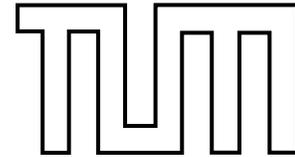


Technische Universität München
Physik-Department
Lehrstuhl für Experimentalphysik E13
Univ.-Prof. Dr. W. Petry



Statik und Kinetik der Entnetzung ultradünner Polymerfilme

Dipl.-Phys. Univ. Estelle F. Bauer

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

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Kleber

Prüfer der Dissertation:

1. Priv.Doz. Dr. Müller-Buschbaum
2. Univ.-Prof. Dr. Stutzmann

Die Dissertation wurde am 20.12.2005 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 07.03.2006 angenommen.

Zusammenfassung

Es wurde der Einfluss einer räumlichen Einschränkung in der Geometrie auf das Entnetzungsverhalten von Polymerfilmen untersucht. Durch Reduktion der Filmdicken auf typische Ausdehnungen der Polymermoleküle wurde eine hohe Sensitivität gegenüber kleinen Änderungen des Substrats beobachtet. Da die untersuchten Strukturen im Nanometerbereich waren, erfolgten hochauflösende Messungen mit Rasterkraftmikroskopie, Röntgenreflexion sowie Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall (engl. GISAXS). Statik und Kinetik wichen wegen der dominierenden kurzreichweitigen Kräfte stark vom bekannten Entnetzungsverhalten ab. Durch die Modellierung eines Wandpotentials konnten die gefundenen experimentellen Ergebnisse erklärt werden.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 3 |
| 2 | Theorie der Be- und Entnetzung | 7 |
| 2.1 | Statik | 7 |
| 2.2 | Dynamik | 11 |
| 2.3 | Entnetzung dünner Polymerfilme | 14 |
| 2.4 | Spinodale und Binodale Entnetzung | 15 |
| 3 | Experimentelle Methoden | 19 |
| 3.1 | Untersuchung mit Realraummethoden | 19 |
| 3.2 | Untersuchung mittels Streumethoden | 21 |
| 3.3 | Vergleich der experimentellen Methoden | 36 |
| 4 | Entnetzungsverhalten ultradünner Polystyrolfilme | 39 |
| 4.1 | Probenpräparation | 39 |
| 4.2 | Untersuchung der entstandenen Systeme | 42 |
| 4.3 | Zusammenfassung | 58 |
| 5 | Doppelfilme | 61 |
| 5.1 | Probenpräparation | 61 |
| 5.2 | Charakterisierung der Polyimidunterfilme | 62 |
| 5.3 | Charakterisierung der Doppelfilme | 68 |
| 5.4 | Detektorschnitte | 82 |
| 5.5 | Zusammenfassung | 89 |
| 6 | Polymermischung auf komplexen Substraten | 91 |
| 6.1 | Probeneinteilung | 92 |
| 6.2 | Untersuchung der entstandenen Strukturen | 93 |
| 6.3 | Vergleich der Kinetik | 108 |
| 6.4 | Zusammenfassung | 118 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 7 | Der trocknende Tropfen | 121 |
| 7.1 | Probenpräparation | 123 |
| 7.2 | Entstehung Fluss-induzierter Strukturen | 123 |
| 7.3 | Bestimmung der Zusammensetzung | 124 |
| 7.4 | Zusammenfassung | 136 |
| 8 | Zusammenfassung und Ausblick | 139 |
| A | Strukturformeln | 143 |
| B | Dichteprofile | 145 |
| C | Physikalische Konstanten | 149 |

Kapitel 1

Einleitung

In dieser Arbeit wird das Benetzungs- und Entnetzungsverhalten ultradünner Polymerfilme, sowie das damit verbundene Fließverhalten von Polymeren untersucht werden.

Benetzungsphänomene sind im Alltag allgegenwärtig, beginnend mit den ersten Tautropfen am Morgen, Regentropfen auf der Frontscheibe im Auto wie auch auf Textilien im Falle regenresistenter Kleidung. Technische Bedeutung hat die Stabilität eines Films z. B. bei der Anwendung von Pestiziden, in der Halbleiter- und Farbindustrie wie auch bei der Verwendung von Schmiermitteln. Der gegenteilige Fall, bei dem eine Filmbildung verhindert werden soll ist bei der Herstellung von Autoreifen von Bedeutung. Dabei werden um kurze Bremswege zu erzielen, sowohl die Strukturierung als auch die Materialeigenschaften der Reifen verändert mit dem Ziel, den dünnen Wasserfilm zwischen Straße und Reifen möglichst schnell zu zerstören. Die Variierung der zu beschichtenden oder entnetzenden Unterlage ist eine Möglichkeit Benetzungseigenschaften zu verändern, eine andere besteht darin durch Zusätze in der Flüssigkeit ihr Benetzungsverhalten zu modifizieren, wie z. B. bei der Herstellung von Motorölen. Additive erlauben auch Waschmitteln eine vollständige Benetzung und fördern die gleichmäßige Lackierung von Oberflächen.

Polymere eignen sich wegen ihrer hohen, vom Molekulargewicht abhängenden Viskosität und der damit verbundenen niedrigen Geschwindigkeit gut zur Beobachtung von Entnetzung. Darüber hinaus ist aufgrund ihrer hohen Siedetemperatur der Massenerhalt gewährleistet.

In der Physik wurde mit der Young'schen Gleichung schon vor 200 Jahren der Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel und Oberflächenspannung erkannt [132]. Laplace beschrieb im gleichen Jahr (1805) die Oberflächenspannung als Ursache des innerhalb von Tropfen herrschenden Überdrucks [53]. Es folgten Arbeiten, in denen die Variation des Kontaktwinkels und die Entstehung von Instabilitäten durch Anlegen von Spannung untersucht wurden [58, 122], während von Zisman [133] experimentell Kriterien zur Vorhersage der Benetzung ermittelt wurden, die auf der Polarisierbarkeit von Substrat und Flüssigkeit ba-

sierten. Benetzung als Phasenübergang erlebte mit der Entwicklung und Verbreitung der Renormierungsgruppentheorie durch Wilson [127] in den 70er Jahren einen Aufschwung vor allem in der theoretischen Physik. Cahn entdeckte das sogenannte „critical point wetting“, was die Tatsache beschreibt, dass unabhängig von der Art der Flüssigkeit entlang der Koexistenzkurve ein Übergang zu vollständiger Benetzung erfolgen muss [16]. Von de Gennes und Mitarbeitern wurde die Untersuchung von Benetzungs- und Entnetzungs Vorgängen auf Nicht-Gleichgewichtsphänomene wie Spreitung oder Entnetzung von Flüssigkeiten ausgeweitet [31]. Für die Fließeigenschaften von Polymeren wurde damals schon von gewöhnlichen Flüssigkeiten abweichendes Verhalten vorhergesagt. Dies wurde experimentell von Redon und Mitarbeitern bestätigt [92]. Die Dicke der zu dieser Zeit untersuchten Filme betrug bei dünnen Filmen noch minimal einige 100 nm und die auftretenden Eigenschaften konnten mit hydrodynamischen Modellen erklärt werden [93, 15, 30, 91].

In der aktuellen Grundlagenforschung wird die Entnetzung von Polymerfilmen sowohl experimentell mit Streuung und Mikroskopie [94, 43, 81, 82, 21, 27, 110, 37, 45, 118, 88] als auch theoretisch untersucht. Als theoretische Methoden kommen Monte-Carlo-Simulationen [76, 9], selbstkonsistente Feldtheorien [76, 102, 63, 68, 62, 17] und Skalenargumente [4, 33] sowie mittlere Feldtheorien [109, 57, 6] zum Einsatz.

Entnetzungseigenschaften erweisen sich als von der zu benetzenden Oberfläche abhängig. Eine Variation des Substrats ermöglicht es, die Benetzungseigenschaften zu kontrollieren. Neben der Untersuchung der Entnetzung auf Silizium wurde die Entnetzung auf Polymerfilmen [25, 95, 98, 130, 82, 84] untersucht. Auch der Einfluss der Oberflächenrauigkeit [37, 78] und von Polymerbürsten [21, 96, 97, 50] auf die Be- und Entnetzung eines Polymerfilms war Gegenstand der Forschung. Letztere ermöglichen die Herstellung von schaltbaren Oberflächen [66].

Zwar ist vieles, das Be- und Entnetzungsverhalten dicker Polymerfilme betreffend schon gut verstanden, bei der Reduktion der Filmdicke auf molekulare Ausdehnungen jedoch, treten neue Eigenschaften dieser eingeeengten Systeme auf. Eine Reduzierung der Filmdicke auf typische polymere Ausdehnungen führt zur Änderung relevanter physikalischer Parameter wie der Glas temperatur [49, 28, 105], der thermischen Ausdehnung [128] oder der Kettenbeweglichkeit [56, 64], im Vergleich zum Volumen. Während makroskopische Filme einer Kombination von Substrat und Polymerfilm stabil sind, reichen bei mikroskopischen Filmen der gleichen Materialkombination schwache thermische Fluktuationen aus, um den Film in eine Tropfenstruktur zu überführen [130].

Immer dünnere Polymer-Filmdicken sind jedoch z. B. im Bereich der optischen Lithographie nötig, um Strukturen von einigen 10 nm zu erhalten, die der voranschreitenden Miniaturisierung Rechnung tragen. Auch die im Verlauf eines Entnetzungsprozesses ent-

stehenden Strukturen können zur Erzeugung selbstorganisierter Nanostrukturen genutzt werden, siehe Übersichtsartikel [77]. Hierzu ist es zwingend erforderlich den Benetzungs- und Entnetzungsmechanismus im Bereich dünner Polymerfilme zu erforschen, um kleine, technologisch und für die Grundlagenforschung interessante Strukturen generieren zu können.

Das wissenschaftliche Ziel dieser Arbeit ist es herauszufinden, inwieweit sich die bisherigen Erkenntnisse aus der Forschung zu Be- und Entnetzung in den Bereich der ultradünnen Filme übertragen lassen.

Experimentell müssen dazu Strukturen im Nanometerbereich detektiert werden. Dies erfordert die komplementäre Verwendung von Realraum- und Streumethoden, um statistisch relevante Aussagen zu Topographie und inneren Strukturen treffen zu können.

Daher werden in dieser Arbeit Kraftmikroskopie (engl. Atomic Force Microscopy, AFM) [10] und Röntgenstreuung eingesetzt. AFM liefert als Realraummethode Informationen über die Oberflächentopographie auf einer Nanometer-Skala. Die Röntgenreflexion ermöglicht die Bestimmung von Rauigkeiten bis in den Angstrom-Bereich wie auch von Schichtdicken von einigen 100 nm und kann innere Grenzflächen detektieren. Durch Auswertung der diffusen Streuung in der Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall können lateralen Längenskalen bestimmt werden. Die Eindringtiefe von wenigen 10 nm, aufgrund des kleinen Einfallswinkels, erlaubt eine oberflächensensitive, statistisch relevante Aussage über den durch den Strahl ausgeleuchteten Bereich.

Bei den kleinen Filmdicken der ultradünnen Polymerfilme nimmt der Einfluss kurzreichweitiger Wechselwirkungen zu und wird Statik, Kinetik und Dynamik der Entnetzung beeinflussen. In dieser Arbeit werden daher umfassende Untersuchungen der Statik und Kinetik bei der Entnetzung ultradünner Polymerfilme durchgeführt. Gezielt wird dabei der Einfluss des Substrats auf den Materialtransport beim Entnetzungsprozess analysiert und die maximale Sensitivität der ultradünnen Polymerfilme auch auf kleine Änderungen genutzt. Begonnen wird mit der Entnetzung eines einkomponentigen, ultradünnen Polymerfilms. Im Anschluss daran wird durch Variation der Unterfilmdicke eines Doppelfilmsystems kontrolliert eine Modifikation des Substrats erzielt. Das Ersetzen des einkomponentigen Polymers durch eine inkompatible Polymermischung erhöht die Komplexität des Systems und erlaubt die Untersuchung von Anreicherungen der Einzelkomponenten im Verlauf der Entnetzung. Es folgt eine Analyse des Einflusses auf die Entnetzung durch Substrate mit Oberflächenstrukturen von der Größenordnung der sie benetzenden, polymeren Strukturen. Das letzte experimentelle Kapitel untersucht die Strukturbildung durch Entmischung beim Trocknen eines Tropfens.

Schließlich wird die Arbeit zusammengefasst und ein Ausblick auf zukünftig zu erforschende Fragestellungen gegeben.

Kapitel 2

Theorie der Be- und Entnetzung

Im folgenden Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der Be- und Entnetzung gegeben. Dabei wird auf die Statik und Dynamik des Entnetzungsprozesses eingegangen. Gleichungen, die bei der Beobachtung makroskopischer Systeme gelten müssen im Bereich dünner Polymerfilme durch Ansätze, die den Einflüssen kurzreichweitiger Wechselwirkungen Rechnung tragen ersetzt oder modifiziert werden.

2.1 Statik

In diesem Abschnitt werden Endzustände untersucht, die bei Entnetzung auftreten. Dabei wird zunächst nicht auf polymere Entnetzung eingegangen, sondern es werden von der Art der Flüssigkeit unabhängige Erkenntnisse vorgestellt.

2.1.1 Kontaktwinkel

Wird eine Flüssigkeit in Kontakt mit einem Festkörper gebracht, kann sich ein geschlossener Film ausbilden, die Flüssigkeit benetzt den Feststoff, oder es bilden sich Tropfen, d.h. die Flüssigkeit benetzt partiell. Den Winkel, den die Flüssigkeit mit dem festen Substrat einschließt, nennt man Kontaktwinkel. Er ist abhängig von der verwendeten Flüssigkeit und dem Substrat, welche durch ihre Oberflächenspannungen charakterisiert werden.

Den Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel und den Oberflächenspannungen beschreibt die Young'sche Gleichung [132]:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma \cos \theta$$

Hierbei sind die an der Dreiphasenkontaktlinie im Falle der partiellen Benetzung auftretenden Oberflächenspannungen γ_{SV} zwischen Substrat und Dampfphase, γ_{SL} zwischen Substrat und Flüssigkeit und γ zwischen Flüssigkeit und Dampf, siehe Abbildung 2.1. Das

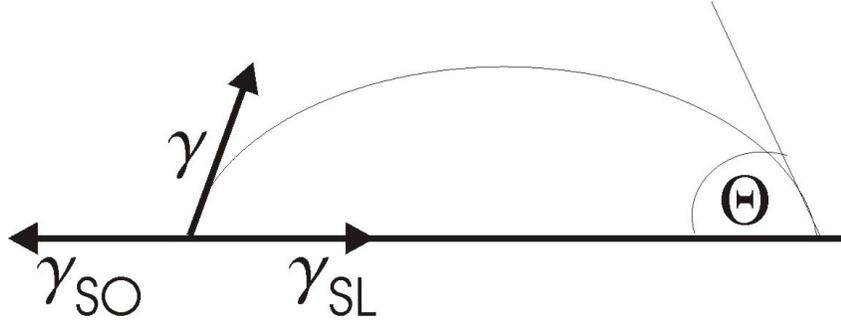


Abbildung 2.1: Gleichgewichtskontaktwinkel, der durch die wirkenden Oberflächenspannungen entsteht, siehe Text.

Kriterium für Benetzbarkeit kann auch durch den Spreitungskoeffizienten $S = \gamma_{SO} - \gamma - \gamma_{SL}$ ausgedrückt werden, hier wird die freie Energie des geschlossenen Films mit der des trockenen Substrats verglichen. Da insgesamt die Freie Energie minimiert werden soll gilt, dass für $S > 0$ ein geschlossener Film energetisch günstiger ist und für $S < 0$ die Oberfläche nicht, bzw. partiell benetzt wird.

2.1.2 Dünne Filme und Wandpotential

Geht man zur Beschreibung von Filmen mikroskopischer Dicke über, so müssen die Wechselwirkungen der Grenzflächen $P(d)$ berücksichtigt werden. Dann wird die Freie Energie eines Filmes der Dicke d pro Einheitsfläche beschrieben durch: $F(d) = \gamma_{SL} + \gamma + P(d)$, wobei für große Filmdicken $P(d) = 0$ wird und für $d \rightarrow 0$ geht $P(d)$ in S über.

$$P(d) = \frac{A_{eff}(d)}{12\pi d^2} + \frac{B}{d^8}$$

Der erste Term dieses Lennard-Jones Potentials beschreibt die langreichweitige Van-der-Waals Wechselwirkung zwischen den Substrat- und den Flüssigkeitsteilchen, deren Stärke parametrisiert wird durch die effektive Hamaker-Konstante, deren Form weiter unten noch behandelt wird. Eine positive Hamaker-Konstante stabilisiert einen dicken Film, da die Kraft auf die Grenzfläche repulsiv wirkt. Im zweiten Term wird ein kurzreichweitiger Teil, der durch das veränderte Dichteprofil an der Wand entsteht, berücksichtigt. Geht man zu sehr kleinen Abständen von der Wand über, so ist die Annahme eines stufenartigen Dichteprofiles (Annahme einer glatten Wand mit Film darüber) nicht mehr korrekt und zusätzliche kurzreichweitige Wechselwirkungen müssen berücksichtigt werden. Dann ergibt sich ein Term, der exponentiell mit dem Abstand zur Wand abfällt [75].

$$g_{SR}(d)\gamma \simeq (ae^{-d/\zeta} - be^{-2d/\zeta} + ce^{-3d/\zeta}) \quad (2.1)$$

Die Abklinglänge ζ ist gegeben durch die charakteristische Längenskala des Grenzflächenprofils, während die Stärke der Wechselwirkung durch die Oberflächenspannung γ zwi-

sehen Flüssigkeit und Dampf gegeben ist.

Es entsteht so, je nach Vorzeichen der Konstanten in den beiden Beiträgen die Möglichkeit, dass die kurzreichweitigen Beiträge einen dünnen Film stabilisieren. In der Freien Energie entstehen konkurrierende Minima bei endlichen Filmdicken auf einem benetzbaren Substrat (dieses sollte sonst eine unendliche Filmdicke haben, siehe die Beschreibung der Benetzung als Phasenübergang).

Die effektive Hamaker-Konstante

Die Berechnung der effektiven Hamaker-Konstanten geht auf [19] zurück. Die Hamaker-Konstante A_{ij} gibt die Stärke der langreichweitigen Wechselwirkung zwischen Atomen der Sorte i und j an: $V(\mathbf{r}_{ij}) = -A_{ij}/(\rho_i\rho_jr^6)$. Sie wird aus den Hamaker-Konstanten der Einzelstoffsysteme bestimmt. $A_{ij} = \sqrt{A_iA_j}$, wo mit A_i und A_j die Van-der-Waals-Potentiale der Stoffe i, j beschrieben werden. Bei einem Mehrschichtsystem wie in Abbildung 2.2 ergibt sich eine Filmdickenabhängigkeit der Art:

$$A_{eff}(d) = A_{ll} - A_{ol} + \frac{A_{ol} - A_{sl}}{(1 + (d_o/d))^2} \quad (2.2)$$

Man erhält dies, indem das Integral, das die einzelnen Wechselwirkungen beinhaltet

$$\begin{aligned} E(d) = & -\frac{A_{ls}}{\pi^2} \int dx \int dy \int_{-d_0}^{-\infty} dz \int dx' \int dy' \int_0^d dz' \frac{1}{(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^6} \\ & - \frac{A_{lo}}{\pi^2} \int dx \int dy \int_{-d_0}^0 dz \int dx' \int dy' \int_0^d dz' \frac{1}{(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^6} \\ & - \frac{A_{ll}}{2\pi^2} \int dx \int dy \int_0^d dz \int dx' \int dy' \int_0^d dz' \frac{1}{(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^6} \end{aligned} \quad (2.3)$$

ausgewertet wird. In x - und y -Richtung wird dabei von $-\infty$ bis ∞ integriert, was $\frac{\pi}{2(z-z')^4}$ ergibt, in z -Richtung derart, dass der Ursprung des Koordinatensystems an der Grenzfläche zwischen Oxidschicht und Film liegt. Der Faktor $1/2$ im letzten Term berücksichtigt die doppelte Zählung der Wechselwirkung im Film. Zusätzlich zu den in [75] auftretenden Termen gibt es noch Terme $\simeq \frac{1}{d_o^2}$, die aber nicht berücksichtigt werden, da sie nicht abhängig von d sind. Diese Gleichung wird durch Integration der einzelnen Wechselwirkungsanteile über die zugehörigen Raumbereiche erhalten. Bei einer weiteren Schicht p der Dicke d_p , die so dünn ist, dass der Einfluss der Oxidschicht nicht vernachlässigt werden kann, siehe Abbildung 2.3 verkompliziert sich Gleichung (2.2) auf:

$$A_{eff}(d) = A_{ll} - A_{pl} + \frac{A_{pl} - A_{ol}}{(1 + (d_p/d))^2} + \frac{A_{ol} - A_{sl}}{(1 + (d_o + d_p)/d)^2} \quad (2.4)$$



Abbildung 2.2: Ein Film l der Dicke d auf einem Substrat s , dazwischen befindet sich eine Oxidschicht o der Dicke d_o .

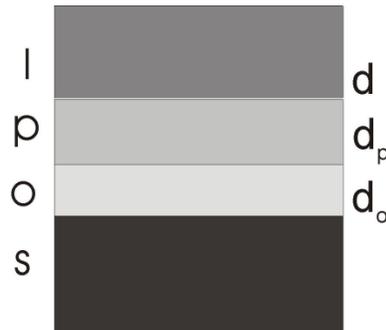


Abbildung 2.3: Ein Film l der Dicke d auf einem Zwischenfilm p der Dicke d_p auf einem Substrat s , mit Oxidschicht o der Dicke d_o .

2.1.3 Benetzung als Phasenübergang

Benetzungsphasenübergänge können dann auftreten, wenn zwei fluide Phasen koexistieren und eine feste Phase als Wand vorhanden ist [103]. Ist die Temperatur $T > T_W$, T_W ist die Benetzungstemperatur, und koexistieren die beiden Phasen (Dampf und Flüssigkeit), d.h. für das chemische Potential gilt $\mu = \mu_0$, dann wird die Wand benetzt, was heißt, dass sich ein makroskopischer Film zwischen Dampf und Wand ausbildet. Nähert man sich dem Phasenübergang entlang der Koexistenz, d.h. $\mu = \mu_0$, durch Änderung von T , so spricht man von „critical wetting“ (Pfad 3 in Abbildung 2.4.1), beginnt man hingegen bei T_W und $\mu \neq \mu_0$ und nähert sich μ_0 , dann wird von „complete wetting“ gesprochen (Pfad 2 in Abbildung 2.4.1). Kommt es in der Filmdicke d zu einem Sprung von endlichem d bei $T < T_W$ auf makroskopisch dick bei $T > T_W$ bei Koexistenz, so handelt es sich um einen Phasenübergang 1. Ordnung, „first order wetting“ (Abbildung 2.4.2). Auch wenn $\mu \neq \mu_0$, wird die Filmdicke von dünn auf dick springen (die Filmdicke muss hier aber endlich bleiben, da die Flüssigkeit bei Nichtkoexistenz nicht stabil ist). Je größer hierbei der Abstand von μ_0 , desto schwächer ist der Sprung in der Filmdicke ausgeprägt und verschwindet ab einem Punkt $(T; \mu)$ im Phasendiagramm mit $T > T_W$ und $\mu - \mu_0 < 0$, dem „prewetting critical point“.

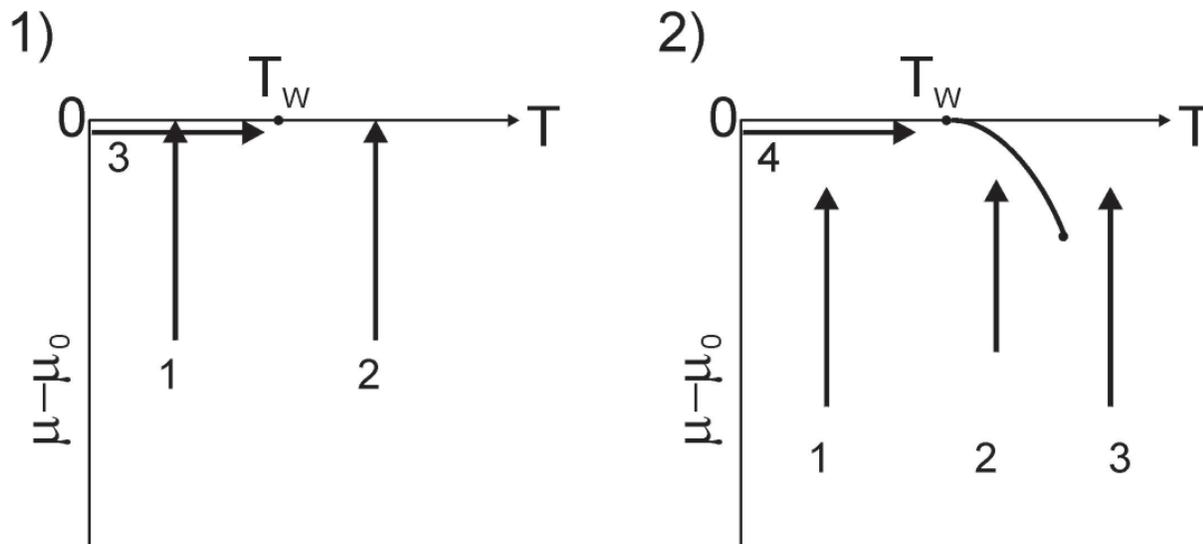


Abbildung 2.4: Verschiedene Pfade für Phasendiagramme bei einem 1) kontinuierlichen Phasenübergang und 2) einem Phasenübergang 1. Ordnung. T_W ist die Benetzungstemperatur. Der „prewetting critical point“ ist in 2) eingezeichnet, siehe Text.

2.2 Dynamik

Wenn die Dynamik einer Flüssigkeit behandelt werden soll, müssten die Navier-Stokes Gleichungen (2.5) gelöst werden, was schwierig ist, da es sich dabei um nichtlineare Vektorgleichungen zweiter Ordnung handelt. Mit \mathbf{f} wird die Kraft auf ein Volumenelement bezeichnet, das sich mit der Geschwindigkeit \mathbf{v} bewegt, während ρ seine Massendichte bezeichnet. Der zweite Teil stellt die Bedingung für die Inkompressibilität der Flüssigkeit dar. Der Vektorcharakter würde es in drei Dimensionen erfordern, drei getrennte Gleichungen zu lösen. Aus einem Impulsbeitrag folgt die Nichtlinearität und der in \mathbf{f} enthaltene Reibungsterm $F_V = \eta \nabla^2 \mathbf{v}$ (η bezeichnet die Viskosität) führt zur Differentialgleichung zweiter Ordnung.

$$\mathbf{f} = \rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} \quad \text{und} \quad \nabla \mathbf{v} = 0 \quad (2.5)$$

Daher ist eine oft verwendete Näherung [31], [92], engl. „lubrication approximation“ genannt, nützlich, die nachdem eine Dimension, die Höhe, weniger ausgedehnt ist als die anderen Richtungen Vereinfachungen erlaubt. Das kann am Beispiel einer gekippten Ebene herunterlaufenden Flüssigkeit veranschaulicht werden. Die Fließrichtung sei entlang der x -Achse. Dann zeigt der Geschwindigkeitsvektor in der gesamten Flüssigkeit in x -Richtung, daher ist es angebracht, die Navier-Stokes Gleichungen auf die Geschwindigkeitskomponente des Flusses in x -Richtung zu reduzieren. Es ergibt sich eine skalare Gleichung. Aus der endlichen Geschwindigkeit am Substrat folgt für dünne Filme eine

kleine Geschwindigkeit, was den Impulsterm gegenüber dem Reibungsterm klein sein und die Nichtlinearität vernachlässigbar werden lässt. Die verbleibende Differentialgleichung lässt sich dann unter Annahme bestimmter Randbedingungen lösen.

Die angenommenen Randbedingungen sind, dass es sich um gleichförmigen Fluss

$$\int_0^\zeta v_x(z) dz = \zeta V$$

handelt und dass an der Oberfläche (Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf) keine Scherkräfte wirken

$$\left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right)_{z=\zeta} = 0 .$$

Je nach verwendeten Randbedingungen für den Betrag der Geschwindigkeit an der Grenzfläche zwischen Substrat und Flüssigkeit erhält man für den Radius R mit der Zeit wachsender Löcher die Zeitabhängigkeit $R \propto t$ oder $R \propto t^{2/3}$. Um die Dynamik z. B. des Lochwachstums zu erhalten, muss sich ein Kräftegleichgewicht zwischen der durch die Viskosität η hervorgerufenen Reibungskraft

$$F_V = \int \sigma_{xz} dx, \text{ mit } \sigma_{xz} = \frac{\eta V}{\zeta/3 + b}$$

und der treibenden Kraft durch Kapillarkräfte

$$F_D = \gamma_{SL} + \gamma - \gamma_{SO} = \gamma(1 - \cos \theta_E) \simeq 1/2 \gamma \theta_E^2$$

angesetzt werden. Hier sind θ_E der Gleichgewichtskontaktwinkel, ζ der Umriss des Randes, siehe Abbildung 2.5, $\sigma_{xz}(0)$ der Spannungstensor, der die x -Komponente der Kraft pro Einheitsfläche angibt, die auf eine Ebene mit Normalenvektor in z -Richtung wirkt, also die tangentielle Spannung. Streng genommen müsste noch der von der Krümmung abhängige Laplace-Druck $\gamma z z''$ berücksichtigt werden, sowie die Tatsache, dass der Winkel, der auftritt, wenn sich die Flüssigkeit zurückzieht nicht der Gleichgewichts-Kontaktwinkel ist sondern der dynamische Kontaktwinkel θ_d . Die vereinfachte Form führt jedoch auch auf die oben erwähnten Skalengesetze.

2.2.1 no slip

Im ersten Fall wird angenommen, dass für die Geschwindigkeit an der Grenzfläche $v_x(0) = 0$ („no slip condition“) gilt, siehe Abbildung 2.6. Er tritt auf, wenn man mit Newton'schen Flüssigkeiten arbeitet. Hier ist also $\zeta \gg b$, was unter Verwendung von $\zeta = \theta_E x$ beim Einsetzen in den oben erklärten Kraftansatz auf

$$\int_{x_A}^{x_B} \frac{\eta V}{\zeta/3 + b} dx = 6\eta \frac{V}{\theta_E} [\ln(\theta_E x + 3b)]_0^{l/2} = \frac{\gamma}{2} \theta_E^2$$

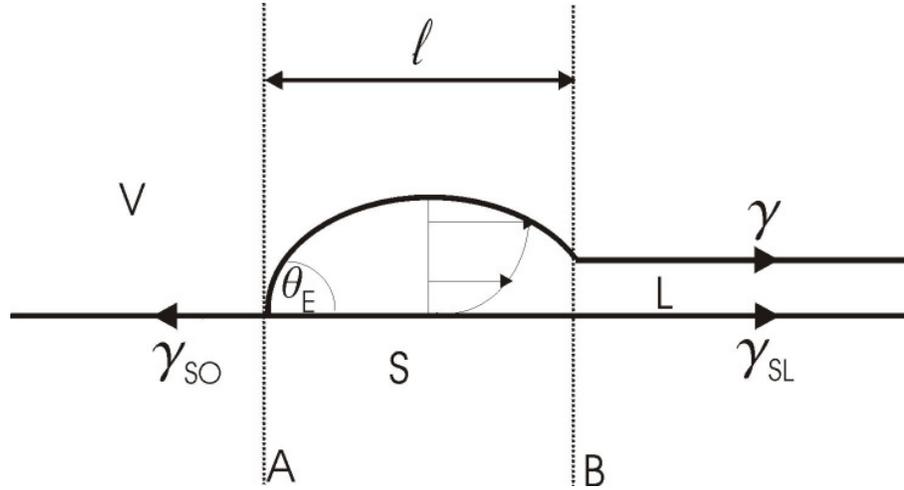


Abbildung 2.5: Querschnitt einer Lochhälfte mit eingezeichnetem Geschwindigkeitsprofil des Randes für die no slip-Bedingung und Kontaktwinkel θ zum Substrat. Streng genommen muss hier der dynamische Kontaktwinkel verwendet werden, siehe Text.

führt. Mit dem Ausdruck $V = \frac{R}{t}$ ergibt sich:

$$R \propto t$$

2.2.2 slip

Im zweiten Fall soll die Bedingung $\left(\frac{\partial v_x}{\partial z}\right)_{z=0} = \frac{v_x(0)}{b}$, („slip condition“) gelten. Eine endliche Geschwindigkeit an der Substrat-Flüssigkeitsgrenzfläche entspricht dem Gleiten zweier Materialien. Die auftretende Größe b heißt „slip-length“ und gibt den Abstand von der Grenzfläche an, bei dem die extrapolierte Geschwindigkeit im Substrat Null wäre, siehe Abbildung 2.6. Das sich ergebende parabolische Flussprofil für diesen Fall,

$$v_x(z) = \frac{3V}{1 + 3b/\zeta} \left(\frac{-z^2}{2\zeta^2} + \frac{-z}{\zeta} + \frac{b}{\zeta} \right),$$

wird auch als Poiseuille-Fluss bezeichnet. Aus diesem erhält man den Ausdruck für den Spannungstensor $\sigma_{xz}(0) = \frac{\eta}{\zeta} \left(\frac{\partial^2 v_x(z)}{\partial z^2} \right)_{z=0} = \frac{\eta V}{\zeta/3+b}$. Es ergibt sich aus dem Kraftansatz unter der Annahme $\zeta \ll b$, d.h. im Falle dünner Filme,

$$\int_{x_A}^{x_B} \frac{\eta V}{\zeta/3+b} \simeq \frac{\eta}{b} V l = 1/2 \gamma \theta_E^2.$$

Das bedeutet unter Verwendung des Massenerhalts (das Material, was vorher im Loch war sammelt sich am Rand): $\pi R^2 d = 2\pi R \int_R^{R+l} z(x) dx = 2\pi R \theta_E l^2 s$. Es wurde verwendet, dass $z(x) \simeq \theta_E l$ und $s \simeq 0.1$, ein numerischer Parameter, siehe [13]. Wegen $V = R/t$ erhält man:

$$R \propto t^{2/3}$$

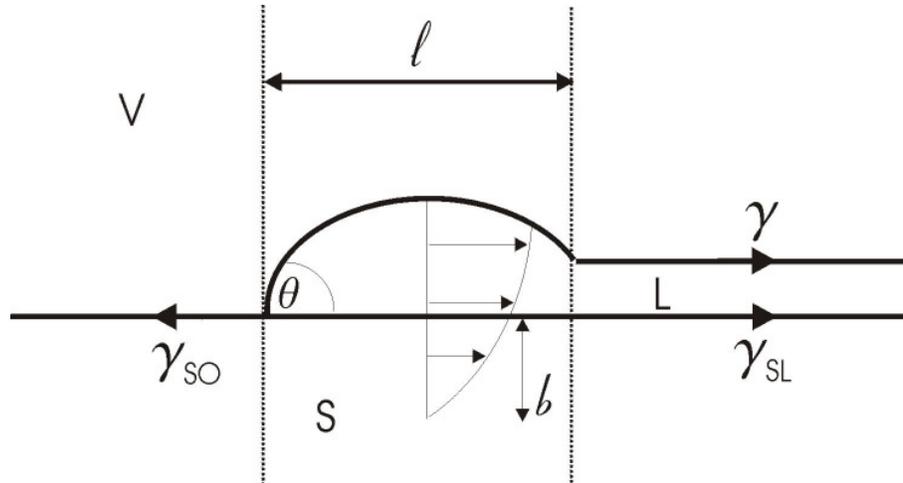


Abbildung 2.6: Querschnitt einer Lochhälfte mit eingezeichnetem Geschwindigkeitsprofil des Randes für die slip-Bedingung mit der charakteristischen Abklinglänge b und dem Kontaktwinkel θ zum Substrat. Streng genommen muss hier der dynamische Kontaktwinkel verwendet werden, siehe Text.

Diese theoretischen Formeln wurden auch experimentell gefunden [92]. Hier handelt es sich aber um Filme im μm -Bereich, für die das t -Gesetz gilt und erst wenn die Filme in den Bereich von $0.5 \mu\text{m}$ kommen, zeigt sich das $t^{2/3}$ -Gesetz. Für noch dünnere Filme werden Abweichungen beobachtet [98].

2.3 Entnetzung dünner Polymerfilme

Werden dünne Polymerfilme hergestellt, so sind diese auf einem nicht benetzbaren Substrat nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Ein Übergang ins Gleichgewicht ist bei Temperaturen unterhalb der Glastemperatur T_G nicht möglich, der Film ist eingefroren. Um ein Relaxieren des Filmes zu ermöglichen, erhitzt man entweder auf Temperaturen oberhalb der Glastemperatur oder lässt den Film unter Lösungsmitteldampf quellen, in beiden Fällen wird die Beweglichkeit der Polymerketten ermöglicht. In dieser Arbeit wurden beide Möglichkeiten verwendet, siehe Kapitel 4, 5, 6 und 7.

2.3.1 Lösungsmitteldampfbehandlung

Hier soll betrachtet werden, welche Bedingungen in einem geschlossenen System herrschen, in dem sich Lösungsmittel und Luft im Gleichgewicht mit einem gequollenen Polymerfilm befinden.

Durch das Quellen wird die Glastemperatur des Polymers herabgesetzt:

$$T_{Gl} = T_G - k\Phi_S$$

Hierbei ist T_{Gl} die Glastemperatur des Polymers mit der polymerspezifischen Konstante k , wenn der Gewichtsanteil des Lösungsmittels im Film Φ_S beträgt. Das Ziel lautet, die Glastemperatur durch Quellen auf Zimmertemperatur zu bringen. Im Gleichgewicht ist das chemische Potential des Dampfes μ_D gleich dem chemischen Potential der Polymermischung μ_m . Das chemische Potential μ_m der Mischung von Polymer und Lösungsmittel wird durch das Flory-Huggins Gesetz beschrieben:

$$\mu_m(\Phi_P, T) = k_B T (\ln(1 - \Phi_P) + \Phi_P + \chi\Phi_P^2), \quad (2.6)$$

wobei gilt $\Phi_P + \Phi_S = 1$ (Φ_P bzw. Φ_S sind der Polymer-, bzw. Lösungsmittelanteil), T die Temperatur, k_B die Boltzmann-Konstante und χ den Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungsparameter darstellen. Das chemische Potential des Dampfes ist

$$\mu_D = k_B T \ln\left(\frac{p}{p_0}\right). \quad (2.7)$$

Hier ist p_0 der Sättigungsdampfdruck, p der Partialdruck des Lösungsmittels. Als Funktion der Höhe h über dem Reservoir gilt mit der barometrischen Höhenformel:

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{\rho g h}{p_0}\right)$$

Wir können so den Partialdruck bestimmen, der herrschen muss, um die Glastemperatur herabzusetzen, wenn wir beachten, dass für Polystyrol (PS) $\Phi_S = 0.13 = 1 - \Phi_P$ die Glastemperatur auf Zimmertemperatur (25°C) erniedrigt. Es ergibt sich mit Hilfe der Näherung $\ln(1 - x) \simeq -x - x^2/2$ ein Wert für den nötigen Partialdruck des Dampfes $0.74p_0 = p$, mit $\chi = 0.1$:

Einsetzen der barometrischen Höhenformel in Gleichung(2.7) liefert einen Zusammenhang zwischen Quelledicke des Films d und Höhe der Probe über dem Reservoir.

$$\frac{d}{d_0} = \sqrt{\frac{(1/2 - \chi)p_0}{\rho g h}}$$

Dies gilt wegen $\Phi_P = \frac{V}{V_0} = \frac{d}{d_0}$, wo d , d_0 , V , V_0 die Dicken bzw. Volumina des Films nach und vor dem Quellen sind.

2.4 Spinodale und Binodale Entnetzung

Die Entnetzung von polymeren Filmen kann globaler oder lokaler Natur sein. Die spinodale Entnetzung dünner Polymerfilme ist ein globaler Effekt, der durch thermische

Fluktuationen an der Oberfläche (Oberflächenspannung γ), sogenannte Kapillarwellen, verursacht wird. Die Amplitude einer dominanten Wellenlänge der Kapillarwellen kann sich im Falle eines nicht benetzbaren Substrats im flüssigen Film verstärken, bis das Substrat erreicht wird und sich Löcher bilden. Dies ist im Falle einer negativen effektiven Hamaker-Konstante $A_{eff} < 0$ möglich. Die Verstärkung der Kapillarwellen führt zu einem charakteristischen Anstieg der Oberflächenrauigkeit σ [131, 79].

$$\sigma \sim \exp -t/\tau$$

τ ist die Zeitkonstante des Entnetzungsprozesses und beschreibt den Dämpfungsterm der Modulationsausbreitung, wie in [15] durch den Ansatz einer gedämpften ebenen Welle beschrieben, woraus sich eine Verstärkung der Modulationen für Wellenvektoren q mit $q < q_c = \frac{3}{h^2} \sqrt{\frac{-A_{eff}}{6\pi\gamma}}$ ergibt. Mit h ist die Filmdicke bezeichnet. Für die Abhängigkeit der Zeitkonstanten τ von der Filmdicke h ergibt sich $\tau \sim h^5$. Bei diesem Entnetzungsmechanismus handelt es sich um einen kollektiven Prozess, bei dem alle Löcher sich zu einem bestimmten Zeitpunkt ausbilden.

Im Gegensatz dazu ist der binodale Zerfall ein lokaler Prozess. Die lokalen Höhenfluktuationen, die zu einer Lochbildung führen können durch Verunreinigungen oder Defekte entstehen. Bei der theoretischen Beschreibung des keiminduzierten Lochwachstums werden die Freie Energien des Films vor und nach der Lochbildung miteinander verglichen [111]. Bei Vernachlässigung der Gravitation gilt:

$$\Delta F = F_{Loch} - F_{Film} = (A - \pi r_1^2) \gamma_{LS} + (A - \pi r_2^2) \gamma_L + \gamma_L O d + \pi r_1^2 \gamma_{SV} - A \gamma_L - A \gamma_{LS} \quad (2.8)$$

A ist die ursprüngliche Kontaktfläche zwischen Substrat und Film, O die Oberfläche des Lochs, r_1 und r_2 sind die Lochradien am Substrat ($z = 0$) und an der Oberfläche ($z = h$), d gibt die Breite des Wulstes an. γ_L , γ_{LS} und γ_{SV} sind die Oberflächenspannungen zwischen Flüssigkeit L und Dampf V , Flüssigkeit L und Substrat S sowie Substrat S und Dampf V . Die Größen sind in Abbildung 2.7 eingezeichnet. Die Lochoberfläche O lässt sich aus dem Lochprofil über

$$O = \int_0^h 2\pi r \sqrt{1 + \left(\frac{dr}{dz}\right)^2} dz$$

berechnen. Unter der Annahme eines zylindrischen Lochprofils, d. h. $r_1 = r_2 = r$, ergibt sich bei Verwendung von 2.1 mit dem Kontaktwinkel θ

$$\Delta F = \pi \gamma_L [2rh - r^2(1 - \cos \theta)].$$

Das Wachstum der Löcher wird durch die Differenz der Freien Energien ΔF bestimmt. Für $\Delta F < 0$ ist eine Zunahme der entnetzten Fläche energetisch günstiger. Oberhalb eines kritischen Lochradius r_c ist ein Wachstum der Löcher energetisch günstiger, während sich

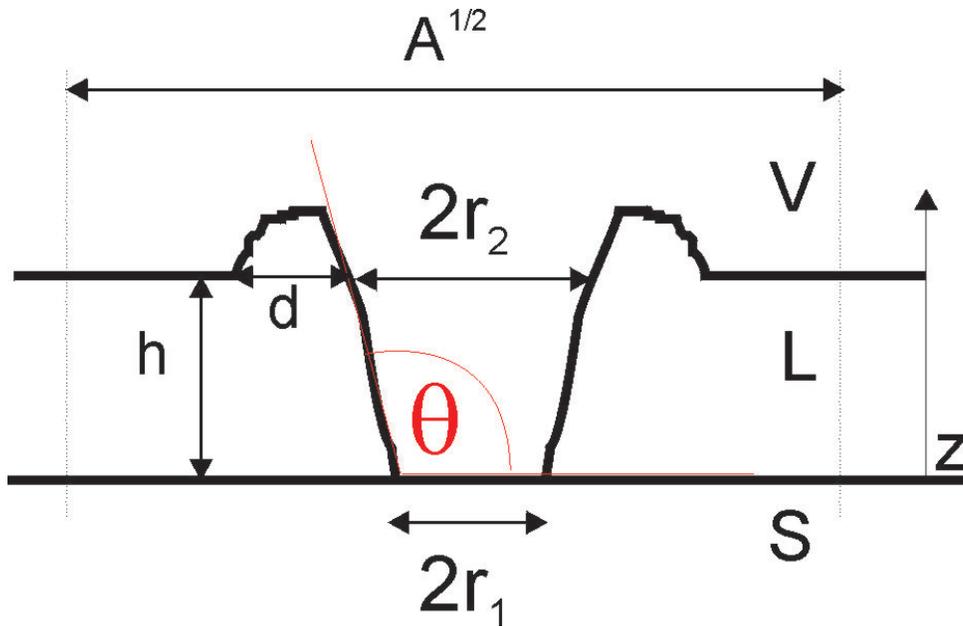


Abbildung 2.7: Vergleich der Freien Energie eines Lochs mit dem geschlossenen Film, siehe Text. A ist die Vergleichsfläche des geschlossenen Films, r_1 und r_2 sind die Lochradien am Substrat ($z = 0$) und an der Oberfläche ($z = h$), θ ist der Kontaktwinkel und h bezeichnet die Dicke des Films.

kleinere Löcher wieder schließen können. Im Gegensatz zum spinodalen Zerfall können sich zu jedem Zeitpunkt Löcher bilden, da es sich nicht um einen kollektiven Prozess handelt. Mit Monte-Carlo-Simulationen wurde bei Berücksichtigung polymerer Eigenschaften das oben beschriebene Verhalten (Schließen kleiner Löcher mit $r < r_c$ und Anwachsen großer Löcher mit $r > r_c$) von Liu und Mitarbeitern [59] gefunden. Als Zeitkonstante τ geben Meredith und Mitarbeiter in [69] für den binodalen Zerfall

$$\tau \sim \frac{1}{h^3}$$

an. Wenn ein Film nicht spinodal zerfallen kann, ist ein binodaler Entnetzungsprozess durch Keime lokal immer noch möglich.

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die zur Charakterisierung der entstandenen Proben verwendeten experimentellen Methoden vorgestellt. Dies beinhaltet die Beschreibung der Messaufbauten ebenso wie den der Messmethode zugrunde liegenden physikalischen Hintergrund, sofern dieser zum Verständnis der Auswertung erforderlich ist.

3.1 Untersuchung mit Realraummethode

3.1.1 Optisches Mikroskop

Das verwendete Auflichtmikroskop stammt von der Firma Carl Zeiss und ist vom Typ Axiolab A. Es ist mit vier verschiedenen Objektiven ausgestattet. Um Bilder aufzunehmen und zu digitalisieren, wurde eine Hitachi KP-D50 Color Digital CCD-Kamera verwendet. Durch einen Frame Grabber wurden 500x375 Pixel große Bilder auf dem Computer gespeichert. Mit einem Eichstandard lässt sich die Größe eines Pixels bestimmen.

| Objektiv | num. Apertur | Auflösung | Pixelgröße |
|----------|--------------|--------------------|--------------------|
| 5fach | 0.13 | 2.1 μm | 2.6 μm |
| 10fach | 0.2 | 1.4 μm | 1.3 μm |
| 50fach | 0.7 | 0.39 μm | 0.26 μm |
| 100fach | 0.75 | 0.37 μm | 0.13 μm |

Tabelle 3.1: Technische Daten der verwendeten Objektive und Pixelgröße der Aufnahmen bei gewählter Vergrößerung.

