modifizierung des Substrates, d.h. die Silanisierung, führt demnach zu einer geringfügigen Erhöhung der Rauheit und der Oberflächenspannung des Substrates. Die Oberflächenspannung ist nach der chemischen Modifikation jedoch noch im Bereich der Oberflächenspannung von PB. Die Hauptaufgabe der TEOS-PB-Schicht ist es, einen direkten Kontakt der PB-Moleküle, beispielsweise der Endgruppen, mit der SiO_2 -Oberfläche zu verhindern. Als Schlussfolgerung kann daher festgehalten werden, dass die Silan-Schicht eine Änderung der Entropie der Kettenanordnung bewirken kann, ohne dabei die Oberflächenspannung signifikant zu beeinflussen. Die chemische Modifizierung erhöht den Absolutwert der Oberflächenenergiedichte, bei gleichbleibender Polarität. Dadurch erhöht sich ϕ/σ_{PB} auf 1,7 (Gleichung 47) und Δg steigt auf $\sim 1,8\sigma_{PB}$ (Abbildung 8). Das silanierte Substrat ist demnach für PB energetisch attraktiver als das unsilanisierte SiO_2 .

Die Oberflächenspannungen beider Substrate sind vergleichbar mit denen des PB, allerdings sind die Polaritäten der Substrate sehr viel höher als die Polarität des PB. Daher können die Substrate nicht als „PB-neutral“ betrachtet werden.

Neben den chemisch-topografischen Eigenschaften ist die Kenntnis der SLD-Profile der Substrate (step II und step VI in Abbildung 51) für die Modellierung und Interpretation der NR-Spektren mit PB-Filmen (step III und step VII in Abbildung 51) entscheidend.

Das thermisch oxidierte Silizium ist die Basis für die weiteren Messungen. Daher wurde der q_z -Bereich der kritischen Kante mit Einfallswinkeln von $0,2^\circ$ und $0,4^\circ$ vermessen (Tabelle 17). Durch die weiteren Einfallswinkel von $0,8^\circ$ und $1,6^\circ$ konnte ein q_z -Bereich bis $0,15 \text{ \AA}^{-1}$ abgedeckt werden. Nach der Vermessung des thermisch oxidierten Si-Wafer hat sich gezeigt, dass ein Einfallswinkel von $0,2^\circ$ ausreichend für die Vermessung der kritischen Kante ist, d.h. $0,4^\circ$ nicht notwendig ist. Dafür wurde der maximale Einfallswinkel auf $2,0^\circ$ erhöht und so ein q_z -Bereich bis $0,18 \text{ \AA}^{-1}$ abgedeckt.

Tabelle 17: Messparameter für thermisch oxidierten Silizium-Wafer.

Winkel (°)	Messdauer (h) step II Abbildung 51	Messdauer (h) step VI Abbildung 51
0,2	0,5	1
0,4	1	-
0,8	6	6
1,6	40	-
2,0	-	37

Die NR-Spektren thermisch oxidierten Siliziums (step II in Abbildung 51) und zusätzlich silanisierten, thermisch oxidierten Siliziums (step VI in Abbildung 51) mit modellierter Reflektivität sind in Abbildung 95 dargestellt.

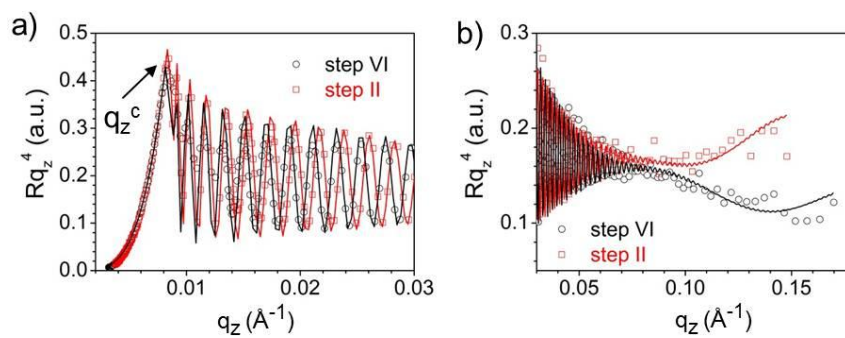


Abbildung 95: Fresnel-Darstellung der Neutronenreflektivität mit modellierten Reflektivitäten (Linien) von thermisch oxidiertem Silizium (rote, offene Quadrate; Modell – rote Linie) und zusätzlich silanisiertem, thermisch oxidierten Silizium (schwarze offene Kreise; Modell – schwarze Linie) (a) niedriger q_z -Bereich und (b) hoher q_z -Bereich.

Für eine deutlichere Unterscheidbarkeit der Daten im hohen q_z -Bereich wurde die Reflektivität mit q_z^4 multipliziert. Diese Art der Präsentation der Daten wird auch Fresnel-Darstellung genannt.

Die NR-Spektren der Substrate (step II und step VI in Abbildung 51) weisen eine große Ähnlichkeit auf. Der q_z^c -Wert der Grenze der Totalreflektion q_z^c ist in beiden NR-Spektren ähnlich und weist einen Wert von ungefähr 0.008 \AA^{-1} auf. Die SLD von SiO_2 ($3,47 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) ist typischerweise größer als die SLD von Si ($2,07 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$). Daher ist der Brechungsindex für Neutronen von SiO_2 kleiner als für Si, da der Brechungsindex ungefähr berechnet wird aus:

Gleichung 149:
$$n = 1 - SLD \cdot \frac{\lambda^2}{2\pi}$$

mit λ der Wellenlänge eines Neutrons. Die Absorption kann in dem Modellsystem vernachlässigt werden, da diese typischerweise sehr viel kleiner als 10^{-9} \AA^{-2} ist. Daraus ist ersichtlich, dass die Totalreflektion an der Si- SiO_2 -Grenzfläche erfolgt. Somit ist der q_z^c -Wert proportional zu der Streulängendichte von SiO_2 . Der q_z^c -Wert passt zu einer SiO_2 -SLD von ungefähr $(3,48 \pm 0,02) \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert für natives Siliziumoxid oder Kieselglas ($3,47 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) gemäß dem National Institute of Standards and Technology (NIST). Der angegebene experimentelle Fehler bezieht sich dabei auf die Genauigkeit der modellierten Reflektivität, die von dem Abstand benachbarter Datenpunkte an der Kante der Totalreflektion beeinflusst wird.

Aus der Periodizität von elf Kiessig-Oszillationen in einem q_z -Bereich von ungefähr $0,035 \text{ \AA}^{-1}$ bis ungefähr $0,060 \text{ \AA}^{-1}$ kann die Dicke der SiO_2 -Schicht (step II Abbildung 51) auf ungefähr 2770 \AA abgeschätzt werden. Aus der Periodizität von zwölf Kiessig-Oszillationen in einem q_z -Bereich von ungefähr $0,035 \text{ \AA}^{-1}$ bis ungefähr $0,060 \text{ \AA}^{-1}$ kann die Dicke der chemisch modifizierten SiO_2 -Schicht (step VI Abbildung 51) auf ungefähr 2790 \AA abgeschätzt werden. Die Abweichungen zu den angestrebten 2500 \AA gemäß Deal-Grove-Model betragen ungefähr 11 % und sind vermutlich auf die Nachoxidation in der Abkühlphase zurückzuführen (siehe Abs. 8.2.3.5). Die größere Dicke der SiO_2 -Schichten ist jedoch nicht nachteilig (siehe Abs.8.2.3). Der Unterschied zwischen beiden SiO_2 -Schichten kann mittels der TEOS mod. PB-Schicht bedingt und/oder mittels unterschiedlicher Oxidations- und Kühlungsbedingungen verursacht sein, da die Si-Wafer für die Oxidation im Ofen übereinander gestapelt wurden.

Obwohl die Substrate von den q_z^c -Werten und den Kiessig-Oszillationen her sehr ähnlich sind, kann im hohen q_z -Bereich eine abweichende Reflektivität erkannt werden (Abbildung 95b), wobei unter dem hohen q_z -Bereich die Menge der q_z -Werte verstanden werden kann, die größer als ungefähr $0,1 \text{ \AA}^{-1}$ ist. Das

Substrat mit Silan-Schicht (step VI) zeigt dabei eine niedriger Reflektivität im hohen q_z -Bereich als das Substrat ohne Silan-Schicht (step II).

Von dem monofunktionalen TEOS mod. PB Silan mit einer PB-Molmasse von 4,2 kg/mol kann das Bilden einer selbst-organisierten Monolage erwartet werden. Die Monolage sollte dabei ungefähr die Dicke des Trägheitsradius des PB aufweisen, der gemäß Abs. 2.2 bei ungefähr 60 Å ausgebildet sein sollte. Die SLD des protonierten TEOS mod. PB (ungefähr $0.80 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$)⁽³⁾ liegt zwischen der SLD von SiO₂ ($3,47 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) und Luft ($0 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$). Der Verlauf des Brechungsindex dn wird daher qualitativ nicht durch die Silan-Schicht verändert. Allerdings weist die TEOS. mod. PB-Schicht eine größere theoretische Dicke auf als der SLD-Abfall an der SiO₂-Luft-Grenzfläche des Substrates ohne Silan-Schicht. Mit anderen Worten: die Silan-Schicht ist dicker als die Rauheit der SiO₂-Oberfläche. Dadurch wird die Größe des Bereiches dz vergrößert, innerhalb dessen die Brechungsindexänderung erfolgt. Somit verringert sich die Brechungsindexänderung dn/dz und mit Gleichung 141 auch die Reflektivität.

Die verringerte Reflektivität des Substrates mit Silan-Schicht kann daher als Anzeichen für das Vorhandensein von TEOS mod. PB angesehen werden. Neben der geringeren Reflektivität deutet auch die verbesserte Benetzbarkeit und die höhere Rauheit (siehe oben) auf das Vorhandensein von TEOS mod. PB auf der SiO₂-Oberfläche (step VI) hin.

Die modellierten SLD-Profile der Substrate lassen eine Abnahme der SLD an der Si-SiO₂-Grenzfläche unter den SLD-Wert von Si erkennen. Diese Effekte sind innerhalb des Modellierungsansatzes und der Auflösung in guter Übereinstimmung mit theoretischen Betrachtungen der Si-SiO₂-Grenzfläche.⁽¹⁴⁰⁾ Weiterhin ist ein Abfall der SLD der SiO₂-Schicht an der Grenzfläche zu Luft zu kennen. Dieser Abfall kann als Rauheit der SiO₂-Oberfläche interpretiert werden. Die Rauheit der SiO₂-Oberfläche ist dabei höher als die in den AFM-Messungen erwartete Rauheit, wobei die Schichten mit dem Index 8 in Tabelle 18 als Rauheit interpretiert werden. Dies könnte mittels der Größe der NR-Substrate bedingt sein, über die in den NR-Messungen gemittelt wird.

Die SLD-Profile der besten Fits der Substrate (Linien in Abbildung 95) nach dem ersten Modell-Ansatz (siehe Abs. 8.1.4.1) sind in Tabelle 18 dargestellt. Der Unterschied der Brechungsindexänderungen zwischen dem silanisierten und dem unsilanisierten Substrat ist vermutlich zu gering, als dass er in den NR-Spektren signifikant aufgelöst wäre.

Tabelle 18: SLD-Modelle der Substrate (step II und step VI)

	SiO ₂ auf Si step II in Abbildung 51		TEOS mod. PB auf SiO ₂ step VI in Abbildung 51	
Index	Dicke (Å)	SLD (10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Dicke (Å)	SLD (10 ⁻⁶ Å ⁻²)
1 (SiO ₂)	bulk	2.07	bulk	2.07
2	35	1.85	20	1.48
3	21	3.19	22	3.33
4	21	3.25	26	3.40
5 (Si)	2561	3.49	2678	3.46
6	39	3.38	36	3.48
7	47	3.37	21	1.21
8	37	0.24	48	0.17
9 (Luft)	bulk	0	bulk	0

Den Einfluss der TEOS mod. PB-Schicht auf das SLD-Profil kann aber in dem Modell (Tabelle 18) als Schichten mit den Indizes 6 bis 8 (rechte Spalte) erkannt werden. Die dargestellte TEOS mod. PB weist eine geringere Dicke und eine höhere SLD auf als es von den theoretischen Eigenschaften (Dicke 60 Å; SLD 0,8 x 10⁻⁶ Å⁻²) erwartet wurde. Es kann daher sein, dass die TEOS-PB Schicht an der SiO₂-Oberfläche verdichtet ist.