3.1.2 Kraftmikroskopie

Prinzip

Das Prinzip des SPM (Scanning Probe Microscope) ist es, dass eine kurzreichweitige, die Auflösung bestimmende Wechselwirkung durch eine Sonde gemessen wird. Zur Messung wird die Sonde über die Oberfläche der Probe geführt, wobei die dabei gemessenen Größen an einen Computer zur Verarbeitung und Kontrolle gegeben werden. Beim AFM (Atomic Force Microscope) wird die Kraft zwischen Spitze und Probe konstant gehalten, indem die Höhe der Probe nachreguliert wird. Dem Namen zugrunde liegt die Annahme, dass die Auflösung durch die Kräfte zwischen Atomen der Spitze und Atomen der Oberfläche bestimmt wird. Allerdings ist die Auflösung auch durch die Geometrie der Sonde begrenzt. In der Rasterkraftmikroskopie sind neben den kurzreichweitigen immer auch langreichweitige Van-der-Waals-Kräfte zwischen der mesoskopischen Spitze und der Probe vorhanden. So müssen die kurzreichweitigen Kräfte, die eine hohe Auflösung ermöglichen, auf dem Untergrund der langreichweitigen Kräfte, die nicht zur Auflösung beitragen, gemessen werden.

Aufbau

Die Spitze, die als Sonde dient, ist an einem Kraftsensor, der Cantilever-Feder befestigt und wird durch Piezokristalle über die Oberfläche bewegt. Die durch die Wechselwirkung mit der Probe entstehende Auslenkung des Cantilevers oder seine Änderung der Frequenz oder Amplitude im Schwingungsmodus wird mit Hilfe eines Lasers detektiert, der auf der Rückseite des Cantilevers auftrifft und auf eine positionsempfindliche Photodiode reflektiert wird. Sie besteht aus zwei Segmenten, die je nach Lage des auftreffenden Strahls ansprechen. Das Signal wird in ein Spannungssignal umgewandelt und an das Feedback-System weitergeleitet. Ein Rückkopplungsmechanismus kontrolliert die z -Position. Dies geschieht mit einer Kombination aus Multiplikation eines Ist-Gainwertes mit dem Fehler (=Abweichung von gesetztem Sollwert) und Integration des Fehlers über ein Zeitintervall mal eines Int-Gain-Wertes. Wegen der hohen Empfindlichkeit des Systems muss es schwingungsgedämpft gelagert werden und zwar sowohl mit aktiven, als auch mit passiven Mechanismen [8]. In dieser Arbeit wurde mit einem Rasterkraftmikroskop der Firma Thermo Microscopes des Typs *Park Autoprobe CP* im Non-Contact-Modus (siehe nächster Abschnitt) gemessen. Die verwendeten Cantilever sind vom Typ *Unilever ULNC-AUMT-AB* mit konischer Spitze.

Messmodi

Durch das Andrücken der Spitze im Kontaktmodus wird weiche Materie, zu der auch Polymere gehören, beschädigt. Um dies zu verhindern, wurden der Tapping-Modus und der Non-Contact-Modus entwickelt. Hierbei wird die Feder zu Schwingungen mit einer Frequenz ν angeregt, die nahe ihrer Resonanzfrequenz ν_0 liegt. Durch das Annähern an die Oberfläche werden die Frequenz, wie auch die Federkonstante k durch die Wechselwirkungskraft F verändert:

$$k = k_0 - \frac{\partial F}{\partial r}$$

Im sogenannten Non-Contact-Modus wird eine Frequenz oberhalb der Resonanzfrequenz eingestellt. Durch Wechselwirkung mit der Oberfläche wird diese verringert oder erhöht, je nach Art der Wechselwirkung (anziehend oder abstoßend). Bei Annäherung an eine Struktur verändern sich also Frequenz und Amplitude, die wieder auf die ursprünglichen Werte nachgeregelt werden, womit die Topologie nachgezeichnet wird. Im sogenannten Tapping-Modus wird eine Frequenz unterhalb der Resonanzfrequenz eingestellt und die abstoßende Kraft zwischen Probe und Spitze gemessen. Hierbei wird mit hoher Frequenz auf die Oberfläche eingestochen, was bei weichen Materialien ausreichen kann, diese zu beschädigen. In dieser Arbeit wurde deswegen im Non-Contact-Modus gemessen.

3.2 Untersuchung mittels Streumethoden

Röntgenstreuung ist die Streuung elektromagnetischer Wellen mit einer Wellenlänge im Bereich von 10^{-10} m, die eine Untersuchung von Materialeigenschaften in dieser Größenordnung zulässt. Trifft die Strahlung auf Materie, so werden die Elektronen des Materials durch das elektrische Feld \mathbf{E} der einfallenden Strahlung zu Schwingungen angeregt, ein Dipolmoment wird induziert. Die Stärke der Polarisation hängt vom materialspezifischen Brechungsindex ab. Die Propagation der elektromagnetischen Wellen wird durch die Helmholtz-Gleichung beschrieben.

$$\Delta \mathbf{E}(\mathbf{r}) + k^2 n(\mathbf{r})^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0$$

Hier ist $k = 2\pi/\lambda$ der Betrag des Wellenvektors, λ die Wellenlänge der einfallenden Strahlung und n der Brechungsindex des Materials.

3.2.1 Der Brechungsindex

Um die Polarisation und daraus den Brechungsindex zu bestimmen, werden die Elektronen des Materials als harmonische Oszillatoren mit Eigenfrequenzen ω_{0j} und Dämpfungskonstanten γ_j sowie einem Stärkefaktor f_j betrachtet. Aus der Bewegungsgleichung eines

Elektrons als harmonischer Oszillator im elektrischen Feld

$$m(\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2 x) = -e\mathbf{E}(x, t)$$

(hier handelt es sich bei e um die Elektronenladung und bei m um die Masse des Elektrons, x ist seine Auslenkung) erhält man für die Polarisation \mathbf{P} , wenn sie durch ein elektrisches Feld der Form $\mathbf{E}(x, t) = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}$ erzeugt wird:

$$\mathbf{P}(x, t) = N \frac{e^2}{m} \sum_j \frac{f_j}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j)} \mathbf{E}(x, t)$$

Dann ergibt sich für die Dielektrizitätskonstante wegen $\mathbf{P} = \epsilon\kappa\mathbf{E}$ mit der elektrischen Suszeptibilität κ :

$$\frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_0} = 1 + \kappa = 1 + N \frac{e^2}{m\epsilon_0} \sum_j \frac{f_j}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j)}$$

Damit ist der Brechungsindex n wegen $n = \sqrt{\frac{\mu\epsilon}{\mu_0\epsilon_0}}$ und der Tatsache, dass für die meisten Materialien μ nicht stark vom Wert μ_0 im Vakuum abweicht:

$$n^2 = 1 + N \frac{e^2}{m\epsilon_0} \sum_j \frac{f_j}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j)} \quad (3.1)$$

Allgemein handelt es sich bei den f_j um komplexe Zahlen, mit Anteilen f'_j und f''_j , die von der einfallenden Strahlungsenergie abhängige Dispersions- und Absorptionsanteile beschreiben $f_j = f_j^0 + f'_j + if''_j$.

Der Brechungsindex aus Gleichung (3.1) kann wegen $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda} \ll \omega_j$ für Röntgenstrahlung (λ ist die Wellenlänge der einfallenden Strahlung) geschrieben werden als

$$n(\mathbf{r}) = 1 - \delta(\mathbf{r}) + i\beta(\mathbf{r})$$

mit dem Dispersionsterm

$$\delta(\mathbf{r}) = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho(\mathbf{r}) \sum_{j=1}^N \frac{f_j^0 + f'_j(E)}{Z}$$

und dem Absorptionsterm

$$\beta(\mathbf{r}) = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho(\mathbf{r}) \sum_{j=1}^N \frac{f''_j(E)}{Z} = \frac{\lambda}{4\pi} \mu(\mathbf{r}).$$

Hier handelt es sich bei $r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}$ um den klassischen Elektronenradius, $\rho(\mathbf{r})$ bezeichnet die Elektronendichteverteilung. Sie hängt ab von der Massendichte ρ_m und der molaren

Masse der Moleküle M : $\rho(\mathbf{r}) = \frac{\rho_m N_A Z}{M}$. Bei $Z = \sum_j Z_j$ handelt es sich um die Gesamtzahl der Elektronen des Moleküls, wenn Z_j die Zahl der Elektronen der einzelnen Komponenten ist. Im Falle kleiner Einfallswinkel ist der Wellenvektorübertrag klein und die Näherung $f_j \approx Z_j$ gut. Wir erhalten also

$$n = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho + i \frac{\lambda}{2\pi} \mu. \quad (3.2)$$

Meist ist β ein bis zwei Größenordnungen kleiner als δ . Da δ sehr klein ist, gilt für den kritischen Winkel $\alpha_c \approx \sqrt{2\delta} = \lambda \sqrt{r_e \rho / \pi}$.

Dieser Wert für den Brechungsindex ist gültig für Materie geringer Dichte, wo das durch die Polarisation der restlichen Atome entstehende Zusatzfeld vernachlässigt werden kann. Das gesamte Feld im Inneren des Materials würde sich zusammensetzen aus dem externen Feld und dem durch Polarisation entstandenen Feld \mathbf{E}_i , das wiederum aus zwei Termen zusammengesetzt werden kann, dem Anteil \mathbf{E}_n , der von Molekülen nahe des betrachteten Moleküls herrührt und dem Anteil \mathbf{E}_p der weiter entfernten Moleküle, die als Polarisation \mathbf{P} wirken. Da sich herausstellt, dass $\mathbf{E}_n = 0$ bei kubischer Symmetrie, liegt es nahe, dass dies auch für völlig ungeordnete Strukturen gilt. $\mathbf{E}_n \approx 0$ ist eine gute Näherung für die meisten Materialien. Es ergibt sich für das Gesamtfeld $\mathbf{E}_G = \mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0}$.

3.2.2 Totalreflexion

Beim Übergang von einem optisch dichteren zu einem optisch dünneren Medium tritt Totalreflexion auf, wenn der Einfallswinkel größer ist als $\alpha_c = \arccos\left(\frac{n'}{n}\right)$. Genau bei diesem Winkel α_c bewegt sich die gebrochene Welle streifend entlang der Grenzfläche.

Nun wollen wir eine ebene Welle betrachten, die unter einem Einfallswinkel α von einem Material mit Permeabilität μ und Dielektrizitätskonstante ϵ auf das Substrat mit Oberflächennormalen \mathbf{n} und μ' , ϵ' auftrifft, siehe Abbildung 3.1. Es soll zunächst von s -polarisierten Wellen mit \mathbf{E} -Feldvektor senkrecht zur Streuebene ausgegangen werden, $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k}\mathbf{x} - \omega t)}$, $\mathbf{B} = \frac{\sqrt{\mu\epsilon}}{k} \mathbf{k} \times \mathbf{E}$. Die reflektierte und die transmittierte ausfallende Welle haben jeweils den Feldvektor \mathbf{k}' , Frequenzen ω' und Amplituden \mathbf{E}' , bzw. \mathbf{k}'' , ω'' , \mathbf{E}'' . Die Maxwellgleichungen geben Stetigkeitsbedingungen für die Werte der Tangentialkomponenten der \mathbf{E} - und \mathbf{H} -Felder und der Normalkomponenten der \mathbf{B} - und \mathbf{D} -Felder. Im Fall der s -polarisierten Welle existieren nur \mathbf{E} -Feldkomponenten tangential zur betrachteten Grenzfläche, die relevanten Maxwellgleichungen sind also $\nabla \times \mathbf{E}$ und $\nabla \circ \mathbf{B} = 0$. Diese führen unter Verwendung des Snellius' schen Brechungsgesetz auf:

$$E + E' - E'' = 0 \quad (3.3)$$

$$k(E - E') \sin \alpha - \frac{n'}{n} k E'' \sqrt{1 - \left(\frac{n'}{n}\right)^2 \cos^2 \alpha} = 0 \quad (3.4)$$

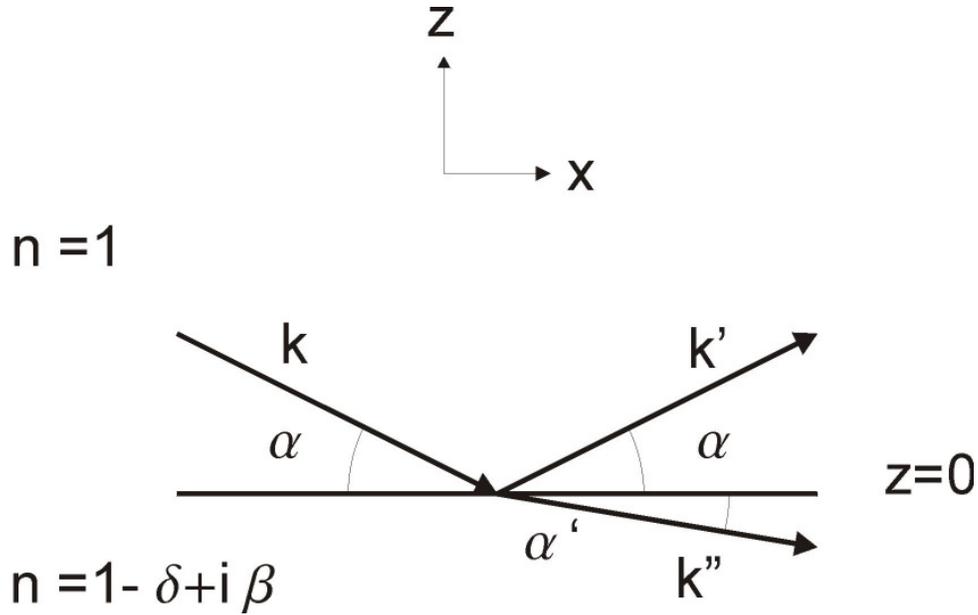


Abbildung 3.1: Eine ebene Welle mit Wellenvektor \mathbf{k} trifft unter dem Winkel α auf eine Oberfläche und wird dadurch in eine transmittierte (Wellenvektor \mathbf{k}'') und eine reflektierte Welle (Wellenvektor \mathbf{k}') aufgeteilt.

Hiermit ergibt sich

$$r = \frac{E'}{E} = \frac{n \sin \alpha - \sqrt{n'^2 - n^2 \cos^2 \alpha}}{n \sin \alpha + \sqrt{n'^2 - n^2 \cos^2 \alpha}}$$

und

$$t = \frac{E''}{E} = \frac{2n \sin \alpha}{n \sin \alpha + \sqrt{n'^2 - n^2 \cos^2 \alpha}}.$$

Bei Betrachtung nur kleiner Einfallswinkel ist die Intensität der reflektierten Welle

$$r(\alpha)^2 = \frac{\alpha^2 - \alpha_c^2/2 - \alpha \sqrt{\alpha^2 - \alpha_c^2}}{\alpha^2 - \alpha_c^2/2 + \alpha \sqrt{\alpha^2 - \alpha_c^2}}$$

und diejenige der transmittierten Welle

$$t(\alpha)^2 = \frac{2\alpha^2}{\alpha^2 - \alpha_c^2/2 + \alpha \sqrt{\alpha^2 - \alpha_c^2}}.$$

Bei Berücksichtigung des komplexen Brechungsindex ergibt sich

$$|r(x)|^2 = \frac{(x - a_+)^2 + a_-^2}{(x + a_+)^2 + a_-^2}$$

und

$$|t(x)|^2 = \frac{4(x)^2}{(x + a_+)^2 + a_-^2}.$$

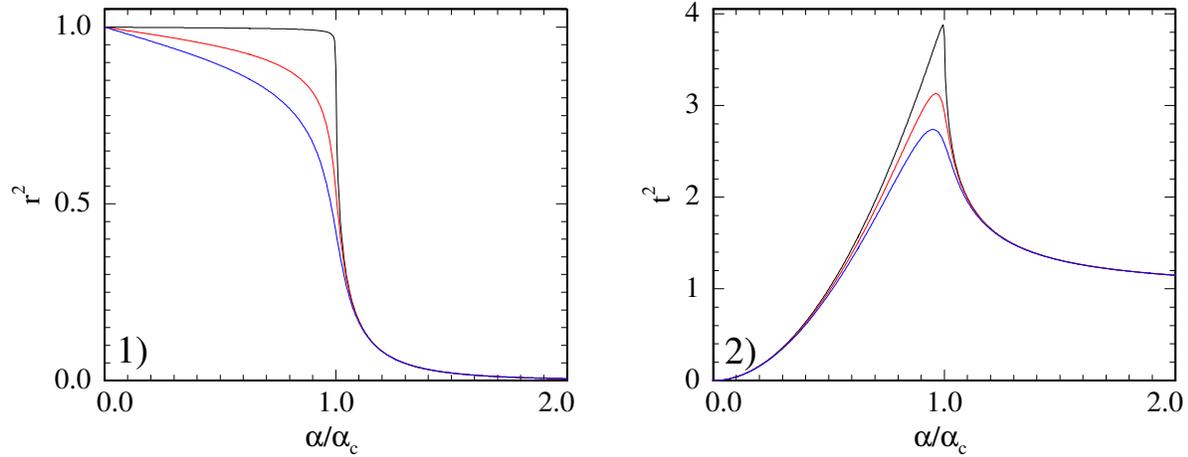


Abbildung 3.2: 1) Fresnel-Reflektivität und 2) Fresnel-Transmission gegen den auf den kritischen Winkel normierten Einfallswinkel aufgetragen für verschiedene Verhältnisse von β/δ . Von oben nach unten nimmt die Absorption zu.

Dabei ist $a_{+/-} = \frac{1}{2} \left(\sqrt{(x^2 - 1)^2 + (\frac{\beta}{\delta})^2} \pm (x^2 - 1) \right)$, wobei $x = \frac{\alpha}{\alpha_c}$ das Verhältnis von Einfallswinkel zu kritischem Winkel bezeichnet. Die Reflektivität ist in Abbildung 3.2 für verschiedene Verhältnisse von $\frac{\beta}{\delta}$ gezeigt. Die Absorption spielt nur nahe des kritischen Winkels eine Rolle. Bemerkenswert ist der starke Abfall für Winkel $\alpha > \alpha_c$, $|r(x)|^2 \simeq (x/2)^4$, weshalb Reflexionsdaten logarithmisch dargestellt werden. In Abbildung 3.2 ist die Fresnel-Transmission $|t(x)|^2$ für verschiedene Verhältnisse von $\frac{\beta}{\delta}$ als Funktion des auf den kritischen Winkel normierten Einfallswinkels aufgetragen. Die Transmission hat ein ausgeprägtes Maximum am kritischen Winkel, das von der konstruktiven Interferenz der reflektierten und der transmittierten Welle herrührt, was die Amplitude der transmittierten Welle verdoppelt. Auch hier ist das Dämpfen durch die Absorption sichtbar. Für Winkel, die größer als der kritische Winkel sind, kann die einfallende Welle das Material fast ungehindert durchdringen, die Transmission konvergiert gegen 1. Durch den komplexen Anteil des kritischen Winkels kann auch die Eindringtiefe in das Material beschrieben werden. Die elektromagnetische Welle im Medium fällt für $\alpha_i \leq \alpha_c$ exponentiell ab:

$$\mathbf{E} = |C| e^{[i(k_i x - k z a_+)]} e^{(-k z a_-)}$$

mit der Eindringtiefe

$$\Lambda = \frac{1}{k a_-} = \frac{\lambda}{\sqrt{2\pi}} \left[\sqrt{(\alpha_i^2 - \alpha_c^2)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_i^2 - \alpha_c^2) \right]^{-1/2}.$$

Je nach Einfallswinkel und abhängig von der Absorption des Materials können so Eindringtiefen von 5 bis 10000 nm erreicht werden (Einfallswinkel zwischen 0 und $\pi/2$).

3.2.3 Röntgenreflektometrie

Reflexion an mehreren Schichten

Liegt ein Mehrschichtsystem vor, so muss die Streuung an jeder Grenzfläche berücksichtigt werden. Wir gehen also von einem System aus N ideal glatten Schichten aus, die jeweils eine Dicke d_j und den Brechungsindex n_j haben (siehe Abbildung 3.3), auf das eine Welle mit auf 1 normierter Amplitude einfällt. Hierzu wurde von Parrat [90] eine Rekursionsformel hergeleitet, die das Verhältnis $X_j = \frac{R_j}{T_j}$ zwischen transmittierter Amplitude T_j und reflektierter Amplitude R_j in der j -ten Schicht beschreibt,

$$X_j = e^{-2ik_{z,j}z_j} \frac{r_{j,j+1} + X_{j+1}e^{2ik_{z,j+1}z_j}}{1 + r_{j,j+1}X_{j+1}e^{2ik_{z,j+1}z_j}}. \quad (3.5)$$

Hier ist der Fresnel Koeffizient der j -ten Schicht als

$$r_{j,j+1} = \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{k_{z,j} + k_{z,j+1}} \quad (3.6)$$

gegeben, da $k_{z,j} = k\sqrt{n_j^2 - \cos(\alpha)^2}$ die z -Komponente des Wellenvektors in der j -ten Schicht ist. Als Randbedingung wird angenommen, dass, da die Proben wesentlich dicker sind als die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen in die Materie, die unterste Schicht nicht zur Reflexion beiträgt, das heißt $X_{N+1} = R_{N+1} = 0$. Damit kann man nach N Iterationen die Reflexion vom gesamten Substrat bestimmen: $R = |X_1|^2 = |R_1|^2$, wodurch alle Amplituden R_j und T_j in jeder Schicht gegeben sind.

Dieser Rekursionsformalismus wird vom zur Auswertung von Reflexionskurven in dieser Arbeit verwendeten Programm Parratt [89] benutzt. Hierbei werden aber auch die Rauigkeiten der Oberflächen berücksichtigt.

Raue Grenzflächen

Bisher wurden nur ideal glatte Grenzflächen betrachtet, die durch einen Sprung im Brechungsindex gekennzeichnet sind. Bei rauen Grenzflächen ist der Brechungsindex an der Grenzfläche j durch einen kontinuierlichen Übergang von n_j auf n_{j+1} zu beschreiben. Bei Reflexionsmessungen, bei denen wir nur die spekuläre Streuung betrachten, hat der Wellenvektorübertrag nur eine z -Komponente, über die x - y -Ebene wird gemittelt und das Brechungsindexprofil ist eindimensional.

$$n_j(z) = \int \int n_j(x, y, z) dx dy$$

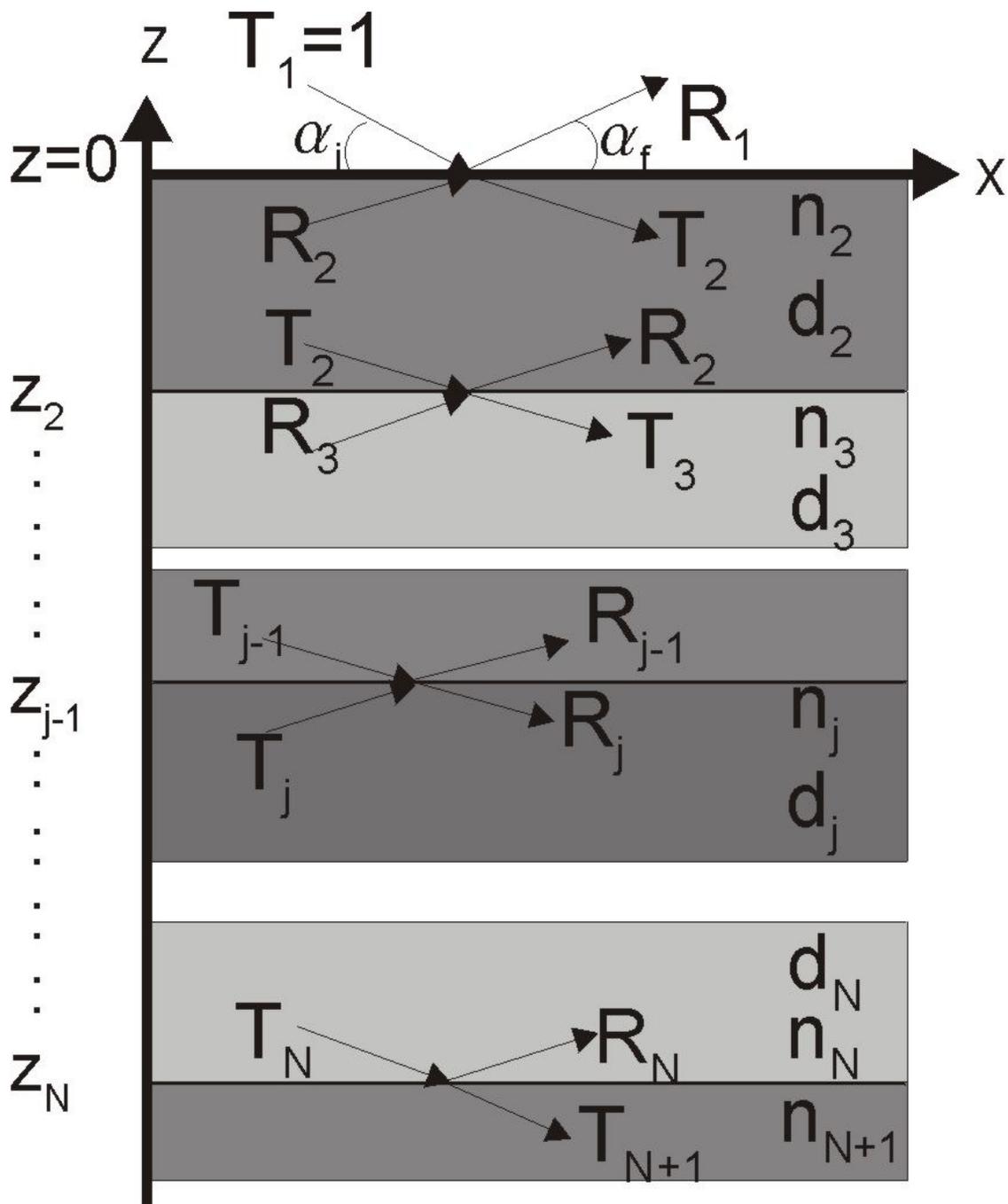


Abbildung 3.3: Skizze eines Mehrschichtsystems, bestehend aus $N+1$ Schichten und N Grenzflächen. Die einfallende Amplitude ist auf 1 normiert und es wird angenommen, dass vom Substrat ($N+1$ -te Schicht) keine Reflexion erfolgt.

Die Rauigkeit erhöht die nicht-spekuläre diffuse Streuung. Zur Berechnung der verminderten Fresnel-Koeffizienten kann man sich die raue Oberfläche aus lauter glatten Grenzflächen zusammengesetzt denken, die Höhen, also z -Koordinaten haben, die durch eine Wahrscheinlichkeitsdichte $P_j(z)$ gewichtet werden. Es ergeben sich der Mittelwert

$$\mu_j = \int z P_j(z) dz$$

und die aus der Standardabweichung folgende (rms)-Rauigkeit

$$\sigma_j^2 = \int (z - \mu_j)^2 P_j(z) dz .$$

Je nachdem, welche Höhenverteilung im Grenzflächenprofil angenommen wird, ergeben sich unterschiedliche Verteilungsfunktionen. Die gebräuchlichsten verwendeten Profile sind die Fehlerfunktion und ein tanh-Profil, was nach [9] das Profil zwischen nicht mischbaren Polymeren beschreibt. Es wurden von [7, 86, 114] Korrekturen der Reflektivität von $e^{-2k_{z,j}\sigma^2}$, bzw. $e^{-2k_{z,j}k_{z,j+1}\sigma_j^2}$ (Névo-Croce-Faktor) zu den Reflexionskoeffizienten $r_{j,j+1}$ gefunden, wobei die in diesem Abschnitt schon eingeführte Nomenklatur verwendet wurde. Die Bedingungen sind beim ersten Fall, dass es sich um schwache lokale Krümmungsänderungen handelt, im zweiten hingegen um starke, siehe [11]. In beiden Fällen wird die Reflexion exponentiell mit der Rauigkeit geschwächt. Wenn die Einfallswinkel und damit die Wellenvektorüberträge groß sind, wird die Reflektivität somit durch die Schicht mit der geringsten Rauigkeit bestimmt.

Für den verwendeten Ansatz einer bestimmten Form des Grenzflächenprofils muss in jeder Schicht gelten, dass die Rauigkeit $\sigma \ll d$ als die Filmdicke d , damit der Brechungsindex n_j zumindest annähernd erreicht werden kann. Es ist aber auch möglich, den *Parratt*-Formalismus zu verwenden, wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist. Dazu wird ein Anfangsprofil abhängig von freien Parametern erraten. Dieses wird in dünne, glatte Scheiben mit jeweils einheitlicher Dispersion zerteilt. Darauf kann der Formalismus nun wieder angewandt werden, was aber numerisch aufwändig sein kann, weswegen eine Berechnung mit Hilfe des *Parratt*-Formalismus, bei dem Rauigkeiten berücksichtigt werden, vorzuziehen ist.

Bei der Streuung an mehreren Grenzflächen kommt es zur Interferenz der reflektierten Strahlen und es sind Oszillationen in der Reflexion zu erkennen, die mit dem Abstand der streuenden Grenzflächen, also der Filmdicke über

$$\Delta q_z \simeq \frac{2\pi}{d}$$

zusammenhängen, wobei $q_z = 2k \sin \alpha_i$ der Wellenvektorübertrag senkrecht zur Oberfläche ist.

Aufbau

Die Reflexionsmessungen wurden an einem Röntgendiffraktometer D5000 der Firma Siemens durchgeführt, das durch Ausstattung mit einem Knife-Edge-Kollimator Röntgenreflexionsmessungen ermöglicht. Die Röntgenstrahlung der Wellenlänge $\lambda = 0.154$ nm wird durch eine Kupferanode erzeugt und durch ein Schlitzsystem kollimiert. Vor dem Szintillationsdetektor befindet sich ein Graphit-Monochromator zum Herausfiltern der K_b -Linie, bevor der reflektierte Strahl auftrifft. Um den Bereich der Totalreflexion mit Einfallswinkeln $\alpha_i < \alpha_c$ messen zu können, kann durch Einführen eines Absorbers die Intensität um den Faktor 100 reduziert werden. Das automatische Herausfahren ermöglicht die Messung bei größeren Winkeln, bei denen die Intensität geringer ausfällt.

3.2.4 GISAXS

Unter GISAXS (Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering) versteht man Kleinwinkelröntgenstreuung unter streifendem Einfall. Hierbei wird, anders als in der Röntgenreflektometrie, durch die Messung sowohl der spekulären, als auch der diffusen Streuung Information über die laterale sowie die senkrechte Struktur im Film gewonnen. Die Oberflächenstruktur und die Dichtefluktuationen werden ermittelt.

Statistische Beschreibung von Oberflächen

Im Gegensatz zu lokalen Methoden wie AFM wird bei Streumethoden über den ausgeleuchteten Bereich der Probe gemittelt. Es ist also sinnvoll, die erhaltenen Daten mit statistischen Methoden auszuwerten, die nur wenige Parameter benötigen, um eine vollständige Beschreibung der Daten zu liefern. Dazu werden Korrelationsfunktionen verwendet.

Wir betrachten eine in der x - y -Ebene ausgedehnte Fläche mit lokaler Höhe $z(\mathbf{r})$, $\mathbf{r} = \mathbf{r}(x, y)$. Der Mittelwert der Höhe sei so gelegt, dass $\mu = \langle z(\mathbf{r}) \rangle_A = 0$, wobei A die Fläche ist, über die gemittelt wird, die größer als die zu bestimmenden charakteristischen lateralen Längenskalen sein muss. Die vollständige Information über die Oberfläche ist in der Funktion $z(\mathbf{r})$ enthalten. Meist reicht aber eine Beschreibung mit weniger Parametern aus, anstelle der Höhe an jeder Stelle der Probe wird eine Rauigkeit der ganzen Probe ermittelt, was der Aussage des Streuexperiments entspricht. Hierzu wird die Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion definiert:

$$C(\mathbf{R}) = \frac{1}{A} \int_A z(\mathbf{r})z(\mathbf{r}+\mathbf{R})d\mathbf{r} = \langle z(\mathbf{r})z(\mathbf{r}+\mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}}$$

Auch \mathbf{R} ist ein lateraler, d. h. von x und y abhängiger Vektor. Der Mittelwert wird über den Bereich A genommen. Für die als Rauigkeit σ bekannte Grösse gilt

$$\sigma^2 = C(0) = \langle z^2(\mathbf{r}) \rangle_{\mathbf{r}} .$$

Wie im Abschnitt über raue Grenzflächen kann die Rauigkeit auch über eine vertikale Wahrscheinlichkeitsdichte $P(z)$ definiert werden:

$$\int z^2 P(z) dz = \frac{1}{A} \int \int z^2(x, y) dx dy$$

Mitteln über die große Fläche A liefert das gleiche wie Mitteln über z mit zugehöriger Wahrscheinlichkeitsdichte $P(z)$. Da mit Streuung nicht Realraumgrößen gemessen werden, ist es sinnvoll, die Fouriertransformation der Höhenkorrelationsfunktion zu betrachten:

$$\tilde{z}(\mathbf{q}) = \int z(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = |\tilde{z}(\mathbf{q})| e^{i\phi(\mathbf{q})} \quad (3.7)$$

Die fouriertransformierte Höhenkorrelationsfunktion ist also durch das Produkt aus Betrag und Phase gegeben. Eine weitere verwendete Größe ist die spektrale Leistungsdichte (PSD für power spectral density) $\tilde{C}(\mathbf{q})$:

$$\tilde{C}(\mathbf{q}) = |\tilde{z}(\mathbf{q})|^2$$

Diese ist für kleine Wellenvektorüberträge ($|\mathbf{q}| < 0.01 \text{ nm}^{-1}$) direkt proportional zur gestreuten Intensität. Diese Bedingung ist bei sehr kleinen Winkeln im GISAXS erfüllt. Immer gilt allerdings, dass die spektrale Leistungsdichte über die Fouriertransformation mit der Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion verknüpft ist:

$$\tilde{C}(\mathbf{q}) = \int \tilde{C}(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} d\mathbf{R}$$

Die statistische Beschreibung der Oberfläche im Realraum berücksichtigt keine absoluten Orte, sondern nur relative Abstände in der Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion. Die Phase des reziproken Raumes geht daher verloren, die Fläche kann allein durch die Amplitude $|\tilde{z}(\mathbf{q})|$ beschrieben werden. Wegen der Definition der Deltafunktion ergibt sich aus der obigen Gleichung

$$\int \tilde{C}(\mathbf{q}) d\mathbf{q} = C(0) = \sigma^2 .$$

Werden experimentelle Daten behandelt, so ist das Integral auf den Wellenvektorbereich zu beschränken, der im Experiment erreicht werden kann (Beschränkung durch Aufbau), dies gilt auch für AFM-Messungen (Beschränkung durch den limitierten Scanbereich und die Ausdehnung der Spitze).

$$\sigma^2 = \int_{q_{min}}^{q_{max}} \tilde{C}(\mathbf{q}) d\mathbf{q}$$

Streugeometrie

Die Probenoberfläche befinde sich in der x - y -Ebene, worauf die einfallende Strahlung unter dem festen Einfallswinkel α_i trifft. Die gestreute Intensität wird mit einem 2D-Detektor gemessen. Hierbei tritt sowohl spekuläre Streuung ($\alpha_i = \alpha_f$) als auch diffuse Streuung auf. Diese wird durch die Kombination der Winkel ψ und α_f beschrieben (siehe Abbildung 3.2.4). Der Wellenvektorübertrag $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ lautet in Komponenten als Funktion der Winkel α_i, α_f und ψ :

$$q_x = \frac{2\pi}{\lambda}(\cos \psi \cos \alpha_f - \cos \alpha_i) \quad (3.8)$$

$$q_y = \frac{2\pi}{\lambda}(\sin \psi \cos \alpha_f) \quad (3.9)$$

$$q_z = \frac{2\pi}{\lambda}(\sin \alpha_f + \sin \alpha_i) \quad (3.10)$$

Ist $\psi = 0$, so wird nur Streuung entlang des Ausfallswinkels α_f gemessen, die q_y -Komponente ist also Null und es wird hauptsächlich $q_z \neq 0$. Durch senkrechte Schnitte des 2D-Detektorbildes (Detektorschnitte genannt) erhalten wir hauptsächlich Informationen über die Korrelation von Grenzflächen entlang der z -Achse [115]. Existieren solche Korrelationen, ergibt sich konstruktive Interferenz der an den Grenzflächen gestreuten Wellen („resonant diffuse scattering“). Über den Abstand der Modulationen längs der q_z -Achse ist der Abstand d_c zwischen den korrelierten Grenzflächen bestimmbar: $\Delta q_z = \frac{2\pi}{d_c}$. Das Abklingen der Modulationen wird durch sogenannte „Off-Detektorschnitte“ parallel zum Detektorschnitt mit $q_y \neq 0$ charakterisiert und ist ein Maß für die Stärke der Korrelationen. Die Strukturen senkrecht zur z -Achse werden durch horizontale Schnitte am Ort des kritischen Winkels des streuenden Materials studiert ($\alpha_f = \alpha_c$). Dort findet sich der Yoneda-Peak, der durch Intensitätserhöhung in der Transmission entsteht (siehe Abschnitt zur Totalreflexion).

Aufbau

Um Keinwinkelstreuung unter streifendem Einfall zu messen, sind eine gute Kollimation und eine hohe Intensität des Primärstrahls nötig. Selbst durch den Übergang von einer Transmissions- zu einer Reflexionsgeometrie bleibt das Streuvolumen dünner Filme klein. Ziel der GISAXS-Messungen ist die Auflösung lateraler Strukturen, wie z. B. die Größe von Tropfendurchmessern. Die Maxima großer Längenskalen sind aufgrund des reziproken Verhältnisses von Streuvektor zu Realraumlänge bei kleinen q -Werten. Eine Bestimmung von Längen von mehreren nm bis hin zu μm ist nur unter kleinen Streuwinkeln, gemessen zur Streuebene, möglich, was eine geringe Divergenz, bzw. eine gute Kollimation des Primärstrahls erfordert. Diese ist durch lange Kollimationsstrecken zu erreichen. Der monochromatisierte Primärstrahl (Wellenlängen, siehe Tabelle 3.2) wird durch Kreuzspalte

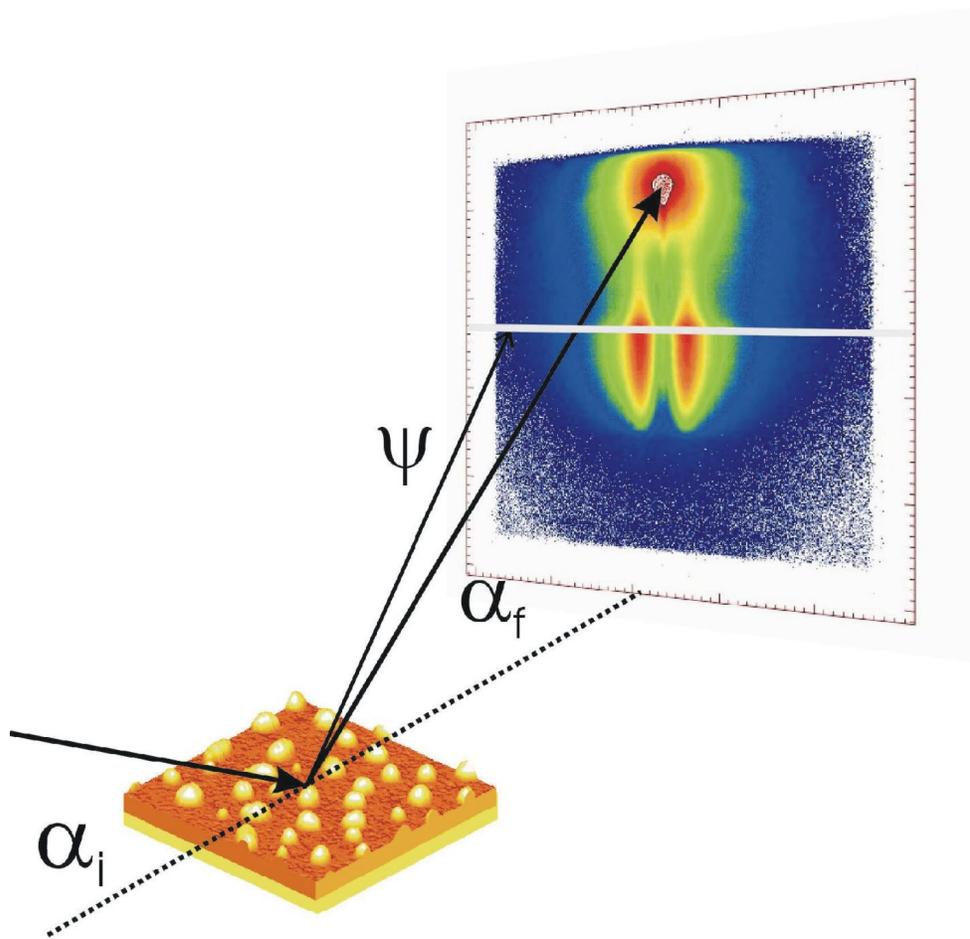


Abbildung 3.4: Aufbau zur Messung von Kleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall. α_i und α_f sind der Einfalls, bzw. Ausfallswinkel, ψ ist der diffuse Streuwinkel. Dahinter ist der 2D-Detektor zu sehen.

kollimiert und durch Spiegel fokussiert. Der Abstand zwischen Probe und Detektor erlaubt eine Einstellung des auflösbaren Wellenvektorbereichs. Um einen möglichst großen Bereich des Detektors zu nutzen, wird der Detektor so weit in der Höhe verschoben bis der Primärstrahl nicht mehr auf ihm auftrifft. Hierdurch erfolgt darüber hinaus eine Reduzierung des Untergrunds. Zur Winkelkalibrierung muss nun eine einfallswinkelabhängige Kalibrierung des Yoneda-Maximums erfolgen.

Die in dieser Arbeit gemessenen Streukurven wurden am HASYLAB am DESY in Ham-

| | A2 | BW4 | ID13 |
|------------------------------|--------------|----------------------------------|----------------------|
| Wellenlänge [nm] | 0.154 | 0.138 | 0.09747 |
| Abstand[mm] | 953 | 12765/12839/12770/12910 | 815 |
| Pixelgröße[μm] | 0.078 | $(0.398 \times 0.405)/0.2/0.078$ | 0.064 |
| Strahlgröße[mm^2] | 2×1 | 0.4×0.4 | 0.001×0.001 |
| Beleuchtete Probenlänge[mm] | 44 | 36 | 0.052 |

Tabelle 3.2: Parameter der verschiedenen in dieser Arbeit benutzten Messplätze. Die stark variierenden Werte der BW4 sind auf einen Umbau des Messplatzes zurückzuführen.

burg an den Messplätzen A2 und BW4 und in Grenoble an der ESRF am Messplatz ID13 gemessen. In Tabelle 3.2 sind die charakteristischen, auflösungsbestimmenden Größen angegeben. Die, durch den jeweils verwendeten Aufbau auflösbaren Längen werden in den einzelnen Kapiteln gesondert besprochen.

An A2 und BW4 wird üblicherweise in Transmission gemessen. Daher wird zur Durchführung von Kleinwinkelstreuexperimenten ein Goniometer mit Probenhalter in der Probenkammer (Rezipient) benötigt. Damit kann die Probe unter kleinen Winkeln zum Strahl ($\alpha_i < 1.5^\circ$) justiert werden. An der BW4 wird die Strahldivergenz durch einen Abstand von 42 m zwischen Strahlungsquelle (Wiggler) und Probe und einem relativen Abstand der Kreuzspalte von 10 m reduziert. Der Fokus des Strahls ist, wie auch an der A2 auf dem ortsfesten 2D-Detektor, dessen Pixelgröße bei optimalem Versuchsaufbau auflösungsbestimmend ist. Wegen der kleinen Einfallswinkel ist die ausgeleuchtete Länge an A2 und BW4 etwa 40 mm lang, was eine mindestens über diesen Bereich homogene Probe erfordert, damit nicht Randeffekte zu einer Verfälschung des Streusignals führen.

An der ID13 wird durch die Verwendung eines Kollimators und von Fresnel-Zonenplatten die Reduzierung des Strahldurchmessers auf unter $1 \mu\text{m}$ erreicht. Mit hochauflösend fahrenden Tischen und aufgrund des kleinen Strahldurchmessers ist es möglich, Strukturen auf einer Probenoberfläche mit kleinen Schrittweiten gezielt abzurastern. Zur Justierung der interessanten Probenstelle relativ zum Strahl wird ein Videomikroskop verwendet und die Probe im Anschluss in den Strahl gefahren. Im Gegensatz zu den anderen Messplätzen befindet sich der Fokus am Ort der Probe. Der Weg des Strahls ist zur Minimierung des

Untergrunds an allen Messplätzen evakuiert.

3.2.5 Distorted Wave Born Approximation (DWBA)

Zur Beschreibung der Streuung an rauen Grenzflächen wird die DWBA (distorted wave Born approximation) verwendet, siehe dazu [41, 114]. Im Gegensatz zur Born'schen Näherung, in der der ganze Streukörper als Störung behandelt wird, werden die Rauigkeiten und Dichtefluktuationen als Störung eines homogenen Schichtsystems mit ideal glatten Grenzflächen betrachtet, für das die Lösungen in Form der Eigenfunktionen $|\Psi_i\rangle, |\Psi_f\rangle$ bekannt sind. Das Potential $V(\mathbf{r})$ wird also aufgespalten in einen Teil $V_0(\mathbf{r})$, der das ideal glatte, ungestörte System beschreibt, und die Störung δV durch die Rauigkeiten. Es sind also nun Übergänge zwischen den zwei Eigenzuständen möglich, was zu nichtspekulärer Streuung führt. Die entsprechende Helmholtzgleichung in Dirac-Notation lautet

$$(\nabla^2 + k^2)|\Psi\rangle = V(\mathbf{r})|\Psi\rangle.$$

Dabei ist $V(\mathbf{r}) = k^2 [1 - n(\mathbf{r})^2]$ mit dem Brechungsindex $n(\mathbf{r})$ und $k = 2\pi/\lambda$ mit der Wellenlänge der einfallenden Strahlung λ . Das Übergangsmatrixelement vom Zustand $|i\rangle$ nach $|f\rangle$ ist:

$$\begin{aligned} \langle f | T | i \rangle &= \langle \Psi_f | V_0 | \phi_i \rangle + \langle \Psi_f | \delta V | \chi \rangle \\ &\approx \langle \Psi_f | V_0 | \phi_i \rangle + \langle \Psi_f | \delta V | \Psi_i \rangle \\ &= V_{0if} + \delta V_{if} \end{aligned} \quad (3.11)$$

Dabei ist

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}_i \mathbf{r})$$

die einfallende ebene Welle.