Die konkrete Ausgestaltung des SLD-Profiles sollte, wegen des Phasenverlustes in der Fourier-Transformation, als zufällig angesehen werden. Um nicht den Eindruck einer absoluten Lösung zu erwecken, wurde im weiteren Verlauf auf eine tabellarische Wiedergabe der SLD-Profile verzichtet. Entscheidender als die konkrete Ausgestaltung der SLD-Profile der Interphasen ist die mittlere Brechungsindexänderung.

11.2 Modell von d-PB-Filmen mit zwei Interphasen

Die Winkeleinstellungen und Messzeiten der Substrate wurden für die Messungen mit Polymerfilm übernommen. Für 2,0° Einfallswinkel konnte die Messzeit

auf 40 Stunden ausgedehnt werden. Dies ermöglichte eine Messung bis q_z $0,18 \text{ \AA}^{-1}$.

Die NR-Spektren von d-PB auf einem thermisch oxidiertem Si-Wafer (step III Abbildung 51) und von d-PB auf dem silanisierten, thermisch oxidierten Si-Wafer (step VII Abbildung 51) sind mit modellierter Reflektivität in Abbildung 96 dargestellt.

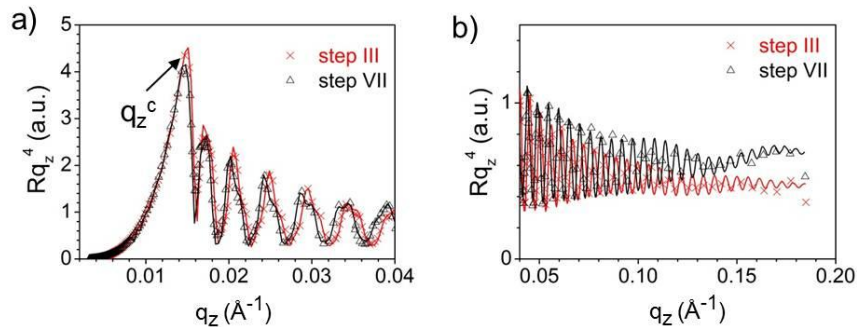


Abbildung 96: Fresnel-Darstellung der NR-Spektren mit modellierter Reflektivität (Linien) von d-PB Filmen auf thermisch oxidiertem Si (step III – rotes Kreuz; Modell: rote Linie) und von d-PB auf silanisierten, thermisch oxidierten Si (step VII – schwarzes, offenes Dreieck; Modell – schwarze Linie) (a) niedriger q_z -Bereich und (b) hoher q_z -Bereich.

Die NR-Spektren weisen eine hohe Ähnlichkeit auf. Der q_z^c -Wert verschiebt sich mittels des Aufbringens des d-PB-Filmes von ungefähr $0,008 \text{ \AA}^{-1}$ hin zu ungefähr $0,015 \text{ \AA}^{-1}$. Der dazu gehörige Rq_z^{c4} -Wert erhöht sich in etwa um das zehnfache auf beiden Substraten. Dieser Anstieg deutet auf eine Vergrößerung der Brechungsindexänderung an der total reflektierenden Grenzfläche gemäß Gleichung 141 hin. Die theoretische SLD von d-PB ($6,55 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) gemäß NIST ist größer als die SLD von SiO_2 ($3,47 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$). Laut Gleichung 149 ist der Brechungsindex von PB damit kleiner als der von SiO_2 . Die Position von q_z^c und der $e Rq_z^{c4}$ -Wert sind damit von den Eigenschaften der SiO_2 -d-PB-Grenzfläche abhängig. Die zu einem q_z^c Wert von ungefähr $0,015 \text{ \AA}^{-1}$ dazugehörige SLD entspricht ungefähr $6,55 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, was einer d-PB Massendichte von ungefähr $0,98 \text{ g/cm}^3$ entspricht. Bei gleichem molarem Volumen würde dies bei einem voll protonierten PB einer Massendichte von ungefähr $0,88 \text{ g/cm}^3$ entsprechen und wäre in Übereinstimmung mit bekannten Literaturwerten für PB. ⁽³⁾ Der q_z^c Wert von d-PB ist auf dem silanisierten Substrat ($6,48 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$), was einer Massendichte von ungefähr $0,97 \text{ g/cm}^3$ entspricht, geringfügig kleiner als auf dem unsilanisierten Substrat ($6,55 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$). Dieser Unterschied kann nicht

als signifikant betrachtet werden, da die Bestimmung des q_z^c -Wertes bereits eine Unsicherheit von ungefähr $0,02 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ aufweist (Abbildung 97).

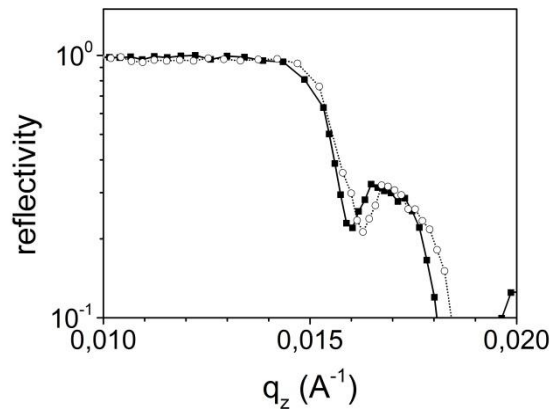


Abbildung 97: Neutronenreflektometrie von dPB55k-Filmen auf SiO₂-auf Si und TEOS mod. PB mod. SiO₂ auf Si. Offener Kreis – unsilanisiertes SiO₂, Schwarzes Quadrat – TEOS mod. PB silanisiertes SiO₂.

Die Reflektivität der d-PB-Filme weist Kiessig-Oszillation mit einer komplexen Form auf (Abbildung 98).

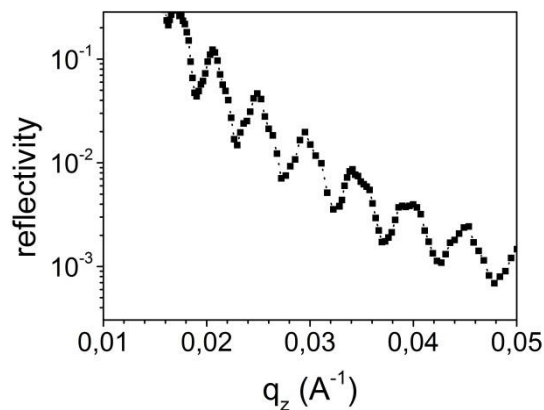


Abbildung 98: Ausschnitt der Neutronenreflektometrie eines dPB55k-Filmes auf SiO₂-Si mit komplexer Struktur der Kiessig-Oszillationen.

Diese komplexe Form wird von einer Neutronen-Interferenz an Grenzflächen mit hohen Brechungsindexänderungen und ähnlicher Dicke verursacht – Si-SiO₂, SiO₂-d-PB, d-PB-Luft. Die komplexe Form kann jedoch von dem Modell korrekt beschrieben werden (Abbildung 96 und Abbildung 99).

Die Dicke des d-PB-Filmes kann aus der Periodizität der Kiessig-Oszillationen abgeschätzt werden. Für den d-PB-Film auf der SiO₂-Oberfläche (step III) kann aus zehn Kiessig-Oszillationen in einem q_z -Bereich von ungefähr $0,033 \text{ \AA}^{-1}$ bis

ungefähr $0,089 \text{ \AA}^{-1}$ eine Dicke von ungefähr 1140 \AA ermittelt werden. Für den d-PB-Film lässt sich eine Dicke von 1170 \AA ermitteln, aus zehn Kiessig-Oszillationen in einem q_z -Bereich von ungefähr $0,033 \text{ \AA}^{-1}$ bis ungefähr $0,087 \text{ \AA}^{-1}$. Die Dicken der d-PB-Filme sind auf beiden Substraten vergleichbar und in Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert (siehe Abs. 4.2). Weiterhin kann beobachtet werden, dass der d-PB-Film auf dem silanisierten Substrat (step VII) in dem hohen q_z -Bereich eine höhere Reflektivität aufweist als auf dem unsilanisierten Substrat.

Für das Modellieren der NR-Spektren der Substrate mit d-PB-Filmen wurden die Parameter der Substrate aus Abs. 11.1 und zusätzlich auf den Substraten ein d-PB-Film modelliert. Das freie Volumen an der Oberfläche der Substrate, beispielsweise bei rauen Oberflächen, kann jedoch von PB-Molekülen eingenommen werden. Daher wurden die PB-Filme als eine Schicht mit Volumeneigenschaften und Zwischenschichten modelliert, entsprechend den Modellierungsverfahren aus Abs. 8.1.4.1.

Das Ergebnis des ersten Modellierungsverfahrens, mit fester Anzahl an Zwischenschichten je Grenzfläche und variabler Dicke der Zwischenschichten, ist in Abbildung 96 dargestellt.

Das Ergebnis des zweiten Modellierungsverfahrens, mit variabler Anzahl an Zwischenschichten je Grenzfläche und fester Dicke der Zwischenschichten, ist in Abbildung 99 dargestellt.

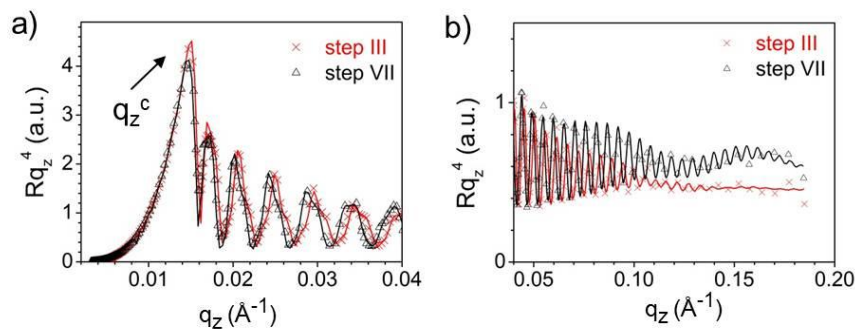


Abbildung 99: Fresnel-Darstellung der NR-Spektren mit modellierter Reflektivität (Linien) von d-PB-Filmen auf thermisch oxidiertem Si (step III – rotes Kreuz; Modell: rote Linie) und von d-PB auf silanisierten, thermisch oxidierten Si (step VII – schwarzes, offenes Dreieck; Modell – schwarze Linie) (a) niedriger q_z -Bereich und (b) hoher q_z -Bereich.

Bei Modelle bilden Reflektivitäten aus, die gut mit den experimentell bestimmten Reflektivitäten übereinstimmen. Ein Unterschied in den Reflektivitäten der Modelle ist im hohen q_z -Bereich zu erkennen. Die SLD-Profile der NR-Spektren der

d-PB-Filme auf beiden Substraten (step III und step VII) sind in Abbildung 100 dargestellt. Die SLD-Profile des ersten Modellierungsverfahrens (fixe Anzahl der Zwischenschichten und variable Dicke der Zwischenschichten) sind in Abbildung 100a und die SLD-Profile des zweiten Modellierungsverfahrens (variable Anzahl der Zwischenschicht und fixe Dicke der Zwischenschichten) sind in Abbildung 100b dargestellt. Die in die Abbildungen eingesetzten Vergrößerungen zeigen das SLD-Profil der d-PB-Film-Grenzflächen, mit einem Schnitt zwischen 3400 Å und 4250 Å. Weiterhin wurden die SLD-Profile derart verschoben, dass die Grenzflächen der d-PB-Filme zu Luft an der gleichen z-Position ausgebildet sind.

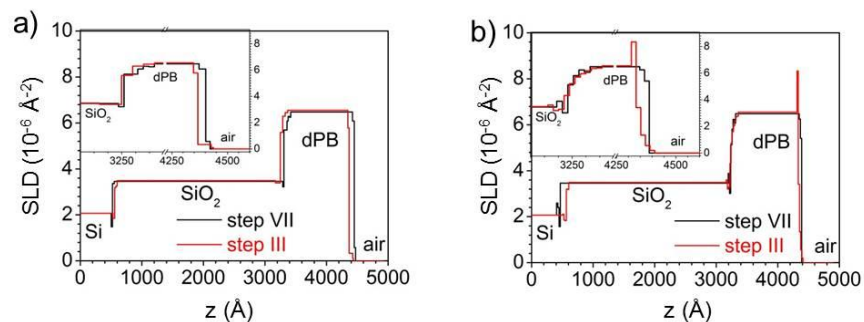


Abbildung 100: Streulängendichte (SLD) Profil der modellierten NR-Spektren von d-PB-Filmen auf SiO₂ - rote Linien (step III) und auf silanisierendem, SiO₂ - schwarze Linie (step VII) gemäß verschiedenen Modellierungsverfahren (a) fixe Anzahl der Zwischenschichten und variable Dicke der Zwischenschichten (b) variable Anzahl der Zwischenschicht und fixe Dicke der Zwischenschichten.

Beide Modellierungsverfahren führen zu einem breiten Bereich in dem Film mit homogenen Eigenschaften. In dem ersten Modellierungsverfahren hat dieser Bereich auf beiden Substraten einen relativen Anteil von ungefähr 94 % an der Gesamtdicke bezüglich der Filmdicke gemäß den Kiessig-Oszillationen.

Bei dem zweiten Modellierungsverfahren haben die homogenen Bereiche der PB-Filme, gemäß den Filmdicken bezüglich der Kiessig-Oszillationen, unterschiedliche Dicken. Der homogene Bereich hat auf dem silanisierendem Substrat einen Anteil von ungefähr 97 % und auf dem unsilanisierendem Substrat einen Anteil von ungefähr 89 %.

Beide Modellierungsverfahren zeigen eine Abnahme der SLD von d-PB an der Grenzfläche zu Luft, die allgemein als Rauheit der Oberfläche interpretiert werden kann. In beiden Modellierungsverfahren ist die Dicke der Zwischenschichten des PB-Films an der Grenzfläche zu Luft auf dem unsilanisierendem Substrat

größer (1. Modellierungsverfahren $\sim 96 \text{ \AA}$; 2. Modellierungsverfahren 100 \AA) als auf dem silanisierten Substrat (1. Modellierungsverfahren $\sim 49 \text{ \AA}$; 2. Modellierungsverfahren 40 \AA). Dies könnte als Einfluss der Substrateigenschaften auf die Rauheit bzw. Benetzungseigenschaften des d-PB-Filmes gedeutet werden, wobei das Silanisieren zu glatteren Oberflächen führt. Diese Beobachtung kann mittels der Kontaktwinkelmessungen (siehe Abs. 11.1) und makroskopischen Entnetzungsbeobachtungen (nicht dargestellt) gestützt werden. Die SLD des homogenen Bereiches des d-PB-Filmes ist in beiden Modellierungsverfahren jedoch identisch (step III: $6.55 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$; step VII: $6.48 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$), so dass davon ausgegangen werden kann, dass die physikalischen Eigenschaften des homogenen Bereiches des Modellsystems nicht von den Wechselwirkungseigenschaften des Substrat beeinflusst werden.

In wiederholten Modellierungen tendierte das 2. Modellierungsverfahren (variable Anzahl der Zwischenschicht und fixe Dicke der Zwischenschichten) dazu, Oszillationen im SLD-Profil für beide Substrate zu erzeugen - siehe beispielsweise Abbildung 100 an der Grenzfläche zu Luft, die Erhöhung der SLD über den Wert der benachbarten Zwischenschichten. Diese Dichteschwankungen werden theoretisch erwartet, siehe beispielsweise REF. (8). Die Zuordnung der Oszillationen zu einer Grenzfläche und die Reihenfolge der Oszillation in einer Interphase müssen jedoch wegen des Verlustes der Phaseninformation in der Fourier-Transformation (Gleichung 141) als zufällig angesehen werden. Die wiederholte Präsenz der Oszillation in den Modellierungen deutet jedoch darauf hin, dass die Brechungsindexänderung in den Interphasen erhöht werden muss, ohne dabei die mittlere SLD zu erhöhen.

In den Modellen des 1. Modellierungsverfahrens sind diese SLD-Oszillationen generell nicht zu beobachten. Ursache dafür kann die begrenzte Anzahl an Zwischenschichten sein, wobei die SLD-Oszillationen „weggemittelt“ werden.

Unabhängig von dem verwendeten Modellierungsverfahren werden an der Substratgrenzfläche auf beiden Substraten die SLD der Zwischenschichten derart angepasst, dass die Zwischenschichten eine geringere SLD für PB-d aufweisen als im homogenen Bereich des Films.

Wie in Abbildung 100 gezeigt ist, kann das SLD-Profil bzw. der Verlauf des freien Volumens von dem verwendeten Modellierungsverfahren abhängig sein.

Für die Berechnung des freien Volumens der Interphasen kann ähnlich zu der optischen Weglänge in der Optik, ein Schichtdickengewichteter Mittelwert der Interphasen (Gleichung 144) eine verlässlichere Aussage erteilen, als ein ein-

zernes, konkretes SLD-Profil. Der Anteil an freien Volumen ϕ_{FV} einer einzelnen Zwischenschicht in der Interphase am Substrat kann dabei, bezüglich des freien Volumens des homogenen Bereiches des Films $SLD_{bulk}(PB)$, berechnet werden aus:

Gleichung 150:

$$\phi_{FV} = 1 - \frac{SLD_{exp}}{SLD_{acc}(PB)} = 1 - \frac{SLD_{exp}}{\left(1 - \frac{SLD_{exp}(SiO_2)}{SLD(SiO_2)}\right) SLD_{bulk}(PB)} \times 100\%$$

wobei SLD_{exp} die jeweils für eine Zwischenschicht ermittelte Streulängendichte ist, und $SLD_{acc}(PB)$ die Streulängendichte des PB bezüglich der Rauheit des Substrates ist, die eine Zwischenschicht mit dem gleichen Anteil an freiem Volumen aufweisen würde, wie der homogene Bereich des PB-Films, d.h. die SLD von PB im zugänglichen Volumen.

Das zugängliche Volumen kann dabei mittels des SLD-Profiles der Substrate $SLD_{exp}(SiO_2)$ bezüglich der SLD des homogenen SiO_2 ($SLD(SiO_2)$) bestimmt werden. Eine Zwischenschicht des SiO_2 wird als zugänglich betrachtet, sobald die Zwischenschicht eine SLD unterhalb des Wertes des homogenen Bereiches der SiO_2 -Schicht aufweist. Die damit berechneten Werte für das freie Volumen auf beiden Substraten (step III, step VII) und nach beiden Modellierungsverfahren sind in Tabelle 19 gegeben.

Tabelle 19: Zwischenschichtdicken-gewichtetes freies Volumen der d-PB-Interphasen an der Substrat-Grenzfläche auf unterschiedlichen Substraten und nach unterschiedlichen Modellierungsverfahren.

gemittelttes freies Volumen (%)	fixe Anzahl Zwischenschichten, variable Dicke	fixe Dicke, variable Anzahl Zwischenschichten
step III (Abbildung 51)	6	3
step VII (Abbildung 51)	8	12

Auf beiden Substraten und in beiden Modellierungsverfahren kann ein höheres freies Volumen festgestellt werden als im homogenen Bereich der PB-Filme. Das freie Volumen des d-PB-Filmes ist in der Nähe des silanisierten SiO_2 höher als auf dem unsilanisierten SiO_2 .

In den nachfolgenden Abschnitten wird die Notwendigkeit von Zwischenschichten und Interphasen an den Grenzflächen des PB-Filmes diskutiert.

11.3 Modell eines homogenen d-PB-Films

Der einfachste Ansatz zum Modellieren der SLD-Profile der PB-Filme auf der SiO₂-Schicht und der TEOS mod. PB silanisierten SiO₂-Schicht ist die Annahme eines PB-Films mit homogenen Eigenschaften, d.h. Volumeneigenschaften (Abbildung 101). Die PB-Moleküle weisen dabei in dem von den PB-Molekülen eingenommenen Volumen des Schichtquerschnittes die gleichen physikalischen Eigenschaften auf, beispielsweise eine gleiche Streulängendichte. Das von den PB-Molekülen einnehmbare Volumen kann dabei von einer rauen Substratoberfläche reduziert werden. Dadurch kann in dem SLD-Profil trotz homogener PB-Eigenschaften ein „Stufen-Profil“ ausgebildet werden.

Für weitergehende Information sei für die jeweiligen Schwerpunkte auf die Abschnitte verweisen: Herstellung der Proben Abs. 4.2 und 8.2, Datenauswertung auf Abs. 8.1.4 und für die Substrateigenschaften auf Abs. 11.1.

Das SLD-Profil von PB an den rauen Substratoberflächen kann dabei mittels Gleichung 150 berechnet werden, wobei ein Anteil an freiem Volumen von 0 % angenommen wird – bezüglich des homogenen Bereiches des PB-Films. Das SLD-Profil des Substrates wurde dabei nach dem 2. Modellierungsverfahren bestimmt.

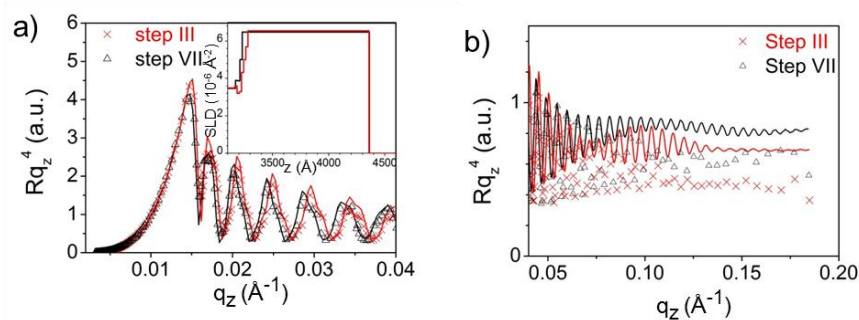


Abbildung 101: Fresnel-Darstellung der NR-Spektren mit modellierter Reflektivität (Linien) im Modell homogener d-PB Filmen auf thermisch oxidiertem Si (step III – rotes Kreuz; Modell: rote Linie) und von d-PB auf silanisierten, thermisch oxidierten Si (step VII – schwarzes, offenes Dreieck; Modell – schwarze Linie) (a) niedriger q_z -Bereich und (b) hoher q_z -Bereich.

In dem niedrigen q_z -Bereich sind gute Übereinstimmungen von bestimmten Reflektivitäten und modellierten Reflektivitäten auf beiden Substraten zu erkennen. Demnach kann man im niedrigen q_z -Bereich das Modell eines homogenen PB-Filmes die Reflektivität beschreiben, beispielsweise die Schichtdicke und die SLD der PB-Filme auf beiden Substraten.

In dem hohen q_z -Bereich sind hingegen deutliche Abweichungen zwischen modellierten NR-Spektren und experimentell bestimmten NR-Spektren zu erkennen. Die Reflektivitäten der modellierten NR-Spektren sind dabei höher als die tatsächlich gemessenen NR-Spektren. Dadurch kann auf ein Vorhandensein dünnerer Schichten in dem SLD-Profil geschlossen werden, die im niedrigen q_z -Bereich jedoch nicht aufgelöst sind. Weiterhin ist aus Abs. 8.1.1 bzw. Abbildung 48 bekannt, dass eine niedrigere Reflektivität von einer höheren Rauheit an wenigstens einer der Grenzflächen verursacht werden kann.