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = T_i(z) \exp(i\mathbf{k}_i(z) \mathbf{r}) + R_i(z) \exp(i\mathbf{k}'_i(z) \mathbf{r})$$

und

$$\Psi_f(\mathbf{r}) = T_f(z) \exp(i\mathbf{k}_f(z) \mathbf{r}) + R_f(z) \exp(i\mathbf{k}'_f(z) \mathbf{r})$$

sind die Eigenzustände des idealen Systems mit den aus dem Parratt-Formalismus berechenbaren Reflexions- und Transmissionsamplituden T_i, T_f, R_i, R_f . Die Näherung in Gleichung (3.11) ist, dass der unbekannte Endzustand $|\chi\rangle$ durch den Zustand des idealen Systems ersetzt wird. Der Wirkungsquerschnitt, der durch Fermis Goldene Regel berechnet werden kann, ist proportional zu der Intensität, die in einen festen Raumwinkel $d\Omega$ gestreut wird.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{16\pi^2} \langle | \langle f | T | i \rangle |^2 \rangle = \frac{1}{16\pi^2} \langle | V_{0if} + \delta V_{if} |^2 \rangle \quad (3.12)$$

Dieser Wirkungsquerschnitt kann in einen spekulären und einen diffusen Anteil aufgespalten werden:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_s = \frac{|V_{0if} + \langle \delta V_{if} \rangle|^2}{16\pi^2} \quad (3.13)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_d = \frac{\langle |\delta V_{if}|^2 \rangle - |\langle \delta V_{if} \rangle|^2}{16\pi^2} \quad (3.14)$$

3.2.6 Diffuse Streuung

Der diffuse Anteil des Wirkungsquerschnitts hat in der Näherung $q_{mz}\sigma_j \ll 1$ die folgende Form [41]:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) &= \frac{A\pi^2}{\lambda^4} \sum_{j=1}^N |n_j^2 - n_{j+1}^2| |(T_1^{j+1}T_2^{j+1} + R_1^{j+1}R_2^{j+1}) \exp[-(\sigma_j q_{0z}^{j+1})^2/2] \\ &\quad + (T_1^{j+1}R_2^{j+1} + T_2^{j+1}R_1^{j+1}) \exp[-(\sigma_j q_{1z}^{j+1})^2/2]|^2 C_j(q_x, q_y) \end{aligned} \quad (3.15)$$

A bezeichnet die bestrahlte Fläche, n_j ist der Brechungsindex der j -ten Schicht, σ_j die entsprechende Rauigkeit, $C_j(q_x, q_y)$ die Fouriertransformierte der Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion:

$$C_j(q_x, q_y) = \int dx dy C_j(x, y) \exp[-i(xq_x + yq_y)]$$

Die T_i^{j+1} , R_i^{j+1} sind die Amplituden der transmittierten und reflektierten Wellen. Letztere können wie in diesem Kapitel erläutert durch Rekursion bestimmt werden. Die Terme auf der rechten Seite von Gleichung (3.15) beschreiben mehrere zur diffus gestreuten Welle beitragende Anteile. So beschreibt

$$T_1^{j+1}T_2^{j+1} \exp[-(\sigma_j q_{0z}^{j+1})^2/2]$$

die Streuung der transmittierten Welle der Amplitude T_1^{j+1} in die Welle der Amplitude T_2^{j+1} . Der Wellenvektorübertrag beträgt $\mathbf{q}_0^{j+1} = \mathbf{k}_2^{j+1} - \mathbf{k}_1^{j+1}$. Analog ist $T_1^{j+1}R_2^{j+1}$ die Streuung der transmittierten Welle mit Amplitude T_1^{j+1} in die reflektierte Welle mit Amplitude R_2^{j+1} . Der Wellenvektorübertrag ist $\mathbf{q}'_1^{j+1} = \mathbf{k}'_2^{j+1} - \mathbf{k}_1^{j+1}$. Wenn die Rauigkeiten verschiedener Grenzflächen teilweise korreliert sind, zeigt die diffuse Streuung Maxima in der Intensitätsverteilung (resonant diffuse Streuung, RDS), wegen der partiellen Kohärenz von an verschiedenen Grenzflächen gestreuten Wellen. Die Maxima haben entlang der q_z -Achse den Abstand

$$\Delta q_z = \frac{2\pi}{d_{corr}},$$

mit dem Abstand der korrelierten Grenzflächen d_{corr} . Aufgrund der Winkelabhängigkeit der Brechung von Röntgenstrahlen sind die Streifen der Intensitätsmaxima nach oben gekrümmt („RDS-bananas“). Die Ausdehnung der Intensitätsmaxima in q_y -Richtung ist proportional zu einer effektiven lateralen Korrelationslänge ζ der Grenzfläche. RDS ist auch in kinematischer Näherung (keine Vielfachstreuung, keine Absorption) zu beobachten, ist also kein dynamischer Effekt.

Ein dynamischer Effekt ist dagegen das Auftreten des Yoneda Peaks, wenn Einfallswinkel oder Ausfallswinkel dem kritischen Winkel entsprechen, $\alpha_{i,f} = \alpha_c$. Er entsteht durch das Ansteigen der Amplitude der stehenden Welle an der Oberflächeninnenseite. Durch den Wellenleitereffekt der Grenzflächen ergeben sich Intensitätsoszillationen. Diese werden auch als „Bragg-like Peaks“ bezeichnet und zeigen Maxima, wenn die modifizierte Bragg-Bedingung erfüllt ist:

$$2d_{dyn}\sqrt{n^2 - \cos^2(\alpha_{i,f})} = m_{i,f}\lambda$$

Die erste Ordnung entspricht dem Yoneda Peak. Das Auftreten dieser Maxima ist unabhängig von Rauigkeitskorrelationen, ihre Form und Intensität hängt aber von der Korrelation der Grenzflächen ab.

Die durch korrelierte Rauigkeit hervorgerufenen Maxima der RDS und der dynamischen Effekte sind im Falle eines Ein-Schicht-Systems einfach dem jeweiligen Effekt zuzuordnen, da sie sich in der Wellenlänge der Oszillationen unterscheiden $\frac{\Delta\alpha_{corr}}{\Delta\alpha_{dyn}} = 2$.

3.3 Vergleich der experimentellen Methoden

Das AFM gibt als Realraummethode die lokale Höheninformation, während Streumethoden über einen Bereich von mehreren 100 μm gemittelte Informationen geben. Um letztere Information zu analysieren, sind statistische Methoden geeignet, die auf der Verwendung von Korrelationsfunktionen basieren, mit nur wenigen die Eigenschaften des Systems charakterisierenden Parametern.

Der Vergleich von Realraum mit reziprokem Raum lässt sich durch Fouriertransformation z. B. der AFM-Bilder ziehen. Die Fouriertransformierten der einzelnen Messbereiche lassen sich zu Masterkurven zusammenfügen. Dadurch entstehen sogenannte PSD-Kurven [36], deren Maxima dominante Längenskalen beschreiben. Durch Vergleich der Position der Maxima in den PSD-Kurven und den Streukurven kann ermittelt werden, ob die mit AFM untersuchte Probenstelle repräsentativ ist. In diesem Fall stimmen die dominanten Skalen überein. Den Längenskalen können durch Vergleich mit den Realraumbildern Strukturmerkmale zugeordnet werden. Streuung kann auch Strukturen unterhalb der Oberfläche detektieren. Diese Längenskalen sind in den PSD-Kurven der AFM-Bilder nicht zu finden,

da diese nur die Topographie wiedergeben. Korrelationen zwischen Grenzflächen werden durch Oszillationen in den Detektorscans sichtbar. Durch Vergleich mit den Reflexionsmessungen kann die Ursache (Korrelierte Rauigkeit, Wellenleitereffekt) der Oszillationen anhand ihrer Wellenlänge ermittelt werden.

Die Reflexionsmessungen geben Informationen über senkrechte Strukturierung (Filmdicken, Grenzflächenrauigkeiten, Oberflächenrauigkeiten und Dichteprofile), AFM und Kleinwinkelstreuung liefern Information über die lateralen Längenskalen.

Kapitel 4

Entnetzungsverhalten ultradünner Polystyrolfilme

4.1 Probenpräparation

Zur Herstellung der dünnen Polymerfilme wurden als Substrate 2.4 cm mal 4.8 cm große Stücke aus Siliziumwafern (Si) der Firma Si-Mat (Orientierung 100, natives Oxid, p-Typ Bor, 10hmcm, Dicke 525 μm , poliert FS, geätzt) verwendet. Diese wurden auf vier verschiedene Arten gereinigt (sauer, basisch, durch Lagerung in Milli-Q-Wasser und durch Wischen mit Toluol getränktem Kimm-Wipe), um den Einfluss der Reinigung auf das Entnetzungsverhalten zu untersuchen.

4.1.1 Reinigung

Bei allen verwendeten Reinigungsarten handelt es sich um Vorschriften mit jeweils nur einem relevanten Reinigungsschritt. Reinigungsprozesse mit einer hohen Zahl von Reinigungsschritten, wie sie zum Beispiel in der Industrie bei der Chipproduktion zum Einsatz kommen, wurden nicht verwendet, um kontrolliert Veränderungen im Entnetzungsverhalten auf eine Ursache zurückführen zu können.

Basische Reinigung

Für die basische Reinigung werden die Si-Stücke 3 mal 5 Minuten in einem auf 45°C erwärmten Dichlormethanbad (ROTIPURAN $\geq 99,5\%$, p.a., ACS, ISO, der Firma Roth) mit Ultraschall behandelt. Auf jeweils 5 Minuten Ultraschall folgen 5 Minuten Pause. Nach diesen 3 mal 5 Minuten Ultraschall und 5 Minuten Pause werden die Si-Proben aus dem Dichlormethanbad genommen und 20 Minuten lang in einen abgedeckten, mit destilliertem Wasser gefüllten Behälter gelagert. Zwischenzeitlich wird ein Bad aus 30 ml 30% H_2O_2

(ROTIPURAN p. a. ISO, der Firma Roth), stabilisiert, 30 ml NH_3 (ROTIPURAN 30-33%, reinst der Firma Roth) und 350 ml destilliertem Wasser in einem Wasserbad auf 65°C aufgeheizt und die Si Waferstücke hineingegeben. Das Bad wird weiter auf $(75 \pm 1)^\circ\text{C}$ aufgeheizt und die Substrate nach 2 Stunden herausgenommen, mit destilliertem Wasser mehrfach gründlich abgespült und mit ölfreiem Stickstoff getrocknet.

Saure Reinigung

Bei der sauren Reinigung wird ein Ätzbad aus 35 ml H_2O , 35 ml H_2O_2 (ROTIPURAN p. a. ISO, der Firma Roth) und 100 ml H_2SO_4 (ROTIPURAN $\geq 99,5\%$, p.a., ACS, ISO, der Firma Roth) (in dieser Reihenfolge zusammengießen) in einem Wasserbad auf 80°C erhitzt und die Si Substrate 15 Minuten lang im Bad belassen. Anschließend werden sie mit destilliertem Wasser mehrfach gründlich abgespült bis das Spülwasser schlierenfrei abläuft. Die anschließende Trocknung erfolgt wieder mit ölfreiem Stickstoff.

Lagerung in Milli-Q-Wasser

Die Reinigung mit Milli-Q-Wasser besteht in einer 24-stündigen Lagerung in einem abgedeckten Glas in Milli-Q-Wasser (deionisiertes Wasser, $1\text{S}/\text{cm}$). Das Milli-Q-Wasser wird mit Seradest MLF 20 der Firma USF seral hergestellt und direkt im Anschluss verwendet. Auch diese Si-Substrate werden mit ölfreiem Stickstoff getrocknet.

Toluol und Kimm-Wipe

Die letzte Reinigung besteht darin, die Si-Substrate mit Toluol getränkten Kimm-Wipes (Firma Kimberly-Clark, Kimmwipes Lite) abzureiben. Hierzu wird ein Tuch mit mehreren Millilitern Toluol befeuchtet und mit leichtem Druck stochastisch über die Oberfläche gerieben. Im Anschluss daran werden die Si-Substrate mit Toluol (ROTISLOV HPLC der Firma Roth) abgespült.

4.1.2 Filmherstellung

Die Filme werden mittels Schleuderbeschichtung (engl. spin coating) hergestellt. Hierbei wird ein Polymer mit dem Molekulargewicht M_w in Toluol gelöst (Konzentration c) und auf das durch eine Vakuumpumpe angesaugte Substrat aufgebracht. Anschließend rotiert das Substrat eine gewünschte Zeit t bei fester Umdrehungszahl U . Dabei wird ein großer Teil der Polymerlösung weggeschleudert und es entstehen dünne Polymerfilme. Die entstandene Filmdicke d lässt sich näherungsweise als Funktion von U , c und M_w beschreiben

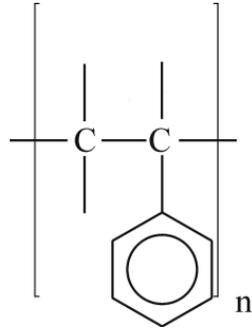


Abbildung 4.1: Strukturformel des Polystyrols, wie üblich sind die Wasserstoffatome nicht eingezeichnet.

| Kürzel | Art der Reinigung |
|--------|-----------------------------|
| 1 | basisch |
| 2 | sauer |
| 3 | destilliertes Wasser |
| 4 | Milli-Q-Wasser |
| 5 | Toluol getränktes Kimm-Wipe |

Tabelle 4.1: Reinigungsarten und ihre verwendeten Kürzel.

[104].

$$d[\text{nm}] = 93.5 \text{nm} \left(\frac{1950 \text{min}^{-1}}{U} \right)^{1/2} \left(\frac{c}{20 \text{mg/ml}} \right) \left(\frac{M_w}{100 \text{kg/mol}} \right)^{1/4}$$

Die Verwendung dieser Technik erlaubt die Herstellung von Polymerfilmen über einen großen Schichtdickenbereich und auf unterschiedlichen Substraten (in dieser Arbeit Silizium-Wafer, Polymerfilme und verschiedene Polymer-Bürsten).

Aus einer Lösung der Konzentration $c = 1.003 \text{ mg/ml}$ von Polystyrol ($M_w = 27500 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 1.04$, PSS Standards Mainz), siehe Strukturformel in Abbildung 4.1,

in Toluol wurden die Substrate durch Schleuderbeschichtung (Parameter: 2000 U/min, 30 s, Rampe 9) mit einem PS-Film beschichtet. Es entstanden Filme der Dicke $(5.4 \pm 0.6) \text{ nm}$. Die Fehlerangabe beinhaltet Messfehler wie auch Abweichungen in der Dicke durch geringfügige Toleranzen in der angesetzten Konzentration der Polymerlösung. Anschließend wurden die Filme für verschiedene Zeiten bei 130°C (oberhalb der Glasübergangstemperatur von PS von $T_G = 100^\circ\text{C}$) unter Luftatmosphäre auf einer Heizplatte geheizt und nach definierten Zeiten durch Ablegen auf einer kalten Metallplatte zügig auf Raumtemperatur abgeschreckt (Einfrieren der entstandenen Strukturen). Die Kurzbezeichnungen der so hergestellten Probenserien sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

4.2 Untersuchung der entstandenen Systeme

Die entstandenen Probenreihen werden mit Röntgenreflexion, GISAXS und AFM untersucht. Dabei werden die Anfangszustände charakterisiert, der Verlauf des Entnetzungsprozesses mit besonderem Augenmerk auf den Fluss von Material in ultradünnen Filmen festgehalten sowie die entstehenden Endzustände analysiert.

4.2.1 Bestimmung der Filmdicke

Zur Bestimmung der Filmdicke der Anfangszustände wurden Röntgenreflexionsmessungen mit einer Wellenlänge von 0.154 nm an einem Laborgerät (D5000, Siemens, Auflösung von 0.01°) durchgeführt. Die entstandenen Messkurven wurden mittels des Programms „Parratt3“ (Version 1.5.2) des Hahn-Meitner-Instituts in Berlin [89] ausgewertet, um die Filmdicken, Oxidschichtdicken und Rauigkeiten zu bestimmen. Diese Parameter sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt. Die Filmdicken variieren leicht um ($d = 5.6 \pm 0.6$) nm und zeigen Rauigkeiten von $\sigma = (0.65 \pm 0.04)$ nm. Die Oxidschichtdicke des Si erhöht sich bei Anwendung der basischen und sauren Reinigung verglichen mit den Reinigungen in Milli-Q-Wasser und Toluol von (1.2 ± 0.1) nm auf (1.5 ± 0.2) nm, bzw. (1.4 ± 0.2) nm. Wie in Kapitel 2 erläutert, kann das Vorliegen einer Zwischenschicht unterschiedlicher Dicke das Entnetzungsverhalten verändern, worauf im vorletzten Abschnitt dieses Kapitels noch eingegangen wird.

| Reinigung Kürzel | Filmdicke d [nm] | Oxidschichtdicke d_O [nm] | Oberflächenrauigkeit σ [nm] |
|---------------------|-----------------------|--------------------------------|---------------------------------------|
| 1 | 6.2 ± 0.2 | 1.5 ± 0.2 | 0.7 ± 0.1 |
| 2 | 5.7 ± 0.2 | 1.4 ± 0.1 | 0.6 ± 0.1 |
| 3 | 4.7 ± 0.2 | 1.2 ± 0.2 | 0.5 ± 0.1 |
| 5 | 6.2 ± 0.2 | 1.2 ± 0.1 | 0.6 ± 0.1 |

Tabelle 4.2: Aus den Anpassungen an die Reflexionskurven gewonnene Werte für Filmdicke d , Oxidschichtdicke d_O und Oberflächenrauigkeit σ für die verschiedenen Reinigungsarten.

4.2.2 Untersuchung der Entnetzung mit AFM und GISAXS

Die Probenreihen 3 (Milli-Q-gelagert) und 5 (Toluol abgerieben) werden mit GISAXS und AFM untersucht. Um die erhaltenen Ergebnisse vergleichen zu können, werden aus den Topographiebildern der AFM-Bilder durch radiale Mittelung und Fouriertransformation PSD-Kurven erstellt. Aus den lokalen Maxima oder der Lage der Krümmungsänderungen werden dominante Längenskalen bestimmt. Die untersuchte Probenfläche muss

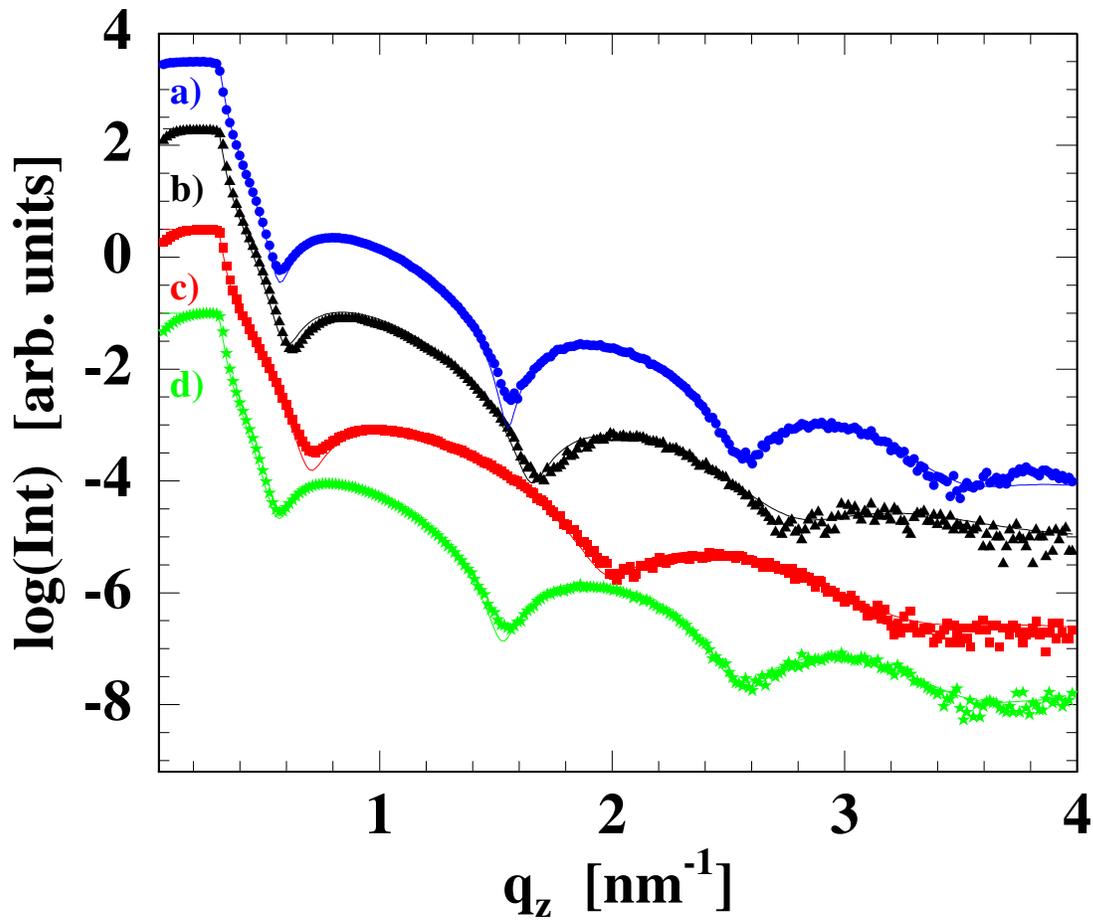


Abbildung 4.2: Experimentelle Reflexionskurven (Punkte) mit den mittels Parratt berechneten Anpassungen (durchgezogene Linien). Die Punktgröße übersteigt die experimentellen Fehler der Messung. Gezeigt sind die Daten zu PS beschichteten Si Substraten nach der (a) basischen, (b) sauren, (c) Milli-Q und der (d) Kimm-Wipe-Reinigung.

dabei wesentlich größer sein als die dominante Längenskala. Diese PSD-Kurven werden den horizontalen Schnitten des 2D-Detektorbildes am kritischen Winkel des PS aus den GISAXS-Messungen gegenübergestellt. Im Gegensatz zu den reinen Höheninformationen der AFM-Aufnahmen können hier auch innere Strukturen detektiert werden. Desweiteren wird über den vom Strahl ausgeleuchteten Bereich, eine Länge von ca. 30-40 mm, gemittelt, was zu statistisch relevanten Aussagen führt. Ein Nachteil ist die schwierige Zuordnung der im reziproken Raum gemessenen, dominanten Längenskalen zu Strukturen im realen Raum. Erst ein Vergleich der beiden, sich ergänzenden Methoden kann zu einer statistisch relevanten Identifikation auch vergrabener Strukturen führen.

In den Abbildungen 4.3 und 4.4 werden die Messungen mit AFM und GISAXS gegenübergestellt, die dominanten Längenskalen sind markiert. Für die entsprechenden Größen siehe Tabelle 4.3 und Tabelle 4.4.

| Temperzeit [min] | A [nm] | A* [nm] | B [nm] | B* [nm] |
|---------------------|-----------|------------|-----------|------------|
| 0 | | | | |
| 10 | 480 ± 40 | | 487 ± 20 | 147 ± 20 |
| 20 | 322 ± 30 | 107 ± 20 | 328 ± 30 | 125 ± 15 |
| 45 | 634 ± 40 | | 643 ± 30 | |
| 90 | 490 ± 30 | 162 ± 20 | 487 ± 30 | 163 ± 20 |
| 180 | 326 ± 35 | 134 ± 20 | 296 ± 25 | 165 ± 10 |

Tabelle 4.3: Dominante Längenskalen der Probenreihe 5 (Toluol-gereinigt) für die verschiedenen Zeiten auf der Heizplatte ($T = 130^\circ \text{ C}$). Mit A und A* sind die dominanten Längenskalen aus den PSD-Kurven der AFM-Bilder bezeichnet, mit B und B* die dominanten Längenskalen aus den GISAXS-Daten.

Für die in Milli-Q-Wasser gereinigten Proben ist die Gegenüberstellung der GISAXS- mit den AFM-Daten in Abbildung 4.4 zu sehen, die zugehörigen Werte finden sich in Tabelle 4.4. Es ist in beiden Fällen eine gute Übereinstimmung (A zu B sowie A* zu B*) der dominanten Längenskalen im Rahmen der experimentellen Fehler festzustellen. Kleinere Abweichungen lassen sich mit der verschiedenen großen Probenfläche erklären, die durch die beiden Messmethoden untersucht wird und über die dabei gemittelt wird. Um zu klären, welche Größen im Realraum diesen dominanten Längenskalen entsprechen, werden mit Hilfe der AFM-Bilder Strukturen zugeordnet. Zu Beginn, d.h. vor der Wärmebehandlung auf der Heizplatte, gibt es bei keiner der beiden Probenreihen dominante Längenskalen, es liegt als Anfangszustand ein geschlossener Film vor, mit den Dicken und Rauigkeiten wie durch die Reflexionsmessungen ermittelt. Die jeweiligen Anfangszustände sind durch die Parameter in Tabelle 4.2 vollständig charakterisiert. Durch Vergleich mit den

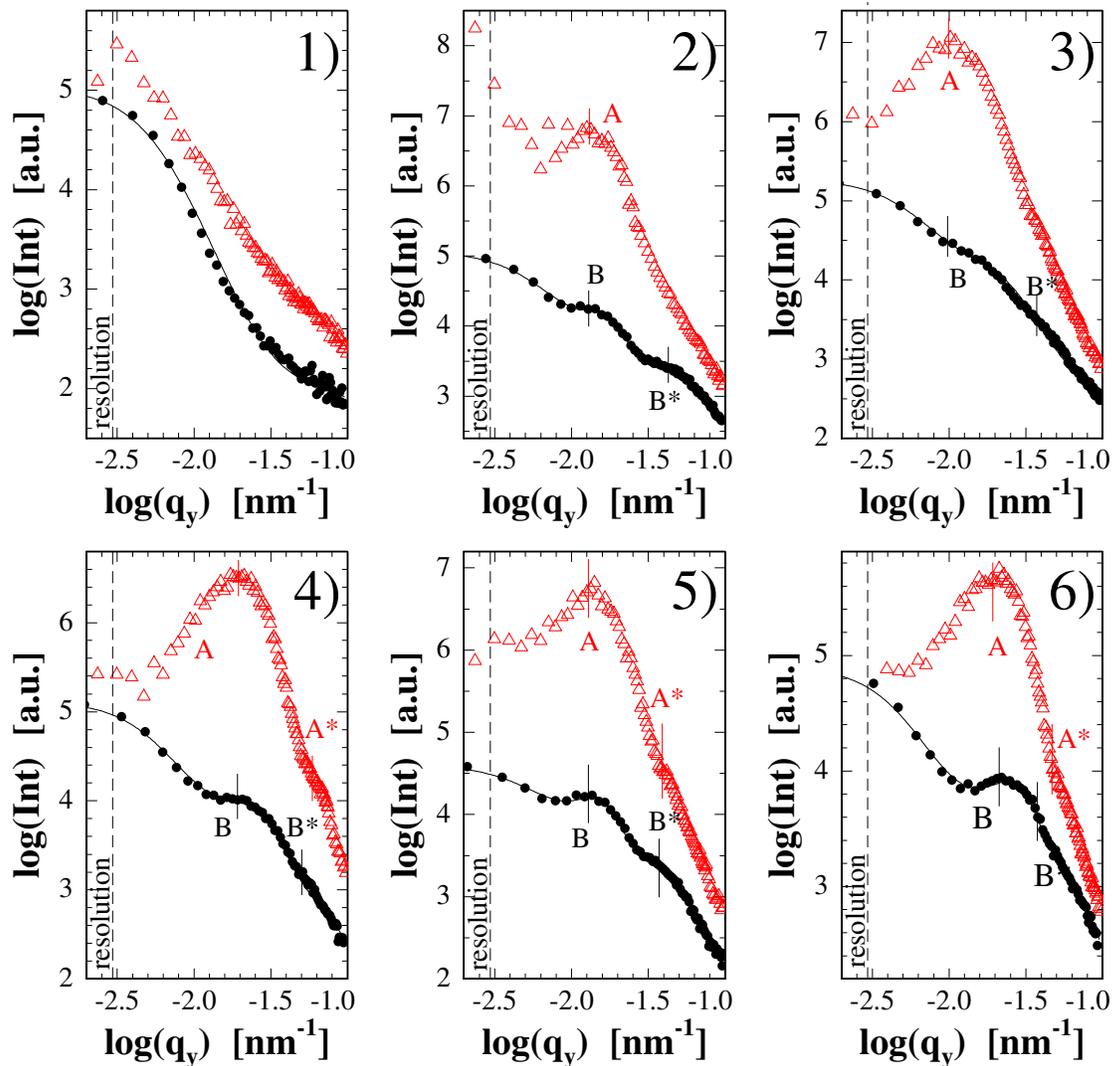


Abbildung 4.3: PSD-Kurven aus den AFM-Bildern (rote Dreiecke) verglichen mit horizontalen Schnitten am kritischen Winkel von PS aus den GISAXS-Messungen (schwarze Kreise) mit den berechneten Modellanpassungen (schwarze durchgezogene Linie). Die gestrichelte schwarze Linie markiert die Auflösungsgrenze der GISAXS-Messung. Die Positionen der sich daraus ergebenden charakteristischen Längenskalen der mit Toluol gereinigten Proben sind durch vertikale Striche und mit A, A*, B, B* markiert. Die durchgezogenen Linien sind eine Modellanpassung. Gezeigt sind die Temperzeiten von 1) 0 Minuten, 2) 10 Minuten, 3) 20 Minuten, 4) 45 Minuten, 5) 90 Minuten und 6) 180 Minuten bei 130°C.

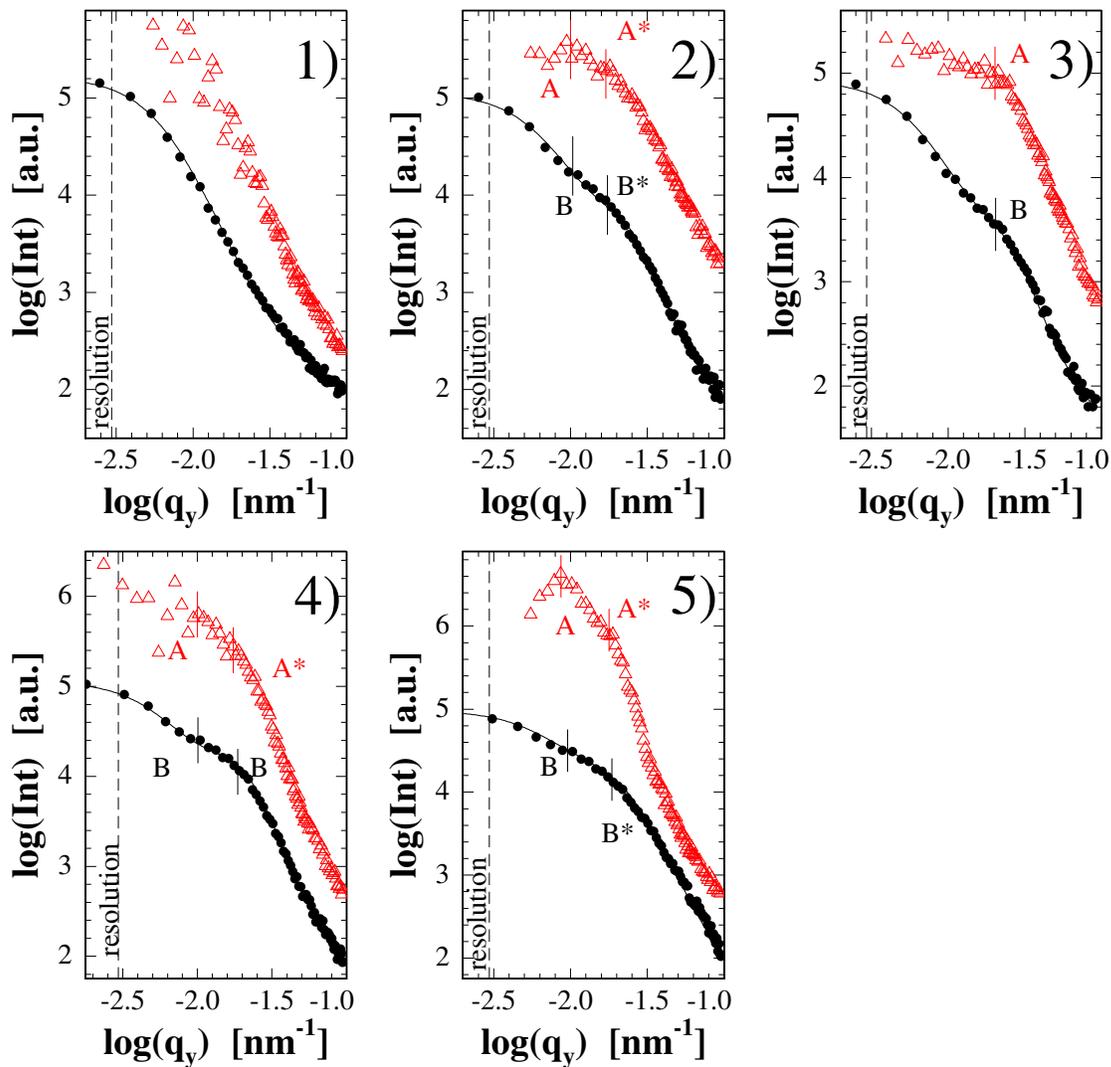


Abbildung 4.4: PSD-Kurven aus den AFM-Bildern (rote Dreiecke) verglichen mit horizontalen Schnitten am kritischen Winkel von PS aus den GISAXS-Messungen (schwarze Kreise) mit den Modell Anpassungen (schwarze durchgezogene Linie). Die gestrichelte Linie bezeichnet die Auflösungsgrenze der GISAXS-Messung. Die Positionen der sich daraus ergebenden charakteristischen Längenskalen der in Milli-Q-Wasser gelagerten Proben sind durch vertikale Striche und mit A, A*, B, B* markiert. Gezeigt sind die Temperzeiten von 1) 0 Minuten, 2) 20 Minuten, 3) 90 Minuten, 4) 180 Minuten, 5) 360 Minuten bei 130°C auf der Heizplatte.

| Temperaturzeit [min] | A [nm] | A* [nm] | B [nm] | B* [nm] |
|-------------------------|-----------|------------|-----------|------------|
| 0 | | | | |
| 20 | 631 ± 40 | 374 ± 30 | 597 ± 48 | 365 ± 30 |
| 90 | 311 ± 30 | | 308 ± 29 | |
| 180 | 628 ± 48 | 362 ± 35 | 623 ± 40 | 337 ± 20 |
| 360 | 724 ± 55 | 353 ± 30 | 705 ± 50 | 337 ± 40 |

Tabelle 4.4: Dominante Längenskalen der Probenreihe 3 (Milli-Q-Wasser gelagert). Mit A und A* sind die dominanten Längenskalen aus den PSD-Kurven der AFM-Bilder bezeichnet, mit B und B* die dominanten Längenskalen aus den GISAXS-Daten.

AFM-Bildern lassen sich den Längenskalen der ersten Heizschritte von 10 und 15 Minuten Lochdurchmesser zuordnen. Zwischen 15 und 25 Minuten hat sich die Struktur komplett umgestellt. Aus Löchern sind durch weiteres Anwachsen Inseln geworden. Nach 25 Minuten bildet sich bei der Toluol gereinigten Probe (5-Reihe) eine kleine Längenskala von ca. 120 nm aus, die dem Abstand zwischen entstehenden, kleinen Inseln eines mittleren Durchmesser von ca. 320 nm entspricht. Diese kleinen Inseln wachsen nach 45 Minuten zu größeren Inseln an, deren Abstand voneinander ebenfalls zunimmt (ca. 630 nm). Im letzten Schritt nach 90-minütiger Wärmebehandlung, haben sich Tropfen in zwei Größen gebildet, kleine zu ca. 170 nm und größere mit ca. 450 nm Durchmesser, siehe Abbildung 4.5. Bei den mit Milli-Q-Wasser gereinigten Proben kommt es nach dem Anwachsen der Löcher zu einer Verbindung derselben, was nach 180 Minuten zu Kanälen führt, deren durchschnittliche Breite 350 nm entspricht und deren Länge durchschnittlich 620 nm beträgt. Allerdings kann diese Längenskalen auch den dazwischenliegenden Erhebungen zugeordnet werden. Nach drei Stunden sind Tropfen entstanden. Diese haben als Abstand 620 nm, ihr Durchmesser beträgt in etwa 380 nm. Die am Anfang zu sehenden, großen Löcher sind bei der Präparation durch Kondensation von Wasser entstanden, hier hat der Film schon zu Beginn entnetzt, siehe dazu Abbildung 4.6. In den beiden beschriebenen Reinigungsarten ergibt sich ein typisches Entnetzungszenario: Zu Beginn ist der Film geschlossen, dann entstehen erste Löcher, die anwachsen und sich miteinander verbinden, es bilden sich Inseln, die mit der Zeit anwachsen und schließlich flache Tropfen.

Im zeitlichen Verlauf sind dagegen starke Unterschiede zwischen verschiedenen Reinigungsarten festzustellen. Dies verdeutlicht ein Vergleich des erreichten Stadiums nach 40 Minuten. Einmal sind nur kleine Löcher erkennbar (3-Reihe), das andere Mal haben sich schon Inseln ausgebildet (5-Reihe). Ein weiterer Vergleich mit den sauer (2-Reihe) und basisch (1-Reihe) gereinigten Proben nach hundert Stunden Temperaturzeit, zu einem Zeitpunkt, an dem die beiden vorigen Proben schon voll entnetzt sind, ergibt, dass nur

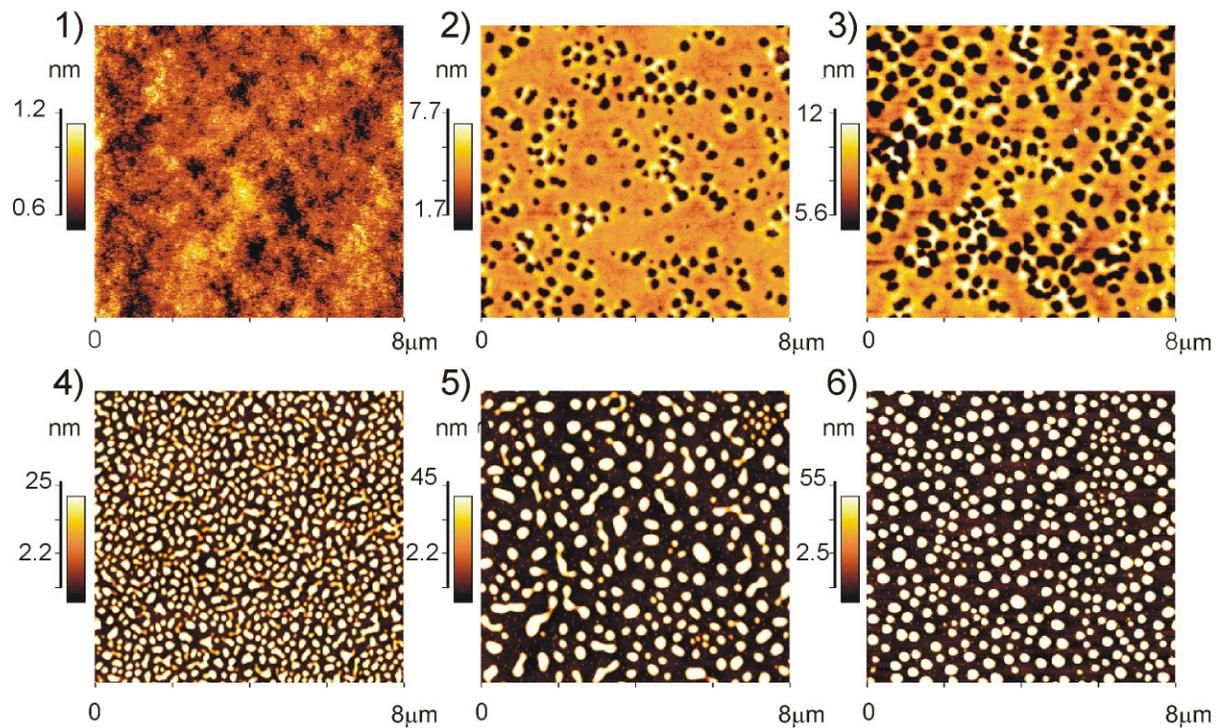


Abbildung 4.5: $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$ -AFM-Bilder der mit Toluol getränktem Kimm-Wipe gereinigten Proben (5-Reihe) nach verschieden langen Zeiten auf der Heizplatte. 1) 0 Minuten, 2) 10 Minuten 3) 15 Minuten, 4) 25 Minuten, 5) 45 Minuten, 6) 90 Minuten. Die Farbskala ist für jede Messung individuell angepasst, um die relevante Struktur hervorzuheben.

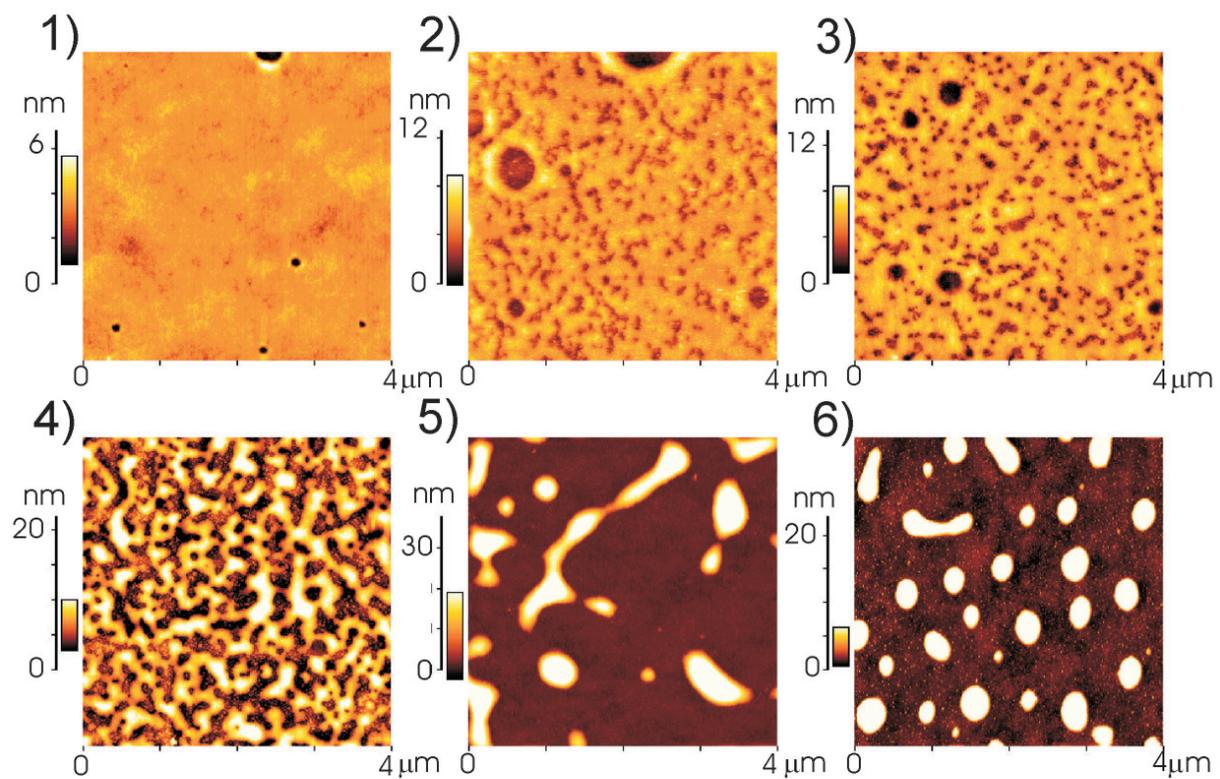


Abbildung 4.6: $4\mu\text{m}\times 4\mu\text{m}$ -AFM-Bilder der 24h in Milli-Q-Wasser gelagerten Proben von 0 bis 360 Minuten Tempnen bei 130°C , siehe Text.

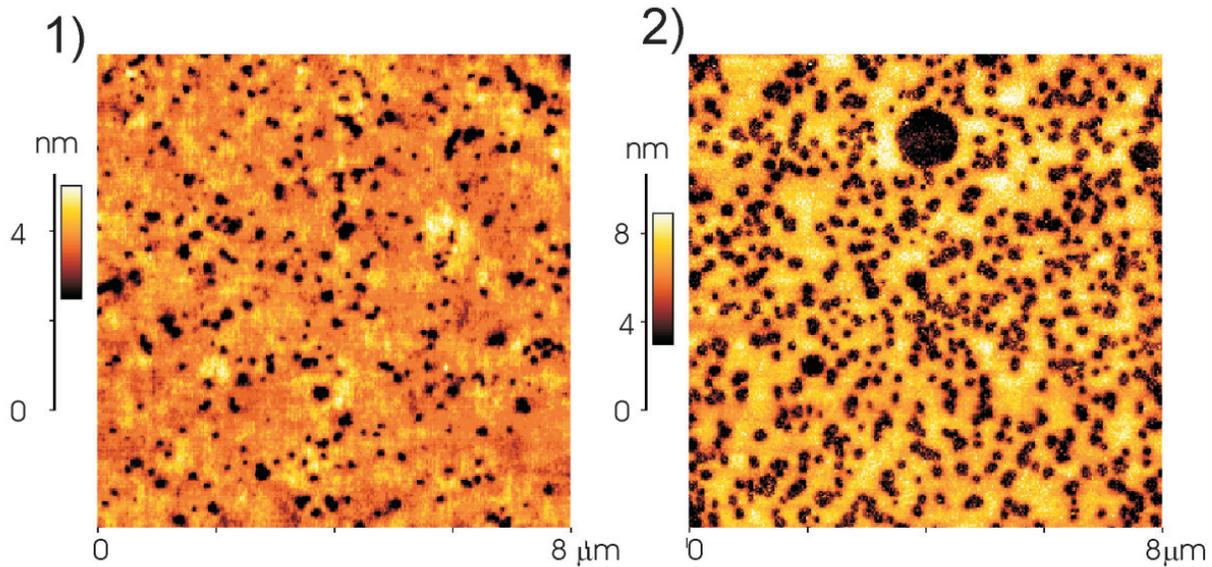


Abbildung 4.7: $8\mu\text{m}\times 8\mu\text{m}$ -AFM-Bilder der 1) basisch und 2) sauer gereinigten Proben nach einer Temperzeit von 100 h.

Löcher zu erkennen sind, siehe Abbildung 4.7.

4.2.3 Endzustände

Die zeitlichen Unterschiede sind so groß, dass bei der sauer (2-Reihe) und der basisch gereinigten (1-Reihe) Probe im Rahmen des Untersuchungszeitraums keine vollständige Entnetzung erreicht werden konnte, wohl aber eine Zerstörung des ursprünglich geschlossenen Films durch isolierte Löcher. Auch die Proben (3- und 5-Reihe), die einen Endzustand erreichen konnten, unterscheiden sich nicht nur in den Zeitskalen, sondern auch in der Art der Endzustände. Um den Zustand zu charakterisieren, wurde für jede Probe an mehreren Tropfen der Kontaktwinkel gemessen, den die Tropfen mit dem Substrat einschließen (siehe dazu Abbildung 4.8). Es ergeben sich stark unterschiedliche Kontaktwinkel mit $(8.3 \pm 0.8)^\circ$ für die 3-Reihe und $(22.6 \pm 2.9)^\circ$ für die 5-Reihe. Im Gegensatz dazu sind die Kontaktwinkel, die an den entstandenen Löchern (siehe Abbildung 4.9) gemessen wurden für alle Proben im Rahmen des ermittelten Fehlers gleich. Der Winkel beim Entnetzen des Substrats ist also von der Reinigung des Si unabhängig, während der entstehende Gleichgewichtswinkel deutlich von dieser abhängt. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 4.10 dargestellt. In den beiden Fällen, in denen Endzustände erreicht worden sind, unterscheiden sich diese Tropfen stark im Kontaktwinkel, den sie mit dem Substrat einschließen. Um auszuschließen, dass dies allein auf eine leicht variierende Filmstärke zurückzuführen ist, wird das Verhältnis von Höhe zu Radius des Tropfens gegen den Kontaktwinkel aufgetragen. Im Falle eines vernachlässigbaren Wandpotentials sollte dies

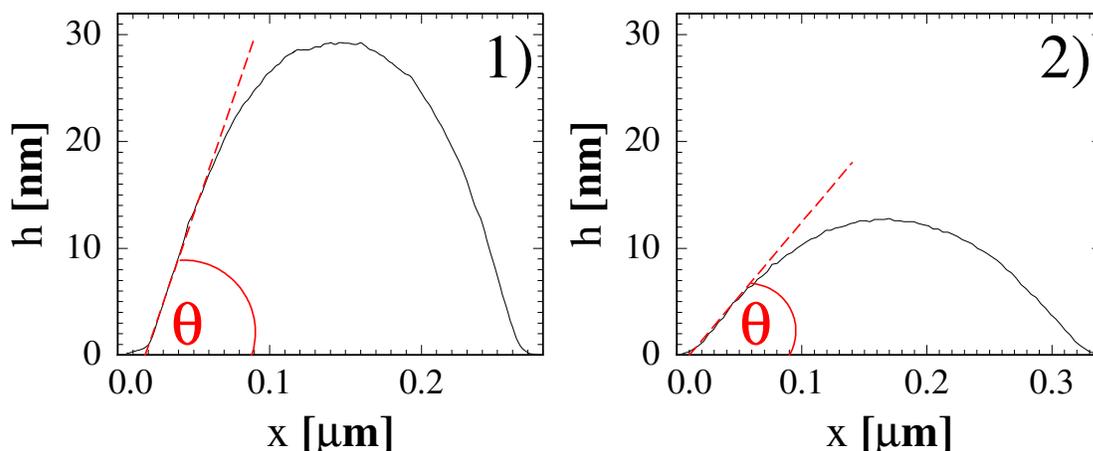


Abbildung 4.8: Beispiel eines Linienscans der Entnetzungsstruktur der Kimm-Wipe gereinigten Probe 1) und der Milli-Q-gelagerten Probe 2) nach 90 und 360 Minuten Tempern. Die entsprechenden eingezeichneten Kontaktwinkel θ sind eingezeichnet und betragen 1) $(22.6 \pm 2.9)^\circ$ und 2) $(8.3 \pm 0.8)^\circ$.

eine Gerade ergeben [6, 106]. In Abbildung 4.11 ist zu erkennen, dass die Geradensteigungen sich bei den verschiedenen Reinigungsarten unterscheiden und nicht, wie in [106] von Seemann und Mitarbeitern beschrieben zusammenfallen. Das bedeutet, dass die Form der Tropfen sich bei unterschiedlicher Reinigung unterscheidet und der unterschiedliche Kontaktwinkel nicht auf eine Variation in der Filmdicke zurückzuführen ist. Zentraler Unterschied zwischen der hier beschriebenen Untersuchung und den Arbeiten aus [106] ist, dass Filmdicken zwischen 4 nm und 14 nm verwendet wurden, das verwendete Polystyrol aber einen Gyrationradius von nur $R_G = 1.1$ nm hatte. In diesem Sinne ist das Polymer weniger sensitiv auf das Substrat. Die angenommene lineare Abhängigkeit der Form vom Kontaktwinkel ist entsprechend nur unter der Bedingung erfüllt, dass das Wandpotential vernachlässigt werden kann [6]. Dies ist bei unserer Untersuchung offensichtlich nicht der Fall. Es muss also zur Beschreibung des Entnetzungsverhaltens ein Wandpotential berücksichtigt werden.

Das Wandpotential

Aus den Reflexionskurven ergaben sich für die verschiedenen gereinigten Substrate leicht unterschiedliche Oxidschichtdicken d_O . Während der generelle Einfluss einer Zwischenschicht schon in Abschnitt 2.1.1 behandelt wurde soll hier das sich ergebende Wandpotential bestimmt werden. Dies lehnt sich an die Erläuterungen in [75] an. Damit ist das effektive Grenzflächenpotential, das die Freie Energie eines Films der Dicke l auf einem Substrat

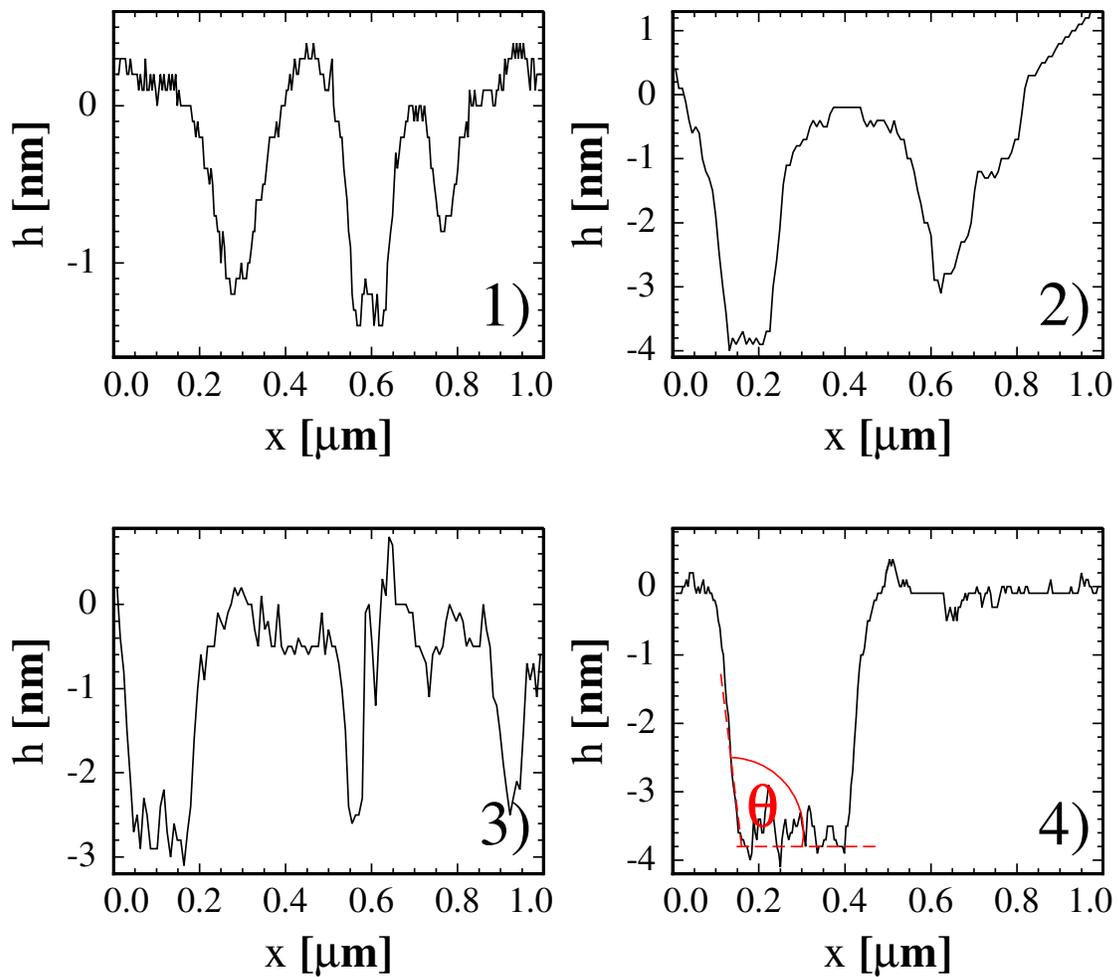


Abbildung 4.9: Beispiel von Linienscans der entstehenden Löcher für die 1) basisch gereinigten, 2) sauer gereinigten, 3) in Milli-Q-Wasser gelagerten, 4) mit Toluol getränktem Kimm-Wipe abgeriebenen Si-Stücke.

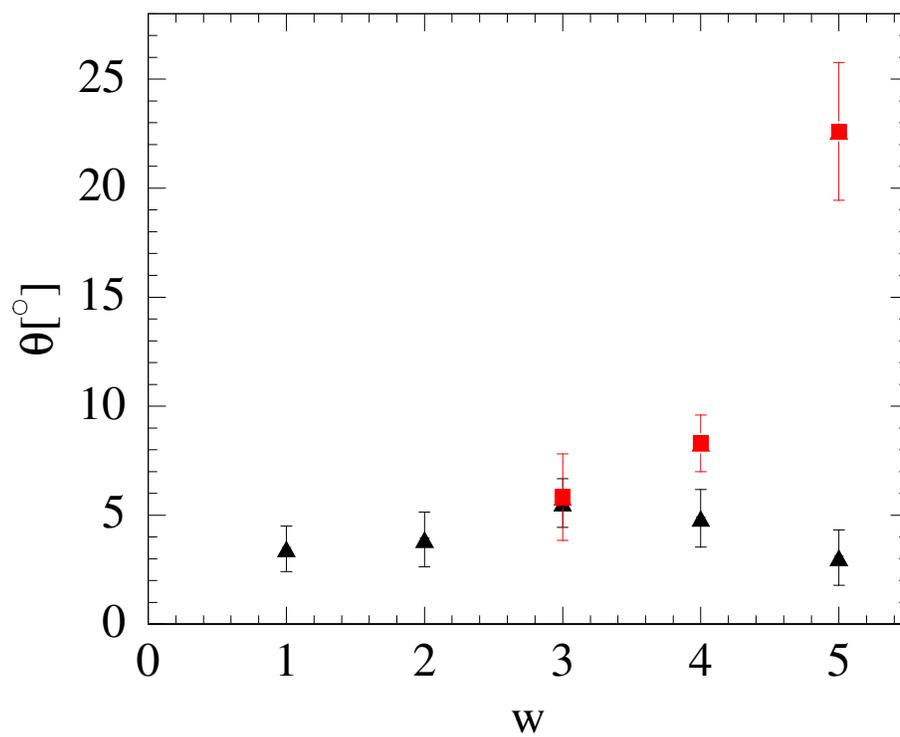


Abbildung 4.10: Kontaktwinkel θ in Grad der Tropfen (rote Quadrate) und der Löcher (schwarze Dreiecke) über die Art der Reinigung, w, aufgetragen, Bezeichnungen der Reinigungen, siehe Tabelle 4.1.

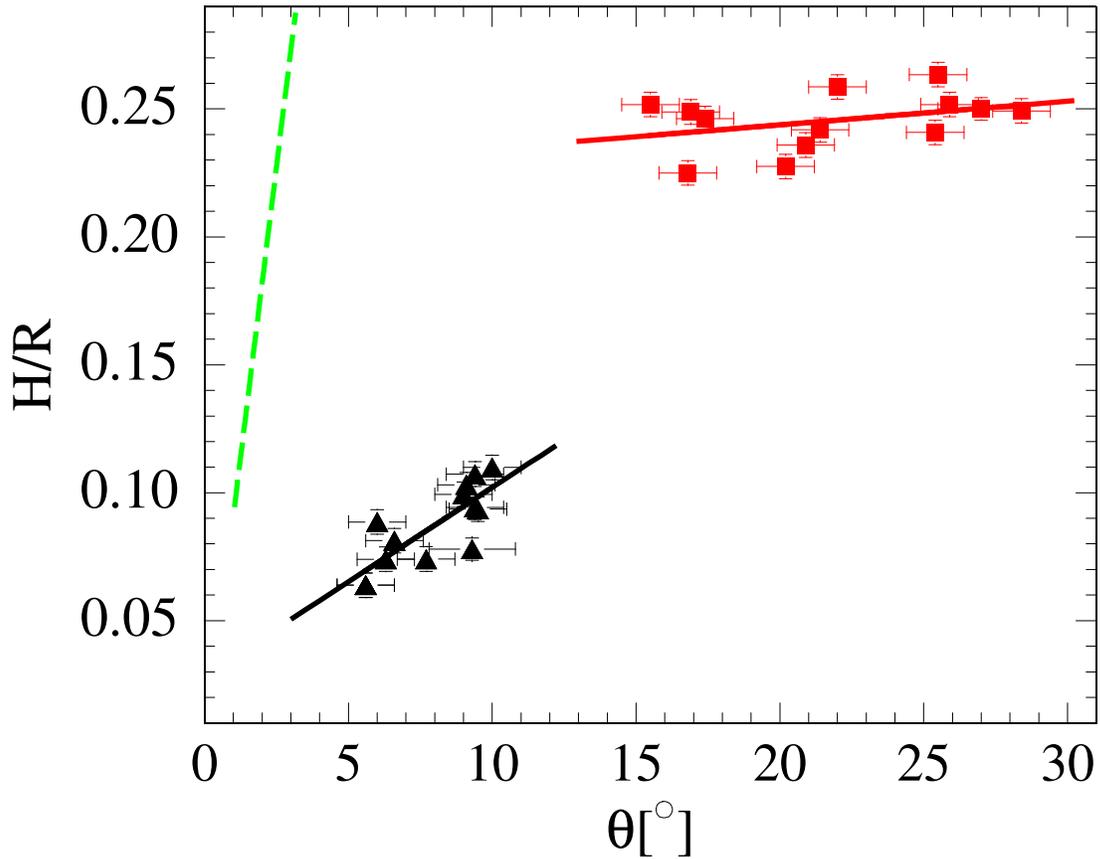


Abbildung 4.11: Verhältnis von Höhe H zu Radius R über den Kontaktwinkel θ des Tropfens aufgetragen. Gezeigt sind nur die beiden Reinigungsverfahren, die zu Tropfenbildung geführt haben: in Milli-Q-gelagerte (schwarze Dreiecke) und mit Toluol getränktem Kimm-Wipe bearbeitete Probe (rote Quadrate). Die durchgezogenen roten und schwarzen Geraden sind lineare Anpassungen an die Messpunkte. Die gestrichelte grüne Linie gibt die theoretisch bestimmte Geradensteigung unter Vernachlässigung des Wandpotentials an.

| | | |
|--------------|---|--------------------|
| σ | $\sim \sqrt{6}R_G$ | 1.04 nm |
| A | $\frac{A_{PSPS}-A_{PSOx}}{12\pi\gamma}$ | $0.069 \sigma^2$ |
| r | $\frac{A_{PSSi}-A_{PSOx}}{A_{PSPS}-A_{PSOx}}$ | 6.9 |
| ϕ_l | | $0.83 \sigma^{-3}$ |
| ϵ_W | $2A/\phi_l$ | $0.167 \sigma^5$ |
| $c(d_O)$ | | $0.253 \sigma^5$ |

Tabelle 4.5: Parameter zur Berechnung der Freien Energie

bestimmt

$$\frac{g(l)}{\gamma} = A \left(\frac{1}{l^2} - \frac{r}{(l+d_O)^2} - \frac{c(d_O)}{4l^8} \right). \quad (4.1)$$

Die Freie Energie gibt Informationen über das statische und dynamische Verhalten des Films. So geben die Minima die (meta)stabilen (je nachdem, ob es sich um ein lokales oder globales Minimum handelt) Filmdicken an. Eine negative Krümmung führt zu spinodalen Instabilitäten. Es wurde ein kurzreichweitiger Anteil hinzugefügt, der mit $1/l^8$ abfällt und bei kurzen Abständen dominiert. In [107] wurde die Stärke dieses Anteils derart eingestellt, dass der gemessene Kontaktwinkel mit dem Wert des Minimums über $g_{min} = \gamma (\cos \theta - 1)$ verknüpft ist. Hier wird die Form der Freien Energie bei gemessener Oxidschichtdicke d_O bestimmt. Das Wandpotential ist damit gegeben durch

$$\frac{V_W(l)}{\gamma} = \epsilon_W \left(\frac{1}{l^3} - \frac{r}{(l+d_O)^3} - \frac{c}{l^9} \right). \quad (4.2)$$

Zur Berücksichtigung der Tatsache, dass nahe der Wand kein stufenförmiges Dichteprofil gegeben ist wird in unmittelbarer Umgebung der Wand von einem abstoßendem Potentialanteil ausgegangen. Ist $V_W > -V_C$, so verwenden wir Gleichung 4.2, bei kleineren Abständen von der Wand setzen wir $V_W = -V_C$. Die Parameter, die hier verwendet wurden sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Sie wurden im Gegensatz zu den in [75] angegebenen Werten an den größeren Gyrationradius R_G angepasst, der in σ eingeht. In Abbildung 4.12 ist für die verschiedenen Reinigungen mit den verschiedenen Oxidschichtdicken das Potential zu sehen. Während ein dicker PS-Film auf Si stabil ist, kann ein dünner Film je nach Dicke der Oxidschicht stabil oder instabil sein und damit spinodal zerfallen. Bei den Toluol und Milli-Q gereinigten Proben ist das entstehende Minimum bei kleinen Filmdicken nur lokal, also ist Entnetzung hier nur durch Nukleation und nicht durch einen spinodalen Prozess möglich. Bei den sauer und basisch gereinigten Proben hingegen ist spinodale Entnetzung möglich, da hier die Minima mit dem Minimum bei größeren Filmdicken konkurrieren können. Diese Beobachtungen sind mit den wesentlich kürzeren Zeitskalen eines binodalen Prozesses vereinbar. Polydimethylsiloxan (PDMS), das durch Toluol aus den Kimm-Wipes gelöst und über die Probe durch Wischen homogen verteilt wird, wirkt bei den Toluol gereinigten Proben als Entnetzer. Hingegen gibt

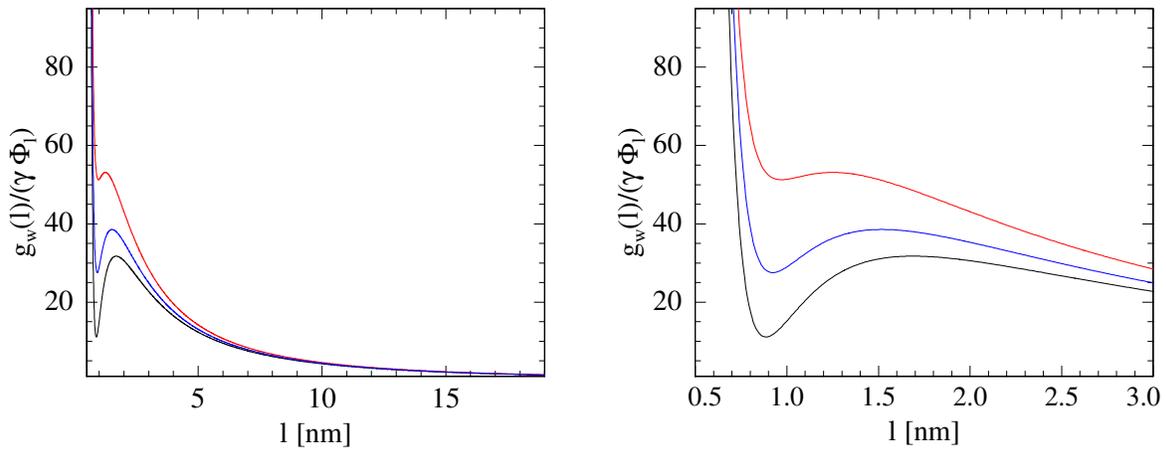


Abbildung 4.12: Die freie Energie dividiert durch $\gamma\phi_l$ als Funktion der Filmdicke l in nm für die verschiedenen Oxidschichtdicken (rot) $d_{Ox} = 1.2$ nm, entspricht den Toluol und Milli-Q-gereinigten Proben (blau) $d_{Ox} = 1.35$ nm, entspricht der basisch gereinigten Probe und (schwarz) $d_{Ox} = 1.54$ nm entspricht der sauer gereinigten Probe. Rechts ist der Ausschnitt für kleine Filmdicken vergrößert dargestellt.

es auf den Milli-Q-Proben nicht absichtlich aufgebrauchte, geringere Mengen an Keimen aus dem Wasserbad. Daher ist der letztere Prozess (wenig Keime) gegenüber dem ersten (viele PDMS Keime) verlangsamt. Das Minimum der sauer gereinigten Proben liegt tiefer als das der basisch gereinigten, eine Entnetzung ist daher energetisch günstiger. Dies wurde auch im vorherigen Abschnitt beobachtet: Beide, die sauer und die basisch gereinigte Probe entnetzen und zwar langsamer, als die 3- und 5-Reihe, die dem schnelleren binodalen Prozess folgen. Den langsamsten Entnetzungsvorgang zeigt bei Vergleich der Endzustände die basisch gereinigte Reihe.

4.2.4 Kinetik der Entnetzung

Um die Kinetik der Entnetzung zu untersuchen, wurde das Lochwachstum als Funktion der Zeit betrachtet. Dazu wurde zu verschiedenen Zeitpunkten das Verhältnis von freigelegter zu abgebildeter Fläche aus den AFM-Bildern ermittelt (siehe Abbildung 4.13). Die Unstetigkeit in der Steigung der mit Toluol gereinigten Proben ist darauf zurückzuführen, dass die Ränder der Löcher zu Inseln verschmelzen und dann nicht mehr von Lochwachstum gesprochen werden kann. Die Bildung von Tropfen folgt einem anderen zeitlichen Verhalten als das Lochwachstum. Die sich ergebenden Steigungen, siehe Tabelle 4.6 weichen vom bekannten Verhalten $R \propto t$ (no slip) oder $R \propto t^{2/3}$ (slip) ab. Bis auf die Toluol gereinigte Probe ist das Entnetzungsverhalten der Filme langsamer als in den Fällen für slip und no-slip-Bedingungen.

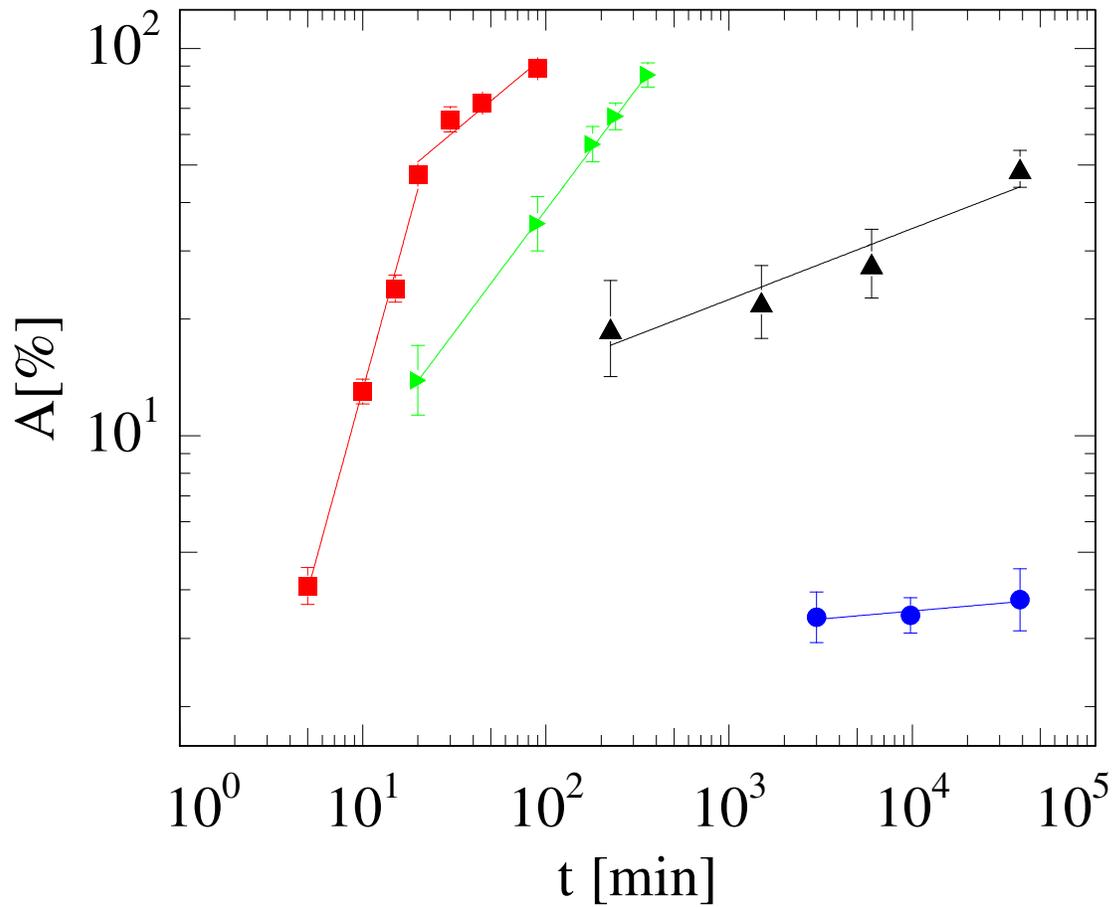


Abbildung 4.13: Doppeltlogarithmische Auftragung des Anteils der entnetzten Fläche A in Prozent gegen die Zeit in Minuten für die verschiedenen Reinigungsarten, Toluol (rote Quadrate), Milli-Q (grüne Pfeile), sauer (schwarze Dreiecke), basisch (blaue Kreise). An die Datenpunkte sind jeweils Geraden angepasst, deren Steigungen in Tabelle 4.6 angegeben sind.

| Reinigung | m [log(%)/log[min]] |
|-----------|---------------------|
| Toluol | 1.72 ±0.09 |
| Milli-Q | 0.63±0.01 |
| sauer | 0.18 ±0.04 |
| basisch | 0.04 ±0.02 |

Tabelle 4.6: Steigungen m zu den Anpassungsgeraden für die verschiedenen Reinigungen.

Dies ist damit zu erklären, dass die Kinetik in dünnen Filmen verlangsamt ist, Hinweise darauf finden sich u.a. bei [56]. Hier wurde herausgefunden, dass die Mobilität der Moleküle bei Abständen bis $3R_G$ stark abnimmt. Nachdem der Gyrationradius des verwendeten Polystyrols $R_G = 5.4$ nm beträgt, sind die Filmdicken von (5.6 ± 0.6) nm von gleicher Größe. Anschaulich bedeutet dies, dass die einzelnen Polymerketten vermehrt Kontakt mit der Wand haben und sich ihre Bewegung dadurch verlangsamt, siehe auch [18] worin die Abweichung der Polymerknäuel an der Oberfläche zu ausgedehnteren, gestreckten Formen beschrieben wird.

Der Fall der Toluol gereinigten Proben ist von dieser Überlegung auszunehmen, da der Entnetzungsmechanismus ein anderer ist, wie in [78] beschrieben wird.

4.3 Zusammenfassung

Es wurde der Einfluss der Substratreinigung auf das Entnetzungsverhalten bezüglich Kinetik und Stabilität anhand eines einfachen Modells, PS auf Silizium, untersucht. Dazu wurden ultradünne Filme mit Dicken, die im Bereich des Gyrationradius liegen, durch Schleuderbeschichtung hergestellt. Diese Einengung der Polymerfilme führt zu einem verstärkten Kontakt mit dem Substrat, so dass auch kleine Änderungen des Substrats detektiert werden. Zur Mobilisierung der bei Raumtemperatur eingefrorenen PS-Moleküle wurden die Filme oberhalb der Glasstemperatur geheizt. Das dadurch hervorgerufene Entnetzen zeigt für die verschieden behandelten Substrate deutliche Unterschiede im zeitlichen Verhalten und der Form der erreichten Endzustände. Als Endzustände ergeben sich für zwei Probenreihen stark unterschiedliche Kontaktwinkel als erster Hinweis auf den Einfluss des Substrats. Dagegen waren die Kontaktwinkel der entstehenden Löcher unabhängig von der Art der Reinigung.

Der zeitliche Verlauf folgt nicht dem bekannten slip und no-slip Verhalten, [92, 31, 13, 95], sondern ist (außer bei Einwirken eines Entnetzlers) durch Einengung der Polymere auf Filme im Bereich des Gyrationradius verlangsamt. Die beobachteten schnelleren Entnetzungsvorgänge sind durch Keime induziert, also binodal [111, 73, 59]. Die Langsameren können spinodal entnetzen. Keime, die einen binodalen Prozess auslösen würden, sind

durch sehr sorgfältiges Arbeiten weitestgehend minimiert und bestimmen nicht das Verhalten. Es wurde gezeigt, dass das Wandpotential nicht zu vernachlässigen [106] ist und ein Modell für ein sinnvolles Wandpotential basierend auf dem Einfluss unterschiedlicher Oxidschichtdicken angepasst, [76]. Die durch die unterschiedlichen Reinigungen der Substrate hervorgerufenen Unterschiede in der Oxiddicke wurden durch Reflexionsmessungen ermittelt. Dieses kann qualitativ den Verlauf der Ergebnisse erklären. Während dicke PS-Filme auf Si stabil sind, ist die Stabilität eines dünnen Films in Hinblick auf spinodale Entnetzung abhängig von der Dicke der Oxidschicht, die die Tiefe des konkurrierenden Minimums mitbestimmt.

Kapitel 5

Doppelfilme

Wie in den vorigen Kapiteln besprochen, kann durch Variation einer Zwischenschicht das statische, kinetische und dynamische Verhalten eines darüberliegenden Polymerfilms beeinflusst werden. In diesem Kapitel werden kontrolliert Unterfilme verschiedener Dicken gefertigt, um das Wandpotential zu verändern und die statischen, kinetischen und dynamischen Eigenschaften zu variieren. Dabei eignet sich das ausgewählte System besonders durch die einfache Handhabung. Auf den Unterfilm kann der Oberfilm durch nochmalige Schleuderbeschichtung aufgetragen werden.

5.1 Probenpräparation

Die Unterfilme werden aus einer Polyimid (PI)-Vorstufe der Firma HD Microsystems hergestellt (PI 2611). Diese ist in N-Methyl-Pyrrolidon (NMP) gelöst und zu 13.5 Prozent im gelieferten Produkt enthalten. Es werden mehrere Konzentrationen eingewogen (siehe Tabelle 5.1). Mit diesen Lösungen unterschiedlicher Konzentration werden basisch gereinigte Si-Wafer (Orientierung 100, natives Oxid, p-Typ Bor, 1 Ohmcm, Dicke 525 μm , poliert FS geätzt) durch Schleuderbeschichtung mit einem PI-Film unterschiedlicher Dicke beschichtet (eingestellte Parameter: 500 rpm, 5 s, Rampe 9, dann 8000 rpm, 120 s, Rampe 9). Um aus der Vorstufe das Polyimid zu erhalten, werden die Filme 0.5 h bei 150°C und 1 h bei 300°C gebacken (Ofen Memmert UE 400). Anschließend werden sie mit einer Heißluftpistole (King Craft HP 27562A) 4 Min. auf Stufe 2 im Abstand 5 cm nachbehandelt. Damit entsteht die erste Probenserie (PI-Reihe).

Auf diese Unterfilme verschiedener Dicke wird für die zweite Probenserie ein Oberfilm aufgetragen. Dieser besteht aus einer Polymermischung aus PS ($M_w = 27500$ g/mol, $M_w/M_n = 1.04$) und bromiertem PS (PBrS) (34.04 Prozent bromiert, $M_w = 363993$ g/mol, $M_w/M_n = 1.04$, PSS Standards Mainz) im Verhältnis 1:9 gemischt. Die Mischung wird in einer Konzentration von 10.3 mg/ml in Toluol gelöst und durch Schleuderbeschichtung

auf die PI-Unterfilme (2000 rpm, 30 s, Rampe 9) aufgetragen. Dies ergibt die PI2-Reihe.

Eine weitere Probenreihe wird aus einer Mischung, bestehend aus vollbromiertem PS (PBr_xS , $x=1.09$, $M_w = 144668$ g/mol, $M_w/M_n = 1.04$, MPI Mainz) und PS (Spezifikation wie oben) im gleichem Verhältnis und derselben Konzentration mit den gleichen Parametern hergestellt und im Anschluss eine Woche bei 130°C und einem Druck von $p=2 \cdot 10^{-3}$ bar getempert (PI2t-Reihe). Alle in diesem Abschnitt verwendeten Polymere sind in Abbildung A.1 im Anhang mit ihren Strukturformeln dargestellt.

5.2 Charakterisierung der Polyimidunterfilme

Zunächst werden die Polyimid-Unterfilme als Einzelfilmserie untersucht, um eine weitgehende Charakterisierung des entstehenden Wandpotentials zu ermöglichen. Es werden die Dichteprofile, die Filmdicken, Oberflächenrauigkeiten und horizontale dominante Längenskalen ermittelt. Dazu werden wie im vorigen Kapitel Röntgenreflexion und Röntgenkleinwinkelstreuung sowie AFM eingesetzt.

5.2.1 Filmdicken und Dichteprofile

Mittels Röntgenreflektometrie (Gerätespezifikation siehe vorheriges Kapitel) und anschließender Berechnung von Anpassungsfunktionen an die experimentellen Messkurven werden die entstehenden Filmdicken, Oberflächenrauigkeiten und Dichteprofile bestimmt. Diese Parameter sind in Tabelle 5.1 für die eingewogenen Konzentrationen zusammengestellt. Die Filmdicken decken einen Bereich von (1.2 ± 0.2) nm bis (158.7 ± 0.5) nm ab. Bei den dünnen Filmen bis (8.4 ± 0.1) nm ist die Oberflächenrauigkeit mit $\sigma = (0.62 \pm 0.13)$ nm gegen $\sigma = (0.45 \pm 0.19)$ nm bei den dickeren Filmen leicht erhöht. Die Reflexionskurven mit den ermittelten Anpassungen sind in Abbildung 5.1 dargestellt und die entstandenen Filmdicken und Oberflächenrauigkeiten in Abbildung 5.2 gegen die Konzentration aufgetragen. Für alle Messungen geben die Anpassungen die wesentlichen Merkmale des Intensitätsverlaufs wieder. Die Abweichungen resultieren auf einer Beschränkung bei der Modellierung auf eine maximale Anzahl von drei Schichten im Dichteprofil.

Bei dünnen Filmdicken von bis zu (7.8 ± 0.3) nm ergibt sich die zu erwartende lineare Abhängigkeit der Filmdicke von der Konzentration der Lösung. Bei dickeren Filmen tritt eine Abweichung von diesem Verhalten auf. Die Filme werden dicker als von einer Extrapolation des Verhaltens der dünneren Filme zu erwarten wäre. Dieses Verhalten ist auf die abschließende Oberflächenbehandlung mit der Heißluftpistole zurückzuführen. Die nötige hohe Temperatur (ca. 400°C) dringt nicht homogen bis an das Substrat vor und Reste des Lösungsmittels können wegen des kleineren Verhältnisses von Fläche zu Volumen bei

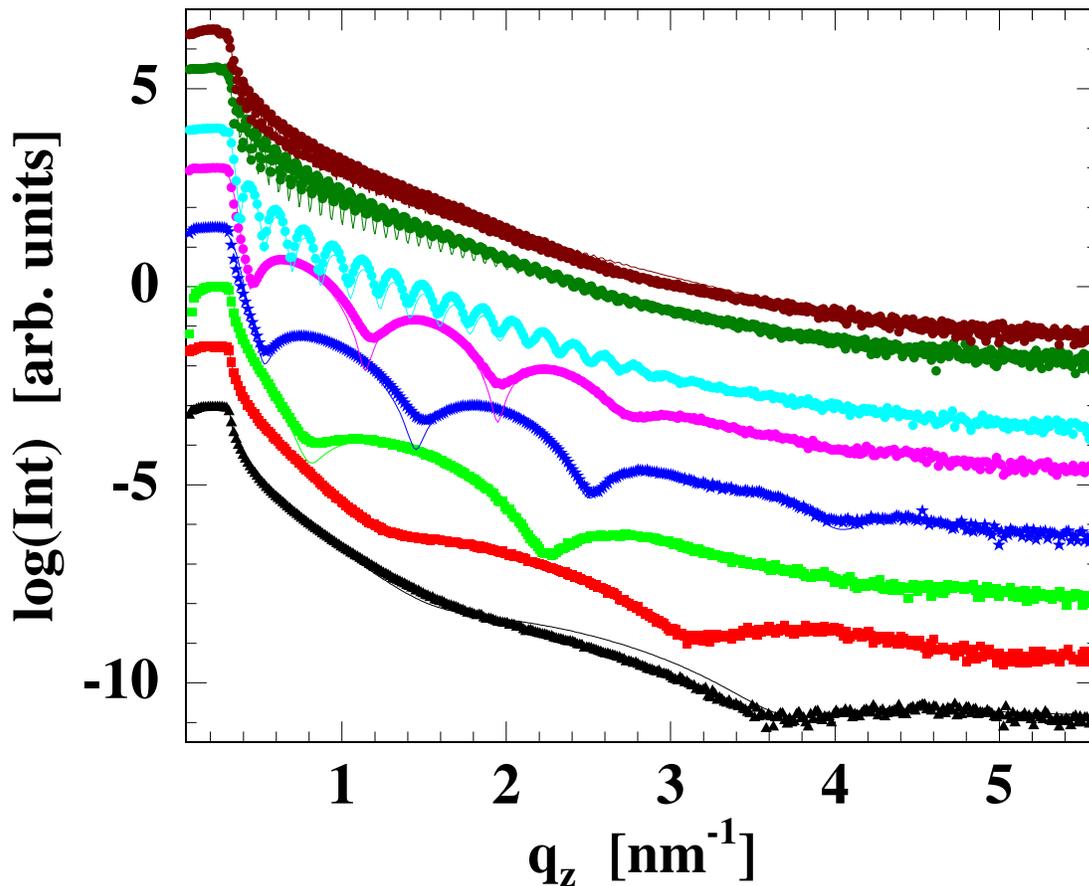


Abbildung 5.1: Auf die maximale Intensität normierte und zum besseren Überblick in der Höhe verschobene experimentelle Reflexionskurven (Punkte) mit den mittels Parrat berechneten Anpassungen (Linien). Die Punktgröße übersteigt den experimentellen Fehler der Messung. Gezeigt sind die Daten der PI-Einzelfilme. Von unten nach oben nimmt die PI-Filmstärke zu. Die zu den Modellkurven gehörenden Parameter sind in Tabelle 5.1 angegeben.

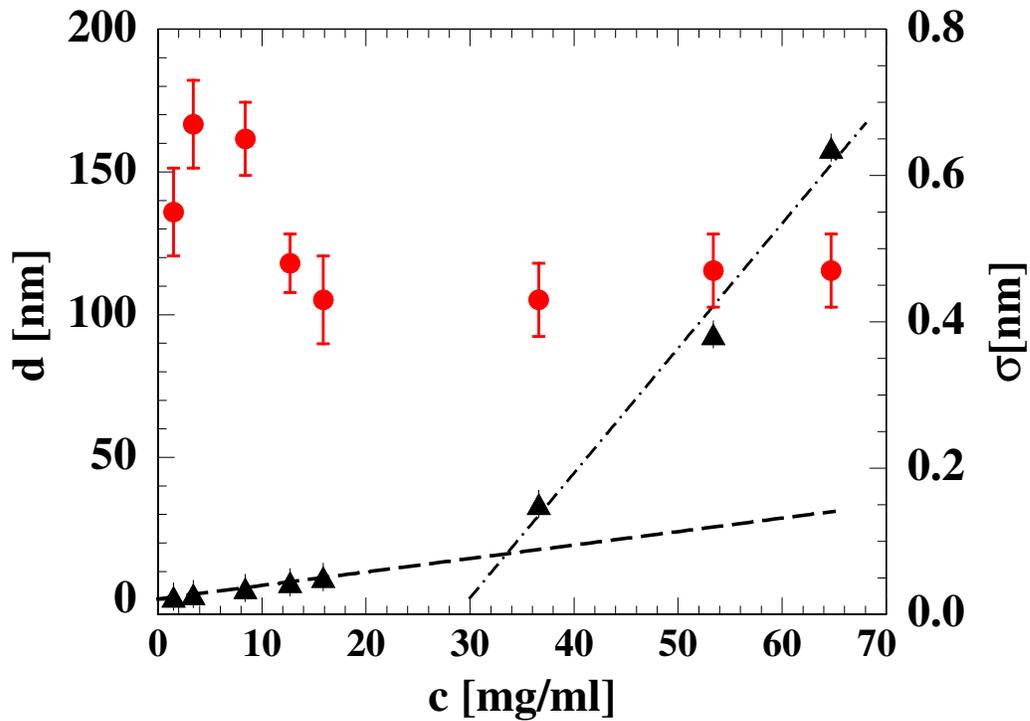


Abbildung 5.2: Filmdicke d (schwarze Dreiecke) und Oberflächenrauigkeit σ (rote Kreise) als Funktion der Konzentration c des PI in NMP. Die schwarze gestrichelte Linie ist eine Anpassungsgerade an die Messwerte für die weitgehend homogenen PI-Filme mit einer Extrapolation zu großen Konzentrationen. Die gestrichpunktete Linie ist eine Anpassung an die Messwerte bei großen Konzentrationen. Die Fehler der Filmdicken liegen im Bereich der verwendeten Symbolgröße.

| Probe Kürzel | Konzentration c [mg/ml] | Filmdicke d [nm] | Rauigkeit σ [nm] |
|-----------------|------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| PI05 | 1.5 ± 0.1 | 1.2 ± 0.4 | 0.55 ± 0.09 |
| PI15 | 3.4 ± 0.1 | 2.1 ± 0.3 | 0.67 ± 0.11 |
| PI3 | 8.4 ± 0.1 | 4.2 ± 0.3 | 0.65 ± 0.12 |
| PI2 | 12.7 ± 0.1 | 6.1 ± 0.4 | 0.48 ± 0.11 |
| PI35 | 15.9 ± 0.2 | 7.8 ± 0.6 | 0.43 ± 0.10 |
| PI5 | 36.6 ± 0.2 | 33.7 ± 0.9 | 0.42 ± 0.13 |
| PI6 | 53.4 ± 0.2 | 93.3 ± 1.4 | 0.47 ± 0.11 |
| PI65 | 64.7 ± 0.2 | 158.7 ± 3.4 | 0.47 ± 0.10 |

Tabelle 5.1: Aus den Anpassungen an die Reflexionskurven bestimmte Werte für die gesamte Filmdicke d und Oberflächenrauigkeit σ für die eingewogenen Konzentrationen. Die im weiteren Verlauf verwendeten Kürzel für die PI-Reihe sind angegeben.

dickeren Filmen weniger leicht entweichen. Dies führt zu Filmen inhomogener Dichte und erhöhter Filmdicke. Entsprechend zeigt sich im Dichteprofil neben einer dünnen Schicht mit einer Streudichte, die der des vollständig getemperten PI ($\rho_{PI} = 1.29 \cdot 10^{-7} \text{ nm}^{-2}$) entspricht, darunter ein Film mit reduzierter Dichte ($\rho = (1.06 - 1.19) \cdot 10^{-7} \text{ nm}^{-2}$), dessen Dicke mit der Gesamtfilmdicke variiert (siehe dazu die durch die Reflexionskurven ermittelten Dichteprofile B.1 im Anhang).

5.2.2 Untersuchung auf laterale Strukturen

Zur Untersuchung der Filme der PI-Reihe auf laterale Strukturen wurden Kleinwinkelstreuungsmessungen an der A2 (HASYLAB, DESY, Hamburg) bei einer Wellenlänge von $\lambda = 0.15 \text{ nm}$ durchgeführt. Der Einfallswinkel betrug $(0.98 \pm 0.02)^\circ$ und der Abstand zwischen Probe und Marccd-Detektor $(953 \pm 1) \text{ mm}$. Damit ist ein minimaler Wellenvektorübertrag in q_y -Richtung von $q_y = (3.928 \pm 0.004) \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ erreichbar. Zur Identifikation lateraler Längenskalen werden die horizontalen Schnitte aus dem 2D-Detektorbild am kritischen Winkel des PI ausgewertet. In Abbildung 5.3 sind die horizontalen Schnitte für die Messungen der PI-Reihe zu sehen. Diese zeigen deutliche Maxima. Die zugehörigen, aus den angepassten Modell bestimmten Längenskalen sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. Es ergeben sich im Rahmen des Fehlers für alle Filmdicken gleiche laterale Strukturen von $(72 \pm 19) \text{ nm}$ und von $(17 \pm 6) \text{ nm}$. Um diese größeren lateralen Strukturen von $(72 \pm 19) \text{ nm}$ zu identifizieren, werden aus den AFM-Aufnahmen der Probe PI5 PSD-Kurven erstellt und diese mit den horizontalen Schnitten aus dem 2D-Detektorbild verglichen (siehe Abbildung 5.4). Hierbei ist in der PSD-Kurve kein Maximum wie beim GISAXS-Schnitt zu

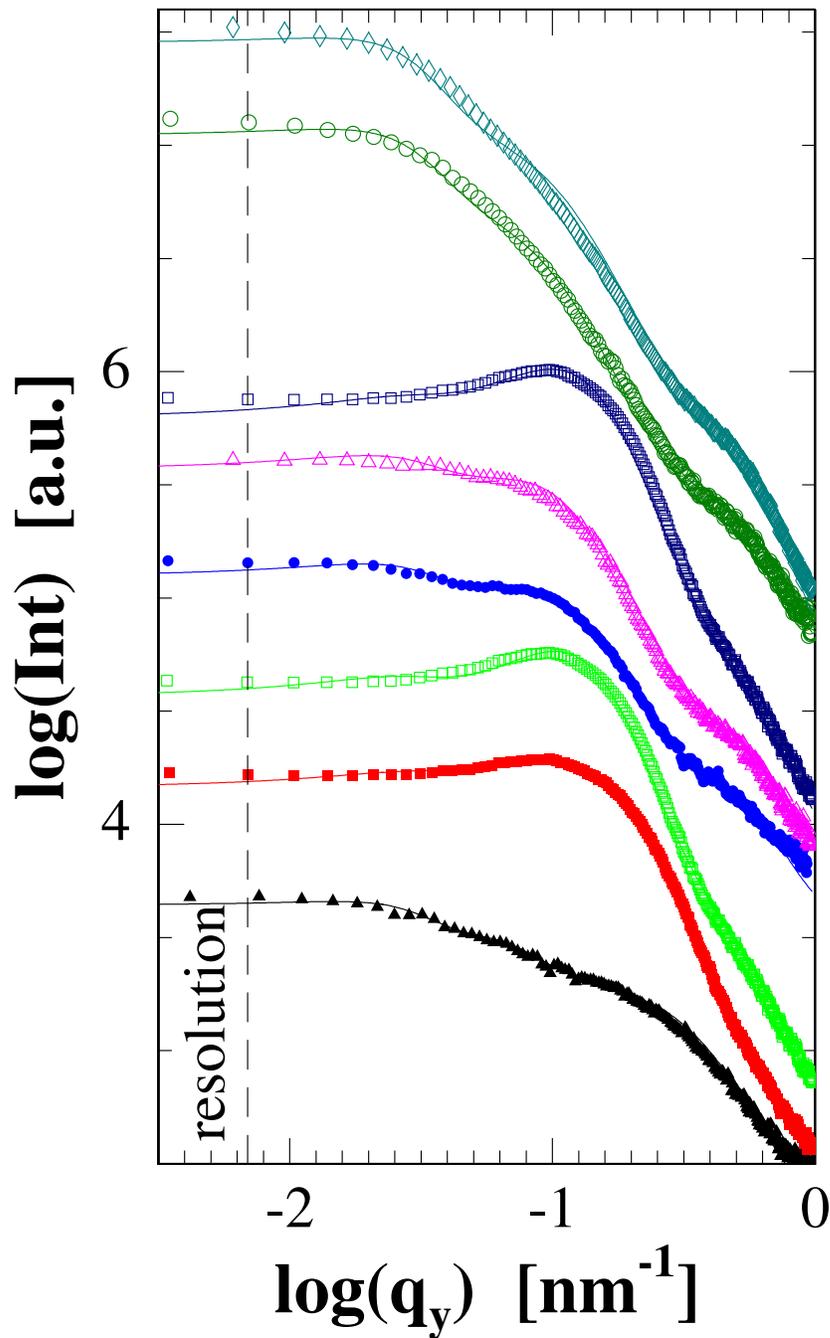


Abbildung 5.3: Horizontale Schnitte am kritischen Winkel des PI aus den GISAXS-Messungen (Punkte) mit Anpassungen an die experimentellen Kurven (durchgezogene Linien) aufgetragen gegen den Wellenvektorübertrag q_y in nm^{-1} . Zur besseren Übersicht sind die Kurven entlang der y-Achse verschoben. Gezeigt sind die Kurven für die PI-Einzelfilme mit von unten nach oben zunehmender Filmdicke. Die gestrichelte senkrechte Linie gibt die Auflösungsgrenze an.

| PI-Film Kürzel | B [nm] | B* [nm] |
|-------------------|-------------|------------|
| PI05 | 60 ± 15 | 25 ± 4 |
| PI15 | 68 ± 9 | 14 ± 4 |
| PI3 | 62 ± 8 | 14 ± 3 |
| PI2 | 80 ± 12 | 13 ± 4 |
| PI35 | 90 ± 11 | 14 ± 3 |
| PI5 | 64 ± 8 | 14 ± 3 |
| PI6 | 75 ± 9 | 19 ± 6 |
| PI65 | 75 ± 9 | 19 ± 6 |

Tabelle 5.2: Werte der dominanten Längenskalen aus den Anpassungen an die horizontalen Schnitte am kritischen Winkel von PI der GISAXS-Messungen an der A2.

erkennen. Demzufolge handelt es sich bei dem Peak im Streubild um innere Strukturen der Größe (72 ± 19) nm, wie schon in [40] beobachtet wurde. Die kleineren Strukturen wurden bisher nicht beobachtet und sind ebenfalls in den AFM-Daten nicht zu finden.

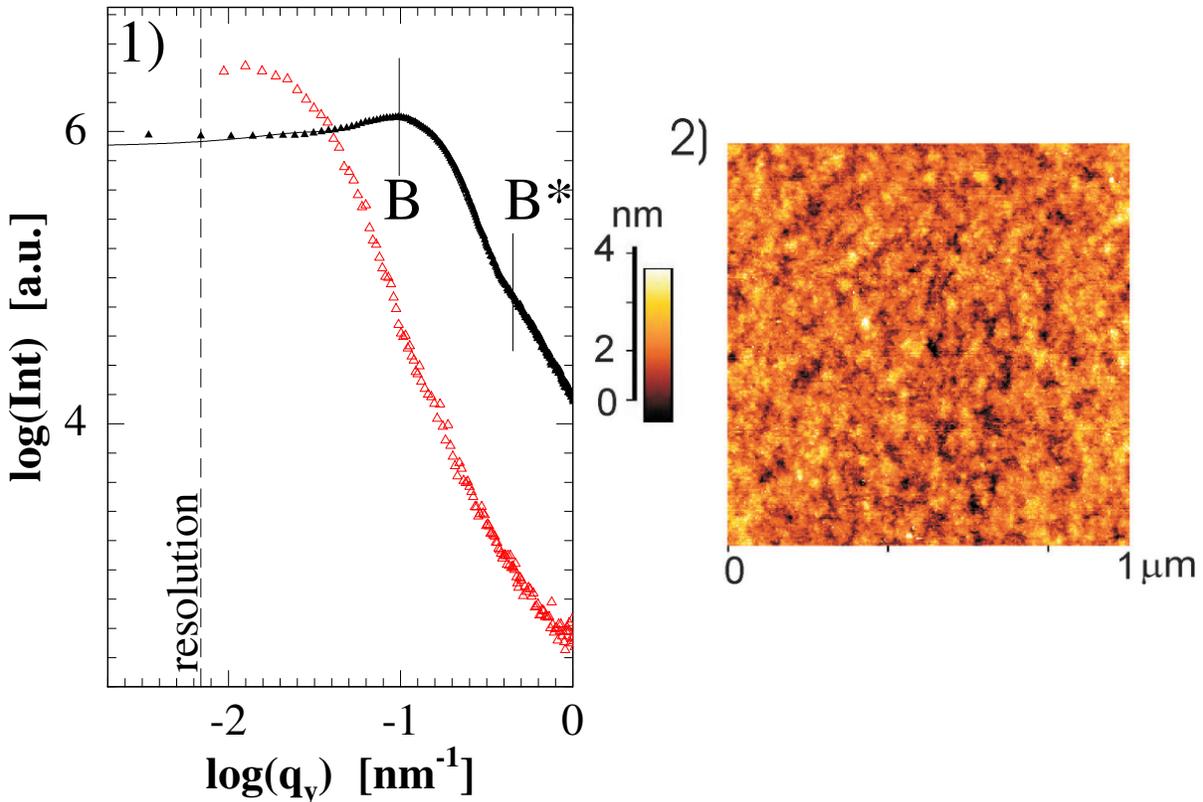


Abbildung 5.4: 1) Horizontaler Schnitt am kritischen Winkel des PI gegen den Wellenvektorübertrag in q_y -Richtung in nm^{-1} aufgetragen und im Vergleich PSD der AFM-Messung. Zur besseren Übersicht sind die Kurven entlang der y -Achse verschoben. Mit den senkrechten Linien sind die dominanten Längenskalen der GISAXS-Messung B und B^* markiert. 2) $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ Topographiebild der zugehörigen Probe PI5.