Schlussfolgernd kann daher festgestellt werden, dass die NR-Spektren der Substrate mit PB-Filmen nicht mit einem homogenen PB-Film beschrieben werden können.

11.4 Modell eines d-PB Films mit einer Interphase am Substrat

In einem zweiten Modellansatz kann eine Interphase im PB-Film an der Substratgrenzfläche angenommen werden. Die besten, modellierten Reflektivitäten gemäß dem 2. Modellierungsverfahren der d-PB-Filme auf einer SiO_2 -Oberfläche (step III) und der TEOS mod. PB auf einer SiO_2 -Oberfläche (step VII) sind in Abbildung 102 dargestellt.

Für weitergehende Information sei für die jeweiligen Schwerpunkte auf die Abschnitte verweisen: Herstellung der Proben Abs. 4.2 und 8.2, Datenauswertung auf Abs. 8.1.4 und für die Substrateigenschaften auf Abs. 11.1.

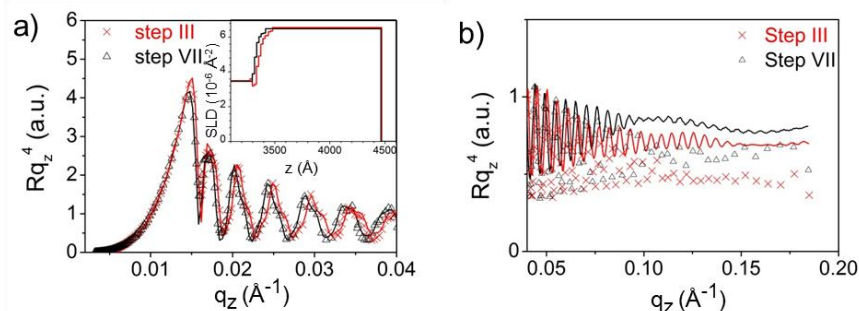


Abbildung 102: Fresnel-Darstellung der NR-Spektren mit modellierter Reflektivität (Linien) im Modell eines d-PB-Films mit einer Interphase am Substrat auf

thermisch oxidiertem Si (step III – rotes Kreuz; Modell: rote Linie) und von d-PB auf silanisierten, thermisch oxidierten Si (step VII – schwarzes, offenes Dreieck; Modell – schwarze Linie) (a) niedriger q_z -Bereich und (b) hoher q_z -Bereich.

Das Modell mit Interphasen an den Substratgrenzflächen generierte ein SLD-Profil mit niedrigeren SLD in den Interphasen als im homogenen Bereich des d-PB-Filmes. Die Reflektivität des Modells mit Interphasen an den Substrat-Grenzflächen erzeugt Reflektivitäten, die denen im Modell ohne Interphase sehr ähnlich sind. Es kann jedoch ein Abnehmen der Amplitude der Kiessig-Oszillationen im hohen q_z -Bereich erkannt werden. Die Abnahme der Amplitude kann mit einem Reduzieren der Brechungsindexänderung erklärt werden. Die modellierte Reflektivität mit geringerer Amplitude kann im hohen q_z -Bereich eine qualitativ bessere Übereinstimmung mit der gemessenen Reflektivität aufweisen als die Reflektivität der Modellannahme eines homogenen d-PB-Films. Der Verlauf der Reflektivität im hohen q_z -Bereich wird jedoch von dem Modell mit Interphase an der Grenzfläche nicht verändert.

Die NR-Spektren der d-PB-Filme auf den Substraten kann daher nicht von einem d-PB-Film an der Substrat-Grenzfläche erklärt werden.

11.5 Modell eines d-PB-Films mit einer Interphase an der Oberfläche

In einem weiteren Ansatz kann nun eine Interphase in dem d-PB-Film an der Grenzfläche zu Luft angenommen werden. Diese Interphase kann wenigstens teilweise als Rauheit angenommen werden. An der Substrat-Grenzfläche werden in dem d-PB-Film die Eigenschaften des homogenen Bereiches des d-PB-Filmes angenommen. Das von den PB-Molekülen einnehmbare Volumen kann dabei von einer rauen Substratoberfläche reduziert werden. Dadurch kann in dem SLD-Profil trotz homogener PB-Eigenschaften ein „Stufen-Profil“ ausgebildet werden. Die besten, modellierten Reflektivitäten gemäß des 2. Modellierungsverfahrens der d-PB-Filme auf einer SiO_2 -Oberfläche (step III) und der TEOS mod. PB auf einer SiO_2 -Oberfläche (step VII) sind in Abbildung 103 dargestellt.

Für weitergehende Information sei für die jeweiligen Schwerpunkte auf die Abschnitte verweisen: Herstellung der Proben Abs. 4.2 und 8.2, Datenauswertung auf Abs. 8.1.4 und für die Substrateigenschaften auf Abs. 11.1.

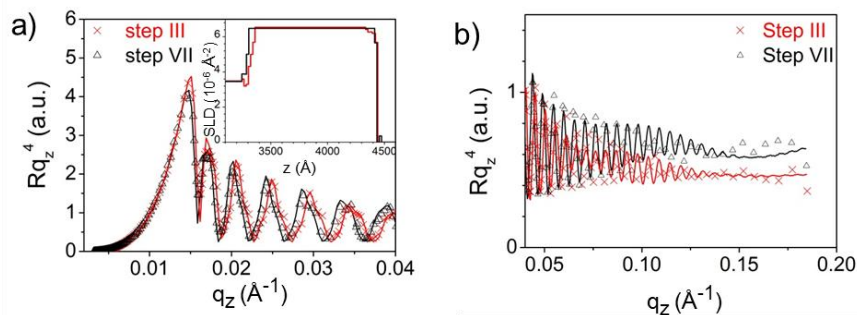


Abbildung 103: Fresnel-Darstellung der NR-Spektren mit modellierter Reflektivität (Linien) im Modell eines d-PB-Films mit einer Interphase an der Oberfläche auf thermisch oxidiertem Si (step III – rotes Kreuz; Modell: rote Linie) und von d-PB auf silanisierten, thermisch oxidierten Si (step VII – schwarzes, offenes Dreieck; Modell – schwarze Linie) (a) niedriger q_z -Bereich und (b) hoher q_z -Bereich.

Das Modellierungsverfahren generiert in den d-PB-Filmen Zwischenschichten an der Grenzfläche des d-PB-Filmes zu Luft. Die Zwischenschichten weisen dabei eine geringere SLD auf als der homogene Bereich des d-PB-Filmes. Die aus dem Modell resultierende Reflektivität kann eine gute Übereinstimmung in dem niedrigeren q_z -Bereich mit der experimentell bestimmten Reflektivität aufzeigen. In dem hohen q_z -Bereich weist das Modell mit Interphase an der Grenzfläche zu Luft die Reflektivität eine deutliche Verbesserung in der Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Reflektivität der d-PB-Filme bezüglich des homogenen d-PB-Schicht-Modells (Abs. 11.3) und des Modells mit Interphase an der Grenzfläche zum Substrat (Abs. 11.4).

Im Vergleich zu der Reflektivität des Modells mit Interphasen an beiden Grenzflächen des d-PB-Films können jedoch qualitative Abweichungen zu der experimentell bestimmten Reflektivität festgestellt werden, insbesondere in dem q_z -Bereich von ungefähr $0,05 \text{\AA}^{-1}$ bis ungefähr $0,12 \text{\AA}^{-1}$.

11.6 Schlussfolgerung

Ein Modell mit einem homogenen d-PB Film oder eine d-PB Film mit nur einer Interphase sind nicht geeignet die gemessene Reflektivität zu beschreiben. In jedem der modellierten Reflektivitäten können signifikante, qualitative Abweichungen zwischen den modellierten Reflektivitäten und experimentell bestimmten Reflektivitäten der d-PB-Filme auf den Substraten festgestellt werden. Die Abweichungen sind dabei besonders im hohen q_z -Bereich zu erkennen. Die

Abweichungen in dem hohen q_z -Bereich sind signifikant, da in dem q_z -Bereich der Einfluss der dünnen Zwischenschichten am deutlichsten zu erkennen ist.

Die Reflektivitäten der d-PB-Filme auf den beiden Substraten (step III und step VII Abbildung 51) kann am besten von d-PB-Filmen mit geringeren Streulängendichten an beiden Filmgrenzflächen beschrieben werden. Wie jedoch bereits in Abs. 11.2 erläutert wurde, kann das tatsächliche SLD-Profil aufgrund des Verlustes der Phaseninformation in der Fourier-Transformation eine andere konkrete aber ähnliche Ausgestaltung aufweisen wie das präsentierte SLD-Profil. Weiterhin ist das generierte SLD-Profil abhängig von dem verwendeten Modellierungsverfahren der Reflektivität. Daher wurden für die Auswertung der experimentell bestimmten SLD-Profile Zwischenschicht-Dicken-gemittelte Werte verwendet für das freie Volumen an der Substratgrenzfläche und die Rauheit der Filme. Das Silanisieren der SiO_2 -Oberfläche mit TEOS. mod. PB führt dabei zu einer glatteren Oberfläche des d-PB-Films und einem größeren freien Volumen in dem d-PB-Film an der Substratgrenzfläche als auf der unsilanisierten SiO_2 -Oberfläche.

12 Zusammenfassung und Diskussion

In dieser Arbeit wurden die physikalischen Eigenschaften von Filmen aus Polybutadienschmelzen unterschiedlicher Molmassen und Filmdicken untersucht. Hauptaugenmerk liegt in der genauen Kenntnis der Geschichte einer jeden Probe. Von der Herstellung der Substrate und Polymerlösungen, dem Beschichtungsvorgang und der Nachbehandlung, der Vermessung und Auswertung der Filme stammten alle Informationen daher aus „erster Hand“. Durch Verwendung unterschiedlicher, grenzflächensensitiver Methoden soll so ein zusammenhängendes, kausales Bild über das Verhalten und die Eigenschaften von Polybutadienfilmen auf unterschiedlichen Substraten entstehen. Durch Verwendung möglichst ähnlicher Substrate (Schwerflintglas und Kieselglas) sollten die Ergebnisse unterschiedlicher, grenzflächensensitiver Methoden vergleichbar werden. Dadurch soll ein zusammenhängendes Bild über das Verhalten von Polybutadien entstehen.

Hauptinteresse liegt auf möglichen Abweichungen der physikalischen Eigenschaften der Polybutadienfilme an der Substratgrenzfläche zu den Eigenschaften im Volumen. Diese grenzflächennahe Abweichung, genannt Interphase, sollte nachgewiesen und der Einfluss der Substratattraktivität auf die Eigenschaften der Interphase untersucht werden.

12.1 Fluoreszenzmethoden

Die Motivation der Fluoreszenzmessungen war die Untersuchung der Viskosität von Polybutadienfilmen im homogenen Volumenteil von Polybutadienfilm und in der Nähe der Substrat-Grenzfläche in Abhängigkeit von der Molmasse. Die Viskosität sollte mittels einer grenzflächensensitiven Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie untersucht werden. Dabei wird die Diffusionszeit eines fluoreszierenden Sonden-Partikels in Abhängigkeit von der molekularen Umgebung des fluoreszierenden Sonden-Partikels bestimmt.

In dem Volumenteil eines Polymerfilmes kann eine Diffusion frei in alle Raumrichtung erfolgen. Innerhalb eines Bereiches von ungefähr 100 nm von der Substrat-Oberfläche wird in Polymerfilmen ein abweichendes Diffusionsverhalten erwartet als im Volumenteil des Polymerfilmes. In diesem Grenzflächen nahen Bereich werden unterschiedliche Diffusionsvorgänge erwartet, beispielsweise Sorptionsvorgänge der fluoreszierenden Partikel von und an die

Substratoberfläche; und laterale, geschichtete Diffusion der fluoreszierenden Partikel, die durch Schichtenbildung in der Nähe der Substratoberfläche im Polymerfilm bedingt sind.

Für die grenzflächensensitiven Viskositätsmessungen mittels der Fluoreszenz-korrelationsspektroskopie wurde ein Totalreflektionsmodul konzipiert, das eine selektive Ausleuchtung des grenzflächennahen Bereiches des Polymerfilmes ermöglicht. Das Messkonzept sieht dabei eine gleichzeitige Messung der Diffusionszeiten eines fluoreszierenden Sonden-Partikels in dem grenzflächennahen Bereich und im Volumenteil ohne Änderung des Messaufbaus vor. Dadurch kann "insitu" ein Vergleich der grenzflächennahen Eigenschaften zu den Volumeneigenschaften eines Polymerfilmes ermöglicht werden

Für die Auswertung der Messungen an PB-Filmen wurde ein neutrales Referenzsystem konzipiert. Das Referenzmedium sollte idealerweise folgende Anforderungen erfüllen:

- chemisch rein und homogen
- einfache Präparation und Verarbeitung ohne Zugabe von Lösemittel oder sonstigen Additiven
- langzeitstabil
- kommerziell leicht verfügbar und günstiger als Probe
- keine Autofluoreszenz
- ähnlicher Brechungsindex wie Polybutadien.

Von den getesteten Systemen: Immersionsöl, Paraffinöl und Toluol zeigte allein Toluol keine Autofluoreszenz. Dennoch ist Toluol nur bedingt geeignet, da es während den Messungen verdunstet. Daher ist Toluol nur für kurzzeitige Messungen und/oder in einem abgeschlossenen Volumen als Referenzmedium geeignet. Aufgrund der Ausgestaltung des Fluoreszenz-Spektrums und dem Messaufbau, wurde Coumarin 6 als fluoreszierende Sonde, d.h. als Fluoreszenz-Farbstoff, verwendet.

Während der Vermessung von Polybutadienfilmen ohne Fluoreszenzfarbstoff konnte ein Fluoreszenzsignal in den Polybutadienfilmen festgestellt werden. Der Ursprung des Fluoreszenzsignals konnte auf das Polybutadien selbst zurückgeführt werden. Dabei konnte in Polybutadienfilmen eine Fluoreszenz mit einem breiten Absorptionsband beobachtet werden, wobei das Fluoreszenzsignals mit dem Alter des PBs zunimmt. Diese Alterung zeigt sich beim Polybutadien auch in einer Änderung der Beschaffenheit von transparent, viskoelastisch zu gelblich, spröde.

Es zeigte sich weiterhin, dass die Diffusionszeit der fluoreszierenden Bestandteile der Polybutadienfilme von der Molmasse des Polybutadiens abhängig ist und mit der Molmasse des PB zunimmt.

Häufig werden Polymerfilme nach der Präparation aus einer Polymerlösung in Vakuum getrocknet, beispielsweise um Lösemittelreste aus den Polymerfilmen herauszulösen. Eine Vakuumtrocknung der PB-Filme erhöhte die Anzahl der fluoreszierenden Bestandteile in den PB-Filmen, wobei sich die Diffusionszeit jedoch nicht ändert. Weiterhin führt die Vakuumtrocknung in dem PB zu einer Vernetzung von PB-Molekülen, was sich in einer GPC-Messung nachweisen ließ. Weiterhin zeigte sich ein Lösemiteleinfluss bei den Fluoreszenzeigenschaften der PB-Filme. Wurde ein PB-Film direkt aus der Polybutadienschmelze hergestellt, war die Diffusionszeit höher als bei Herstellung aus einer Lösung, was auf ein Restlösemittelgehalt hinweisen kann.

Ausgehend von der chemischen Struktur des Polybutadiens und der Geschichte der Polybutadienfilme, sind das Vorhandensein und die Zunahme der Autofluoreszenz durch Vakuum, d.h. anaeroben Bedingungen, unerwartet. Ursache für die Autofluoreszenz ist vermutlich ein Verdunsten des Antioxidants BHT durch Vakuum und eine dadurch bedingte Sensibilisierung des Polybutadiens. Die Autofluoreszenz ist dabei eventuell eine Vorstufe des Vergilbens bei Polybutadien.

Ein Entfernen des fluoreszierenden Bestandteils aus dem PB ist nicht möglich, soweit bekannt. Die Ausgestaltung und die Diffusionskonstante des fluoreszierenden Bestandteils der PB-Filme bleiben unbekannt. Das breite Absorptionsspektrum des fluoreszierenden Bestandteiles des Polybutadiens machen eine Unterscheidung der Diffusion der autofluoreszierenden Bestandteile von denen des Fluoreszenzfarbstoffes kaum möglich, insbesondere in der Nähe der Substrat-Oberfläche mit unterschiedlichen erwarteten Diffusionsprozessen. Die autofluoreszierenden Eigenschaften von Polybutadien lassen Polybutadien für grenzflächennahe Messungen mit dem entwickelten Totalreflektionsmodul daher zu einem ungeeigneten Modellsystem werden.

12.2 Oberflächenplasmonenresonanz / optische Wellenleiterspektroskopie

Die Motivation der optischen Messungen war die Untersuchung der optischen Eigenschaften und die damit verbundene physikalische Struktur von Polybutadienfilmen. Die optischen Messungen wurden mittels

Oberflächenplasmonenresonanz/Wellenleiterspektroskopie (SPR/OWS) durchgeführt. In Abhängigkeit von der Molmasse sollten dabei die Eigenschaften des Polybutadiens im homogenen Volumenteil von Polybutadienfilm und in der Nähe der Substrat-Grenzfläche untersucht werden. Mit SPR/OWS können die optischen Eigenschaften im Volumenteil- und der Interphase eines PB-Filmes in einer Messung gleichzeitig bestimmt werden. Dies ist hervorzuheben, da diese Untersuchungsmethode bisher kaum an Polymerfilmen angewendet wurde.

Es wurden PB-Filme unterschiedlicher Dicke und unterschiedlicher Molmasse auf Gold- und SiO₂-beschichteten Schwerflint-Prismen mittels Schleuderbeschichtung hergestellt und untersucht.

In den Messungen zeigte sich auf goldbeschichteten Schwerflintprismen ein M_w -abhängiges Benetzungsverhalten. Molmassen unter 10 kg/mol führen dabei zur Entnetzung des Substrates. Das unterschiedliche Benetzungsverhalten lässt sich dabei vermutlich auf den Einfluss der Endgruppen zurückzuführen, d.h. den relativen Anteil der Endgruppen an einem Polybutadien-Molekül.

Stabile PB-Filme aus n-Hexan-Lösung zeigten die gleichen physikalischen Eigenschaften wie PB-Filme aus Toluol-Lösung, so dass von einem minimalen Lösemittelrest in den PB-Filmen ausgegangen werden kann. Die Qualität der PB-Filme aus n-Hexan ist jedoch erheblich schlechter als aus Toluol-Lösung. Ursache dafür ist vermutlich der höhere Dampfdruck von n-Hexan.

Für das Trocknen der Filme unter Laborbedingungen konnte eine exponentiell abnehmende Schichtdicke beobachtet werden, ohne den Brechungsindex signifikant zu ändern. Dies lässt auf ein exponentiell abnehmendes Verdunsten von Lösungsmittel schließen. Eine zusätzliche Vakuumtrocknung verändert den Volumenteil nicht mehr.

Für den Volumenteil der PB-Filme konnte eine Zunahme des Brechungsindex mit zunehmender Molmasse beobachtet werden. Diese Zunahme des Brechungsindex mit M_w konnte auch direkt an den Polymerschmelzen mit einem Abbé-Refraktometer bestätigt werden. Ursache für diesen Anstieg ist vermutlich eine mit der Molmasse zunehmende Dichte des Polybutadiens. Die Dichtezunahme mit der Molmasse ist dabei durch ein Abnehmen des relativen Anteils der Endgruppen an den PB-Molekülen bedingt. Der Einfluss der Endgruppen ist dabei ab einer Molmasse zwischen ungefähr 10 kg/mol und ungefähr 24 kg/mol vernachlässigbar.

In den SPR/OWS-Messungen konnte in präparierten PB-Filmen für keine der Molmassen im Bereich der Oberflächenplasmonenresonanz eine Übereinstim-

mung der Spektren mit dem Modell eines homogenen PB-Films beobachtet werden. Die Oberflächenplasmonenresonanz ist dabei sensitiv für den grenzflächennahen Bereich und deutet damit auf einen geringeren Brechungsindex in den PB-Filmen an der Goldoberfläche hin als im Volumen.

Trocknungen der PB-Filme mittels Vakuum führen zu einer Änderung der Oberflächenplasmonenresonanz, was auf eine Umordnung der Ketten in der Interphase deutet. Der Brechungsindex in der Nähe der Goldoberfläche ist dennoch niedriger als im Volumenbereich der PB-Filme.

Anders als im Volumenteil zeigt sich für die Interphase kein signifikanter Einfluss der Molmasse auf die optischen Eigenschaften, d.h. die Abweichung der Oberflächenplasmonenresonanz von der modellierten Reflektivität ist unabhängig von der Molmasse. Daher kann vermutet werden, dass die Ursache der Interphase nicht proportional zur Molmasse ist, bzw. die Interphase auf der Goldoberfläche nicht von den Endgruppen der PB-Moleküle verursacht wird.

Eine Ursache für die Interphase kann eine PB-Ketten-Orientierung in der Nähe der Goldoberfläche sein, wobei sich PB-Ketten bevorzugt parallel zur Grenzfläche auszurichten scheinen. Hinweis auf die Kettenorientierung lieferte dabei eine optisch anisotrope Interphase.

Zur Erhöhung der Interphasen-Sensitivität und für eine bessere Vergleichbarkeit der SPR/OWS Messungen mit den Ergebnissen der anderen Messmethoden wurde auf die Goldoberfläche eine SiO_2 -Schicht aufgebracht.

In der Nähe der Siliziumoxidoberfläche konnte ein in einem PB-Film höherer Brechungsindex festgestellt werden als im Volumen. In der Nähe der Siliziumoxidoberfläche konnte weiterhin in dem PB-Film eine optische Anisotropie festgestellt werden.

Ursache für die PB-Interphase auf der Siliziumoxidoberfläche ist vermutlich eine Verdichtung der PB-Ketten an der Grenzfläche. Anders als auf der Goldoberfläche orientieren sich die Ketten dabei vermutlich senkrecht zur Siliziumoberfläche.

12.3 Neutronenreflektometrie

Die Motivation der Neutronenreflektometrie Messungen war die Untersuchung des Dichteprofiles von Polybutadienfilmen. Dabei sollte der Einfluss der Substrateigenschaften auf die Eigenschaften eines Polybutadiens in der Nähe der Substrat-Grenzfläche untersucht werden.

Für die Messungen wurden dünne Filme deuterierten Polybutadiens (d-PB) mit Flugzeit Neutronenreflektometrie (TOF-NR) auf thermisch oxidierten Silizium-Wafern untersucht. Dafür wurde eine Messgeometrie mit Strahleinfall durch die Seite eines 4 mm dicken 4" Siliziumwafers konzipiert. Die Silizium-Wafer wurden thermisch oxidiert um eine ungefähr 250 nm dicke SiO_2 -Schicht in dem Silizium zu erzeugen (unsilanisiertes Substrat). Die SiO_2 -Schicht ist dabei dick genug, um den Wechselwirkungseinfluss des Siliziums zu unterdrücken und ein definiertes, Glas-ähnliches Substrat für die Neutronenreflektometrie bereitzustellen.

Um den Einfluss des körperlichen Kontaktes der d-PB-Moleküle mit dem Substrat untersuchen zu können, wurde ein thermisch oxidiertes Silizium-Wafer mit einer Monolage aus einem Triethylethoxysilan modifiziertem Polybutadien (TEOS mod. PB) versehen (silanisiertes Substrat), der diesen körperlichen Kontakt verhindert. Auf das silanisieretes Substrat und das unsilanisiertes Substrat wurden aus einer Toluol-Lösung d-PB-Filme erzeugt, wobei das Toluol ebenfalls deuteriert war.