5.3 Charakterisierung der Doppelfilme

Zur Untersuchung der Entnetzungseigenschaften eines Oberfilms in Abhängigkeit von der Unterfilmdicke werden wie oben beschrieben die PI-Unterfilme mit Oberfilmen einer Polymermischung aus Polystyrol und bromiertem Polystyrol durch Schleuderbeschichtung beschichtet. Der Oberfilm hat in dieser Untersuchung eine konstante Dicke während die Dicke des PI-Unterfilms variiert wird. Zum Studium der Entnetzung werden zwei Serien angefertigt: eine ungetemperte (PI2-Reihe) und eine getemperte (PI2t-Reihe).

5.3.1 Ungetemperte Doppelfilme

Zunächst werden die ungetemperten Doppelfilme zur Charakterisierung der Anfangszustände untersucht. Hierzu wird mittels Röntgenreflexion das Dichteprofil bestimmt, um Anreicherungen der Komponenten der Polymermischung an der Grenzfläche Poly-

| Probe | d_{Ox} [nm] | d_{PI} [nm] | d_b [nm] |
|-------|---------------|-----------------|----------------|
| PI052 | 2.0 ± 0.3 | 2.2 ± 0.4 | 34.5 ± 0.8 |
| PI15 | 2.0 ± 0.3 | 2.9 ± 0.7 | 34.5 ± 0.8 |
| PI32 | 2.0 ± 0.3 | 4.2 ± 0.8 | 34.5 ± 0.8 |
| PI22 | 2.0 ± 0.3 | 6.1 ± 0.6 | 34.5 ± 0.8 |
| PI352 | 2.0 ± 0.3 | 7.8 ± 0.7 | 34.5 ± 0.8 |
| PI52 | 2.0 ± 0.3 | 33.7 ± 0.8 | 34.5 ± 0.8 |
| PI62 | 2.0 ± 0.3 | 93.3 ± 1.1 | 34.5 ± 0.8 |
| PI652 | 2.0 ± 0.3 | 158.1 ± 2.2 | 34.5 ± 0.8 |

Tabelle 5.3: Aus den Fits ermittelte Parameter der Polymerdoppelfilme mit der Oxidschichtdicke d_{Ox} , der Dicke des Polyimidunterfilms d_{PI} und der Dicke des Films aus der Polymermischung d_b . Die im weiteren verwendeten Kürzel der PI2-Reihe sind aufgeführt.

imid(PI)/Polymermischung(PS/PBrS), bzw. an der Oberfläche zu ermitteln. Des weiteren werden die Unterfilm- und Oberfilmdicke bestimmt sowie das Auftreten lateraler Längenskalen mit Kleinwinkelstreuung und AFM untersucht.

Filmdicken und Dichteprofile

Mittels Röntgenreflexion können die Dichteprofile der Doppelfilme bestimmt und ihre Gesamtfilmdicke sowie die Einzelfilmdicken ermittelt werden.

In Abbildung 5.5 sind die gemessenen Reflexionskurven samt der mit Hilfe des Programms Parratt errechneten Anpassungen dargestellt. In den Dichteprofilen (siehe im Anhang B.2) ist zwischen Oxidschicht und PI-Schicht eine Schicht mit geringerer Dichte als des PI vorhanden, was in der im vorigen Abschnitt erläuterten Behandlung der PI-Oberfläche begründet ist.

Die darüberliegende Schicht der Polymermischung entmischt partiell. An der Grenzfläche zum PI-Unterfilm ist die PS-Komponente stärker vertreten. Die Streudichte liegt hier zwischen $\rho = (0.88 - 1.01) \cdot 10^{-7} \text{nm}^{-2}$, ist also gegenüber der Streudichte der Polymermischung von $\rho_{PS/PBrS_{0.34}} = 1.08 \cdot 10^{-7} \text{nm}^{-2}$ erniedrigt, was auf die Anreicherung der PS-Komponente mit geringerer Streudichte ($\rho_{PS} = 9.6 \cdot 10^{-8} \text{nm}^{-2}$) und eine geringe Packungsdichte schließen lässt. Im oberen Bereich findet eine Anreicherung des PBrS statt, hier liegen Streudichten von $\rho = (1.04 - 1.12) \cdot 10^{-7} \text{nm}^{-2}$ vor.

Die Reflexionskurven sowie die berechneten Anpassungen sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Die aus den Anpassungen ermittelten Parameter für die Filmdicken und Rauigkeiten finden sich in Tabelle 5.3. Oberhalb des Si liegen die PI Filme mit Dicken d_{PI} zwischen (2.2 ± 0.4) nm und (158.1 ± 2.2) nm. Die Abweichungen der Unterfilmdicken im Vergleich zum vorigen Kapitel, siehe Tabelle 5.1 sind auf Abweichungen beim Einwiegen der

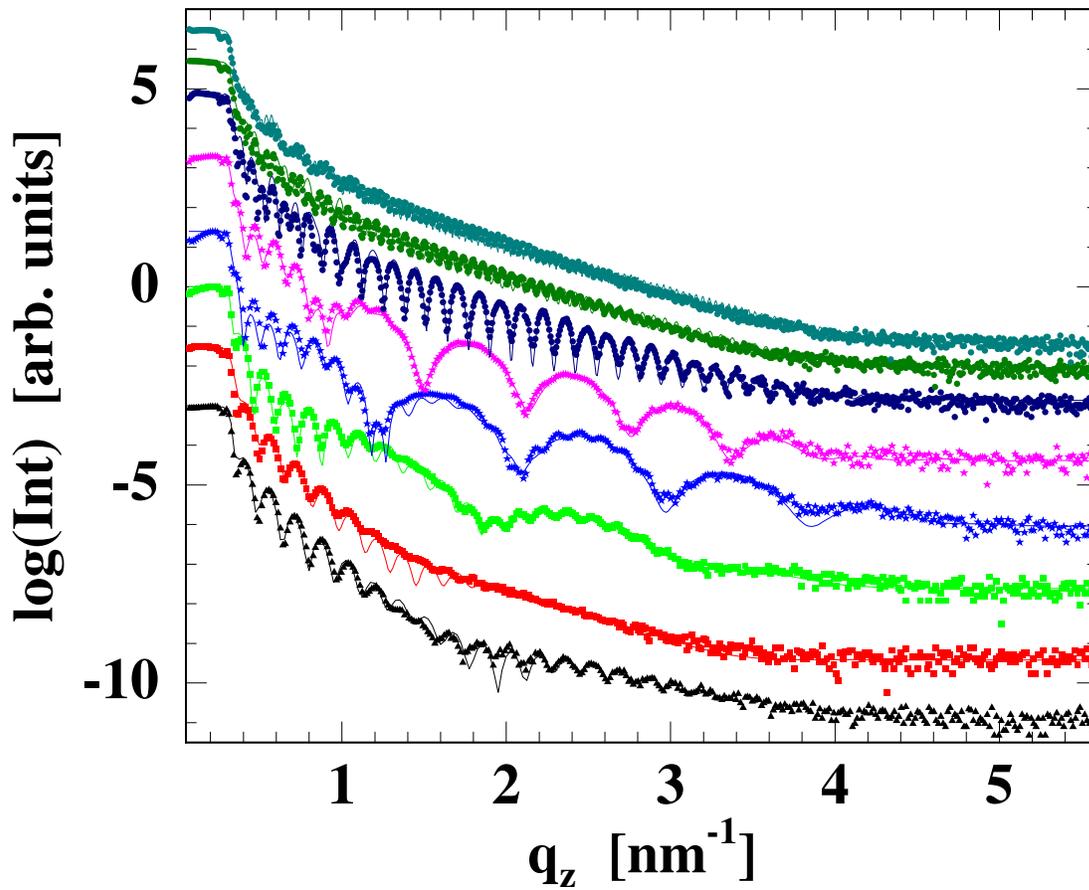


Abbildung 5.5: Auf die maximale Intensität normierte und zum besseren Überblick in der Intensität verschobene Reflexionskurven sowie die zugehörigen Anpassungen der Doppel-filme gegen den Wellenvektorübertrag in z -Richtung. Von unten nach oben nimmt die Filmdicke des Unterfilms zu, siehe Tabelle 5.3.

Konzentrationen für die PI - Filme zurückzuführen. Die Polymermischung bildet einen Oberfilm konstanter Dicke $d_b = (34.5 \pm 0.8)$ nm. Die ermittelten Anpassungskurven geben für alle Messungen die Hauptmerkmale des Intensitätsverlaufs wieder. Abweichungen sind auf die Modellierung des Dichteprofiles mit maximal fünf Schichten zurückzuführen.

Bestimmung lateraler Längenskalen

Die ungetemperten Doppelfilme (PI2-Reihe) wurden an der BW4 am HASYLAB (DESY, Hamburg) bei einem Probe-Detektor-Abstand von (12765 ± 2) mm und einem Einfallswinkel von $(0.645 \pm 0.002)^\circ$ bei einer Wellenlänge von $\lambda = 0.138$ nm vermessen. Damit sind minimale q_y -Werte von $(2.818 \pm 0.001) \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ erreichbar. In Abbildung 5.6 sind die horizontalen Schnitte am kritischen Winkel des PS mit den bestimmten Anpassungen gezeigt. Es sind keine deutlichen Maxima zu erkennen, aber ein klares Abknicken der Intensität jenseits der als gestrichelten Linie eingetragenen Auflösungsgrenze, was den mit B^* bezeichneten dominanten Längenskalen entspricht. Die dominanten Längenskalen B und B^{**} sind schwach ausgeprägt und nur schwer zu erkennen, siehe Abbildung 5.6. Die Anpassungen an die experimentell ermittelten Kurven ergeben zwei als Funktion der Filmdicke im Rahmen des Messfehlers konstante Längenskalen von (246 ± 31) nm und (40 ± 11) nm sowie eine größere dominante Länge von (604 ± 45) nm.

Zur Identifikation dieser Längenskalen wurden aus AFM-Messungen der Proben PI3 und PI5 PSD-Kurven erzeugt und mit den horizontalen Detektorschnitten verglichen. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung der dominanten Längenskalen aus den GISAXS- und AFM-Messungen. Im Realraum entsprechen die Strukturen von ca. 250 nm der Breite der verschlungenen Inseln in der Entmischungsstruktur, während die kleineren Längenskalen den winzigen Löchern von ca. 50 nm entsprechen, siehe dazu Abbildung 5.10. Die größeren Längenskalen von ca. 550 nm sind aufgrund der nicht optimalen Intensität während dieser Messzeit und aufgrund ihrer Nähe zur Auflösungsgrenze kaum zu erkennen. Es handelt sich hierbei um die Breite der Kanäle zwischen den Erhebungen. Die in den Detektorschnitten auftretenden Oszillationen werden im letzten Abschnitt dieses Kapitels diskutiert.

5.3.2 Getemperte Doppelfilme

Zum Studium der Entnetzung als Funktion der PI-Unterfilmdicke werden Doppelfilme hergestellt, die im Anschluss eine Woche bei 130° C , oberhalb der Glas temperatur von PS ($T_G = 100^\circ \text{ C}$) und PBrS ($T_G = 120^\circ \text{ C}$) geheizt werden. Dies ermöglicht eine Mobilisierung der Polymerketten und damit einen Übergang in einen energetisch günstigeren Zustand.

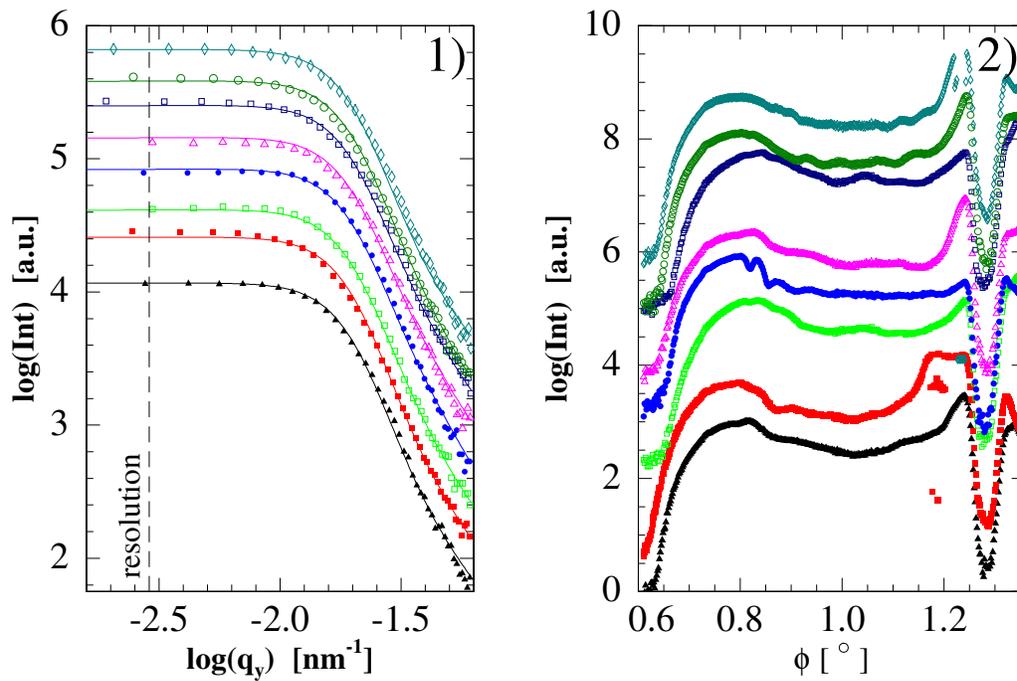


Abbildung 5.6: 1) Horizontale Schnitte am kritischen Winkel des PS (Symbole) mit Modellanpassungen (durchgezogene Linien) und 2) Detektor-scans aus den GISAXS-Messungen als Funktion der Summe $\phi = \alpha_i + \alpha_f$ von Einfalls- (α_i) und Ausfallswinkel (α_f). Gezeigt sind die Daten der getemperten Doppelfilme mit von unten nach oben zunehmender Unterfilmdicke. Zur Übersicht sind die Kurven entlang der Intensitätsachse verschoben. Die gestrichelte senkrechte Linie markiert die Auflösungsgrenze.

| Probe | B [nm] | B* [nm] | B**[nm] | A [nm] | A* [nm] | A**[nm] |
|-------|----------|----------|---------|----------|----------|---------|
| PI052 | 560 ± 40 | 220 ± 24 | 42 ± 12 | | | |
| PI152 | 629 ± 40 | 200 ± 30 | 40 ± 13 | | | |
| PI32 | 630 ± 40 | 240 ± 30 | 40 ± 11 | | | |
| PI22 | 600 ± 35 | 260 ± 25 | 40 ± 9 | | | |
| PI352 | 640 ± 40 | 260 ± 25 | 40 ± 9 | 608 ± 60 | 314 ± 40 | 44 ± 10 |
| PI52 | 560 ± 45 | 260 ± 30 | 40 ± 12 | 516 ± 60 | 302 ± 30 | 53 ± 12 |
| PI62 | 586 ± 45 | 260 ± 25 | 40 ± 8 | | | |
| PI652 | 630 ± 50 | 290 ± 40 | 38 ± 9 | | | |

Tabelle 5.4: Aus den Anpassungen an die horizontalen Schnitte ermittelte laterale dominante Längenskalen B, B* und B** der ungetemperten Doppelfilme, verglichen mit den sich aus den PSD-Kurven ergebenden Längenskalen A, A* und A**. Die Längenskala B aus den Streukurven ist aufgrund der geringen Intensität und der Nähe zur Auflösungsgrenze schwer zu erkennen.

Dichteprofile und Filmdicken

Zur Bestimmung der Filmdicken und Dichteprofile der getemperten Doppelfilme werden Reflexionsmessungen durchgeführt, siehe Abbildung 5.7. Die gemessenen Reflexionen einschließlich der mit Parratt berechneten Anpassungen sind in Abbildung 5.7 gezeigt. Abweichungen vom experimentell gemessenen Intensitätsverlauf sind auf die Beschränkung der Anpassung auf ein Modell mit fünf Schichten zurückzuführen, die wesentlichen Merkmale des Intensitätsverlaufs werden wiedergegeben. Die ermittelten Filmdicken, die sich aus den Anpassungen an die Reflexionskurven ergeben sind in Tabelle 5.5 aufgeführt, die entsprechenden Dichteprofile sind im Anhang in Abbildung B.3 gezeigt. Es ergibt sich ein den vorherigen Abschnitten entsprechendes Bild: auf einer Oxidschicht der Dicke (2.0 ± 0.3) nm finden sich PI-Filme mit Dicken zwischen (2.2 ± 0.3) nm und (153.9 ± 5.6) nm. Darauf bildet sich eine Schicht der Polymermischung von (30.6 ± 0.8) nm. Die Oberfilmdicke unterscheidet sich aufgrund von Abweichungen bei der Herstellung der Polymermischung beim Einwiegen von der Oberfilmdicke im vorigen Abschnitt. Die PI-Filme zeigen wieder die in den vorigen Abschnitten diskutierte Inhomogenität, wie auch eine Anreicherung der PS-Komponente der Polymermischung an der Grenzfläche zum PI-Film.

Bestimmung lateraler Längenskalen

Die getemperten Doppelfilme wurden an der A2 (Wellenlänge $\lambda = 0.15$ nm) bei einem Einfallswinkel von (0.977 ± 0.003)° und einem Abstand zwischen Probe und Marccd-Detektor von (953 ± 1) mm unter streifendem Einfall gemessen. Dies erlaubt eine Messung

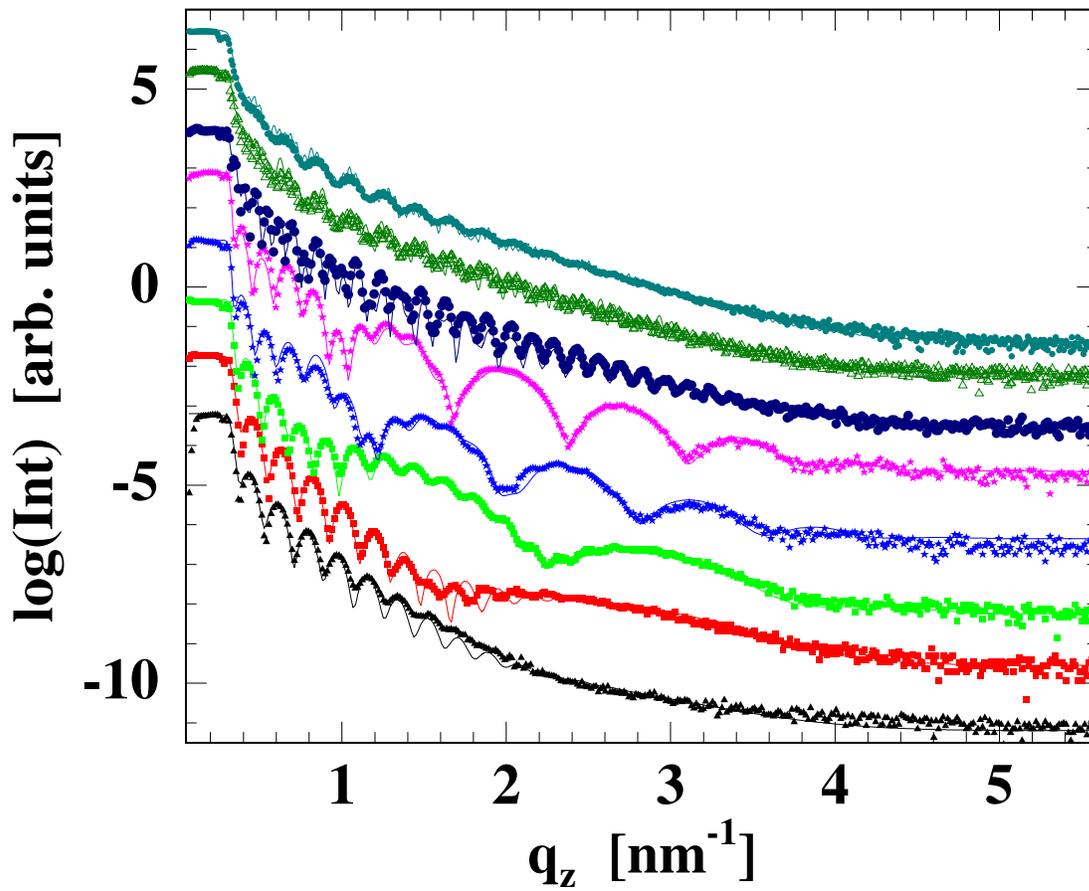


Abbildung 5.7: Normierte Intensität der Reflexionskurven für die getemperten Doppelfilme gegen q_z aufgetragen. Die Symbole geben die Messkurven wieder, die durchgezogenen Linien zeigen die ermittelten Modellanpassungen. Zur Übersicht sind die Kurven entlang der Intensitätsachse verschoben. Von unten nach oben nimmt die Filmdicke zu.

| Probe | d_{Ox} [nm] | d_{PI} [nm] | d_b [nm] |
|--------|---------------|-----------------|----------------|
| PI052t | 2.0 ± 0.3 | 2.2 ± 0.3 | 30.6 ± 0.8 |
| PI152t | 2.0 ± 0.3 | 2.9 ± 0.4 | 30.6 ± 0.8 |
| PI32t | 2.0 ± 0.3 | 4.1 ± 0.8 | 30.6 ± 0.8 |
| PI22t | 2.0 ± 0.3 | 6.3 ± 0.9 | 30.6 ± 0.8 |
| PI352t | 2.0 ± 0.3 | 7.8 ± 0.9 | 30.6 ± 0.8 |
| PI52t | 2.0 ± 0.3 | 33.7 ± 1.4 | 30.6 ± 0.8 |
| PI62t | 2.0 ± 0.3 | 93.3 ± 3.6 | 30.6 ± 0.8 |
| PI652t | 2.0 ± 0.3 | 153.9 ± 5.6 | 30.6 ± 0.8 |

Tabelle 5.5: Aus den Fits ermittelte Parameter der getemperten Polymerdoppelfilme, mit der Oxidschichtdicke d_{Ox} , der Dicke des Polyimidunterfilms d_{PI} und der Dicke des Oberfilms der Polymermischung d_b .

des Wellenvektorübertrags in q_y -Richtung von minimal $(3.929 \pm 0.004) \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$. Um zu kleineren Wellenvektorüberträgen (bis zu $1.388 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$) in q_y -Richtung und damit größeren lateralen Längenskalen vorzudringen, wurden Messungen an der BW4 ($\lambda = 0.138 \text{ nm}$) unter einem Abstand von $(12874 \pm 2) \text{ mm}$ und einem Einfallswinkel von $(0.631 \pm 0.003)^\circ$ durchgeführt.

Die horizontalen Schnitte am kritischen Winkel des PS aus den GISAXS-Messungen für beide Experimente mit den Modellanpassungen sind in Abbildung 5.8 gegenübergestellt. Es sind Maxima zu erkennen, die sich auch in den horizontalen Schnitten am kritischen Winkel von PI und bromierten PS wiederfinden.

| Probe | A+ | A | A* | A** | B | B* | C | C* |
|--------|----------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|-------------|------------|
| | [nm] | [nm] | [nm] | [nm] | [nm] | [nm] | [nm] | [nm] |
| PI052t | | | | | 630 ± 30 | 110 ± 25 | 60 ± 8 | 27 ± 6 |
| PI152t | 1090 ± 120 | 630 ± 50 | 203 ± 55 | 63 ± 10 | 645 ± 30 | 170 ± 40 | 66 ± 9 | 29 ± 8 |
| PI32t | | | | | 730 ± 40 | 130 ± 25 | 70 ± 10 | 20 ± 7 |
| PI22t | 1333 ± 180 | 890 ± 60 | 123 ± 40 | 75 ± 10 | 820 ± 50 | 110 ± 30 | 80 ± 11 | 13 ± 6 |
| PI352t | 800 ± 60 | 561 ± 40 | 137 ± 50 | 74 ± 10 | 580 ± 30 | 120 ± 42 | 62 ± 10 | 17 ± 6 |
| PI52t | 995 ± 60 | 688 ± 45 | 113 ± 40 | 70 ± 12 | 650 ± 30 | 120 ± 30 | 65 ± 9 | 14 ± 6 |
| PI62t | | | | | 720 ± 40 | 150 ± 35 | 75 ± 15 | 19 ± 8 |
| PI652t | 1254 ± 120 | 850 ± 80 | 177 ± 40 | 70 ± 15 | 800 ± 50 | 160 ± 35 | 75 ± 15 | 19 ± 8 |

Tabelle 5.6: Dominante Längenskalen aus den AFM-Messungen (A+, A, A* und A**) sowie den Anpassungen an die horizontalen Schnitte der GISAXS-Messungen an der BW4 (B und B*) und A2 (C und C*).

In Abbildung 5.9 sind die PSD-Kurven mit den markierten dominanten Längenskalen

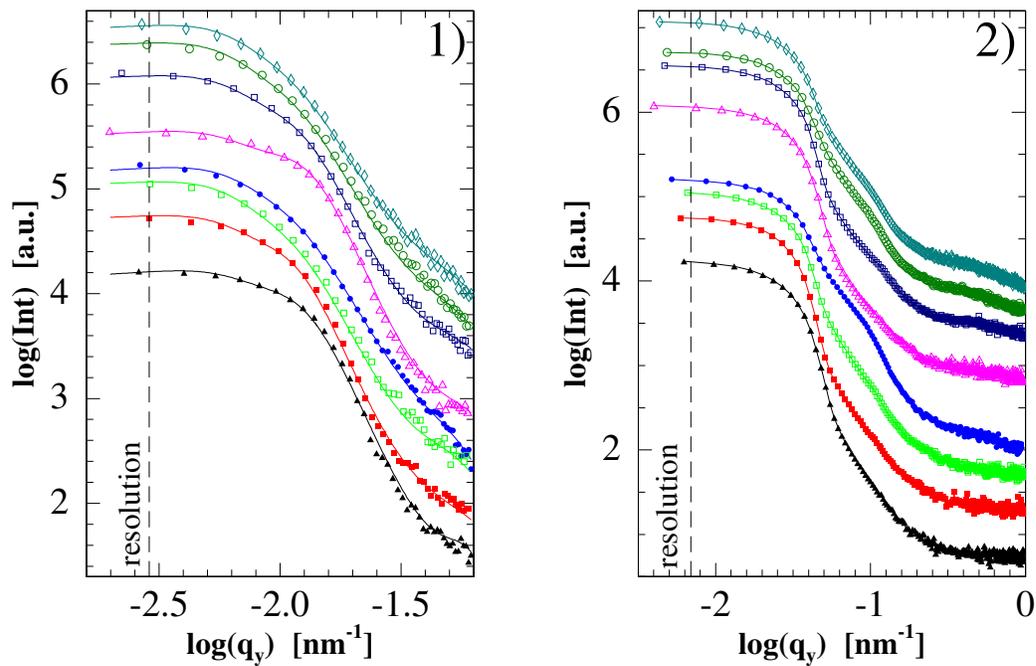


Abbildung 5.8: Horizontale Schnitte aus den GISAXS-Messungen (Symbole) am kritischen Winkel von PS mit berechneten Anpassungen (Linien). Gezeigt sind die Daten der getemperten Doppelfilme gemessen an der 1) BW4 und 2) A2 als Funktion des Wellenvektorübertrags in \mathbf{q}_y -Richtung. Von unten nach oben nimmt die Unterfilmdicke zu. Mit der gestrichelten senkrechten Linie ist die jeweilige Auflösungsgrenze markiert. Zur besseren Übersicht sind die Kurven entlang der y -Achse verschoben. Die aus den Anpassungen resultierenden dominanten Längenskalen sind in Tabelle 5.6 aufgelistet.

gezeigt. Es ist innerhalb der Fehlergrenzen eine gute Übereinstimmung der markierten dominanten Längenskalen der Streuexperimente festzustellen (A zu B, A* zu B* und A** zu C), siehe dazu Tabelle 5.6. Kleinere Abweichungen sind mit der unterschiedlichen Größe des durch die beiden Methoden untersuchten Probenbereichs zu erklären.

Zum Vergleich der getemperten mit der ungetemperten Serie sind AFM-Messungen an zwei Probenpaaren PI352 und PI352t sowie PI52 und PI52t in Abbildung 5.10 gegenübergestellt.

Durch das Tempern oberhalb der Glasstemperatur entstehen in den geschlossenen Filmen der ungetemperten Filme Löcher. Das Material aus dem Film türmt sich am Rand zu einem Wulst. Die Identifikation der dominanten Längenskalen der PI2t-Reihe mit Strukturen der AFM-Bilder liefert, dass es sich bei den größeren Längenskalen zwischen 580 nm und 820 nm um Lochdurchmesser handelt. Die kleineren Längenskalen von 110 nm bis 160 nm können mit den Wülsten, die um die Löcher entstehen, identifiziert werden. Die im Rahmen der Ungenauigkeit konstanten kleinen Längenskalen von ca. 75 nm entsprechen Entmischungsstrukturen. Die im Vergleich zum vorigen Abschnitt geringere Größe der Entmischungsstruktur hat ihre Ursache im höheren Bromierungsgrad des PBrS (siehe [35]). Die großen Längenskalen von über 1000 nm entsprechen den Durchmessern der Löcher mit Wulst. Sie sind an der Auflösungsgrenze des Streuexperiments an der BW4 und daher nicht mehr detektierbar.

5.3.3 Abhängigkeit der Entnetzung von der Unterfilmdicke

Während die Lochtiefe im Rahmen des bestimmten Fehlers über den untersuchten Unterfilmdickenbereich konstant ist ((20.3 ± 5.2) nm), variiert der zugehörige Lochdurchmesser mit der Unterfilmdicke. In Abbildung 5.11 werden die Lochprofile für verschiedene Unterfilmdicken miteinander verglichen. Es ist kein Minimum hinter dem Wulst zu finden, wie in [108, 85] für PS eines Molekulargewichts von $M_W = 2000$ g/mol beschrieben. Bei hohen Molekulargewichten wurde von Seemann und Mitarbeitern eine ähnliche Wulststruktur wie hier gefunden, als Substrat diente Si mit einer dicken Oxidschicht von ca. 180 nm. Die Wulststruktur wie sie hier entsteht wurde in [13] auf den slip-Fall (Anwachsen des Lochradius R mit der Zeit gemäss $R \propto t^{2/3}$) zurückgeführt. Bei kleinen Wülsten um die Löcher ist dies der dominante Effekt (Filmdicke d kleiner als slip-Länge b), während bei größeren Wülsten ($d < b$) viskoser Fluss eine zunehmende Rolle spielt [39].

Bei Betrachtung der Lochdurchmesser als Funktion der Filmdicke ergibt sich folgendes Bild, siehe Abbildung 5.12: Zunächst nehmen die Lochdurchmesser zwischen (2.2 ± 0.3) nm und (6.1 ± 0.9) nm PI Filmdicke als Funktion der Unterfilmdicke zu. Dann ergibt sich eine Unstetigkeit bei einer Unterfilmdicke von (7.8 ± 0.9) nm. Daran schließt sich zwischen

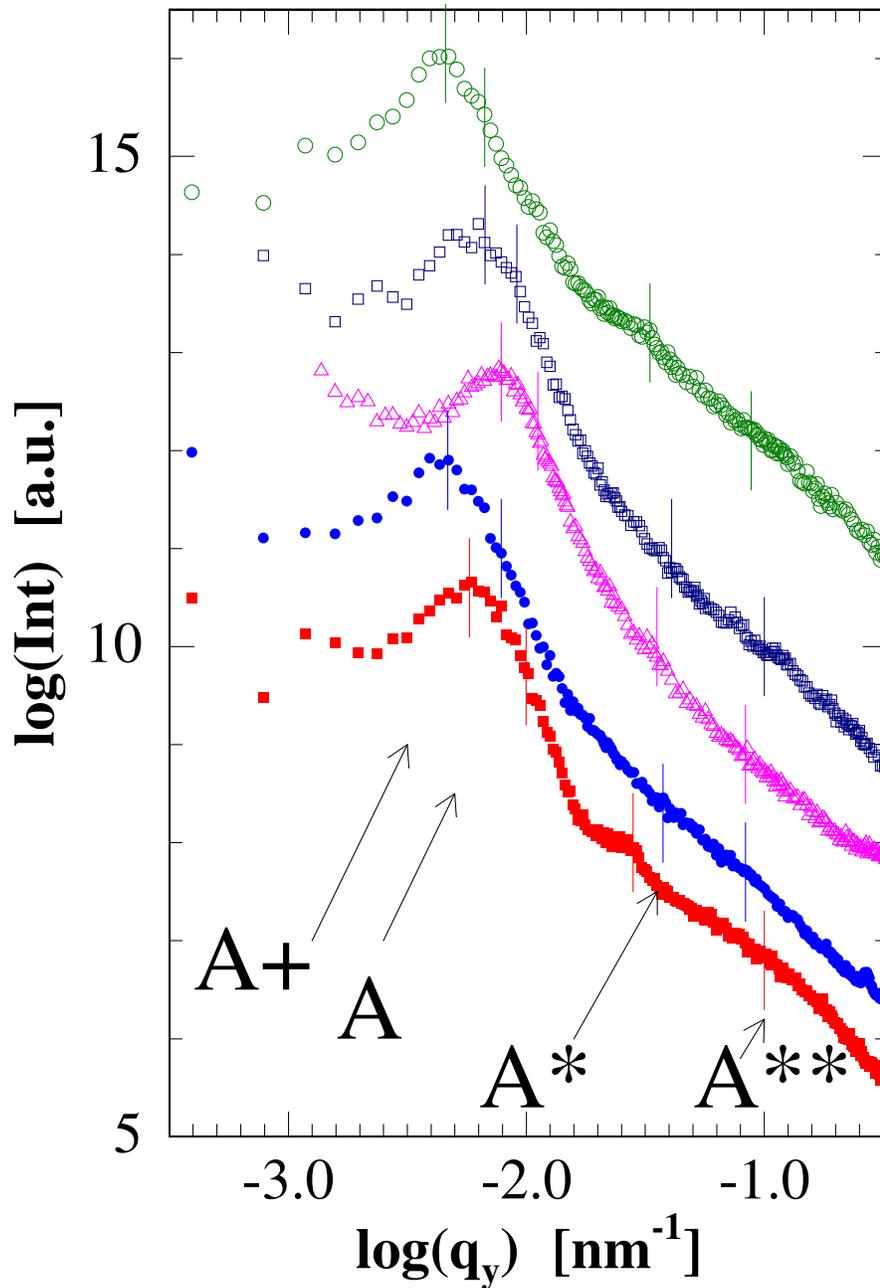


Abbildung 5.9: PSD-Kurven aus den AFM-Messungen. Gezeigt sind die Daten für die Proben PI152t (rote Quadrate), PI22t (blaue Kreise), PI352t (rosa Dreiecke), PI52t (dunkelblaue Quadrate) und PI652t (grüne Kreise). Die senkrechten Linien markieren die dominanten Längenskalen.

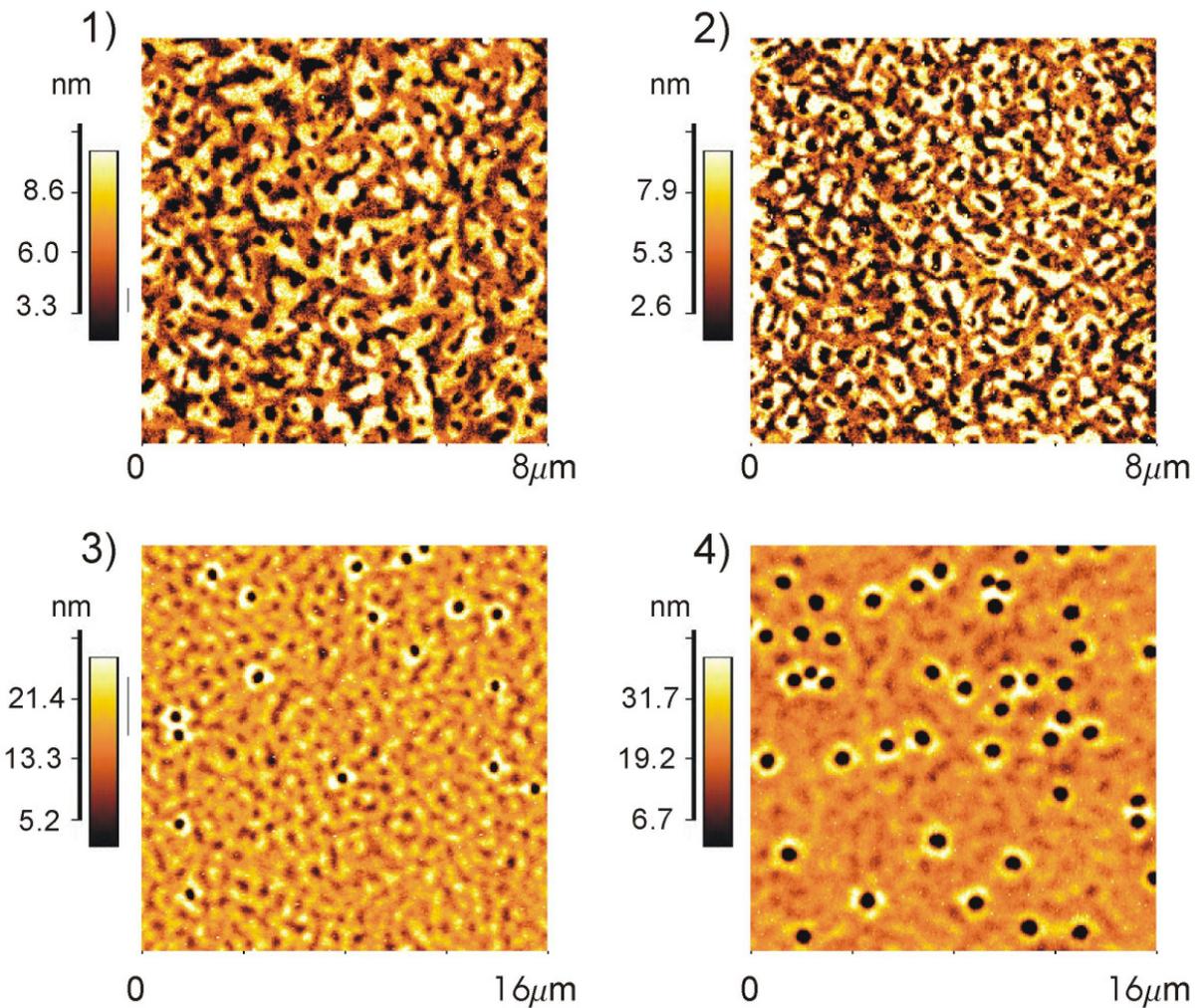


Abbildung 5.10: 1) und 2) sind $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$ AFM-Bilder der ungetemperten Proben PI352 und PI52, 3) und 4) zeigen $16\mu\text{m} \times 16\mu\text{m}$ Bilder der entsprechenden getemperten Proben PI352t und PI52t. Es entstehen in beiden Fällen beim Tempern Löcher gleicher Tiefe, aber unterschiedlichen Durchmessers.

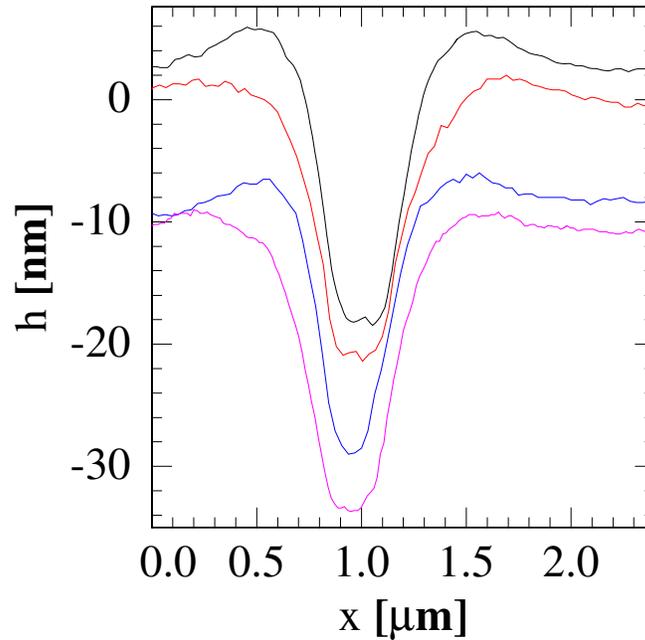


Abbildung 5.11: Linienscans von Löchern aus den AFM-Bildern. Gezeigt werden die Linien zu PI152t (schwarz), PI22t (rot), PI52t (blau) und PI652t (rosa), entlang der y -Achse gegeneinander verschoben.

(33.7 ± 1.4) nm und (153.9 ± 5.6) nm ein weiterer, langsamerer Anstieg des Lochdurchmessers mit der Unterfilmdicke an.

Zum Verständnis dieses nichtlinearen Verhaltens wird die effektive Hamaker-Konstante als Funktion der Unterfilmdicke berechnet. Es ergibt sich bei einer Berechnung wie in Kapitel 2 beschrieben für die effektive Hamaker-Konstante A_{eff} des Dreischichtsystems aus Oxidschicht (Oxidschichtdicke d_o), Polyimid-Unterfilm der Dicke d_1 und PS/PBrS-Oberfilm der Dicke d_2 :

$$A_{eff}(d_1, d_2) = A_{lP} - A_{ll} + \frac{A_{ls} - A_{lo}}{\left(\frac{d_2 + d_o + d_1}{d_2}\right)^2} + \frac{A_{lo} - A_{lP}}{\left(\frac{d_2 + d_1}{d_2}\right)^2} + \frac{A_{lo} - A_{ls}}{\left(\frac{d_o + d_1}{d_2}\right)^2} + \frac{A_{lP} - A_{lo}}{\left(\frac{d_1}{d_2}\right)^2}$$

A_{lo} , A_{ls} , A_{lP} , A_{ll} bezeichnen die Hamaker-Konstanten für die Materialien o , s , P , l , die dem Siliziumoxid, dem Silizium, Polyimid und der Mischung aus bromiertem Polystyrol und PS entsprechen und aus den Einzelstoffkonstanten wie im einleitenden Kapitel beschrieben zu berechnen sind. Die Werte der Einzelstoffkonstanten sind in Tabelle 5.7 aufgeführt.

Die Konstanten für Silizium, Siliziumoxid und bromiertes Polystyrol entsprechen Literaturwerten aus [126], die Hamaker-Konstante für das Polyimid wurde aus den optischen Parametern ($n = 1.62$, $\epsilon = 3.2$) mit der Näherungsformel aus [42, 74] berechnet.

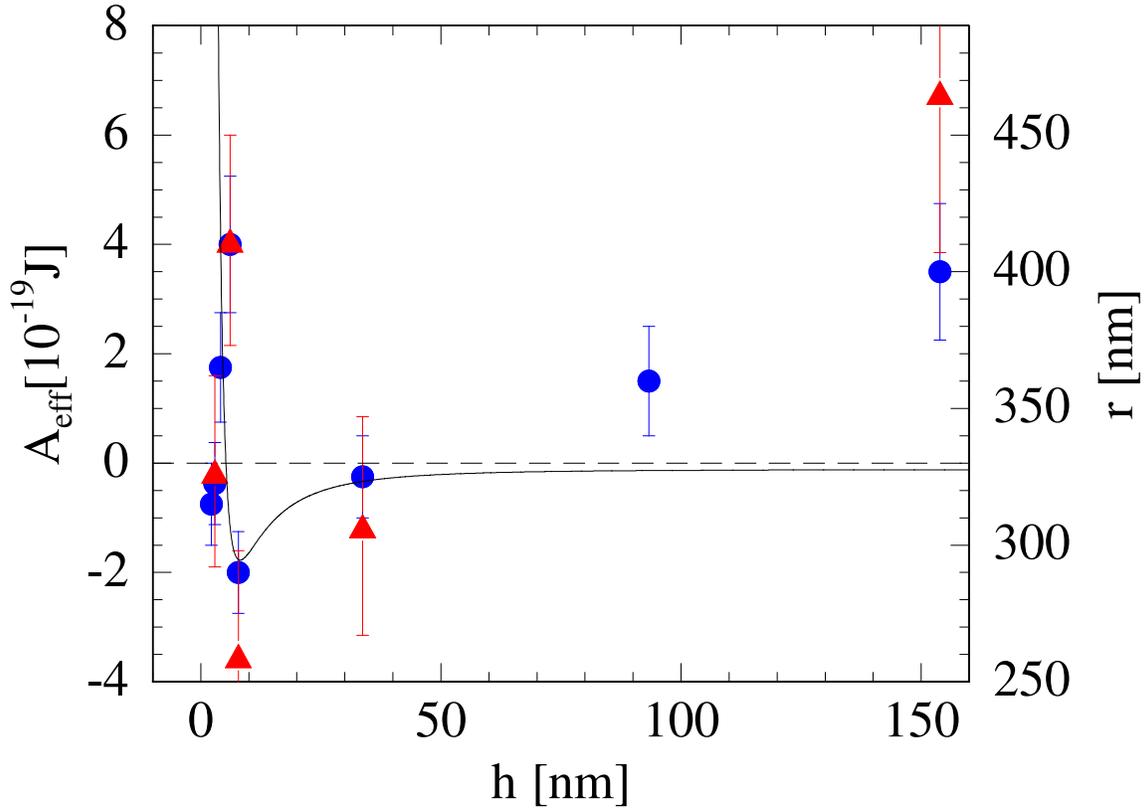


Abbildung 5.12: Berechneter Verlauf der effektiven Hamaker-Konstanten als Funktion der PI Unterfilmdicke. Die Symbole zeigen die aus den GISAXS-(blaue Kreise) und aus den AFM-Messungen (rote Dreiecke) bestimmten Lochradien als Funktion der Unterfilmdicke. Die Unbestimmtheit in der Filmdicke ist kleiner als die gewählte Symbolgröße.

Positive Hamaker-Konstanten entsprechen stabilen Filmen, während negative Hamaker-Konstanten spinodale Entzetzung erlauben. Abbildung 5.12 zeigt den berechneten Verlauf der effektiven Hamaker-Konstanten für das hier behandelte System als Funktion der PI-Unterfilmdicke. Für sehr kleine Filmdicken von weniger als 3 nm ist A_{eff} positiv, was einem stabilen Film entspricht. Es folgt ein steiler Abfall mit einem Minimum bei etwa 7 nm, entsprechend nimmt die Abstoßung zu. Darauf folgt wieder ein flacherer Anstieg bis etwa 35 nm, was einer Abnahme der abstoßenden Wirkung entspricht und ab 50 nm

| Si | SiO ₂ | PI | PS/PSBr |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| $A_{ss} [10^{-20} \text{ J}]$ | $A_{oo} [10^{-20} \text{ J}]$ | $A_{PP} [10^{-20} \text{ J}]$ | $A_{ll} [10^{-20} \text{ J}]$ |
| 22.1 | 2.2 | 10.6 | 13.1 |

Tabelle 5.7: In der Rechnung verwendete Werte der Einzelstoff-Hamaker-Konstanten.

ergeben sich fast konstante Werte für A_{eff} . Die zur jeweiligen Unterfilmdicke gehörenden Lochradien, gemessen mit Streuung und mit AFM, sind in Abbildung 5.12 eingetragen. Der Verlauf entspricht gut den dargestellten Werten für die Lochradien. Zunächst entspricht der starke Abfall dem schnellen Lochwachstum mit einem Maximum bei (6.3 ± 0.9) nm Unterfilmdicke von ca. 850 nm Lochdurchmesser. Dann folgt entlang der schwächeren Steigung eine langsamere Entnetzung. Der Sprung hin zu kleineren Lochradien wird erklärbar. Beginnend bei einer Unterfilmdicke von (7.8 ± 0.9) nm mit kleineren Lochdurchmessern von ca. 550 nm nehmen diese bei dickeren PI Unterfilmen ab (33.7 ± 1.4) nm weiter von ca. 650 nm auf ca. 800 nm zu bei einer Filmdicke von (153.9 ± 5.6) nm. Das Ausbilden von unterschiedlichen Zeitskalen abhängig von der Unterfilmdicke (starke Zunahme des Lochradius mit der Unterfilmdicke bis 7 nm, Knick und darauffolgende Zunahme des Lochdurchmessers) wird durch den Verlauf sehr gut beschrieben. Das auftretende Maximum bei ca. 7 nm passt auch quantitativ sehr gut zu den Messergebnissen, obwohl die verwendete Formel zur Berechnung der Hamaker-Konstanten für PI nur eine grobe Näherung darstellt. Die Abweichungen für Filmdicken kleiner als 3 nm lassen sich mit der zunehmenden Dominanz der kurzreichweitigen Wechselwirkungen erklären. Das kann zu einer Destabilisierung bei sehr kleinen Filmdicken führen, wie in Kapitel 2 gezeigt wurde. Bei den dicken Unterfilmen sind die gemessenen Radien größer als vom Verlauf der effektiven Hamaker-Konstanten zu erwarten ist, im Rahmen der Messunsicherheit ist jedoch eine gute Übereinstimmung festzustellen.

5.4 Detektorschnitte

In diesem Abschnitt werden die Detektorschnitte der Einzel- und Doppelfilme untersucht. Oszillationen entlang der q_z -Achse lassen auf die Filmdicke eines Schichtsystems schließen. Sie entstehen im Falle der Korrelation von Grenzflächen durch konstruktive Interferenz, wie in Kapitel 3 beschrieben. Die derart ermittelten Filmdicken werden mit den aus der Röntgenreflexion bekannten Werten verglichen.

Die vertikalen Schnitte der PI-Einzelfilme zeigen für die dickeren Filme ab PI5 (Kürzel siehe Tabelle 5.1, also ab einer Dicke von (33.7 ± 0.4) nm Oszillationen in der Streuintensität, siehe Abbildung 5.14. Die Abstände der Minima der Oszillationen $\Delta \mathbf{q}_z$ sind mit der Filmdicke d über $d = \frac{\pi}{\Delta q_z}$ korreliert. Aus den GISAXS-Daten der dünneren Filme kann keine Filmdicke ermittelt werden, da die zugehörigen Δq_z -Werte in den Bereich des Abstands zwischen Yoneda- und spekulären Peak fallen. Diese bei den dickeren Filmen ermittelten Korrelationslängen sind nicht durch die bekanntere korrelierte Rauigkeit zu erklären, sondern es handelt sich um einen dynamischen Effekt [78, 41] mit der geltenden Beziehung $d_{dyn} = \frac{\pi}{\Delta q_z}$ und nicht $d = \frac{2\pi}{\Delta q_z}$.

| Probe Kürzel | Reflektometrie d [nm] | GISAXS d_{dyn} [nm] |
|-----------------|----------------------------|--------------------------|
| PI05 | 1.5 ± 0.4 | – |
| PI15 | 2.9 ± 0.3 | – |
| PI3 | 4.2 ± 0.3 | – |
| PI2 | 6.1 ± 0.4 | – |
| PI35 | 7.8 ± 0.6 | – |
| PI5 | 33.7 ± 0.9 | 36.2 ± 2.2 |
| PI6 | 93.3 ± 1.4 | 99.4 ± 16.9 |
| PI65 | 158.7 ± 3.4 | 165.9 ± 17.2 |

Tabelle 5.8: PI-Reihe: Kürzel mit den zugehörigen durch Reflektometrie und GISAXS ermittelten Filmdicken d und d_{dyn} . Für die dünnen Filmdicken bis 7.8 nm ist eine Ermittlung der Filmdicke durch GISAXS nicht möglich, siehe Text.

Im Rahmen der ermittelten Fehler stimmen die Filmdicken aus den Detektorschnitten d_{dyn} gut mit den aus der Röntgenreflexion ermittelten Filmdicken überein, siehe Tabelle 5.8. Die Fehler der zu den Detektorschnitten gehörenden Dicken d_{dyn} sind groß, da der Einfluss von Yoneda-Peak und spekulärem Peak in deren Nähe die Wellenlänge der Oszillationen verfälscht. In Abbildung 5.13 sind die Reflexionskurve und der Detektorschnitt für die Probe PI6 gegenübergestellt. Bei kleinen Winkeln haben die Oszillationen des Detektorschnitts die doppelte Frequenz der Oszillationen der Reflexionskurve. Bei großen Winkeln, d. h. oberhalb des doppelten Einfallswinkels α_i hingegen stimmen die Wellenlängen wieder überein. Es handelt sich bei den auftretenden Oszillationen um eine Kombination aus korrelierter Rauigkeit und dynamischem Wellenleitereffekt. Bei kleinen Winkeln dominieren die dynamischen Beiträge, es folgt ein Bereich mit gemischten Oszillationen und bei Winkeln $\alpha > \alpha_i$ erscheinen die Oszillationen mit $\Delta q_z = \frac{2\pi}{d}$, wie es für korrelierte Rauigkeit bekannt ist.

Die Detektorschnitte der Doppelfilme zeigen im Gegensatz zu denen der Einzelfilme Oszillationen auch bei den dünneren Filmen (siehe Abbildungen 5.14 und 5.6), was durch die Präsenz des Oberfilms zu erklären ist. Es liegt eine Korrelation der auftretenden Oszillationen mit der Gesamtfilmdicke aus Unter- und Oberfilm vor, siehe dazu Abbildung 5.13 und die Tabelle 5.4. Wie bei den Einzelfilmen entsprechen die ausgelesenen Δq_z einer doppelten Gesamtfilmdicke, es handelt sich also wieder um einen dynamischen Effekt, der durch Berücksichtigung von Mehrfachstreuung, d. h. Reflexion der diffus gestreuten Welle oder diffuse Streuung der reflektierten Welle entsteht, es muss also $d_{dyn} = \frac{\pi}{\Delta q_z}$ bestimmt werden. Bei den beiden dicksten Filmen ist allerdings in Abbildung 5.6 die bekannte korrelierte Rauigkeit mit der Filmdicke entsprechenden $d_c = \frac{2\pi}{\Delta q_z}$ zu erkennen. Die kleineren

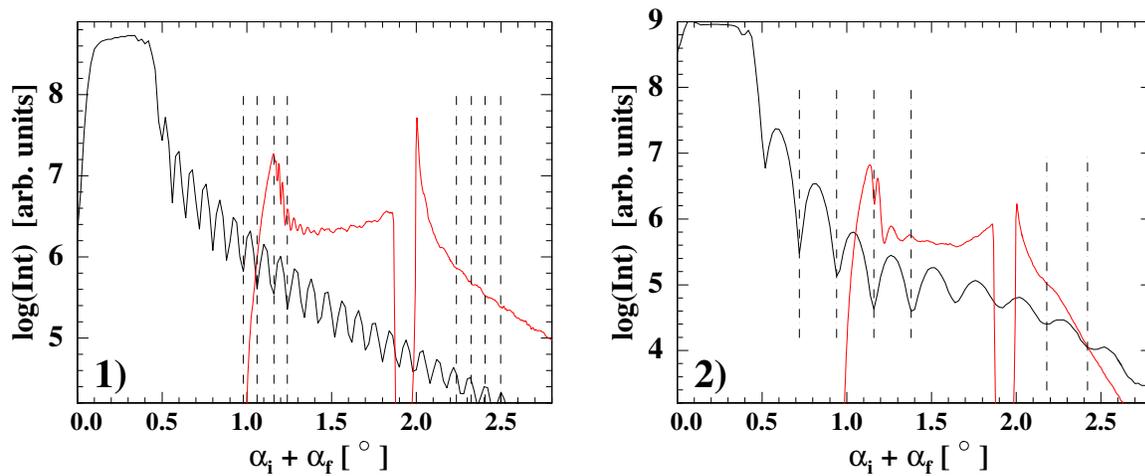


Abbildung 5.13: Logarithmus der Intensität der Reflexionskurve (schwarz) und des Detektorschnitts (rot) aus der zweidimensionalen Intensitätsverteilung für 1) PI6 und 2) PI32t gegen die Summe aus Einfallswinkel und Ausfallswinkel aufgetragen. Die Kurven sind zur besseren Übersicht gegeneinander verschoben. Die eingezeichneten Linien markieren bei kleinen Winkeln ($\alpha_i + \alpha_f \simeq 1^\circ$) die Minima der Reflexionskurve und bei großen Winkeln ($\alpha_i + \alpha_f \geq 2^\circ$) die Minima des Detektorschnitts. Bei kleinen Winkeln sind die Oszillationen des Detektorscans doppelt so groß wie in der Reflexionskurve, während sie bei großen Winkeln gut übereinstimmen.

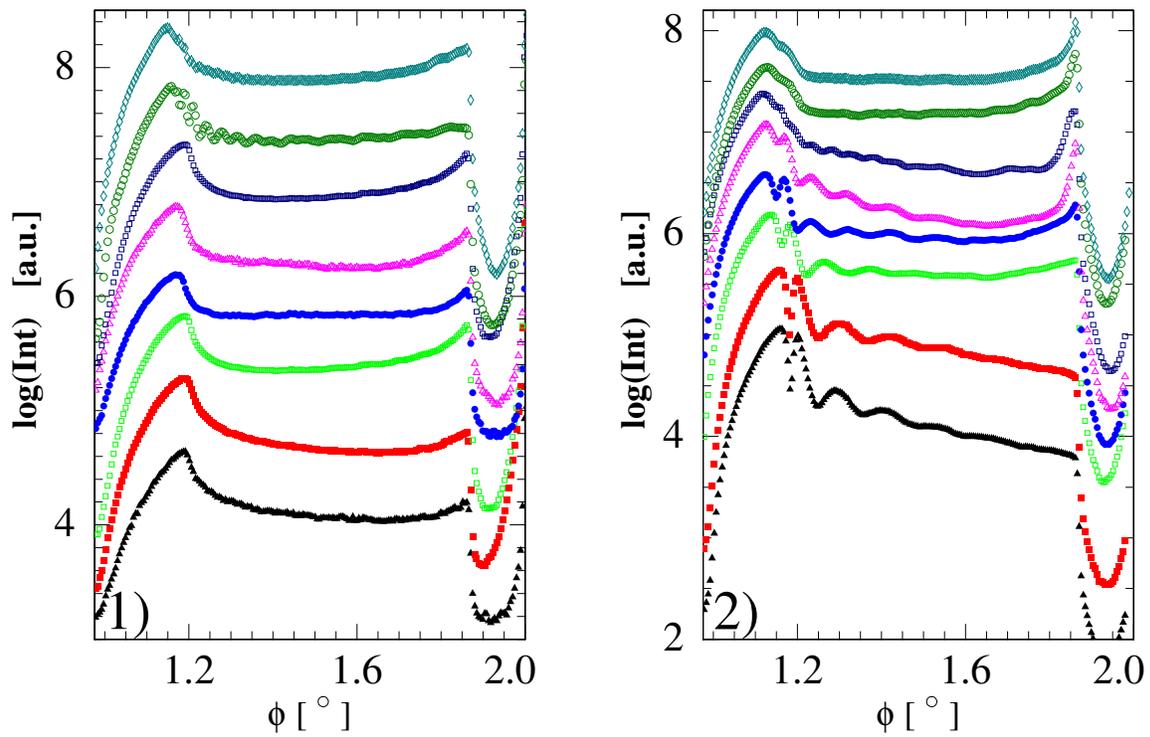


Abbildung 5.14: Detektorschnitte aus den GISAXS Messungen an der A2 der 1) PI-Reihe und 2) PI2t-Reihe. Zur besseren Übersicht sind die Kurven entlang der y -Achse verschoben. Von unten nach oben nimmt die Filmdicke, bzw. die Unterfilmdicke zu.

| Probe | d_R [nm] | d_{GI} [nm] | Probe | d_R [nm] | d_{GI} [nm] |
|-------|-----------------|------------------|--------|-----------------|------------------|
| PI052 | 37.2 ± 0.9 | 29.1 ± 9.1 | PI052t | 37.2 ± 0.9 | 37.8 ± 5.5 |
| PI152 | 36.6 ± 1.1 | 32.7 ± 5.9 | PI152t | 36.6 ± 0.9 | 38.0 ± 2.5 |
| PI32 | 39.3 ± 1.4 | 33.8 ± 5.8 | PI32t | 34.8 ± 1.1 | 42.1 ± 6.8 |
| PI22 | 40.1 ± 1.0 | 35.1 ± 5.2 | PI22t | 40.1 ± 1.2 | 39.6 ± 3.5 |
| PI352 | 44.9 ± 1.1 | 35.9 ± 8.9 | PI352t | 44.9 ± 1.2 | 42.0 ± 4.7 |
| PI52 | 68.2 ± 1.1 | 53.8 ± 16.8 | PI52t | 68.2 ± 1.6 | 86.4 ± 15.2 |
| PI62 | 123.9 ± 1.4 | 128.2 ± 22.5 | PI62t | 123.9 ± 3.7 | 139.7 ± 20.6 |
| PI652 | 192.9 ± 2.3 | 196.1 ± 36.7 | PI652t | 184.0 ± 5.7 | 177.3 ± 35.7 |

Tabelle 5.9: Vergleich der aus den Detektorscans und den Reflexionsmessungen ermittelten Gesamtfilmstärken d_{GI} und d_R für die ungetemperten und getemperten Doppelfilme.

| | PI-Reihe | PI2-Reihe | PI2t-Reihe |
|--------------|----------------|----------------|--------------|
| ζ [nm] | 46.5 ± 0.9 | 91.6 ± 4.2 | 117 ± 23 |

Tabelle 5.10: Zusammenstellung der minimalen in-plane Längen für die verschiedenen Messreihen.

Δq_z können nicht aufgelöst werden. Wird der dynamische Effekt berücksichtigt, ergeben sich im Rahmen der Fehler gute Übereinstimmungen mit der in den Reflexionsmessungen ermittelten Gesamtfilmstärke, siehe Tabelle 5.4.

Das Abfallen der Oszillationen zu höheren q_y -Werten gibt Informationen über die kleinste Länge, die sich von einer Schicht auf die nächste überträgt. Zur Bestimmung dieser minimalen in-plane Länge ζ werden sogenannte Off-Detektor-Schnitte parallel zum Detektorschnitt betrachtet. Der Abstand, bei dem die Oszillationen verschwinden, entspricht bei allen PI-Einzelfilmen einer Länge von $\zeta = (46.5 \pm 0.9)$ nm. Die Off-Detektor-Schnitte sind in Abbildung 5.15 für die Probe PI6 dargestellt. Die in-plane Längen sind für die Proben PI5 bis PI65 gleich. Die kleineren Filmstärken zeigten keine Oszillationen, daher konnte die in-plane Länge nicht ermittelt werden. Im Fall der Doppelfilme erhöht sich die übertragene minimale Längenskala auf $\zeta = (91.6 \pm 4.2)$ nm. Durch eine weitere Schicht wird die Übertragung kleinerer Längenskalen unterdrückt. Die übertragene Länge ist für alle Unterfilmstärken gleich, ist also vom Oberfilm abhängig. Für die getemperten Doppelfilme entspricht das Abklingen einer in-plane Länge von $\zeta = (117 \pm 23)$ nm entsprechend einem weiteren Abklingen von energetisch ungünstigen Rauigkeitskorrelationen. Hier ist aufgrund der schlechteren Ausprägung der Oszillationen der Fehler bei der Ermittlung von ζ größer. Auch hier zeigen alle untersuchten Proben ein von der Unterfilmstärke unabhängiges Abklingen der Korrelationen. In Abbildung 5.16 ist das Abklingen mit größeren q_y -Werten am Beispiel der Probe PI052 gezeigt.

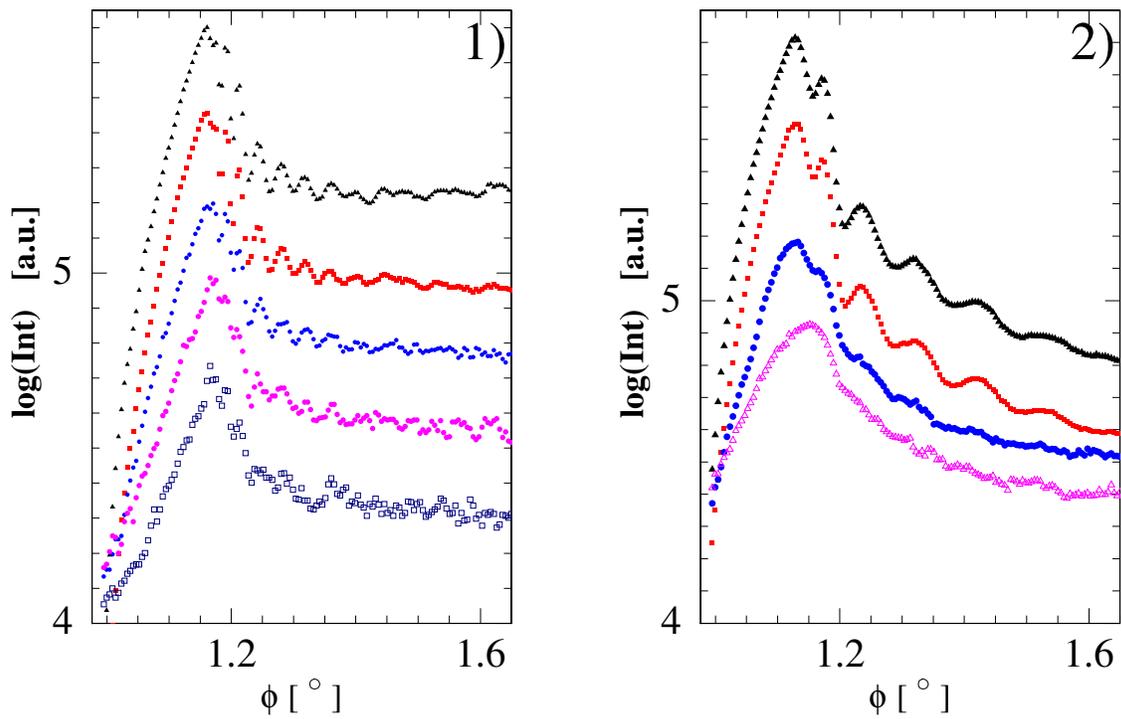


Abbildung 5.15: Off-Detektorschnitte mit einem Anwachsen von Δq_y aus den GISAXS Messungen an der A2 der 1) Probe PI6 und der 2) Probe PI352t. Zur besseren Übersicht sind die Kurven entlang der y -Achse verschoben. Von oben nach unten nimmt q_y um 1) $\Delta q_y = 4.3 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$, bzw. 2) $\Delta q_y = 2.7 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ zu und die Amplitude der Oszillationen ab.

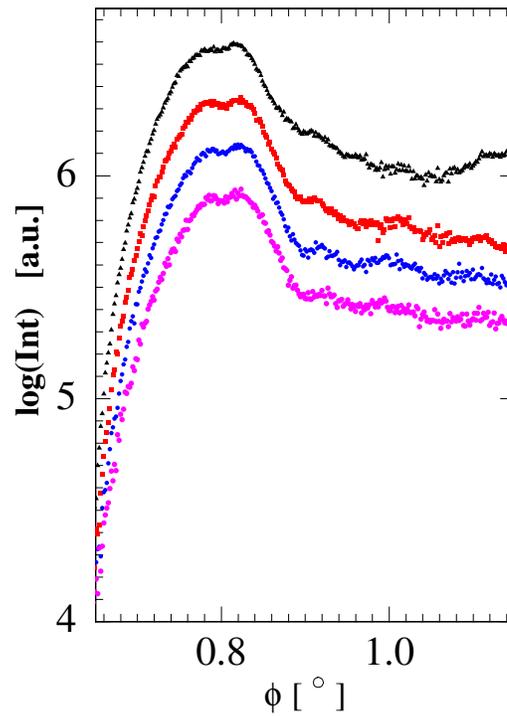


Abbildung 5.16: Off-Detektorschnitte mit einem Anwachsen von Δq_y aus den GISAXS Messungen an der BW4 der ungetemperten Doppelfilme am Beispiel der Probe PI052. Zur besseren Übersicht sind die Kurven entlang der y -Achse verschoben. Von oben nach unten nimmt $q_y \Delta q_y = 2.1 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ zu und die Amplitude der Oszillationen ab. Die entsprechende minimalen in-plane-Länge findet sich in Tabelle 5.10.

5.5 Zusammenfassung

Eine zwischen Substrat und Polymerfilm liegende Schicht beeinflusst das Entnetzungsverhalten des Polymerfilms, wie es im vorigen Kapitel mit unterschiedlicher Oxidschichtdicke bereits gezeigt wurde. Zur Untersuchung der Entnetzung als Funktion des Wandpotentials wurden Doppelfilme mit variierender, kontrollierter Unterfilmdicke und konstanter Oberfilmdicke hergestellt. Als Material für den Unterfilm wurde Polyimid (PI) verwendet. Dieses hat den Vorteil, dass es durch Schleuderbeschichtung kontrolliert zu Unterfilmen verschiedener Dicke (hier zwischen ca. 1.5 nm und 160 nm) verarbeitet werden kann und der Oberfilm darauf ebenso einfach beschichtet werden kann. Gegenüber Siliziumoxid hat es den Vorteil, bei einer Variation der Dicke besser herstellbar zu sein. Oxide mit unterschiedlicher Dicke sind darüber hinaus chemisch unterschiedlich. Desweiteren ist Polyimid ein gegen Hitze sehr beständiges Material ($T_G = 500^\circ \text{C}$). Bei Heizen oberhalb der Glas temperatur der Oberfilmkomponenten PS und PBrS bleiben die PI-Moleküle im Glaszustand eingefroren. PI ist also ein glatter, harter Film.

Zur Charakterisierung des Wandpotentials wurden zunächst die Polyimid-Unterfilme mit Hilfe von Röntgenreflexion und GISAXS charakterisiert. Senkrecht zur Probenoberfläche zeigen sich Dichteinhomogenitäten, was auf die Oberflächenbehandlung mit Heißluft zurückzuführen ist. Dies erklärt auch den nichtlinearen Verlauf der Filmdicke mit der eingewogenen Konzentration. Unterhalb der glatten Oberfläche sind vergrabene Strukturen der Größe (78 ± 12) nm, in Übereinstimmung mit [40] zu finden.

Um die Entnetzung der PS/PBrS-Mischung zu untersuchen wurden die Doppelfilme nach dem Tempern im Ofen und direkt nach der Präparation charakterisiert. In beiden Fällen ist eine Anreicherung des PS an der Grenzfläche zum Unterfilm festzustellen. Durch das Tempern oberhalb der Glas temperatur der Komponenten des Oberfilms werden die Polymerketten mobilisiert und die Entnetzung ermöglicht. Es bilden sich Löcher im Film, die sich nicht in der Tiefe, aber im Durchmesser unterscheiden. Das Lochprofil entspricht dem dynamischen Verhalten des slip-Fall [13, 39, 108].

Der Lochdurchmesser, der die Entnetzung charakterisierende Parameter, folgt als Funktion der Unterfilmdicke einem nichtlinearen Verlauf. Erst nimmt er bis ca. 7 nm PI-Dicke zu. Dann ergibt sich ein Knick und es folgt ein minimaler Lochdurchmesser bei etwa 8 nm. Zu dickeren Unterfilmen nimmt der Lochdurchmesser wieder zu. Diese Zunahme erfolgt mit geringerer Steigung als Funktion der Unterfilmdicke, als bei den dünnen Unterfilmen. Dieses nichtlineare Verhalten ist mit der Berechnung der effektiven Hamaker-Konstanten A_{eff} für ein Mehrschichtsystem erklärbar, wie auch in [75] beschrieben. Dabei wurden alle Terme berücksichtigt, auch diejenigen, die als Funktion der Oberfilmdicke konstant sind, da eine Aussage als Funktion des Substrats getroffen werden soll. Das betrachtete System besteht aus dem Si Substrat, der Oxidschichtdicke d_o als erster Schicht, dem

PI-Unterfilm (Dicke d_1) und dem Oberfilm aus PS/PBrS (Dicke d_2). Es handelt sich also um ein gegenüber dem Doppelschichtsystem komplexeres Dreischichtsystem. Der Verlauf der Entnetzung konnte mit Hilfe der berechneten effektiven Hamaker-Konstante qualitativ gut beschrieben werden, zwischen ca. 3 nm und ca. 40 nm sogar quantitativ richtig. Abweichungen ergaben sich bei sehr dünnen Filmen unter 3 nm aufgrund der hier entscheidenden Wirkung der kurzreichweitigen Wechselwirkung. Auch bei sehr dicken Unterfilmen werden die Lochdurchmesser mit dem Modell unterschätzt. Das kann auch an der groben Näherung für die Berechnung der effektiven Hamaker-Konstanten von PI liegen. Im Rahmen der ermittelten Fehler ist die Übereinstimmung jedoch trotz der groben Näherung gut.

Alle Filme zeigen bei GISAXS Oszillationen in den Detektorschnitten. Der Vergleich mit den aus den Reflexionskurven ermittelten Werten der Filmdicken ergibt eine Korrelation der jeweiligen doppelten Gesamtfilmdicke. Diese ist in einem dynamischen Effekt begründet. Diffus gestreute Wellen interferieren hier an rauen Grenzflächen innerhalb des Films (Wellenleitereffekt). Die Filmdicken stimmen bei Berücksichtigung des dynamischen Effekts gut mit der Gesamtfilmdicke aus den Reflexionsmessungen überein.

Der Abfall der Oszillationen hin zu größeren q_y -Werten gibt an, welche minimale Länge von einer Grenzfläche auf die nächste übertragen wird. Für die drei Probenreihen unterscheidet sich diese Länge nicht für variierende Unterfilmdicken. Aufgrund der fehlenden Oszillationen bei den dünnen Einzelfilmen konnte für diese auch keine minimale in-plane Länge ermittelt werden. Die kleinste übertragbare Struktur nimmt von den Einzelfilmen mit $\zeta = (46.5 \pm 0.9)$ nm zu den Doppelfilmen auf $\zeta = (117 \pm 23)$ nm (PI2-Reihe), bzw. $\zeta = (91.6 \pm 4.2)$ nm (PI2t-Reihe) zu. Der zusätzliche Oberfilm reduziert die Übertragbarkeit kleiner Strukturen.

Zur kontrollierten Veränderung des Wandpotentials wurde die vollständige Charakterisierung eines Doppelfilmsystems vorgenommen. Die verwendeten Methoden Röntgenreflexion, AFM und Röntgenkleinwinkelstreuung liefern Informationen über vertikale und laterale Längenskalen. Die bei Mobilisierung oberhalb der Glastemperatur des Oberfilms entstehenden Löcher konnten mit der Berechnung des Verlaufs der effektiven Hamaker-Konstanten erklärt werden.

Kapitel 6

Polymermischung auf komplexen Substraten

In diesem Kapitel wird das Benetzungsverhalten einer Polymermischung auf komplexen Substraten betrachtet. Ausgehend von den verschiedenen vorbehandelten Si-Substraten über die kontrolliert variierbaren Eigenschaften mit PI beschichteter Substrate wird nun das Verhalten auf sogenannten Bürsten untersucht. Die bereits bekannten glatten Substrate Si und PI dienen als Referenz für die Ermittlung des Verhaltens der Mischung. Bei einer Bürste sind die Polymerketten an einem Ende kovalent mit dem Substrat verbunden. Die Dichte der verankerten Polymere kann dabei kontrolliert variiert werden, was theoretisch leicht modelliert werden kann [123]. Generell unterscheiden sich bürstenartige Substrate von den bisher verwendeten Substraten durch die Möglichkeit der benetzenden Polymere, in die Bürste einzudringen oder diese zu deformieren. Bei einem Abstand kleiner als dem End-zu-End-Abstand der verwendeten Polymere ist die gepfropfte Schicht eine sogenannte Bürste. Die Ketten müssen sich von der Unterlage wegstrecken. Aus dem Wechselspiel zwischen der elastischen freien Energie der gestreckten Ketten und der Wechselwirkung zwischen den Segmenten ergibt sich die auftretende Konformation [3, 32]. Noch komplexer sind Bürsten, die aus mehr als einer Polymerart aufgebaut sind. Für Bürsten aus zwei inkompatiblen Polymeren werden theoretisch komplexe Phasendiagramme vorausgesagt [52, 66]. Je nach Art des Lösungsmittels können sich Schicht-Anordnungen oder sogenannte ripple-Profilen ausbilden. Das Schichtprofil ist ein senkrecht zum Substrat phasensepariertes System, bei dem sich die eine Polymersorte an der Oberfläche befindet, die andere an der Substrat-Polymer-Grenzfläche. Die ripple-Phase liegt vor, wenn sich die beiden Komponenten lateral aufspalten und die Größe der Domänen im Bereich des Gyrationradius der Polymere liegt. Dies tritt z. B. bei inkompatiblen Polymeren auf, die sich in einer nichtselektiven Umgebung befinden. Für Lösungsmittel würde das bedeuten, dass sich beide Polymere gleich gut lösen. Damit ist es möglich, durch äußere Ein-

flüsse wie Temperatur, pH-Wert, Lösungsmittel verschiedener Güte, die Eigenschaften von Bürsten hinsichtlich z. B. Benetzbarkeit, Filmstabilität, Mikro- oder Nanostrukturierung zu verändern, was technische Anwendungen z. B. in der Chromatographie, Klebstoffen, Lacken und der Schmierung hat.

In diesem Kapitel werden gemischte Bürsten, sowie Bürsten aus den jeweiligen Einzelbestandteilen dieser gemischten Bürsten verwendet, um das Verhalten einer beweglichen Polymermischung darauf zu untersuchen.

6.1 Probeneinteilung

Als verschiedene Substrate werden basisch gereinigte Si-Wafer (Si-Reihe), PI6-Unterfilme (PI-Reihe), P2VP-Bürsten (Br-Reihe), PS-Bürsten (DD-Reihe), Bürsten aus einer Kombination aus PS und P2VP (PS2P-Reihe) untersucht sowie mit Ethanol vorbehandelte gemischte Bürsten (PS2P-Ethanol) betrachtet.

Die Materialien PS und P2VP unterscheiden sich stark in ihrer Polarität, was dazu führt, dass PS sehr gut in Toluol löslich ist, während das polare P2VP schlecht in Toluol, aber gut im polaren Ethanol zu lösen ist.

Die Bürsten wurden am Institut für Polymerforschung Dresden (IPF) in der Arbeitsgruppe von Professor Stamm hergestellt. Dabei wird zunächst 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (GPS) kovalent an den Si-Wafer gebunden, im nächsten Schritt wird das zu verankernde Polymer, PS-COOH oder P2VP-COOH in einer Lösung aufgeschleudert. Durch anschließendes Heizen entstehen kovalente Bindungen der COOH-Enden mit OH-Gruppen des GPS. Die nicht gebundenen Moleküle werden entfernt. Soll die Bürste eine gemischte Bürste sein, wird eine weitere Schicht des zweiten Polymers aufgebracht, wieder geheizt, wodurch wiederum kovalente Bindungen an das Substrat entstehen. Auch nach diesem Schritt müssen die nicht gebundenen Polymere entfernt werden. Die genaue Herstellung mit der sogenannten „Grafting to“ Methode dieser Bürsten ist in [71, 113] beschrieben. Eine andere gebräuchliche Methode, „Grafting from“ genannt, findet sich in [55] erklärt. Bei den aus Dresden erhaltenen Bürsten wurden die Dicken für die gemischten Bürsten aus PS und P2VP $d_O + d_{GPS} = (3.1 \pm 0.3)$ nm für die Summe aus GPS und Oxidschicht, $d_{PS} = (3.1 \pm 0.4)$ nm und $d_{P2VP} = (3.6 \pm 0.6)$ nm in Dresden experimentell bestimmt. Für die Homopolymerbürsten aus PS sind die Dicken $d_O + d_{GPS} = (3.4 \pm 0.2)$ nm, $d_{PS} = (10.4 \pm 0.7)$ nm, für die aus P2VP $d_O + d_{GPS} = (2.8 \pm 0.2)$ nm, $d_{P2VP} = (6.4 \pm 0.1)$ nm.

Zur Herstellung der PI-Reihe wird auf basisch gereinigte Si-Substrate ein PI-Film aufgebracht (PI6, $c = 53.4$ mg/ml), der 0.5 h bei 150°C und 1 h bei 300°C gebacken wird und im Anschluss wie im vorigen Kapitel beschrieben mit der Heißluftpistole behandelt wird.

Dies liefert PI-Unterfilme der Dicke $d_{PI} = (93 \pm 1)$ nm, siehe voriges Kapitel. Auf die verschiedenen Substrate wird als Oberfilm eine Lösung der Konzentration $c = 0.72$ mg/ml bestehend aus einer Polymermischung aus PS ($M_w = 27500$ g/mol, $M_w/M_n = 1.04$) und bromiertem PS (PBr_xS , $x = 1.09$) (vollbromiert, $M_w = 144668$ g/mol, $M_w/M_n = 1.04$, PSS Standards Mainz) im Verhältnis PS:PBrS = 1:9 gemischt und mit den Parametern 2000 U/min, 30 s, Rampe 9 schleuderbeschichtet. Danach werden die Proben definierte Zeiten in einem Exxikator unter Toluolatmosphäre in einer Höhe von 14 cm über dem Reservoir gelagert. Dies entspricht einem Toluoldampfdruck von $p = 2.9$ kPa = $0.96 \cdot p_0$, mit dem Dampfdruck von Toluol bei Zimmertemperatur $p_0 = 3$ kPa.

6.2 Untersuchung der entstandenen Strukturen

Die entstehenden Strukturen werden mit GISAXS und AFM analysiert. Die Streukurven wurden an der BW4 am HASYLAB in Hamburg unter einem Winkel von $\alpha_i = (0.543 \pm 0.002)^\circ$ bei einem Abstand von (12770 ± 2) mm gemessen. In einer zweiten Messzeit wurde bei einem Abstand von (12912 ± 2) mm und einem Einfallswinkel $\alpha_i = (0.521 \pm 0.001)^\circ$ gearbeitet. Diese geringen Unterschiede führen zu keinem Einfluss auf die bestimmten lateralen Längen und werden daher im folgenden nicht weiter gesondert behandelt. Zum Vergleich der dominanten Längenskalen werden aus den AFM-Messungen PSD-Kurven erstellt und mit den Längenskalen der Anpassungen an die Schnitte aus den Detektorbildern der Kleinwinkelstreuung verglichen. In Abbildung 6.1 sind die AFM- und Streudaten für die Si-Reihe und in Abbildung 6.2 für die PI-Reihe gegenübergestellt.

Generell ist eine gute Übereinstimmung der durch Anpassungsfunktionen berechneten dominanten Längenskalen mit den ausgezeichneten Positionen der PSD-Kurven zu erkennen. Die zugehörigen dominanten Längenskalen zu den markierten Positionen sind in Tabelle 6.1 und in Tabelle 6.2 aufgeführt. Bei gleichen dominanten Längenskalen zeitlich aufeinanderfolgender Proben werden AFM-Messungen nur für eine der beiden durchgeführt, da in diesem Zeitintervall keine Änderungen auftreten. Generell sind für alle Probenreihen gute Übereinstimmungen der Ergebnisse aus den AFM- und Streudaten festzustellen. Kleinere Unterschiede der ermittelten charakteristischen Längen lassen sich auf die verschieden großen Probenbereiche, über die gemittelt wird, zurückführen. Des weiteren sind die Ungenauigkeiten bei den großen Längenskalen bei Auswertung der AFM-Bilder mit über 100 nm sehr hoch. Die gute Übereinstimmung von Strukturen aus der Topographie und aus Streuexperimenten bedeutet eine Abwesenheit von dominanten inneren Entmischungsstrukturen. Entsprechend kann im folgenden die weitere Diskussion auf die Topographie beschränkt werden.

Zur Identifikation der Längenskalen werden die Realraum-AFM-Bilder analysiert. In der

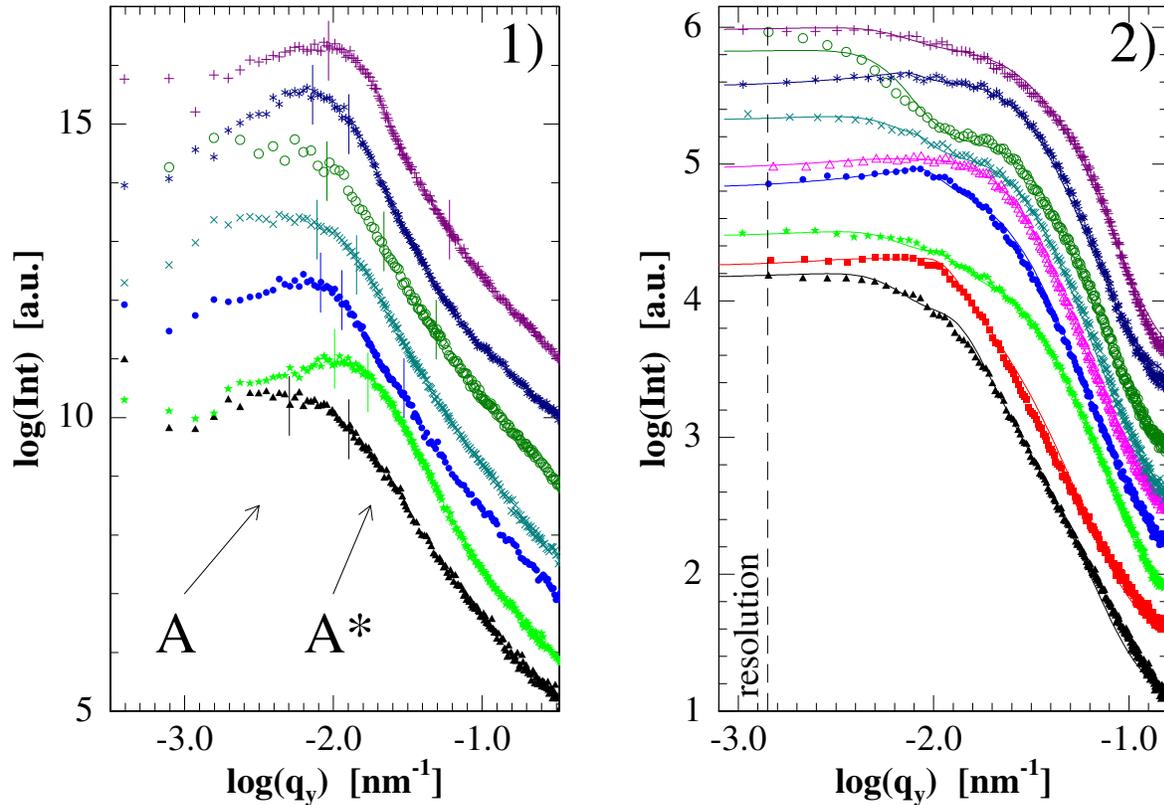


Abbildung 6.1: Basisch gereinigte Si-Substrate (Si-Reihe): Gegenüberstellung der 1) PSD-Kurven aus den AFM-Bildern mit gekennzeichneten Maxima und Krümmungsänderungen und 2) horizontalen Schnitte am kritischen Winkel des PS aus den GISAXS-Daten mit den zugehörigen Anpassungen als Funktion des Wellenvektorübertrags in y -Richtung. Mit der gestrichelten Linie ist die Auflösungsgrenze gekennzeichnet. Die Lagerzeiten in Toluoldampf sind von unten nach oben 0 (schwarz), 1 (rot), 3 (grün), 6 (blau), 9 (rosa), 13 (türkis), 24 (dunkelgrün), 38 (dunkelblau) und 48 (lila) Stunden. Die Kurven sind entlang der Intensitätsachse zur besseren Übersicht verschoben. Die zugehörigen dominanten Längenskalen sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

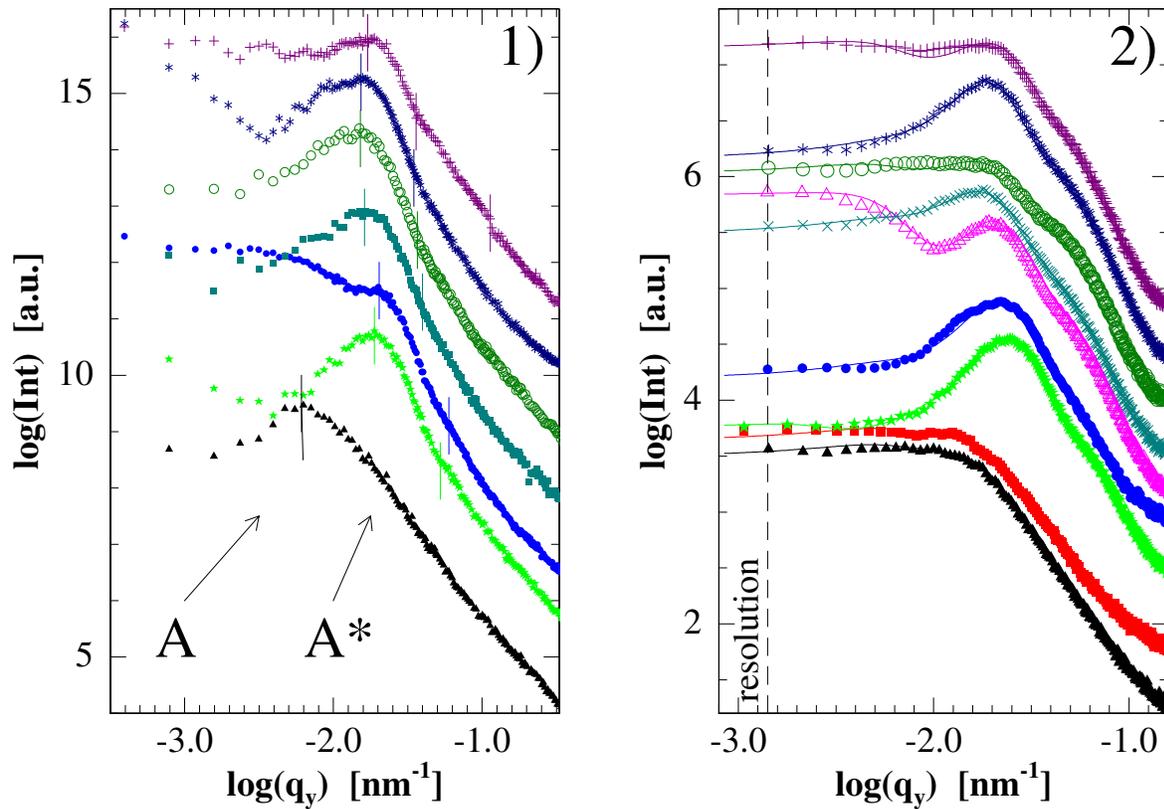


Abbildung 6.2: PI6 auf basisch gereinigtem Si (PI-Reihe): Gegenüberstellung der 1) PSD-Kurven aus den AFM-Bildern mit gekennzeichneten Maxima und Krümmungsänderungen und der 2) horizontalen Schnitte am kritischen Winkel des PS aus den GISAXS-Daten mit den zugehörigen Anpassungen als Funktion des Wellenvektorübertrags in y -Richtung. Die Lagerzeiten in Toluoldampf sind von unten nach oben 0 (schwarz), 1 (rot), 3 (grün), 6 (blau), 9 (rosa), 13 (türkis), 24 (dunkelgrün), 38 (dunkelblau), 48 (lila) Stunden. Die zugehörigen dominanten Längenskalen finden sich in Tabelle 6.2. Zur besseren Übersicht sind die Kurven in Richtung der Intensitätsachse verschoben.

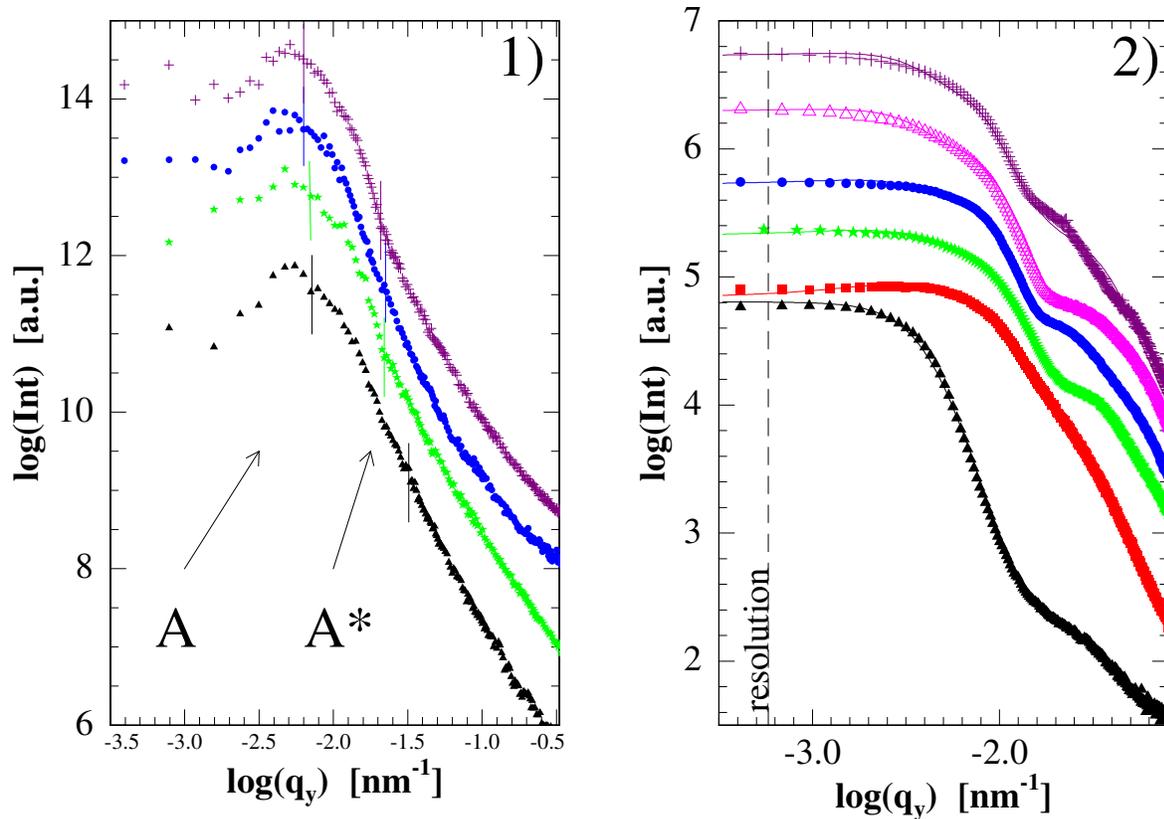


Abbildung 6.3: PS-Bürste auf Si/SiOx (DD-Reihe): Gegenüberstellung der 1) PSD-Kurven aus den AFM-Bildern mit gekennzeichneten Maxima und Krümmungsänderungen und der 2) horizontalen Schnitte am kritischen Winkel des PS mit den zugehörigen Anpassungen als Funktion des Wellenvektorübertrags in y -Richtung. Die Lagerzeiten in Toluoldampf sind von unten nach oben 0 (schwarz), 1 (rot), 3 (grün), 7 (blau), 14 (rosa), 24 (lila) Stunden. Zur besseren Übersicht sind die Kurven in Richtung der Intensitätsachse verschoben. Die zugehörigen dominanten Längenskalen finden sich in Tabelle 6.3.