Die experimentell bestimmten Neutronenreflektometrie-Spektren der Substrate mit d-PB-Filmen wurden mit unterschiedlichen Modellen und Modellierungsverfahren beschrieben, wobei die Substrateigenschaften aus Messungen ohne d-PB-Filme bestimmt wurden. Dadurch kann die Anzahl an Variablen in der Modellierung der Streulängendichteprofile (SLD-Profil) der d-PB-Filme reduziert werden.

Aus den SLD-Profilen der d-PB-Filme auf den Substraten konnte eine gute Übereinstimmung der Massendichte mit Literaturwerten ermittelt werden. Weiterhin hat sich gezeigt, dass die d-PB-Filme am besten mit einem Film-Modell mit reduzierten Dichten an beiden Filmgrenzflächen, d.h. zum Substrat und zur Luft, beschrieben werden können. Die reduzierte Dichte an der Grenzfläche zu Luft kann dabei als Rauheit interpretiert werden, da in den Schichten der Modelle generell keine Rauheit berücksichtigt wurde. Aus den SLD-Profilen der beiden d-PB-Filme ist ersichtlich, dass die Substrateigenschaften die Rauheit der Oberfläche des d-Filmes beeinflussen kann. Der d-PB-Film auf dem silanisierten Substrat kann dabei eine geringere Rauheit aufweisen als auf dem unsilanisierten Substrat. Aus den SLD-Profilen konnte weiterhin ein Einfluss der Substrateigenschaften auf den Anteil des freien Volumens an der Substratgrenzfläche festgestellt werden. Dabei ist der Anteil an freien Volumen im d-PB-Film an der Grenzfläche des silanisierten Substrates höher als auf dem unsilanisierten Substrat.

12.4 Methodenübergreifende Zusammenfassung und Schlussfolgerung

12.4.1 Eigenschaften des Polybutadiens

In Polybutadienfilmen konnte eine Autofluoreszenz mit einem breiten Absorptionsband festgestellt werden, wobei die Autofluoreszenz von dem Alter des Polybutadiens abhängig ist. Ausgehend von der chemischen Struktur des Polybutadiens und der Geschichte der Polybutadienfilme, sind das Vorhandensein und die Zunahme der Autofluoreszenz durch Vakuum, d.h. anaeroben Trocknungsbedingungen, unerwartet. Ursache für die Autofluoreszenz ist vermutlich ein Verdunsten des Antioxidants BHT durch Vakuum und eine dadurch bedingte Sensibilisierung des Polybutadiens. Die Autofluoreszenz ist dabei eventuell eine Vorstufe des Vergilbens bei Polybutadien. Diese Alterung zeigt sich auch in einer Änderung der Beschaffenheit von transparent, viskoelastisch zu gelblich, spröde.

Die PB-Moleküle in einem PB-Film direkt aus der Polybutadienschmelze weisen eine höhere Diffusionszeit auf, als bei einer Herstellung der PB-Filme aus einer Toluol-Lösung. Dies lässt auf einen molekularen Lösemiteleinfluss und einen Lösemittelrest in dem PB-Film schließen. Es kann jedoch von einem geringen Lösemittelrest ausgegangen werden, da sie stabilen PB-Filme aus n-Hexan-Lösung die gleichen physikalischen Eigenschaften wie PB-Filme aus Toluol-Lösung aufweisen. Aufgrund des höheren Brechungsindexunterschiedes des n-Hexans zum Polybutadien bezüglich Toluols, wäre ein hoher n-Hexan-Gehalt deutlich in den Messungen zu erkennen gewesen.

Die Qualität der PB-Filme aus n-Hexan ist für Molmassen über 55 kg/mol jedoch erheblich schlechter als aus Toluol-Lösung. Ursache dafür ist vermutlich der höhere Dampfdruck von n-Hexan und ein zu schnelles Verdampfen des n-Hexans während der Film-Präparation.

12.4.2 Einfluss der Molmasse und Endgruppe

Es stellte sich heraus, dass die Diffusionszeit der fluoreszierenden Bestandteile der Polybutadienfilme von der Molmasse des verwendeten Polybutadiens abhängig ist und mit der Molmasse des PB zunimmt.

In den SPR/OWS Messungen zeigte sich auf goldbeschichteten Schwerflintprismen ein M_w -abhängiges Benetzungsverhalten. Polybutadienfilme mit Molmassen unter 10 kg/mol entnetzen dabei das Substrat. Für den Volumenteil der PB-Filme konnte eine Zunahme des Brechungsindex mit zunehmender Molmasse beobachtet werden. Diese Zunahme des Brechungsindex mit M_w konnte auch direkt an den Polymerschmelzen mit einem Abbé-Refraktometer bestätigt werden. Anders als im Volumenteil zeigt sich für die Interphase kein signifikanter Einfluss der Molmasse auf die optischen Eigenschaften, d.h. die Abweichung der Oberflächenplasmonenresonanz von der modellierten Reflektivität ist unabhängig von der Molmasse. Daher kann vermutet werden, dass die Ursache der Interphase nicht proportional zur Molmasse ist, bzw. die Interphase auf der Goldoberfläche nicht von den Endgruppen der PB-Moleküle verursacht wird.

12.4.3 Einfluss der Trocknung

Häufig werden Polymerfilme nach der Präparation aus einer Polymerlösung getrocknet, beispielsweise um Lösemittelreste aus den Polymerfilmen herauszulösen. Für das Trocknen von Polybutadien-Filmen aus Toluol-Lösung konnte unter Laborbedingungen eine exponentiell abnehmende Schichtdicke beobachtet werden, ohne eine signifikante Änderung des Brechungsindex. Dies lässt auf ein exponentiell abnehmendes Verdunsten von Toluol schließen. Eine zusätzliche Vakuumtrocknung verändert die Schichtdicke oder den Brechungsindex des Volumenteils der Polybutadien-Film nicht mehr. Eine Vakuumtrocknung erhöhte jedoch die Anzahl der fluoreszierenden Bestandteile in den PB-Filmen, wobei sich die Diffusionszeit der fluoreszierenden Bestandteile jedoch nicht ändert. Weiterhin führt die Vakuumtrocknung in dem PB zu einer Verdopplung der Molmasse von PB-Molekülen, was sich in einer GPC-Messung nachweisen ließ. Die Verdopplung kann dabei ein chemisches Vernetzen oder ein Agglomerieren sein.

In der Interphase führte die Trocknung der PB-Filme mittels Vakuum zu einer Umordnung der Ketten, wie in SPR/OWS Messungen zu erkennen war. Der Brechungsindex in der Nähe der Goldoberfläche ist dennoch niedriger als im Volumenbereich der PB-Filme, d.h. eine Interphase besteht auch nach der Trocknung noch.

12.4.4 Einfluss der Substratwechselwirkung / Anzeichen für Interphase

In den SPR/OWS-Messungen konnte in präparierten PB-Filmen für keine der Molmassen im Bereich der Oberflächenplasmonenresonanz eine Übereinstimmung der Spektren mit dem Modell eines homogenen PB-Films beobachtet werden. Aus den NR-Messungen konnte ein Einfluss der Substrateigenschaften auf das freie Volumen in einem PB-Film an der Grenzfläche festgestellt werden, wobei der Anteil an freiem Volumen in der Interphase höher als im Volumenteil des PB-Filmes war. Bei dünnen PB-Filmen könnte auch die Rauheit der PB-Filme an der Grenzfläche zu Luft von den Substrateigenschaften beeinflusst sein.

Die Wechselwirkungseigenschaften der SiO₂-Schicht auf dem Goldbeschichteten Prisma sind nicht vergleichbar mit dem thermisch oxidiertem Silizium. Das thermisch oxidierte Silizium ähnelt von den Wechselwirkungseigenschaften eher dem Schwerflintglas mit dünner Goldschicht. Davon ausgehend sind die festgestellten PB-Eigenschaften der Interphasen der SPR/OWS-Messungen zu den Interphasen der PB-Filme auf SiO₂ der NR-Messungen konsistent.

Eine Ursache für die Interphase kann eine wechselwirkungsabhängige Ausrichtung und/oder Packung der PB-Ketten in der Nähe des Substrates sein. PB-Ketten können sich dabei bevorzugt parallel zu einer energetisch attraktiven Grenzfläche und bevorzugt senkrecht zu einer energetisch unattraktiven Grenzfläche ausrichten. Eine für einen Film energetisch attraktive Grenzfläche weist dabei ein Wechselwirkungsverhältnis ϕ/σ bei ungefähr 2 auf, während eine energetisch unattraktive Grenzfläche ein Wechselwirkungsverhältnis ϕ/σ von ungefähr 1 oder kleiner aufweist.

Literaturverzeichnis

1. **Vogt, B.D., et al., et al.** *Polymer*. (2005). Bd. 46, 1635-1642.
2. **Raptis, I. und Diakoumakos, C.D.** *Microelectronic Engineering*. (2002). Bde. 61-62, 829-834.
3. **Mark, J.E.** *Polymer Data Handbook*. New York : Oxford University Press, 1999.
4. **Roth, C.B. und Torkelson, J.M.** *Macromolecules*. (2007). Bd. 40, 3328-3336.
5. **Reiter, G.** *Europhysics Letter*. (1993). Bd. 23, 579.
6. **Keddie, J.L., Jones, R.A.L. und Cory, R.A.** *Europhysics Letters*. (1994). Bd. 27, 59-64.
7. —. *Faraday Discussions*. (1994). Bd. 98, 219-230.
8. **Yelash, L., et al., et al.** *Physical Review E*. (2010). Bd. 82, 050801-1 - 4.
9. **Love, J.C., et al., et al.** *Chemical Review*. (2005). Bd. 105, 1103-1170.
10. **Rittner, M., et al., et al.** *Journal of Applied Physics*. (2005). Bd. 98, 054312-1 - 7.
11. **Brúlet, A., et al., et al.** *Macromolecules*. (2000). Bd. 33, 997-1001.
12. **Zhao, J. und Granick, S.** *Journal of the American Chemical Society*. (2004). Bd. 126, 6242-6243.
13. —. *Macromolecules*. (2007). Bd. 40, 1243-1247.
14. **Lang, X.Y., Zhu, Y.F. und Jiang, Q.** *Thin Solid Films*. (2006). Bd. 515, 2765-2770.
15. **van Zanten, J.H., Wallace, W.E. und Wu, W.-L.** *Physical Review E*. (1996). Bd. 43, 2053-2056.
16. **Gao, J., Luedtke, W.D. und Landman, U.** *Physical Review Letters*. (1997). Bd. 79, 705-708.
17. **Smith, K.A., Vladkov, M. und Barrat, J.-L.** *Macromolecules*. (2005). Bd. 38, 571-580.
18. **Bollinne, C., et al., et al.** *Macromolecules*. (1999). Bd. 32, 4719-4724.
19. **Sanyal, M.K., et al., et al.** *Europhysics Letters*. (1996). Bd. 36, 265-270.
20. **Schuster, J., Cichos, F. und von Borczyskowski, C.** *European Physical Journal E*. (2003). Bd. 12, 75-80.
21. **Smith, G.D., Bedrov, D. und Borodin, O.** *Physical Review*

- Letters. (2003). Bd. 90, 226103-1 - 4.
22. **Zhang, J., et al., et al.** Radiation Physics and Chemistry . (2003). Bd. 68, 535-539.
23. **Jones, R.A.L.** Current Opinion in Colloid & Interface Science. (1999). Bd. 4, 153-158.
24. **Kim, J.H., Jang, J. und Zin, W.-C.** Macromolecular Rapid Communications. (2001). Bd. 22, 386-389.
25. **Yang, Z., et al., et al.** *Science*. (2010). Bd. 328, 1676-1679.
26. **Qi, D., Fakhraai, Z. und Forrest, J.A.** Physical Review Letters. (2008). Bd. 101, 096101-1 - 4.
27. **Pakula, T.** *Journal of Chemical Physics*. (1991). Bd. 95, 4685-4690.
28. **Serghei, A. und Kremer, F.** *Macromolecular Chemistry and Physics*. (2008). Bd. 209, 810-817.
29. **Serghei, A., et al., et al.** *Macromolecules*. (2008). Bd. 41, 3636-3639.
30. **Napolitano, S., et al., et al.** *American Chemical Society Nano*. (2010). Bd. 4, 841-848.
31. **Inoue, R., Kanaya, T., et al., et al.** *Physical Review E*. (2009). Bd. 80, 031802-1 - 4.
32. **Doi, M.** Introduction to Polymer Physics. Oxford : Clarendon Press, (1996). 0198517726.
33. **Rubenstein, M. und Colby, R.H.** Polymer Physics. Oxford : Oxford University Press, (2003). 978-0198520597.
34. **Strobl, G.** The Physics of Polymers. Berlin Heidelberg New York : Springer, (2007). 3. 978-3-540-25278-8.
35. **Carella, J.M., Graessley, W.W. und Fetters, L.J.** *Macromolecules*. (1984). Bd. 17, 2775-2786.
36. **Kratochvil, P., Straková, D. und Schmidt, P.** Die Angewandte Makromolekulare Chemie. (1972). Bd. 23, 169-172.
37. **Piton, M.C., et al., et al.** *Macromolecules*. (1993). Bd. 26, 4472-4477.
38. **Fetters, L.J., et al., et al.** *Macromolecules*. (1994). Bd. 27, 4639-4647.
39. **Struglinski, M.J. und Graessley, W.W.** *Macromolecules*. (1985). Bd. 18, 2630-2643.
40. **Carri, G.A. und Simha, R.** *Journal of Colloid and Interface Science*. (1996). Bd. 178, 483-494.
41. **Simha, R.** *Polymer Engineering And Science*. (1996). Bd. 36, 1567-1573.
42. **Wu, S.** Surface and Interfacial Tensions of Polymers, Oligomers,

- Plasticizers, and Organic Pigments. [Buchverf.] J. Brandrup, E.H. Immergut und E.A. Grulke. *Polymer Handbook*. s.l. : John Wiles & Sons Inc; 4. Aufl. ISBN: 978-0471812449, (1989).
43. **Fukuda, M., Wilkes, G.L. und Stein, R.S.** Journal of Polymer Science A-2. (1971). Bd. 9, 1417-1447.
44. **Bedrov, D. und Smith, G.D.** Physical Review E. (2005). Bd. 71, 050801-1 - 4.
45. **Ding, Y., Kisliuk, A. und Sokolov, A.P.** Macromolecules. 2004. Bd. 37, 161-166.
46. **Hennig, J.** Colloid & Polymer Science. (1981). Bd. 259, 80-86.
47. **Baljon, A.R.C., Grest, G.S. und Witten, T.A.** Macromolecules. (1995). Bd. 28, 1835-1840.
48. **Stein, R.S. und Hong, S.D.** Journal of Macromolecular Science B. (1976). Bd. 12, 125-151.
49. **Mohsin, M.A. und Treloar, L.R.G.** Journal of Polymer Science B. (1987). Bd. 25, 2113-2125.
50. **van Krevelen, D.W.** Properties of Polymers. s.l. : Elsevier, 1990. s. 290 ff.
51. **Owens, D.K. und Wendt, R.C.** *Journal of Applied Polymer Science*. (1996). Bd. 13, 1741-1747.
52. **Baschnagel, J., et al., et al.** Interface Science. (2003). Bd. 11, 159-173.
53. **Buscher, H.J., et al., et al.** Colloids and Surfaces. (1984). Bd. 9, 319-331.
54. **Janczuk, B., Bialopiotrowicz, T. und Wojcik, W.** Journal of Colloid and Interface Science. (1989). Bd. 127, 59-66.
55. **Morrow, N.R. und Nguyen, M.D.** Journal of Colloid and Interface Science. (1982). Bd. 89, 523-532.
56. **Wenzel, R.N.** Industrial & Engineering Chemistry. (1936). Bd. 28, 988-994.
57. **Janssen, D., et al., et al.** Thin Solid Films. (2006). Bd. 515, 1433-1438.
58. **Norrman, K., Ghanbari-Siahkali, A. und Larsen, N.B.** Annual Report of Progress in Chemistry C. (2005). Bd. 101, 174-201.
59. **Guiselin, O., Lee, L.T. und Farnoux, B.** Physica B. (1991). Bd. 173, 113-120.
60. **Zettl, H., et al., et al.** Physical Review E. (2007). Bd. 75, 061804-1 - 6.
61. **Källrot, N. und Linse, P.** Macromolecules. (2007). Bd. 40, 4669-4679.

62. **Liu, R., et al., et al.**
Macromolecules. (2005). Bd. 38,
8845-8849.
63. **Schubert, D.W. und Dunkel, T.**
Materials Research Innovations.
(2003). Bd. 7, 314-321.
64. **GESTIS-Stoffdatenbank.**
<http://gestis.itrust.de>. *Eintrag zu n-Hexan - Physikalisch Chemische Eigenschaften.* vom 17.10.2011.
65. —. <http://gestis.itrust.de>. *Eintrag zu Toluol - Physikalisch Chemische Eigenschaften.* vom 17.10.2011.
66. **El-Kashef, H.** Optical Materials.
(2002). Bd. 20, 81.
67. **Mascato, E., et al., et al.**
Journal of Chemical
Thermodynamics. (2001). Bd. 33,
1081.
68. **Mundra, M.K., et al., et al.**
Polymer. (2006). Bd. 47, 7747-7759.
69. **Tsige, M. und Grest, G.S.**
Journal of Physics Condensed
Matter. (2005). Bd. 17, 4119-4132.
70. —. Journal of Chemical Physics.
(2004). Bd. 121, 7513-7519.
71. —. Journal of Chemical Physics.
(2004). Bd. 120, 2989-2995.
72. **García-Turiel, J. und Jérôme, B.** Colloid and Polymer Science.
(2007). Bd. 285, 1617-1623.
73. **Zhang, X., et al., et al.**
Macromolecules. (2010). Bd. 43,
1117-1123.
74. **Croll, S.G.** Journal of Applied
Polymer Science. (1979). Bd. 23,
847-858.
75. **Masaro, L. und Zhu, X.X.**
Progress in Polymer Science.
(1999). Bd. 24, 731-775.
76. **Grassie, N. und Heaney, A.**
Journal of Polymer Science C -
Polymer Letters. (1974). Bd. 12, 89-
94.
77. **Cherdhirankorn, T., et al., et al.** Journal of Physical Chemistry B.
(2009). Bd. 113, 3355-3359.
78. **Landry, M.R., Gu.Q. und Yu, H.**
Macromolecules. (1988). Bd. 21,
1158-1165.
79. **Costa, L.I. und Storti, G.**
Journal of Polymer Science Part B.
(2010). Bd. 48, 529-540.
80. **Wisnudel, M.B. und
Torkelson, J.M.** Macromolecules.
(1996). Bd. 29, 6193-6207.
81. **Deschenes, L.A. und Bout,
D.A.V.** Journal of Physical
Chemistry B. (2001). Bd. 105,
11978-11985.
82. **von Meerwall, E.D., Amis, E.J.
und Ferry, J.D.** Macromolecules.
(1985). Bd. 18, 260-266.
83. **Kim, H., et al., et al.**
Macromolecules. (1986). Bd. 19,
2737-2744.
84. **Elson, E.L. und Magde, D.**
Biopolymers. (1974). Bd. 13, 1-27.

85. **Magde, D., Elson, E.L. und Webb, W.W.** Biopolymers. (1974). Bd. 13, 29-61.
86. **Rigler, R., et al., et al.** European Biophysical Journal. (1993). Bd. 22, 169-175.
87. **Hess, S.T., et al., et al.** Biochemistry. (2002). Bd. 41, 697-705.
88. **Weisshart, K., Jüngel, V. und Briddon, S.J.** Current Pharmaceutical Biotechnology. (2004). Bd. 5, 135-154.
89. **N.A.** Efficient Analysis of Molecular Interactions. *Confocor 2 / LSM 510 combi Specifications*. Jena : Carl Zeiss, (2008). micro info 40-534 e/08.01.
90. **Casoli, A. und Schönhoff, M.** Biological Chemistry. (2001). Bd. 382, 363-369.
91. **Ries, J., Petrov, E.P. und Schwille, P.** Biophysical Journal. (2008). Bd. 95, 390-399.
92. **Starr, T.E. und Thompson, N.L.** Biophysical Journal. (2001). Bd. 80, 1575-1584.
93. **Hansen, R.L. und Harris, J.M.** Analytical Chemistry. (1998). Bd. 70, 2565-2575.
94. **Widengren, J., Mets, U. und Rigler, R.** *Journal of Physical Chemistry*. (1995). Bd. 99, 13368-13379.
95. **von Borczyskowski, C., et al., et al.** European Physical Journal Special Topics. (2007). Bd. 144, 13-25.
96. **Axelrod, D., Burghardt, T.P. und Thompson, N.L.** Annual Review of Biophysics and Bioengineering. (1984). Bd. 13, 247-268.
97. **Thompson, N.L., Wang, X. und Navaratnarajah, P.** Journal of Structural Biology. (2009). Bd. 168, 95-106.
98. **Schneckenburger, H.** Current Opinion in Biotechnology. (2005). Bd. 16, 13-18.
99. **Hassler, K., et al., et al.** Optics Express. (2005). Bd. 13, 8248-8256.
100. **Ruckstuhl, T. und Seeger, S.** Applied Optics. (2003). Bd. 42, 3277-3283.
101. **Thompson, N.L. und Axelrod, D.** Biophysical Journal. (1983). Bd. 43, 103-114.
102. **Thompson, N.L. und Steele, B.L.** Nature Protocols. (2007). Bd. 2, 878-890.
103. **Holzapfel, V, et al., et al.** *Macromolecular Chemistry and Physics*. (2005). Bd. 206, 2440-2449.
104. **Ow, H., et al., et al.** Nanoletters. (2005). Bd. 5, 113-117.

105. **Burns, A., Ow, H. und Wiesner, U.** Chemical Society Review. (2006). Bd. 35, 1028-1042.
106. **Prieve, D.C. und Walz, J.Y.** Applied Optics. (1993). Bd. 32, 1629-1641.
107. **Hink, M.A., van Hoek, A. und Visser, A.J.W.G.** Langmuir. (1999). Bd. 15, 992-997.
108. **Datenblatt N-SF66 923209.400** . [Online] Schott, 12. 5 2006. [Zitat vom: 3. 11 2011.] http://www.schott.com/advanced_optics/german/abbe_datasheets/schott_datasheet_n-sf66.pdf.
109. **Borejdo, J., et al., et al.** Optics Express. (2006). Bd. 14, 7878-7888.
110. **Perel'man, M.E.** Physics Letters A. (2009). Bd. 373, 648-652.
111. **Raether, H.** *Springer Tracts in Modern Physics*. Berlin : Bd. 111 Springer-Verlag, (1988).
112. **Ushioda, S. und Sasaki, Y.** *Physical Review B*. (1983). Bd. 27, 1401-1404.
113. **Shvartsburg, A.V., Kuzmiak, V. und Petite, G.** Physics Reports. (2007). Bd. 452, 33-88.
114. **Knoll, W.** Annual Review of Physical Chemistry. (1998). Bd. 49, 569-638.
115. **Plum, M.A., et al., et al.** *Optics Express*. (2009). Bd. 17, 10364-10371.
116. **Kretschmann, E. und Rather, H.** *Zeitung für Naturforschung Teil A*. 1968. Bd. 23, 2135-2136.
117. **Kretschmann, E.** *Optics Communications*. (1972). Bd. 5, 331-336.
118. —. *Optics Communications*. (1974). Bd. 10, 353-356.
119. **Wells, R.L. und Fort, T.** *Surface Science*. (1972). Bd. 32, 554-560.
120. **Gil, A., et al., et al.** *Applied Physics A*. (2001). Bd. 72, 137-140.
121. **Lee, S. und Staehle, R.W.** *Materials Transactions*. (1996). Bd. 37, 1768-1773.
122. **Thomas, R.K.** *Current Opinion in Solid State & Materials Science*. (1996). Bd. 1, 636-644.
123. **Nowak, E.** *Zeitschrift für Physik B*. (1982). Bd. 49, 1-8.
124. **McNaught, A.D. und Wilkinson, A.** *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. s.l. : Blackwell Scientific Publication, 1997.
125. **Sears, V.F.** *Neutron News*. 1992. Bd. 3, 26-37.
126. **Lekner, J.** *Physica B*. (1991). Bd. 173, 99-111.
127. **Anastasiadis, S.H.** *Physical Review Letters*. (1989). Bd. 62, 1852-1855.