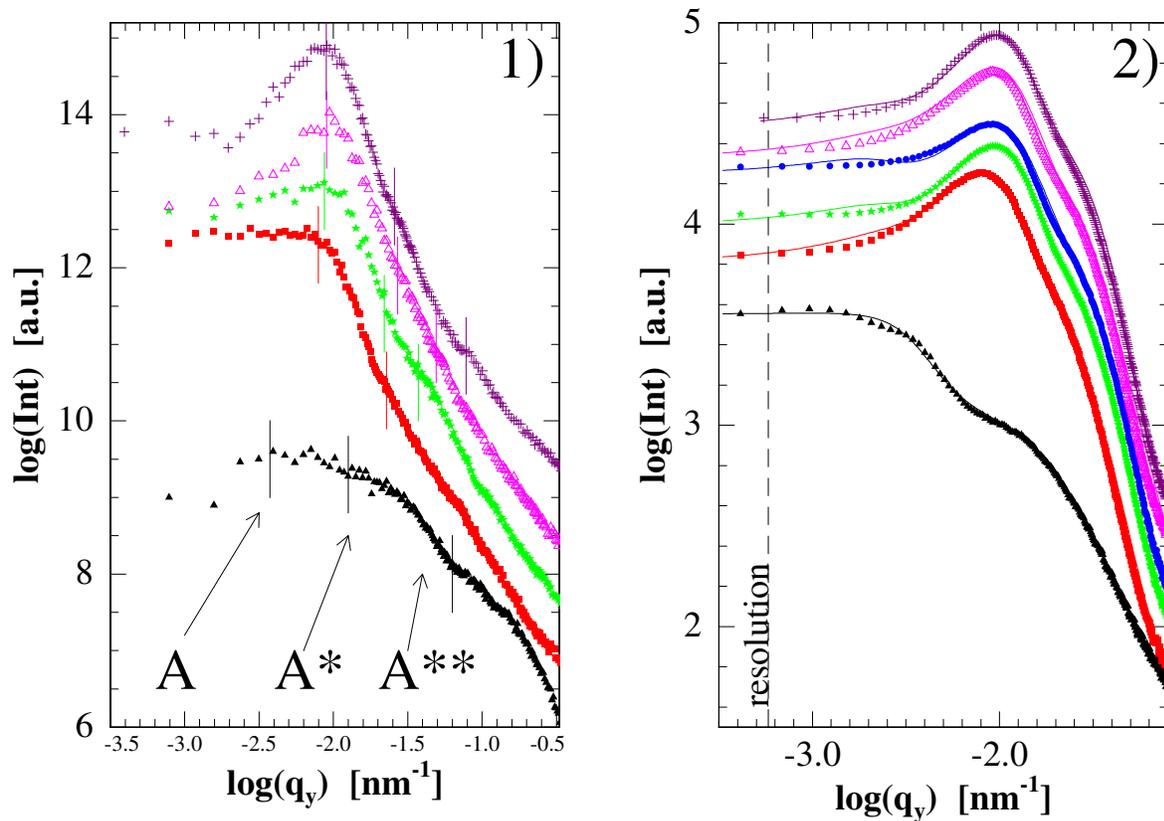


Abbildung 6.4: 1) P2VP-Bürsten auf Si/SiO_x: PSD-Kurven aus den AFM-Bildern, von unten nach oben nimmt die Bedampfungszeit zu. Die Maxima und Krümmungsänderungen in den PSD-Kurven sind gekennzeichnet. 2) Horizontale Schnitte am kritischen Winkel des PS mit den zugehörigen Anpassungen. Die Lagerzeiten in Toluoldampf sind von unten nach oben 0 (schwarz), 6 (rot), 14 (grün), 24 (blau), 48 (rosa), 72 (lila) Stunden. Die zugehörigen dominanten Längenskalen finden sich in Tabelle 6.4. Zur besseren Übersicht sind die Kurven in Richtung der Intensitätsachse verschoben.

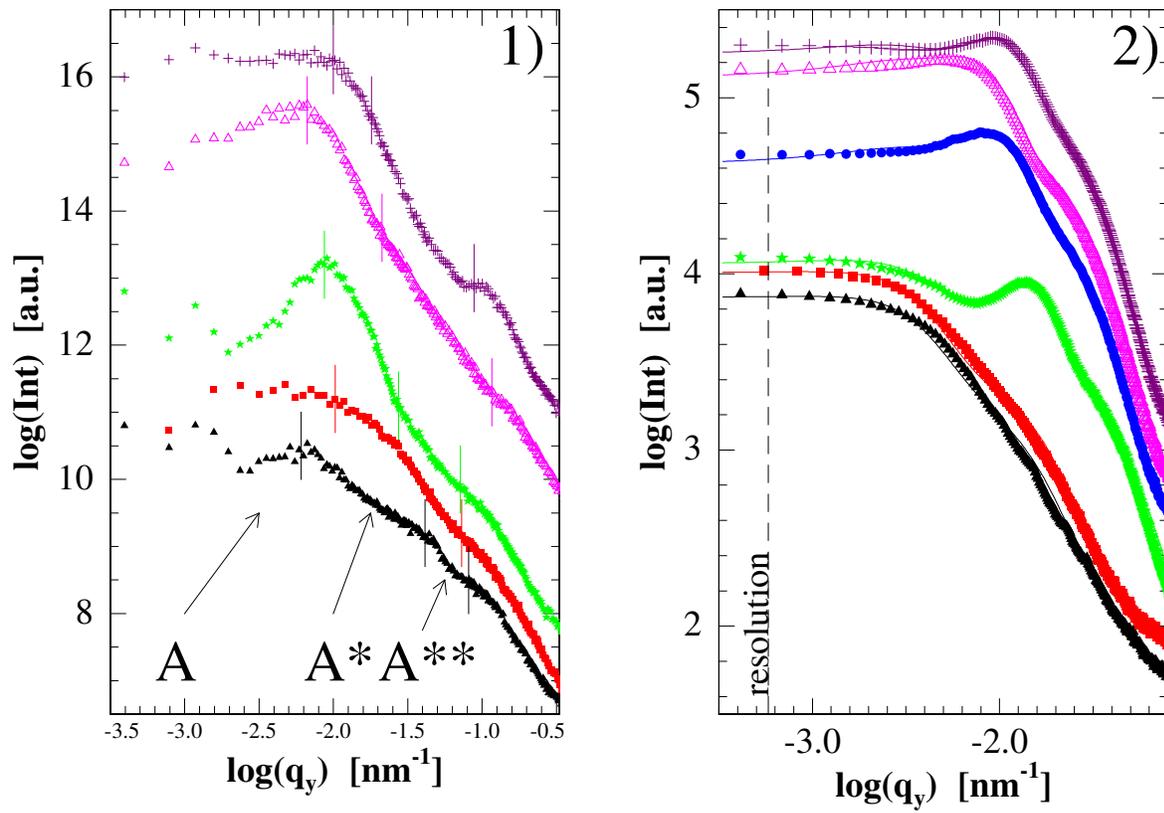


Abbildung 6.5: Gemischte PS/P2VP-Bürste (PSP2-Reihe): Gegenüberstellung der 1) PSD-Kurven aus den AFM-Bildern mit gekennzeichneten Maxima und Krümmungsänderungen und der 2) horizontalen Schnitte am kritischen Winkel des PS mit den zugehörigen Anpassungen für die P2PS-Reihe als Funktion des Wellenvektorübertrags in y -Richtung. Die Lagerzeiten in Toluoldampf sind von unten nach oben 0 (schwarz), 1 (rot), 3 (grün), 7 (blau), 14 (rosa), 24 (lila) Stunden. Zur besseren Übersicht sind die Kurven in Richtung der Intensitätsachse verschoben. Die zugehörigen dominanten Längenskalen finden sich in Tabelle 6.5.

| Dampfzeit [h] | A [nm] | A* [nm] | B [nm] | B* [nm] |
|------------------|------------|------------|-----------|------------|
| 0 | 1239 ± 180 | 493 ± 50 | 1400 ± 50 | 540 ± 15 |
| 1 | | | 1391 ± 50 | 620 ± 20 |
| 3 | 616 ± 90 | 362 ± 50 | 600 ± 20 | 400 ± 10 |
| 6 | | | 740 ± 20 | 630 ± 18 |
| 9 | | | 740 ± 20 | 630 ± 15 |
| 13 | 809 ± 80 | 440 ± 60 | 800 ± 20 | 480 ± 10 |
| 24 | 695 ± 60 | 287 ± 50 | 760 ± 20 | 380 ± 15 |
| 38 | 874 ± 50 | 488 ± 40 | 870 ± 20 | 510 ± 18 |
| 48 | 680 ± 45 | 105 ± 25 | 660 ± 20 | 120 ± 18 |

Tabelle 6.1: Dominante Längenskalen der Si-Reihe für die verschiedenen Zeiten unter Toluoldampf. Mit A und A* sind die dominanten Längenskalen aus den PSD-Kurven der AFM-Bilder bezeichnet, mit B und B* die dominanten Längenskalen aus den GISAXS-Daten.

| Dampfzeit [h] | A [nm] | A* [nm] | B [nm] | B* [nm] |
|------------------|-----------|------------|-----------|------------|
| 0 | 996 ± 60 | 705 ± 40 | 990 ± 20 | 790 ± 20 |
| 1 | | | 585 ± 10 | 120 ± 10 |
| 3 | 319 ± 30 | 120 ± 20 | 270 ± 10 | 105 ± 10 |
| 6 | | | 300 ± 20 | 120 ± 10 |
| 9 | | | 315 ± 19 | 130 ± 10 |
| 13 | 388 ± 20 | 158 ± 30 | 380 ± 20 | 180 ± 15 |
| 24 | 414 ± 30 | 181 ± 40 | 400 ± 25 | 180 ± 20 |
| 38 | 409 ± 60 | 181 ± 35 | 350 ± 20 | 180 ± 10 |
| 48 | 369 ± 50 | 174 ± 30 | 360 ± 25 | 180 ± 10 |

Tabelle 6.2: Dominante Längenskalen der PI-Reihe für die verschiedenen Zeiten unter Toluoldampf. Mit A und A* sind die dominanten Längenskalen aus den PSD-Kurven der AFM-Bilder bezeichnet, mit B und B* die dominanten Längenskalen, die sich mit den Anpassungskurven aus den GISAXS-Daten ergeben.

Si-Reihe, siehe Abbildung 6.6, sind die großen Längen zu Beginn von über 1 μm als die mittleren Durchmesser von Löchern der netzartigen Strukturen zu erkennen, während die kleine Länge von ca. 150 nm der mittleren Dicke der Stege entspricht. Die sich aus dem Zerfall der Stege nach 3 h unter Toluoldampf bildenden Inseln haben Abstände von etwa 600 nm und mittlere Größen von 400 nm. Im weiteren Verlauf sind nach 13 h längliche

| Dampfzeit [h] | A [nm] | A* [nm] | B [nm] | B* [nm] |
|------------------|------------|------------|-----------|------------|
| 0 | 1170 ± 150 | 195 ± 40 | 1100 ± 90 | 240 ± 30 |
| 1 | | | 1100 ± 90 | 280 ± 30 |
| 3 | 888 ± 90 | 286 ± 40 | 900 ± 80 | 250 ± 30 |
| 7 | 996 ± 120 | 280 ± 50 | 900 ± 90 | 270 ± 30 |
| 14 | | | 950 ± 80 | 270 ± 40 |
| 24 | 995 ± 100 | 301 ± 40 | 900 ± 90 | 270 ± 20 |

Tabelle 6.3: Dominante Längenskalen der DD-Reihe für die verschiedenen Zeiten unter Toluoldampf. Mit A und A* sind die dominanten Längenskalen aus den PSD-Kurven der AFM-Bilder bezeichnet, mit B und B* die dominanten Längenskalen aus den Anpassungsfunktionen der GISAXS-Daten.

| Dampfzeit [h] | A [nm] | A* [nm] | B [nm] | B* [nm] |
|------------------|------------|------------|-----------|------------|
| 0 | 1680 ± 140 | 999 ± 105 | 1650 ± 90 | 980 ± 70 |
| 6 | 795 ± 110 | 276 ± 27 | 790 ± 70 | 320 ± 25 |
| 14 | 721 ± 100 | 286 ± 32 | 700 ± 80 | 300 ± 30 |
| 24 | | | 700 ± 70 | 270 ± 35 |
| 48 | 797 ± 90 | 232 ± 30 | 700 ± 60 | 270 ± 20 |
| 72 | 700 ± 70 | 245 ± 23 | 680 ± 45 | 255 ± 20 |

Tabelle 6.4: Dominante Längenskalen der Br-Reihe für die verschiedenen Zeiten unter Toluoldampf. Mit A und A* sind die dominanten Längenskalen aus den PSD-Kurven der AFM-Bilder bezeichnet, mit B und B* die dominanten Längenskalen aus den Anpassungsfunktionen der GISAXS-Daten.

Inseln entstanden, deren Längen 800 nm und deren Breiten 400 nm entsprechen. Diese Inseln gleichen sich immer mehr aneinander an, nach 24 h haben sie die Längen von ca. 700 nm und Breiten von 300 nm erreicht. Nach 38 h bilden sich Inseln von 500 nm Breite und einem Abstand voneinander, der 900 nm beträgt, aus. Tropfen in zwei Größen, 650 nm und ca. 120 nm, ergeben sich nach 48 h (siehe Abbildung 6.6). Wie Tabelle 6.2 verdeutlicht, gibt es auch auf den PI-Substraten keine Abweichungen zwischen den dominanten Längen aus GISAXS- und AFM-Messungen. Folglich haben sich auch auf diesen Substraten keine charakteristischen Entmischungsstrukturen innerhalb der Entnetzungsstruktur etabliert und eine Diskussion der Topographie ist ausreichend. Der Verlauf für die PI-Reihe (Abbildung 6.7) sieht zu Beginn ähnlich aus, das Netz ist charakterisiert durch Lochdurchmesser von ca. 1 μm und 800 nm. Schon nach 3 h bilden sich zwei Sorten

| Dampfzeit [h] | A [nm] | A* [nm] | A** [nm] | B [nm] | B* [nm] | B** [nm] |
|------------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|-------------|
| 0 | 941 ± 80 | 152 ± 15 | 75 ± 10 | 900 ± 70 | 160 ± 10 | 90 ± 15 |
| 1 | 611 ± 70 | | 85 ± 10 | 660 ± 30 | | 80 ± 10 |
| 3 | 723 ± 80 | 228 ± 30 | 88 ± 18 | 660 ± 60 | 180 ± 30 | 80 ± 12 |
| 7 | | | | 700 ± 60 | 240 ± 30 | 80 ± 12 |
| 14 | 941 ± 90 | 296 ± 40 | 58 ± 17 | 910 ± 70 | 290 ± 50 | 70 ± 14 |
| 24 | 725 ± 80 | 348 ± 40 | 71 ± 15 | 680 ± 45 | 390 ± 20 | 80 ± 10 |

Tabelle 6.5: Dominante Längenskalen der PSP2-Reihe für die verschiedenen Zeiten unter Toluoldampf. Mit A, A* und A** sind die dominanten Längenskalen aus den PSD-Kurven der AFM-Bilder bezeichnet, mit B, B* und B** die dominanten Längenskalen aus den Anpassungsfunktionen der GISAXS-Daten.

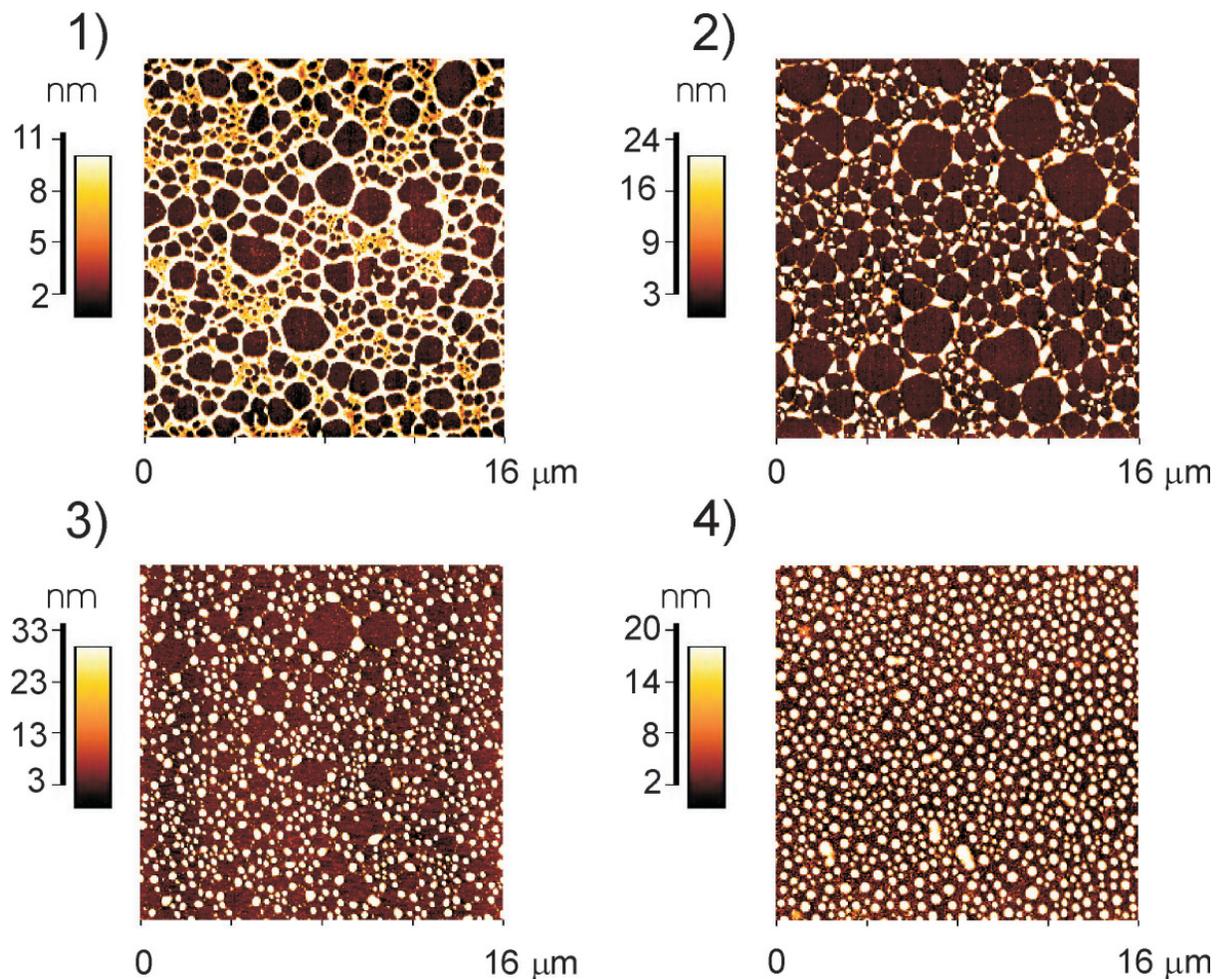


Abbildung 6.6: $16\mu\text{m} \times 16\mu\text{m}$ AFM-Bilder der Si-Reihe. Gezeigt werden die Zeiten nach 1) 0 Stunden, 2) 13 Stunden, 3) 24 Stunden und 4) 48 Stunden unter Toluoldampf.

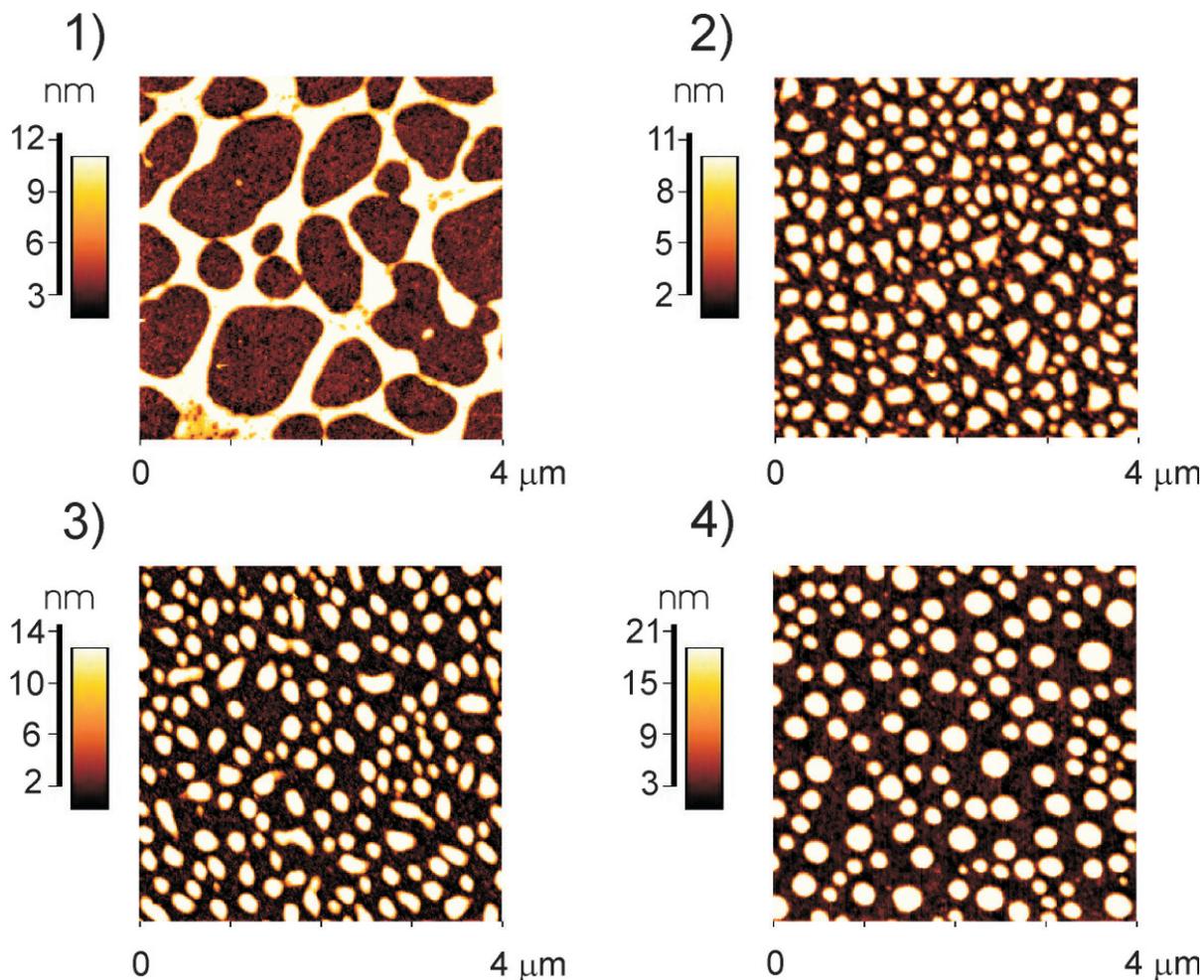


Abbildung 6.7: $4\mu\text{m}\times 4\mu\text{m}$ AFM-Bilder der PI-Reihe. Gezeigt werden die Zeiten nach 1) 0 Stunden, 2) 13 Stunden, 3) 24 Stunden und 4) 48 Stunden unter Toluoldampf.

Inseln aus, längliche mit einer Länge von 300 nm und einer Breite von 120 nm, sowie rundlichere mit Durchmessern von etwa 120 nm. Diese werden im weiteren Verlauf nach 24 h zu zwei Sorten Tropfen mit Durchmessern von 400 nm und ca. 180 nm, woran sich auch nach 48 h unter Toluoldampf nichts ändert.

Die beschichteten Bürsten, d. h. die DD-Reihe, die Br-Reihe und die PSP2-Reihe wurden, wie eingangs erwähnt an der BW4 bei einem Abstand von (12912 ± 2) mm und einem Einfallswinkel $\alpha_i = (0.517 \pm 0.002)^\circ$ vermessen. Die zugehörigen Streukurven sind in Abbildung 6.3 für die DD-Reihe den PSD-Kurven aus den AFM-Messungen gegenübergestellt. Für die dominanten Längenskalen aus den Streuexperimenten und den AFM-Messungen ist eine gute Übereinstimmung festzustellen, siehe Tabelle 6.3, weshalb aufgrund der nicht auftretenden inneren Entmischungsstrukturen eine Untersuchung der Topographie ausreicht. Entsprechende Gegenüberstellungen für die P2VP-Bürsten (Br-Reihe) und die

gemischten Bürsten (PSP2-Reihe) sind in den Abbildungen 6.4 und 6.5 zu finden. Die Tabellen 6.4 und 6.5 zeigen auch hier die gute Übereinstimmung der ermittelten dominanten Längenskalen, die die alleinige Analyse der Topographie rechtfertigen.

Bei den PS-Bürsten sind zu Beginn ohne Bedampfung Inseln zu erkennen, die sich in Abständen von ca. $1.1 \mu\text{m}$ voneinander befinden und eine Breite von 300 nm haben. Daraus bilden sich schon nach 1 h Tropfen von 290 nm Durchmesser mit einem relativen Abstand von 900 nm, was auch dem Zustand nach 24 h unter Toluoldampf entspricht, siehe den Endzustand in Abbildung 6.9.

Bei den P2VP-Bürsten sind am Anfang keine Strukturen erkennbar, das Polymer scheint

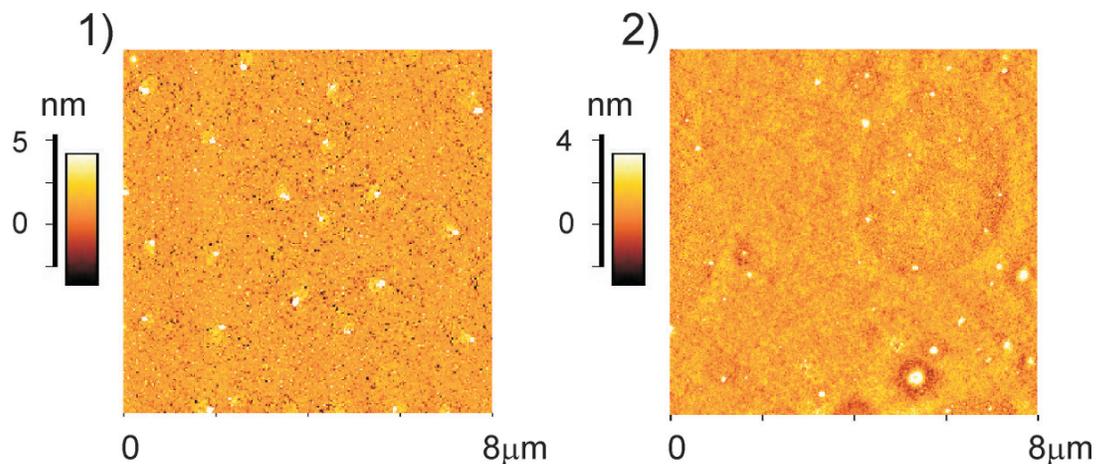


Abbildung 6.8: $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$ AFM-Bilder der 1) P2VP-Bürste und 2) der gemischten Bürste mit Polymermischung vor der Dampfbehandlung.

in den Bürsten zu versinken. Nach 6 h haben sich Tropfen von 300 nm Durchmesser gebildet, die etwa 700 nm voneinander entfernt (siehe Abbildung 6.10) angeordnet sind. Diese Längenskalen bleiben bei den folgenden Bedampfungszeiten im Rahmen des Fehlers konstant. Auch bei den gemischten Bürsten erscheint das Polymer vor Beginn der Dampfbehandlung versunken zu sein, siehe Abbildung 6.8. Nach 3 h haben sich Tropfen von 400 nm und 200 nm ausgebildet, die sich in Abständen von ca. 700 nm voneinander auf der strukturierten Bürste befinden. 80 nm große Strukturen bilden sich durch die Phasenseparation der beiden inkompatiblen Komponenten der Bürste. Nach 14 h nehmen die Abstände auf 900 nm zu, bei Tropfengrößen von 300 nm, siehe Abbildung 6.11.

6.2.1 Vergleich der Endzustände

Zum Vergleich der entstehenden Tropfen wurden wieder die Kontaktwinkel gemessen. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.12 zu sehen. Die Polymermischung, die zu 90 % aus dem polaren PBrS besteht, bildet mit den glatten Oberflächen des Si und des PI einen Kon-

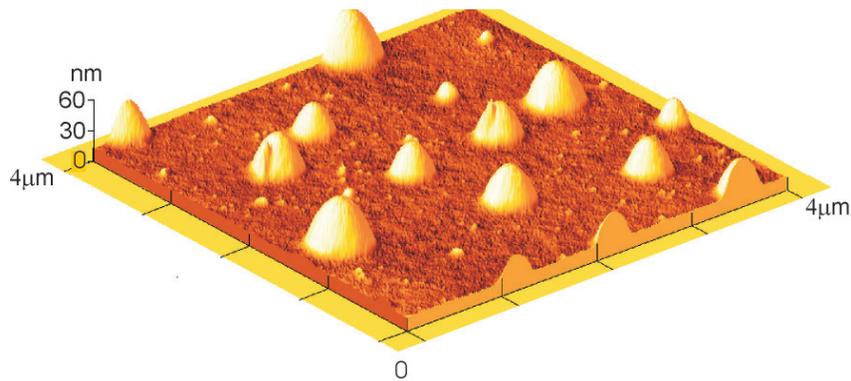


Abbildung 6.9: $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$ AFM-Bild der PS-Bürste mit Polymermischung nach 3 h unter Toluoldampf. Die Höhe des Substrats entspricht der Dicke der Bürste.

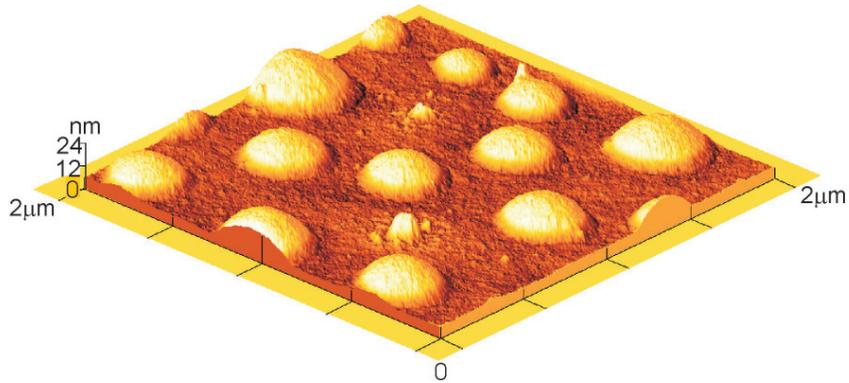


Abbildung 6.10: $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ AFM-Bilder der P2VP-Bürste nach 48 h unter Toluoldampf. Die Höhe des Substrats entspricht der Dicke der Bürste.

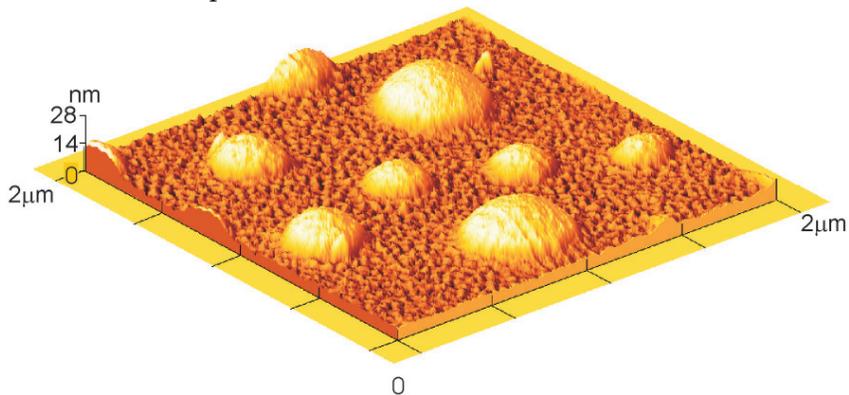


Abbildung 6.11: $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ AFM-Bilder der gemischten Bürste nach 24 h unter Toluoldampf. Die Höhe des Substrats entspricht der Dicke der Bürste.

taktwinkel von $(8.1 \pm 1.7)^\circ$ und $(11.7 \pm 1.7)^\circ$ aus. Das polare Material bevorzugt auch eine polare Oberfläche wie das Si.

Auf den Bürsten ist der Kontaktwinkel auf dem polaren P2VP-Untergrund mit $(5.9 \pm 1.1)^\circ$ kleiner als auf den unpolaren PS-Bürsten mit $(9.4 \pm 1.1)^\circ$. Dazwischen liegt der Winkel von $(8.0 \pm 1.3)^\circ$, der sich bei der gemischten Bürste ergibt. Dabei ist der hohe Fehler zu beachten, der sich zum Teil auf eine schwierige Messung des Kontaktwinkels zurückführen lässt. Die erhaltenen Messwerte haben einen größeren Messfehler als bei glatten Substraten, so dass sich bei den verschiedenen Bürsten nur Tendenzen ablesen lassen. Den geringsten Kontaktwinkel zeigt die mit Ethanol vorbehandelte, gemischte Bürste mit $(5.4 \pm 0.8)^\circ$. Dies lässt sich durch die Umorganisation der Bürste durch das für P2VP selektive Lösungsmittel erklären.

Nach der Vorbehandlung durch das für P2VP gute Lösungsmittel Ethanol ist eine starke Aufrauung zu beobachten $\sigma = (2.4 \pm 0.2)$ nm gegenüber $\sigma = (1.05 \pm 0.04)$ nm bei der gemischten Bürste ohne Ethanolvorbehandlung. Sie entsteht durch die Ausbreitung der P2VP-Ketten unter gleichzeitigem Zusammenfallen der im polaren Ethanol nicht löslichen PS-Ketten, siehe Abbildung 6.13. Bei Anwendung eines selektiven Lösungsmittels wurden theoretisch auch Schichtstrukturen vorhergesagt, in denen das löslichere Polymer, in diesem Fall P2VP, sich an der Oberfläche anlagert während sich die andere Komponente an der Grenzfläche zum Substrat anreichert. Dies erklärt den niedrigen Kontaktwinkel, der im Rahmen des Fehlers demjenigen der reinen P2VP-Bürste entspricht und nicht dem der unbehandelten gemischten Bürste. Die versunkenen Strukturen haben sich nach 38 h unter Toluoldampf aus der Bürste erhoben, siehe Abbildung 6.14. Noch überträgt sich die Strukturierung der Bürste auf die Form des gesamten Tropfens. Durch das Einwirken des Toluols findet eine Umorientierung der Bürste statt, da P2VP in Toluol nur schlecht löslich ist, PS dagegen sehr gut. Die P2VP-Ketten meiden Toluol und ordnen sich in Substratnähe an. PS-Ketten strecken sich in Richtung Oberfläche. Da die bromierte Komponente nicht mit PS mischbar ist, wird sie aus der Bürste gehoben. Die Rauigkeit nimmt leicht auf $\sigma = (1.9 \pm 0.1)$ nm ab. Nach 48 h unter Toluoldampf überträgt sich die Bürstenstruktur nur noch auf den der Bürste angrenzenden Teil des Tropfens, siehe Abbildung 6.15. Die Rauigkeit ist auf $\sigma = (1.1 \pm 0.3)$ nm abgefallen. In den Abbildungen 6.13 bis 6.15 ist die Substrathöhe nicht mit der Dicke der Bürste zu identifizieren, sie ist einer besseren Anschaulichkeit entsprechend gewählt worden. Durch das Eindringen der Polymermischung in die Bürste weicht die Bürstendicke von der ursprünglichen Bürstendicke direkt nach der Präparation ab.

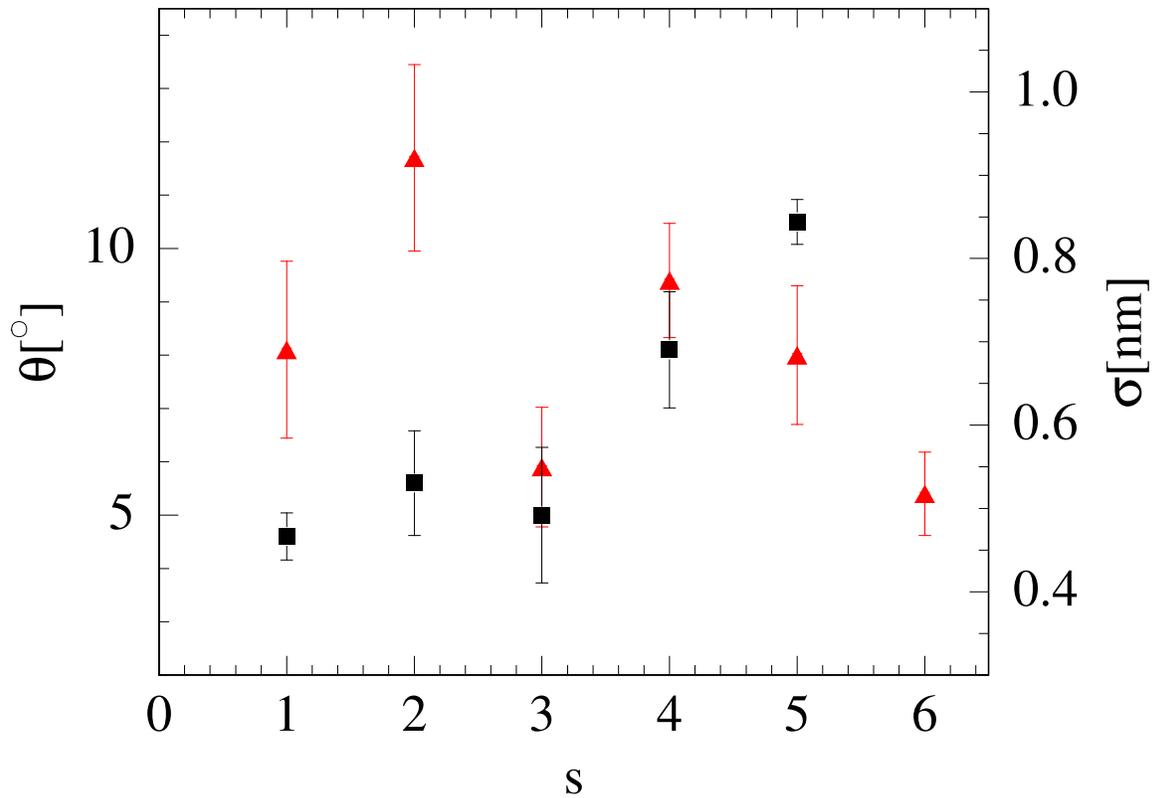


Abbildung 6.12: Kontaktwinkel θ in Grad (rote Dreiecke) und Oberflächenrauigkeit in nm (schwarze Quadrate) für die verschiedenen Substrate: 1) Si, 2) PI, 3) P2VP-Bürste, 4) PS-Bürste und 5) P2VP-PS-Bürste sowie ohne angegebene Rauigkeit 6) Ethanol gespülte P2VP-PS-Bürste. Für die mit Ethanol gespülte Bürste ist keine Rauigkeit eingetragen, da diese im Verlauf der Dampfbehandlung stark variiert, siehe Text.

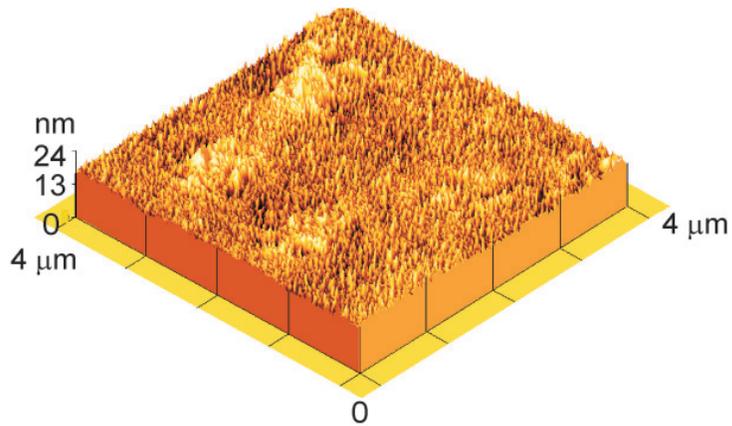


Abbildung 6.13: 3D Darstellung eines $4\mu\text{m}\times 4\mu\text{m}$ AFM-Bildes der mit Ethanol vorbehandelten gemischten Bürste mit Polymermischung vor der Lagerung unter Toluoldampf. Die Substrathöhe ist entsprechend einer besseren Darstellung gewählt.

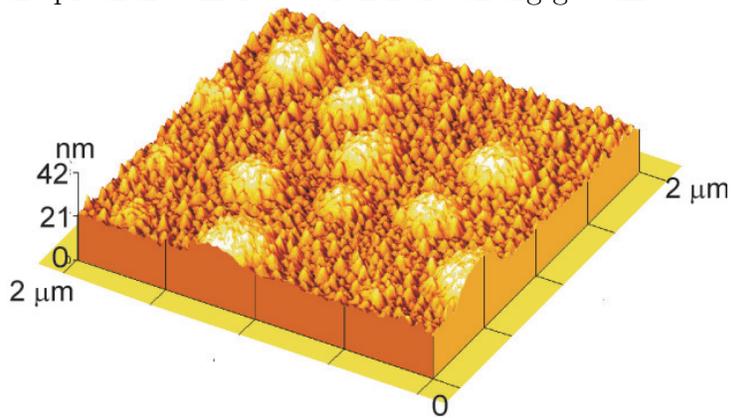


Abbildung 6.14: 3D Darstellung eines $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ AFM-Bildes der mit Ethanol vorbehandelten gemischten Bürste mit Polymermischung nach 38 h unter Toluoldampf. Die Substrathöhe ist entsprechend einer besseren Darstellung gewählt.

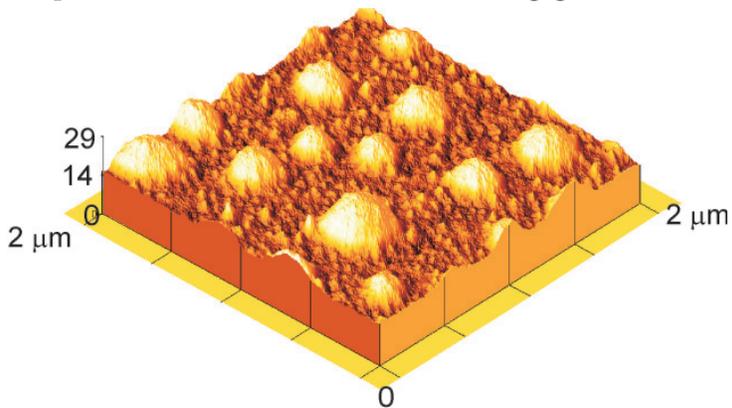


Abbildung 6.15: 3D Darstellung eines $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ AFM-Bildes der mit Ethanol vorbehandelten gemischten Bürste mit Polymermischung nach 48 h unter Toluoldampf. Die Substrathöhe ist entsprechend einer besseren Darstellung gewählt.

6.3 Vergleich der Kinetik

Zum Vergleich der unterschiedlichen Kinetik, die sich schon im unterschiedlichen Verlauf der Entnetzung bemerkbar macht, wird aus den AFM-Bildern der Anteil der entnetzten Fläche an der Gesamtfläche in Prozent gegen die Zeit unter Einwirkung des Toluoldampfes doppeltlogarithmisch aufgetragen.

| Proben-Reihe [Kürzel] | Steigung der Anpassungsgeraden [$\log(\%)/\log(\text{min})$] |
|--------------------------|---|
| Si | 0.054 ± 0.004 |
| PI | 0.072 ± 0.010 |
| PSP2 (Ethanol) | 0.229 |
| DD | 0.018 ± 0.012 |
| Br | 0.030 ± 0.008 |
| PSP2 | $0.052 \pm 0.015, 0.0279$ |

Tabelle 6.6: Steigungen der Anpassungsgeraden aus Abbildung 6.16.

Die unterschiedliche Kinetik entspricht der aus den gemessenen Kontaktwinkeln zu erwartenden Tendenz. Die schnellste Entnetzung ist auf PI-Filmen zu beobachten. Auf P2VP-Bürsten (Br-Reihe) ist die Entnetzung und damit der Materialtransport, am langsamsten, mit Ausnahme der PS-Bürste, die eine noch langsamere Entnetzung zeigt. Verglichen mit dem höheren Kontaktwinkel der Mischung auf der PS-Bürste wäre eine schnellere Entnetzung zu erwarten. Ein Vergleich der Anfangs- mit den Endzuständen liefert jedoch, dass die PS-Bürste schon vor der Dampfbehandlung Inseln zeigt, also den Endzustand schon ohne Toluoldampf fast erreicht hat, was sich im hohen Anfangswert der entnetzten Fläche widerspiegelt. Nach einigen Stunden haben sich Tropfen gebildet, deren Größe sich im Rahmen des ermittelten Fehlers nicht mehr ändert. Das Eingraben der Mischung in die P2VP- und die gemischte Bürste legen zudem einen anderen Transportmechanismus nahe, der sich schon bei den Anfangszuständen abzeichnet. Ein Eindringen der Mischung in die Bürste vor der Bedampfung durch Toluol konnte bei der reinen P2VP-Bürste und der gemischten Bürste beobachtet werden, nicht jedoch im Fall der reinen PS-Bürste.

6.3.1 Berechnung der Van-der-Waals-Wechselwirkung

Da sich als Anfangszustand kein geschlossener Film auf dem Substrat ausbildet, werden im folgenden nur die vereinfachten Van-der-Waals-Wechselwirkungen der Einzelstoffe verwendet. Dazu werden die Hamaker-Konstanten in Lifshitznäherung berechnet, bei der die Hamaker-Konstante zwischen zwei Medien aus den Brechungsindizes n_i und Di-

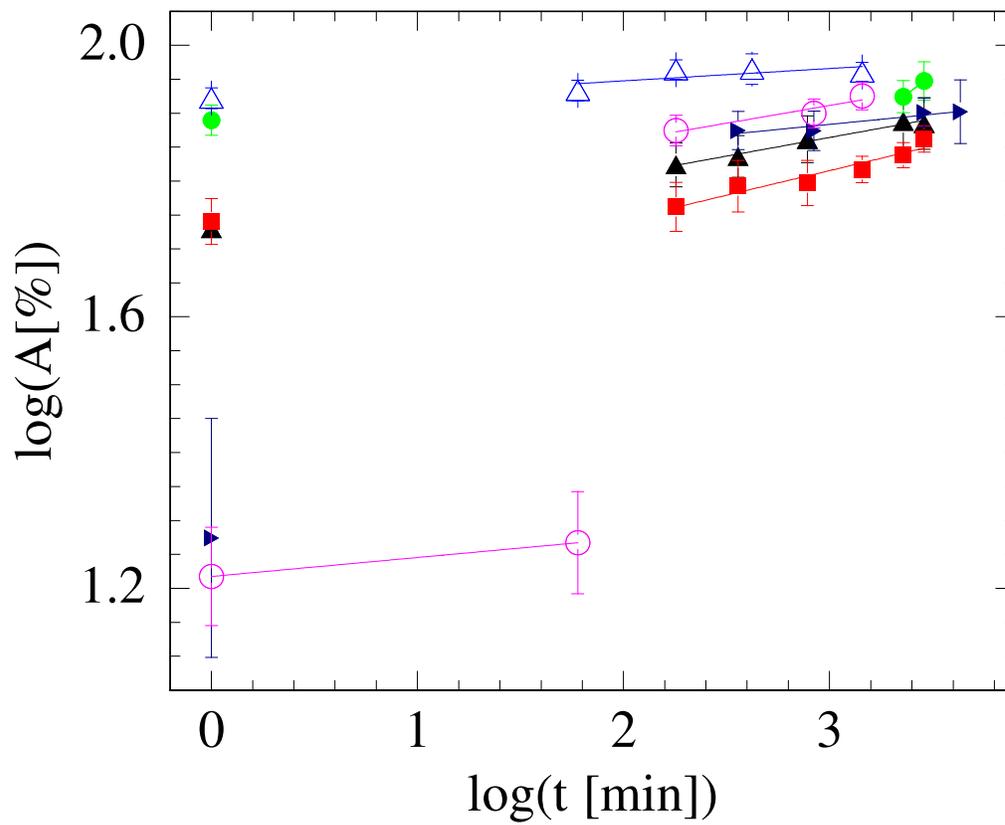


Abbildung 6.16: Doppeltlogarithmische Auftragung des Anteils der entnetzten Fläche in Prozent gegen die Zeit unter Toluoldampf. Gezeigt werden die Daten für die Substrate: Si (schwarze Dreiecke), PI (rote Quadrate), gemischte Bürste (rosa Kreise), P2VP-Bürste (blaue rechtsgerichtete Dreiecke), PS-Bürste (hellblaue leere Dreiecke) und mit Ethanol vorbehandelte gemischte Bürste (grüne Kreise). Die durchgezogenen Linien geben lineare Anpassungsgeraden an die Datenpunkte an, deren Steigungen in Tabelle 6.6 aufgeführt sind.

elektrizitätskonstanten ϵ_i der Materialien unter Vernachlässigung der atomaren Struktur bestimmt wird. Die Medien werden dabei als ideal makroskopisch angenommen¹ [42].

$$A = -\frac{3}{4}kT \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_l}{\epsilon_s + \epsilon_l} \right) \left(\frac{\epsilon_a - \epsilon_l}{\epsilon_a + \epsilon_l} \right) \quad (6.1)$$

$$\frac{3h\nu}{8\sqrt{2}} \frac{(n_s^2 - n_l^2)(n_a^2 - n_l^2)}{\sqrt{n_s^2 + n_l^2} \sqrt{n_a^2 + n_l^2} (\sqrt{n_s^2 + n_l^2} + \sqrt{n_a^2 + n_l^2})}$$

Dabei sind die Medien Luft, Mischung und Substrat mit a, l, s abgekürzt. Die verwendeten n_i und ϵ_i sind im Anhang tabelliert. Ist der Wert von A negativ (positiv), so erfolgt eine abstoßende (anziehende) Wechselwirkung.