128. **Lekner, J.** Physica B. (1994). Bd. 202, 16-22.
129. **Yoneda, Y.** Physical Review. (1963). Bd. 131, 2010-2013.
130. **Usta, K.A., et al., et al.** Physica B. (1991). Bd. 173, 65-70.
131. **Kiessig, H.** Annalen der Physik. (1931). Bd. 10, 769-788.
132. **Perlich, J., et al., et al.** Macromolecules. (2009). Bd. (42), 337-344.
133. **Tolan, M.** Tracts in Modern Physics. *X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films*. Berlin - Heidelberg - New York : Springer , (1999). Bd. 148. 3-540-65182-9.
134. **Nevot, L. und Croce, P.** Revue de physique appliquée. (1980). Bd. 15, 761-769.
135. **Hamilton, W.A. und Pynn, R.** Physica B. (1991). Bd. 173, 71-73.
136. **Lu, J.R. und Thomas, R.K.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A . (1995). Bd. 354, 149-163.
137. **Nelson, A.** Journal of Applied Crystallography. (2006). Bd. 39, 273-276.
138. **Seemann, R., Herminghaus, S. und Jacobs, K.** Physical Review Letters. (2001). Bd. 86, 5534-5537.
139. **Shin, K.Hu,X., et al., et al.** Macromolecules. (2001). Bd. 34, 4993-4998.
140. **Watanabe, T., Tatsumura, K. und Ohdomari, I.** Applied Surface Science. (2004). Bd. 237, 125-133.
141. **Schade, K.** *Mikroelektroniktechnologie*. Berlin : Verlag Technik, (1991).
142. <http://www.sciencelab.com/>. *Sicherheitsdatenblatt Silizium*. abgerufen am 26.10.2011. Bd. Physikalische und Chemische Eigenschaften.
143. **Müller-Buschbaum, P., et al., et al.** Spectrochimica Acta Part B. (2004). Bd. 59, 1789-1797.
144. **Arkles, B.** Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silane Surface Modification. s.l. : Gelest Inc, (2006).
145. —. Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries v2.0. s.l. : Gelest Inc., (2006).
146. **Schwartz, D.K.** Annual Review of Physical Chemistry. (2001). Bd. 52, 107-137.
147. **Boothroyd, A.T.** Journal of Applied Crystallography. (1989). Bd. 22, 252-255.
148. **Zettl, H., et al., et al.** Macromolecules. (2005). Bd. 38, 6748.
149. **Ziaee, F., Mobarakeh, H.S. und Nekoomanesh, M.** Polymer Degradation and Stability. (2009). Bd. 94, 1336-1343.

150. **Michelman-Ribeiro, A., et al., et al.** *Macromolecules*. (2004). Bd. 37, 10212-10214.
151. **Coquillat, M., et al., et al.** *Polymer Degradation and Stability*. (2007). Bd. 92, 1326-1333.
152. —. *Polymer Degradation and Stability*. (2007). Bd. 92, 1334-1342.
153. —. *Polymer Degradation and Stability*. (2007). Bd. 92, 1343-1349.
154. **Bernett, M.K. und Zisman, W.A.** *Journal of Colloid and Interface Science*. (1968). Bd. 28, 243-249.
155. **Harms, S., et al., et al.** *Macromolecular Rapid Communication*. (2010). Bd. 31, 1364-1367.
156. **Müller-Buschbaum, P. und Stamm, M.** *Macromolecules*. (1998). Bd. 31, (3686-3692).
157. **Tsige, M. und Grest, G.S. .** *Macromolecules*. 37 (2004). Bd. 37, 4333-4335, S. 4333.
158. **Yu, Z., et al., et al.** *Journal of Polymer Science B*. (1994). Bd. 32, 2635-2644.
159. **de Gennes, P.G.** *Macromolecules*. (1981). Bd. 14, 1637-1644.
160. **Malitson, I.H.** *Journal of the Optical Society of America*. (1965). Bd. 55, 1205-1209.
161. **Akana, Y. und Stein, R.S.** *Journal of Polymer Science*. (1975). Bd. 13, 2195-2219.
162. **Flory, P.F.** *Introductory Lecture: Levels of order in amorphous polymers*. s.l. : DOI:10.1039/DC9796800014, (1979).

Danksagung

Das Durchführen der Messungen, Sammeln der Ergebnisse und Schreiben dieser Arbeit wäre nicht möglich gewesen, ohne die moralische und fachliche Unterstützung anderer. Ich habe Euch viel zu verdanken und möchte mich auf diesem Wege bei Euch für eure Hilfe bedanken:

- Meiner Frau Susan für das Korrekturlesen der Arbeit und Ihre verständnisvolle und bedingungslose Unterstützung während der Doktorarbeit;
- Meiner Frau, meinen Eltern und meiner Schwester für Ihre offenen Ohren und Ihr Dasein als Berater für sämtliche Lebenslagen;
- Meinen geschätzten Kollegen für die schöne, gemeinsame Zeit und diversen Dienstreisen: Dr. Joseph Adelsberger, Alessandro Sepe, Dr. Anastasia Golosova, Sebastian Jaksch, Semih Ener, Susanna Fink und Petra Douglas;
- Für Ihre tatkräftige Unterstützung: Meinen Werkstudenten: Isabell Hopp (MPI-P), Boyuan Wang, David Magerl und Alexandra Münzer; und Kollegen: Mathias Ruderer für die Durchführung der Fluoreszenz Spektroskopie Messungen, Sebastian Jaksch für die Durchführung BHT Absorptionsmessungen, Paul Heinz (TUM) für die Durchführung der GPC-Messungen;
- Bernhard Menges und Max Port vom Max Planck Institut für Polymerforschung in Mainz für eine sehr gute, effiziente und angenehme Kooperation und die Vielzahl an fachlichen Diskussionen, sowie Prof. Hans-Jürgen Butt für die Ermöglichung der SPR/OWS Messungen;
- Dr. Jean-Francois Moulin für die Erzeugung der NR Reflektometriekurven und die Vielzahl an fachlichen Diskussionen, sowie Martin Haese-Seiller für die instrumentelle Durchführung der Messungen – beide REFSANS Instrument (GKSS@FRM II);
- Bizan Balzar und Franck Stetter vom Institut für Medizintechnik (IMETUM) für die Unterstützung während der AFM Messungen, sowie Prof. Thorsten Hugel für die Ermöglichung der Messungen;
- Raffael Jahrsdorfer und Reinhard Funer für ihren Einsatz und die unkomplizierte Umsetzung des TIR-FCS Moduls; Michael Stanger (Kristalllabor, TU München) für die kurzfristige und schnelle Herstellung der Schwerflint Glaswaren; und last but not least,
- der Deutschen Forschungsgemeinschaft und meiner Doktormutter Prof. Christine M. Papadakis für die Möglichkeit, dieses Thema bearbeiten zu dürfen.

Präsentationen und Publikationen

Publikationen

E.T.Hoppe, B.Wang, A.Sepe, M.Haese-Seiller, J.-F. Moulin, C.M. Papadakis "Polybutadiene films – density profile in the film and at the interface to silicon oxide", in Arbeit

E.T.Hoppe, B.Wang, A.Sepe, M.Haese-Seiller, J.-F.Moulin, I.Hopp, M.Port, B.Menges, C.M.Papadakis, "Physical polymer properties at the polymer-solid interface", in Arbeit

A.Sepe, E.T.Hoppe, S.Jaksch, D.Magerl, Q.Zhong, J.Perlich, D.Posselt, D.-M.Smilgies, C.M.Papadakis, "The effect of heat treatment on the internal structure of nanostructured block copolymer films", J.Phys. Condens. Matter 23 (2011) 254213

Vorträge

E.T.Hoppe, B.Wang, M.Haese-Seiller, J.-F.Moulin, I.Hopp, M.Port, B.Menges, C.M.Papadakis, "Density in polymer films and at the polymer solid-interface", DPG Frühjahrstagung, Dresden, 15. März 2011

E.T.Hoppe, D.Magerl, M.Port, A.Sepe, M.Haese-Seiller, B.Menges, C.M.Papadakis, "Advanced sample preparation and interface sensitive measurements", DFG SPP 1369 "Polymer-Solid Contacts: Interfaces and Interphases" Spring School, Fulda, 9. März 2010

Posterbeiträge

E.T.Hoppe, B.Wang, A.Sepe, M.Haese-Seiller, J.-F.Moulin, I.Hopp, M.Port, B.Menges, C.M.Papadakis, "Physical polymer properties at the polymer-solid interface", 4. Joint Nanoworkshop, Garching b. München, 1. Juni 2011

E.T. Hoppe, B.Wang, A.Sepe, M.Port, M.Haese-Seiller, J.-F.Moulin, B.Menges, C.M.Papadakis "Density and viscosity at the polymer-solid interface", 3rd FRM II User Meeting, Garching b. München, 15. Oktober 2010

E.T. Hoppe, D. Magerl, A.Sepe, M. Port, B. Menges, C.M. Papadakis "Density and viscosity at the polymer-solid interface" DFG SPP1369 "Polymer-Solid Contacts: Interfaces and Interphases" Workshop, Frankfurt, 9. Juli 2010

A. Sepe, Z. Di, E.T. Hoppe, D. Magerl, J. Perlich, D. Posselt, D.-M. Smilgies, C. M. Papadakis "Kinetics studies of lamellar poly(styrene-b-butadiene) diblock copolymer thin films during heat treatment" CHESS Users' Meeting, Cornell University, Ithaca NY, USA, 8. – 9. Juni 2010

E.T. Hoppe, D. Magerl, M. Port, B. Menges, C.M. Papadakis "Density and viscosity at the polymer-solid interface" DPG Frühjahrstagung, Regensburg, 22. – 26. März 2010

A. Sepe, Z. Di, E.T. Hoppe, D. Magerl, J. Perlich, D. Posselt, D.-M. Smilgies, C.M. Papadakis "Kinetics studies of lamellar poly(styrene-b-butadiene) diblock copolymer thin films during heat treatment" DPG-Frühjahrstagung, Regensburg, 21. – 26. März 2010

E.T.Hoppe, D.Magerl, M.Port, B.Menges, C.M.Papadakis, "Density and viscosity at the polymer-solid interface", 4th International Workshop on Dynamics in Confinement, Grenoble, Frankreich, 3. – 5. März 2010

E.T.Hoppe, C.M.Papadakis, "Density and viscosity at the polymer-solid interface", JCNS Workshop 2009 - Trends and Perspectives in Neutron Scattering on Soft Matter, Tutzingen, 5. – 8. Oktober 2009

E.T. Hoppe, C.M.Papadakis "Density and viscosity at the polymer-solid interface" Schwerpunkttreffen SPP 1369, Frankfurt am Main, 26. Juni 2009

E.T.Hoppe, A. Münzer, C.M.Papadakis, "Viscosity and density at the polymer-solid interface", 50 years of frontiers in polymer science, Mainz, 7. – 9. Juni 2009

E.T. Hoppe, A. Münzer, C.M.Papadakis "Viscosity and density at the polymer-solid interface" DPG Frühjahrstagung, Dresden, 23. – 27. März 2009