Es ergeben sich hier als Werte von A für die Systeme PBrS/SiOx, PBrS/Si und PBrS/PI $-23.1 \cdot 10^{-21}$ J, $19.4 \cdot 10^{-20}$ J und $-10.3 \cdot 10^{-21}$ J. Hierbei wird für die Polymermischung eine den Anteilen an PS und PBrS entsprechende gemittelte Hamaker-Konstante verwendet. Im Falle des PI ergibt sich eine abstoßende Wechselwirkung, bei reinem Si dagegen ergäbe sich ein stabiler Film.

Bei Berücksichtigung der Tatsache, dass sich eine native Oxidschicht auf dem Si ausbildet, ergibt die Berechnung der Wechselwirkung von Si, SiOx und daraufliegendem PBrS(m) für die Kombination aus Si und SiOx einen abstoßenden Wert $A_{\text{Si/Oxm}} = -2.2 \cdot 10^{-21}$ J. Die kombinierte Wechselwirkung des Si- und des SiOx ist wegen der geringen Dicke der Oxidschicht von ca. 1.6 nm nötig, da die Wechselwirkung von Si mit PBrS über diese Distanz verglichen mit der Stärke der Wechselwirkung von SiOx an der Grenzfläche von gleicher Ordnung ist. $A_{\text{Si/Oxm}}$ ist jedoch größer als $A_{\text{PI,m}}$, die Abstoßung ist demnach stärker.

Dies passt nicht zum kleineren Kontaktwinkel von $\theta = (8.1 \pm 1.7)^\circ$ und der langsameren Entnetzung (Geradensteigung $m = (0.055 \pm 0.004)[\log(\text{min})]^{-1}$) der Polymermischung auf Si gegenüber dem Verlauf ($m = (0.072 \pm 0.010)[\log(\text{min})]^{-1}$) und Endzustand ($\theta = (11.7 \pm 1.7)^\circ$) auf PI.

Eine genauere Betrachtung für ein Doppelfilmsystem bei einer geringen Filmdicke der Oxidschicht $d_O = (1.6 \pm 0.1)$ nm muss wie in Kapitel 3 beschrieben durchgeführt werden und erfolgt später in diesem Kapitel. Für die Hamaker-Konstanten zwischen PS und der Mischung (m), bzw. zwischen P2VP und der Mischung ergeben sich die Werte $A_{\text{PSm}} = -8.5 \cdot 10^{-21}$ J und $A_{\text{P2VPM}} = -7.9 \cdot 10^{-21}$ J. Diese sind kleiner als die Hamaker-Konstanten zwischen PI und der Mischung, also ist die Van-der-Waals-Wechselwirkung weniger abstoßend, was gut zu der Beobachtung passt, dass der Kontaktwinkel auf der P2VP-Bürste am kleinsten ist ($\theta = (5.9 \pm 1.1)^\circ$). Der Kontaktwinkel auf der PS-Bürste

¹Im Gegensatz zu [42] wird hier ein anderes Vorzeichen der Hamaker-Konstante verwendet, um mit den Betrachtungen des vorigen Kapitels konsistent zu sein.

liegt mit $\theta = (9.4 \pm 1.1)^\circ$ zwischen den Winkeln auf PI und P2VP, ebenso wie der zugehörige Wert der Hamaker-Konstante zwischen den Werten von A_{PI_m} und A_{P2VP_m} liegt. Wird für die gemischte Bürste eine Mittelung der Hamaker-Konstanten A_{P2VP_m} und A_{PS_m} vorgenommen, so entspricht dies $A_{PS/PSVP_m} = -8.2 \cdot 10^{-21}$ J. Der der gemischten Bürste entsprechende Kontaktwinkel ($\theta = (8.0 \pm 1.3)^\circ$) liegt zwischen den Werten der Kontaktwinkel der Polymermischung auf den einkomponentigen Bürsten.

Werden die untersuchten Proben als makroskopisch ausgedehnt betrachtet ist eine Übereinstimmung zwischen der Stärke der abstoßenden Wechselwirkung und dem Kontaktwinkel zu beobachten. Je größer die abstoßende Wechselwirkung, desto größer der Kontaktwinkel, der mit dem Substrat eingeschlossen wird, siehe dazu Abbildung 6.17. Die Zunahme des Winkels als Funktion des Betrags der Hamaker-Konstanten $\theta(|A|)$ flacht zu größeren $|A|$ ab. Eine Ausnahme bilden die Si-Substrate mit nativer Oxidschicht, da aufgrund der geringen Dicke der Oxidschicht die Schichtstruktur dominiert.

Zwischen dem Wert der Freien Energie g bei dem, bei Berücksichtigung einer kurzreichweitigen Wechselwirkung entstehenden Minimum (an der Stelle $l = l_{min}$), und dem Kontaktwinkel θ gilt, mit der Oberflächenspannung der Flüssigkeit γ , genähert der folgende Zusammenhang:

$$\frac{g(l_{min})}{\gamma} \sim -\frac{\theta^2}{2}$$

Bei Annahme einer linearen Abhängigkeit des Betrags der Freien Energie am Minimum von $|A|$, was bei einer in allen Systemen als vergleichbar angenommenen Stärke der kurzreichweitigen Wechselwirkung gilt, ergibt sich für die Abhängigkeit des Kontaktwinkels θ von $|A|$

$$\theta(|A|) \sim \sqrt{\frac{2|A|}{\gamma}},$$

also ein wurzelförmiger Verlauf, wie ihn Messwerte (θ) und berechnete Werte ($|A|$) nahelegen, siehe Abbildung 6.17.

Da die Schichtstruktur aufgrund der kleinen Filmdicken der Oxidschicht ($d_O = (1.6 \pm 0.1)$ nm) nicht zu vernachlässigen ist, wird im folgenden der Verlauf der effektiven Hamaker-Konstanten für die den untersuchten Systemen entsprechenden Schichtsysteme berechnet. Für die Si-Reihe handelt es sich dabei um ein Doppelschichtsystem von Polymermischung auf Si mit einer Schicht aus SiOx der Dicke (1.6 ± 0.1) nm. Die PI-Reihe bildet wie im vorigen Kapitel gezeigt ein Dreischichtsystem aus Polymermischung auf PI-Unterfilm ($d_{PI} = (93 \pm 1)$ nm) mit darunterliegendem Si mit SiOx-Schicht. Entsprechendes gilt für die Bürsten aus PS ($d_{PS} = (10.4 \pm 0.7)$ nm), P2VP ($d_{P2VP} = (6.4 \pm 0.1)$ nm) und PS/P2VP ($d_{PS/P2VP} = (3.8 \pm 0.2)$ nm), die vereinfacht als Unterfilme mit den Höhen der Bürsten entsprechenden Dicken betrachtet werden. Die gemischte Bürste wird durch die Mittelung der Hamaker-Konstanten von PS und P2VP als Mischung dieser

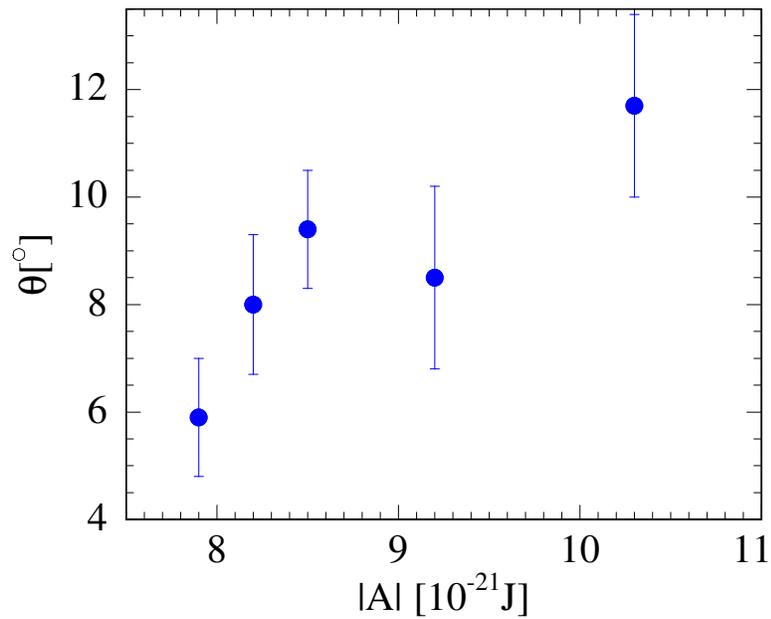


Abbildung 6.17: Kontaktwinkel θ in Grad mit aus den Messungen ermittelter Unsicherheit als Funktion des Betrags der berechneten Hamaker-Konstanten $|A|$. Mit Zunahme des Betrags der Hamaker-Konstanten nimmt der Kontaktwinkel zu. Eine Ausnahme bildet der Wert für die Si-Reihe, aufgrund des zu berücksichtigenden Einflusses des Siliziumoxids, siehe Text.

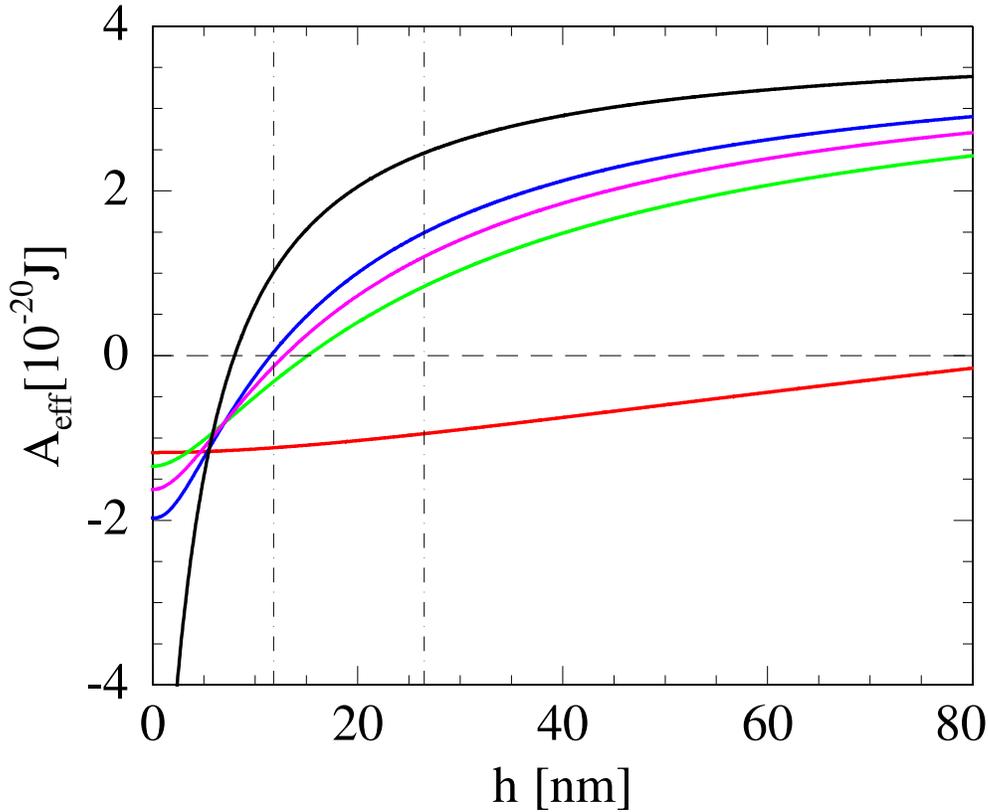


Abbildung 6.18: Verlauf der effektiven Hamaker-Konstanten als Funktion des Oberfilms bei Annahme von Mehrschichtsystemen. Es handelt sich um die Berechnung für die Si-Reihe (schwarz), PI-Reihe (rot), PS-Bürste (grün), P2VP-Bürste (blau), gemischte Bürste (rosa) mit den im Text angegebenen Unterfilmdicken. Die gestrichelte Linie markiert den Übergang von abstoßender zu anziehender Wechselwirkung bei $A_{\text{eff}}(h_0) = 0$. Mit den senkrechten Linien ist der Bereich der experimentell ermittelten Tropfenhöhen markiert.

Komponenten im Verhältnis 1:1 angenommen.

Der Verlauf der effektiven Hamaker-Konstanten als Funktion der Oberfilmdicke ist in Abbildung 6.18 gezeigt. Die Oberfilmdicken sind mit den Tropfenhöhen zu identifizieren, die in den Endzuständen auftreten. In Abbildung 6.18 ist der Bereich der experimentell aus den AFM-Bildern ermittelten Tropfenhöhen markiert. Das Material wird auf dem jeweiligen Substrat einen energetisch günstigen Zustand anstreben. Dies bedeutet vereinfacht, eine möglichst positive Hamaker-Konstante zu erreichen. Erfolgt der Übergang von positiven $A_{\text{eff}}(h)$ bei hohen Oberfilmdicken (Tropfenhöhen) h , so ist energetisch ein hoher Tropfen mit großem Kontaktwinkel θ günstig. Je kleiner die zu $A_{\text{eff}}(h_0) = 0$ gehörenden Werte von h_0 sind, desto kleiner auch der Kontaktwinkel.

Die effektive Hamaker-Konstante für die PI-Reihe (A_{effPI}) ist im Bereich der auftretenden Tropfenhöhen negativ und damit abstoßend (rote Kurve in Abbildung 6.18), was gut zum größten ermittelten Kontaktwinkel ($\theta = (11.7 \pm 1.7)^\circ$) passt. Um die Energie zu minimieren, muss das Material möglichst einen großen Abstand (h) vom Substrat einnehmen, d. h. möglichst hohe Tropfen bilden, wozu ein großer Kontaktwinkel nötig ist.

Die Kontaktwinkel auf den Bürsten stimmen mit dem aus den berechneten Kurvenverläufen erwarteten, relativen Verhalten überein. Bei Betrachtung des Übergangs von negativer zu positiver Hamaker-Konstante ergibt sich für die PS-Bürste die größte Höhe $h > h_0$ aller Bürsten (grüne Kurve in Abbildung 6.18). Damit konsistent ist auch der Kontaktwinkel ($\theta = (9.4 \pm 1.1)^\circ$) größer als auf der P2VP-Bürste ($\theta = (5.9 \pm 1.1)^\circ$), für die schon bei kleineren h positive $A_{effP2VP}$ erreicht werden. Kontaktwinkel ($\theta = (8.0 \pm 1.3)^\circ$) und Wert des Nulldurchgangs h_0 der gemischten Bürste liegen zwischen denen der beiden Homopolymerbürsten (rosa Kurve in Abbildung 6.18). Die Si-Reihe zeigt relativ zur PI-Reihe einen kleineren Wert von h_0 , was zum kleineren Kontaktwinkel von ($\theta = (8.0 \pm 1.3)^\circ$) gegenüber dem auf dem PI-Film passt. Verglichen mit dem Verlauf der Kurven, der zu den Bürsten gehörenden Schichtsysteme wäre ein kleinerer Kontaktwinkel als auf der P2VP-Bürste zu erwarten. Dies ist mit zusätzlichen Termen, die aus der Bürstenstruktur resultieren zu erklären, welche den Kurvenverlauf entlang der y -Achse verschieben können, was zu kleineren h_0 für die Bürsten führt. Die Beschreibung der Si- und der PI-Reihe als Schichtsystem liefert ein qualitativ zu den experimentell bestimmten Kontaktwinkeln passendes Verhalten. Eine Übereinstimmung ist auch beim Vergleich der berechneten Kurvenverläufe mit den experimentellen Daten der verschiedenen Bürsten untereinander festzustellen. Beim Vergleich der Si-Reihe mit den Bürsten ist eine Abweichung der erwarteten relativen Größe der Kontaktwinkel auf Si und auf den Bürsten festzustellen, was mit der Vernachlässigung von zusätzlichen Termen, die die Bürstenstruktur beschreiben zu erklären ist.

Zusätzlich zu den rein enthalpischen Beiträgen sind also bei der Benetzung von Bürsten auch entropische Beiträge wichtig.

6.3.2 Entnetzung auf Bürsten

Ein durch ein Polymer nicht benetzbares Substrat kann durch die Verankerung von Polymeren derselben Sorte benetzbar werden. Wird die Dichte der verankerten Polymere erhöht, so ist ein erneuter Übergang von Benetzung zu Entnetzung möglich [17]. Diese beiden Fälle werden als allophobisch und autophobische Bereiche bezeichnet [62]. Die Größe des Pfropfdichtenbereichs, in dem die Bürste benetzbar ist, wird umso größer, je kurzkettiger die freien Polymerketten sind. Dies konnte theoretisch mit Methoden der selbstkonsistenten Feldtheorie beschrieben werden [68, 17]. Im folgenden Abschnitt wird

das Verhalten einer Polymerschmelze mit sich von den Bürstenmonomeren unterscheidenden Monomeren auf der Bürste untersucht.

Die Polymerbürste

Die Struktur einer Bürste und die Konformation der verankerten Polymerketten ergeben sich aus konkurrierenden osmotischen und elastischen Effekten. Die Monomer-Monomer-Wechselwirkungen streben dabei ein Quellen der Bürste an, wohingegen die Elastizität der Polymerketten der Ausdehnung entgegenwirkt. Eine Erhöhung der Pfropfdichte (mittlere Anzahl der verankerten Polymere pro Fläche) führt in gutem Lösungsmittel zu einer Streckung der Ketten und somit zu einer dichteren Bürste [3, 32, 70, 29]. Überschreitet die Pfropfdichte σ einen vom Lösungsmittel abhängigen Wert, dann wird das Lösungsmittel aus der Bürste verdrängt und die Bürste ist „trocken“.

Bürste mit Polymerschmelze aus gleichen Monomeren

Wird eine Homopolymerschmelze, aufgebaut aus der gleichen Monomersorte wie die Bürste, mit dieser in Kontakt gebracht, dringt sie in die Bürste ein. Einerseits ist das Eindringen in die Bürste für die Schmelze entropisch günstiger, andererseits kostet es die Bürste elastische Energie, weil die Bürstensegmente nahe der Oberfläche sich zusätzlich strecken müssen. Die sich aus diesen konkurrierenden Beiträgen ergebende Eindringtiefe λ ist als Funktion der Pfropfdichte σ und der Kettenlänge N der freien Polymere (der Schmelze) gegeben durch $\lambda = a\sigma^{-1/3}N^{1/3}$, [54, 109]. Hier ist a die effektive Ausdehnung eines Monomers, die sogenannte Kuhnsche Segmentlänge. Bei kurzen Kettenlängen der Schmelze kann es zur vollständigen Benetzung kommen.

Für Bürsten einer hohen Pfropfdichte mit der Dicke $d \simeq N\sigma a$ und einer Polymerschmelze aus langkettigen Polymeren, die nur innerhalb einer Eindringtiefe λ in Kontakt mit der Bürste sind, bildet sich eine trockene Bürste. Die sich ergebende Benetzbarkeit des Substrats durch die Bürstenstruktur wurde in der Literatur auf unterschiedliche Weise berücksichtigt. Ein Spreitungsparameter, zur Bestimmung der Benetzbarkeit des Substrats setzt sich nach [50] zusammen aus:

$$S = -\gamma_{vm} + \gamma_{vb} + \alpha \left[\gamma_{mb} - k_B T \left[\frac{B}{\lambda a} - \frac{C\lambda}{Pa^3} \right] \right] \quad (6.2)$$

$\gamma_{vm}, \gamma_{vb}, \gamma_{mb}$ sind die Oberflächenspannungen zwischen Luft/Schmelze, Luft/Bürste und Schmelze/Bürste, P gibt den Polymerisationsgrad der Ketten der Schmelze an, B und C sind Konstanten von der Größenordnung 1. Der Parameter α berücksichtigt die durch die Bürstenstruktur auftretende Rauigkeit, die zu einer größeren Kontaktfläche zwischen

Bürste und Schmelze führt, als das bei einem ideal glatten Substrat ($\alpha = 1$) der Fall wäre. Die ersten drei Terme in Gleichung (6.2) behandeln die Dreiphasengrenzfläche unter Vernachlässigung der Bürstenstruktur.

Der erste Term in der Klammer gibt den Anteil der elastischen Energie an, der durch die Ausdehnung der Bürstenpolymere an der Grenzfläche entsteht. Den entropischen Anteil an der freien Energie durch das Eindringen von Polymeren aus der Schmelze in die Bürste berücksichtigt der zweite Term. Letzterer ist für Kettenlängen Na der Bürste mit der Eigenschaft $P < N^{2/3}\sigma^{-2/3}$, also für kürzere Ketten der Schmelze gültig.

Dieser Ansatz liefert bei dickeren Filmen von ca. 250 nm Oberfilm auf verschieden stark vernetzten Polymeren (diese haben bürstenähnliche Eigenschaften) mit Dicken im Bereich von (200-600) nm eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen für das System von statistischen Copolymeren aus Ethylethylen und Ethylen auf einem vernetzten Substrat der selben Polymere [50]. Im Bereich der ultradünnen Polymerfilme, wo eine Modellierung durch Oberflächenspannungen aufgrund der dominierenden Van-der-Waals-Wechselwirkung nicht mehr möglich ist, verliert Gleichung (6.2) ihre Gültigkeit. Eine enthalpische Wechselwirkung zwischen Polymersegmenten unterschiedlicher Monomersorte ist in ihr ebenfalls nicht enthalten.

In dieser Arbeit wird nun erstmals für den Bereich der ultradünnen Filme der folgende Ansatz, zusammengesetzt aus den unterschiedlichen Beiträgen aus [29, 54, 109, 12] verwendet:

$$g(\lambda, l) = \frac{A}{\pi l^2} + k_B T \left[\frac{1}{a\lambda} + \frac{\sigma\lambda^2}{Na^4} + \frac{\chi\lambda}{4a^3} \right] \quad (6.3)$$

Der erste Term berücksichtigt die Van-der-Waals-Wechselwirkung. Dabei ist A die Hamaker-Konstante der Materialien von Bürste und Schmelze berechnet aus Gleichung (6.1), l der Abstand eines Monomers von der Grenzfläche. Die Eindringtiefe ist aus der Minimierung der freien Energie zu bestimmen, für $|\chi| \leq (\pi^8 48)^{1/3}(\sigma/N)^{2/3}$ ist die Bürste eine enthalpisch trockene Bürste [12, 50]. Die Eindringtiefe λ weicht von der für identische Monomere in Bürste und Schmelze ab. Ist das System mischbar ($\chi < 0$), nimmt λ zu, im gegenteiligen Fall wird die Schmelze aus der Bürste verdrängt. Der erste Term in der Klammer von Gleichung (6.3) gibt für eine Schmelze den entropischen Anteil der freien Energie an, der durch das Eindringen von Polymeren aus der Schmelze in die Bürste entsteht, im Falle langer Ketten der Schmelze mit $P > N^{2/3}\sigma^{-2/3}$. Den Anteil der elastischen Energie, der durch die Ausdehnung der Bürstenpolymere an der Grenzfläche entsteht gibt der zweite Term an. Zusätzlich ist ein Mischungsterm, der die enthalpische Wechselwirkung zwischen den Polymeren der Bürste und der Schmelze berücksichtigt, addiert. Hier wird die unterschiedliche Kuhn'sche Segmentlänge für die Polymere von Bürste und Schmelze vernachlässigt. Die Ausbildung der Grenzfläche und damit die Breite der Eindringtiefe λ entsteht wie oben erwähnt durch Minimierung der freien Energie der Grenzfläche.

Im folgenden wird eine grobe Abschätzung der auftretenden Terme, die die büstrenspezifischen Eigenschaften beschreiben, vorgenommen. Dabei kann es sich allenfalls um qualitative Aussagen handeln, da sowohl das verwendete Modell der zur freien Energie beitragenden Terme nicht für den Fall inkompatibler Monomere in Bürste und Schmelze aufgestellt wurde, als auch bei der Bestimmung der nötigen Parameter Näherungen verwendet werden mussten. Die Parameter der untersuchten Proben finden sich im Anhang. Dort wird auch die Berechnung der weder experimentell noch in der Literatur zugänglichen Parameter erläutert.

Schmelze auf PS-Bürste

Die Polymermischung wird durch eine Schmelze aus PBrS genähert. Dabei werden eine eventuelle Entmischung von PS und PBrS sowie Anreicherungen und unterschiedliche Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten mit der Bürste vernachlässigt, da eine Modellierung eines derart komplexen Systems schwierig ist und auch in der Literatur nicht durchgeführt wurde. Es ist anzunehmen, dass die zu 90 Prozent in der Mischung enthaltene bromierte Komponente das Verhalten dominiert, worauf sich im vorigen Abschnitt schon Hinweise fanden (Verhalten auf der vorbehandelten gemischten Bürste). Zunächst wird die Eindringtiefe in die Bürste bestimmt. Dazu wird der Teil der Freien Energie, der durch die Bürste entsteht (Terme in eckigen Klammern) als Funktion von λ minimiert. Es ergibt sich mit den Parametern $\sigma = 0.1$, $\chi = 0.16$, $a = 0.76$ nm, $N = 200$ (siehe dazu Tabelle C.3 im Anhang) eine Eindringtiefe von 3.6 nm. Der daraus berechnete Beitrag zur freien Energie ist positiv, verringert also die Abstoßung und fördert die Benetzung. Die in Gleichung (6.3) bestimmten Beiträge sind auf eine Fläche der Größe a^2 bezogen. Multiplikation mit a^2 liefert einen mit der Hamaker-Konstanten vergleichbaren Wert. Der Betrag der effektiven Abstoßung A^* reduziert sich dadurch um $1.2 \cdot 10^{-21}$ J.

Schmelze auf P2VP-Bürste

Auch in diesem Abschnitt wird die tatsächlich vorliegende Polymermischung nicht berücksichtigt, sondern nur mit einer Schmelze aus PBrS, das zu 90 Prozent in der Mischung enthalten ist gerechnet. Durch die geringere Pflöpfdichte $\sigma = 0.06$ und die bessere Kompatibilität der Monomere aus Bürste und Schmelze ($\chi = 0.04$) ist die Eindringtiefe auf 4.7 nm erhöht. Auch hier ist der Beitrag zur freien Energie positiv, verringert also die Abstoßung um $1.3 \cdot 10^{-21}$ J und fördert die Benetzung.

Gemischte Bürste

Hier müssen die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Monomeren der Bürstenpolymere, sowie der freien Polymere mit den unterschiedlichen Monomeren der Bürste berücksichtigt werden. Dazu werden in erster Näherung zwei zusätzliche Wechselwirkungsterme eingeführt. Diese haben die gleiche Struktur wie der Wechselwirkungsterm in Gleichung (6.3), mit den zugehörigen χ -Parametern:

$$g(\lambda, l) = \frac{A}{12\pi l^2} + k_B T \left[\frac{1}{a\lambda} + \frac{\sigma\lambda^2}{Na^4} + \frac{1}{2} \left(\frac{\chi_1\lambda}{4a^3} + \frac{\chi_2\lambda}{4a^3} \right) + \frac{\chi_3 N\sigma}{4a^2} \right]$$

$\chi_{1,2}$ bezeichnet die Wechselwirkung der Schmelze mit den Polymeren der Bürste der Sorte 1 und 2, während χ_3 die Wechselwirkung der Bürstenpolymere miteinander, in der Bürste der Ausdehnung $N\sigma a$ beschreibt. Der Beitrag zu g ist wieder positiv, $1,6 \cdot 10^{-21}$ J, fördert also die Benetzung. In allen Fällen begünstigt die Bürstenstruktur die Benetzung der Grenzfläche, ist aber gegenüber dem Einfluss der Van-der-Waals-Wechselwirkung an der Grenzfläche klein.

In dieser sehr groben Abschätzung werden die unterschiedlichen effektiven Monomergößen vernachlässigt. Desweiteren ist der hinzugefügte Mischungsterm zwischen den Bürstenpolymeren nur ein grober Ansatz, der zu einer Überschätzung dieses Teils der Energie führt. Allgemein muss hinzugefügt werden, dass die berechneten Zusatzterme in Gleichung (6.2) und (6.3) in der Literatur für kompatible Polymere bestimmt wurden, eine konsequente Berücksichtigung einer abstoßenden Wechselwirkung zwischen unterschiedlichen Monomeren wurde dort nicht durchgeführt [54, 29]. Ebenso wenig ist die genaue Anfangsstruktur der gemischten Bürste berücksichtigt worden. Diese kann sich je nach Vorbehandlung stark unterscheiden (ripple- oder layer-Struktur). Hier wurde die Bürste als jeweils mit gleicher Wahrscheinlichkeit mit den beiden Polymersorten bepfropft angenommen. Qualitativ wird bei Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen der hier erhaltene positive Beitrag zur Freien Energie erwartet. Allerdings ist er im Vergleich mit den effektiven Hamaker-Konstanten der Schichtstrukturen zu klein. Eine Verschiebung der Kurvenverläufe für die Bürsten in 6.18, müsste größer sein, um mit den experimentellen Beobachtungen übereinzustimmen (Der Kontaktwinkel auf Si wird im Vergleich zu den Polymerbürsten unterschätzt). Der 10-fache Wert der berechneten entropischen Beiträge würde den zu den ermittelten Messwerten passenden Verlauf ergeben.

6.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das Entnetzungsverhalten einer Polymermischung auf komplexen Substraten, sogenannten Bürsten untersucht. Verglichen wurden die Kinetik und die

unterschiedlichen Endzustände auch mit dem Verhalten der Mischung auf einem dicken PI-Film ($d_{PI} = (93 \pm 1)$) nm und einem basisch gereinigten Si-Wafer mit Oxidschichtdicke von ($d_O = 1.6 \pm 0.1$) nm. Neben reinen Bürsten (PS und P2VP) mit unterschiedlicher Kompatibilität zur Polymermischung wurden auch gemischte Bürsten untersucht. Bei Kontakt mit einem für eine der beiden Bürstenkomponenten selektiven Lösungsmittel sind diese in ihren Benetzungseigenschaften schaltbar [71]. Durch Spülung mit Ethanol, das ein gutes Lösungsmittel für P2VP ist, findet eine Umorientierung dieser Komponente an die Oberfläche, bei gleichzeitigem Zusammenkrümmen der unpolaren PS-Moleküle statt. Die gemischte Bürste ähnelt einer reinen P2VP-Bürste und ist für polare Stoffe benetzbar. Eine erneute Schaltung hin zu einer Benetzbarkeit durch unpolare Materialien ist durch die Spülung mit Toluol möglich, wodurch die unpolare PS-Komponente sich an der Oberfläche anlagert.

Das Entnetzungsverhalten auf unbehandelten PS- und P2VP-Bürsten wurde mit dem auf unbehandelten gemischten und mit Ethanolspülung vorbehandelten gemischten PS/P2VP-Bürsten verglichen. Dazu wurden die dominanten Längenskalen durch AFM und GISAXS bestimmt. Die Ergebnisse der beiden sich ergänzenden Methoden stimmten gut überein. Bei den konventionellen Substraten (Si und PI) hat der vorliegende Anfangszustand eine netzartige Struktur, die durch geringe Konzentrationen der Polymermischung in Toluol erreicht wurde. Die Mobilisierung der Polymere wurde durch Lagerung unter Toluoldampf für definierte Zeiten erreicht. Diese Netze zerfallen in Inseln, die sich zu Tropfen umbilden. Auf den PS-Bürsten entstand keine netzartige Struktur, sondern es bildeten sich schon zu Beginn Inseln, die im weiteren Verlauf zu Tropfen wurden. Bei der P2VP- und der gemischten Bürste lag als Anfangszustand die Mischung in der Bürste vergraben vor. Durch die Toluoldampfbehandlung ergaben sich schon nach wenigen Stunden Tropfen. Es erfolgte also ein Transport parallel zum Normalenvektor der Oberfläche.

Die Kontaktwinkel der Endzustände, wie auch der Übergang in den Endzustand, entsprachen größtenteils dem durch die Berechnung der Hamaker-Konstanten für die verschiedenen Systeme erwarteten Verlauf. Dabei wurden die Komponenten als zunächst makroskopisch ausgedehnt angesetzt. Der kleinste Betrag der Hamaker-Konstanten ergab sich für den Fall der P2VP-Bürste, die auch den langsamsten Entnetzungsverlauf zeigte. Am schnellsten erfolgte die Entnetzung auf dem PI-Film, für den sich der größte Kontaktwinkel und die betraglich größte Hamaker-Konstante ergaben. Im Fall der mit Ethanol vorbehandelten gemischten Bürste ergab sich ein Kontaktwinkel, der dem einer reinen P2VP-Bürste entspricht und nicht dem der unbehandelten, gemischten Bürste. Dies erklärt sich durch die bei der vorbehandelten Bürste entstehende Anreicherung der P2VP-Komponente an der Oberfläche. Für die Si-Reihe konnte keine gute Übereinstimmung der makroskopischen Hamaker-Konstanten mit dem experimentell bestimmten Kontaktwinkel

gefunden werden, da hier eine Vernachlässigung der Schichtstruktur aufgrund der dünnen SiO_x-Schicht nicht gerechtfertigt ist.

Deswegen wurde anschließend eine Berechnung der effektiven Hamaker-Konstanten für Schichtsysteme durchgeführt. Die Bürsten wurden jeweils durch ihrer Höhe entsprechend dicke Unterfilme aus PS, P2VP und einer Mischung aus PS und P2VP für die PS-, die P2VP- und die gemischte Bürste modelliert. Die Oberfilmdicke ist mit der Tropfenhöhe im Endzustand zu identifizieren. Ein Vergleich der, zum Erreichen einer energetisch günstigen, positiven Hamaker-Konstanten nötigen Tropfenhöhe, liefert eine gute qualitative Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Kontaktwinkeln. Je höher der Tropfen sein muss, um eine positive effektive Hamaker-Konstante zu erreichen, desto größer ist der zugehörige Kontaktwinkel. Der Vergleich der Bürstensubstrate untereinander sowie der Si- und der PI-Reihe miteinander ergibt eine jeweils qualitativ gute Beschreibung der Messergebnisse. Die Abweichung vom berechneten Verlauf des Kontaktwinkels auf Si im Vergleich zu dem auf den Bürsten ist durch die Vernachlässigung büstrenspezifischer Terme zu erklären, die die effektive Hamaker-Konstante modifizieren.

Unterschiedliche, in der Literatur verwendete Ansätze zur Berücksichtigung derartiger entropischer Beiträge zur Freien Energie [109, 29, 50] wurden diskutiert und die im Fall von nanoskopischen Strukturen relevanten Beiträge identifiziert und zusammengestellt. Dabei wurde die Polymermischung genähert durch eine Schmelze aus PBrS, das in der Mischung zu 90 Prozent enthalten ist und damit das experimentell bestimmte Verhalten dominiert. Entmischungen und Anreicherungen wurden vernachlässigt.

Als zusätzliche Terme ergeben sich durch die büstenartigen Substrate elastische Anteile, die sich einer Durchdringung der Bürste widersetzen und entropische Anteile durch für die Bürsten- und Schmelzenpolymere zusätzlich zugängliche Bereiche an der Grenzfläche. Des Weiteren sind Mischungsterme durch die Wechselwirkung der unterschiedlichen Monomersorten in Schmelze und Bürste zu berücksichtigen. Um diese Beiträge zu bestimmen, mussten Näherungen für weder experimentell noch in der Literatur zugängliche Größen gefunden werden. Dies und die Tatsache, dass die bestimmten Beiträge ursprünglich für identische oder zumindest kompatible Monomere in Bürste und Schmelze berechnet wurden zeigt, dass die berechneten effektiven Wechselwirkungen allenfalls qualitative Aussagen erlauben. Die entropischen Beiträge aller Bürsten fördern die Benetzung, werden aber bei Vergleich mit den experimentell für Si und die Bürsten ermittelten Kontaktwinkeln stark unterschätzt.

Kapitel 7

Der trocknende Tropfen

Das Trocknen eines Tropfens aus Lösungsmittel und gelösten Teilchen führt durch das Verdampfen des Tropfens zum Transport der zu Beginn homogen in der Lösung verteilten, gelösten Teilchen innerhalb des Tropfens. Es ergeben sich z. T. komplexe Strukturen, die aus dem Wechselspiel mehrerer dynamischer Beiträge zum Fluss resultieren. In diesem Kapitel werden die Strukturen, die durch das Trocknen eines makroskopischen Tropfens (Polymermischung gelöst in Toluol) entstehen, untersucht.

7.0.1 Das Trocknen eines Tropfens

Beim Trocknen eines Tropfens bestehend aus Lösungsmittel und gelösten Stoffen ergeben sich Trocknungsringe. Diese sind für eine Vielzahl von Materialien zu beobachten, wenn als Anfangszustand ein Tropfen mit von Null verschiedenem Kontaktwinkel sowie eine Fixierung der Kontaktlinie („Pinning“) vorliegt und ein Verdampfen des Lösungsmittels erfolgt [22]. In [22, 23] wurde gezeigt, dass die Einflüsse von Gravitation, Temperaturgradienten und Diffusion bei der Bildung eines Trocknungsrandes für eine Vielzahl von verschiedenen Lösungen und Substraten zu vernachlässigen sind. Dagegen erweisen sich die Fixierung der Kontaktlinie sowie die Verdampfung des Lösungsmittels am Rand des Tropfens als notwendige Bedingungen zur Entstehung eines Trocknungsrandes.

Durch das „Pinning“ der Kontaktlinie erfolgt, wenn Lösungsmittel am Rand des Tropfens verdampft, der radiale Fluss von Material nach außen, um die Verluste an Material, die durch die Verdampfung entstanden, zu kompensieren. Die Oberflächenspannung erzwingt die Form des Tropfens. Innerhalb eines Zeitintervalls Δt , in dem eine gewisse Menge von Lösungsmittel gleichmäßig entlang der Oberfläche verdampfen würde, muss die durch die Oberflächenspannung geforderte Form bewahrt bleiben, was zu lokal unterschiedlichen Höhenreduktionen führt. Dieser Unterschied zwischen gleichmäßiger Reduktion der Höhe durch Verdampfung und im Abstand vom Rand zunehmender Höhenreduktion aufgrund

der vorgegebenen Oberflächenspannung, muss durch radialen Fluss nach außen ausgeglichen werden. Dieses Problem kann in Analogie zur Elektrostatik gelöst werden [22]. Anreicherungen von gelösten Stoffen an der Ober- oder Grenzfläche sowie durch Gradienten in der Temperatur oder der Konzentration induzierte Kreisströme wurden bei dieser Betrachtung vernachlässigt. Der Mechanismus der Ringbildung kann durch Verwendung eines durch das Lösungsmittel löslichen Substrats zur kontrollierten Herstellung von Masken zur Mikrolinsenproduktion verwendet werden, wie in [121] durch Simulation untersucht wurde.

Der Fluss nach außen wird durch die Erhöhung der Oberflächenspannung, die am Rand entsteht, verstärkt. Eine höhere Verdampfungsrate am Rand, die zu einer stärkeren Kühlung führt und die Anreicherung der gelösten Teilchen an der Kontaktlinie erhöhen dort die Oberflächenspannung. Das verstärkt den Zufluss an weiteren Teilchen [34]. Wirken Reibungskräfte an der Grenzfläche der Strömung entgegen, so entstehen innerhalb des Tropfens konzentrische, schmalere Trocknungsringe [1]. Sie entstehen durch die Ablagerung von Material jedesmal dann, wenn die Flüssigkeit beim vorhergesagten oszillatorischen Trocknungsverlauf zum Stillstand kommt.

Eine nach innen gerichtete Strömung von gelösten Teilchen wurde in [48] für flüchtige Lösungsmittel auf thermisch leitenden Substraten gefunden. Sie entsteht durch verdampfungsinduzierten Marangonifluss. Die inhomogene Verdampfung von Lösungsmittel führt sowohl zu lokalen Temperatur-, als auch Konzentrationsänderungen. Als Marangoni-Effekte werden allgemein Instabilitäten bezeichnet, die durch lokale Änderung der Oberflächenspannung γ entstehen. Diese ist sowohl von der Konzentration c der gelösten Teilchen (je höher c , umso größer γ), als auch von der Temperatur T (je höher T , desto kleiner γ) abhängig. Entsteht eine Strömung aufgrund eines Temperaturgradienten senkrecht zur Flüssigkeitsgrenzfläche, so wird sie als Marangoni-Instabilität bezeichnet, ist ein parallel zur Grenzfläche gerichteter Gradient die Ursache, wird von hydrothermischer Instabilität gesprochen.

Fingerartige Instabilitäten treten auf, wenn eine Flüssigkeit unter dem Einfluss von äußeren Kräften wie z. B. Gravitation, Scherkräften an der Oberfläche oder Gradienten in der Oberflächenspannung spreitet, [124, 60, 20]. Die Marangoni-Bénard Konvektion [120] wurde in [34] als Ursache für Fingerinstabilitäten gefunden. Sie ist ein von der inhomogenen Temperaturverteilung an der Oberfläche, die einen zum Substrat senkrechten Gradienten in der Oberflächenspannung zur Folge hat, hervorgerufener Effekt. Der Oberflächenspannungsgradient ist die Ursache für konvektionsartige Strömungen der, sich unter der Oberfläche befindenden Flüssigkeit. Aufgrund des erhöhten Temperaturgradienten am Rand des Tropfens treten die Konvektionsströme verstärkt dort auf. Unterhalb einer kritischen Temperaturdifferenz treten keine Konvektionen auf. Entlang der Kontaktlinie entstehende

Marangoni-Bénard-Konvektionszellen bilden sich durch eine Störung der glatten Grenzfläche. Wärmere Teile der Flüssigkeit gelangen nach oben, kältere Teile aus der Flüssigkeit an der Oberfläche werden durch das Eintauchen in Richtung Substrat erwärmt. Die sich nach oben bewegenden Teile erhöhen durch die Abkühlung ihre Oberflächenspannung und ziehen damit Material nach, analog verringert sich die Oberflächenspannung nach unten strömender Regionen. Von unten wird wärmere Flüssigkeit nachströmen, was den Fluss durch den Gradienten in γ verstärkt [87].

Die Vielfalt der zur Strömung beitragenden Mechanismen, die stark von der Verdampfungscharakteristik des Lösungsmittels abhängen [26], beeinflusst die beim Trocknen entstehenden Strukturen. Kontrollierter Fluss von Material kann zur Strukturierung von Substraten verwendet werden. Von Kimura und Mitarbeitern wurde z. B. das Trocknen und Fließen eines Tropfens aus Diblockcopolymeren in Lösung zur Herstellung von geordneten Nano-Strukturen über einen Bereich von von mehreren μm genutzt [51]. Die senkrecht zum Rand eines Tropfens aus einer Polymermischung auftretenden Instabilitäten und Strukturen, die aus der Phasenseparationen entstehen, werden im folgenden analysiert.

7.1 Probenpräparation

Als Substrat wurde ein basisch gereinigter Si-Wafer mit einem PI-Film beschichtet (PI5, $c=37.4$ mg/ml, siehe Kapitel über Doppelfilme), der 0.5 h bei 200°C und 1 h bei 350°C gebacken wurde. Im Anschluss erfolgte eine Abkühlung auf Raumtemperatur. Es entsteht ein PI-Unterfilm einer Dicke von (44 ± 1) nm. Anschließend wurde ein Tropfen von 0.01 ml einer Lösung von PS und $\text{PBr}_{0.34}\text{S}$ im Mischungsverhältnis 1:9 in Toluol der Konzentration $c=1$ mg/ml auf die PI-Oberfläche (die Probe lag dabei auf einer Gießplatte) gegossen und mit einem Becherglas, der Höhe 17 cm abgedeckt. Nach Verdampfen des Toluols wird das Becherglas abgehoben und die Probe entnommen. Es ist nach Verdampfen des Lösungsmittels auf der benetzten Fläche durch die beim Verdampfen des Toluols zurückbleibende Polymermischung ein strukturierter Bereich entstanden, siehe Abbildung 7.1. Die ursprüngliche Kontaktlinie, die beim Aufbringen des Lösungsmittels entstand, bewegte sich nicht („Pinning“).

7.2 Entstehung Fluss-induzierter Strukturen

Es entsteht ein Tropfen von 2 cm Durchmesser, der einen dicken Rand von ca. 200 μm gebildet hat, welcher wellenartig ausläuft. Diese fingerartigen Instabilitäten setzen sich zur Mitte hin fort. Ab einer 10-fachen Vergrößerung sind Entmischungsstrukturen

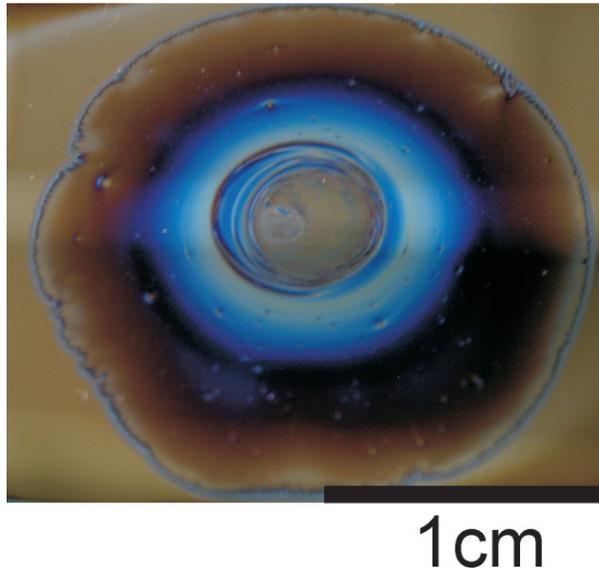


Abbildung 7.1: Fotografie, der durch das Trocknen eines Tropfens aus einer Polymerlösung entstehenden Strukturen, siehe Text. Die unterschiedlichen Farben resultieren aus einer Variation der Dicke und der Strukturierung.

zu erkennen, siehe Abbildung 7.2. Diese mit dem Mikroskop aufgenommenen Strukturen wurden auch durch AFM-Messungen untersucht, um mögliche Unterstrukturen zu bestimmen und eine Höheninformation zu erhalten. Entlang des gewählten Ausschnitts wurde ein Übergang von einer Tropfenstruktur zu bikontinuierlichen Strukturen, die bei sich erhöhender Verbundenheit schließlich ein Lochmuster ergeben, gefunden. Derartige Strukturen sind durch unterschiedliche Mischungszusammensetzungen zu erklären, wie schon in [2] gefunden wurde. Der durch das „Pinning“ des Tropfens und das Verdampfen des Lösungsmittels entstehende Fluss mit der auftretenden Instabilität führt also zu einer Variation des Verhältnisses von bromierter und nicht bromierter Komponente senkrecht zum Tropfenrand. Für eine fließende, verdampfende Polymermischung aus PS und Poly-n-buthylacrylat (PnBA) wurden in [83] ebenfalls Entmischungsstrukturen gefunden.

7.3 Bestimmung der Zusammensetzung

Die sogenannte Fingerprobe wurde an der ESRF in Grenoble an der Beamline ID13 mit einem Strahl, dessen Durchmesser durch Fresnel-Linsen auf ca. 900 nm reduziert wurde vermessen. Dadurch war es möglich sehr lokale Informationen zu erhalten, da der Bereich über den in der Breite gemittelt wurde unter $1\mu\text{m}$ lag. Der ausgeleuchtete Bereich auf der Probe beträgt $0.9\mu\text{m} \times 53\mu\text{m}$, was trotz der geringen Strahlbreite zu einer guten Statistik führte. Bei einem Einfallswinkel von 0.893° wurde ein Abstand zwischen Probe und Detek-

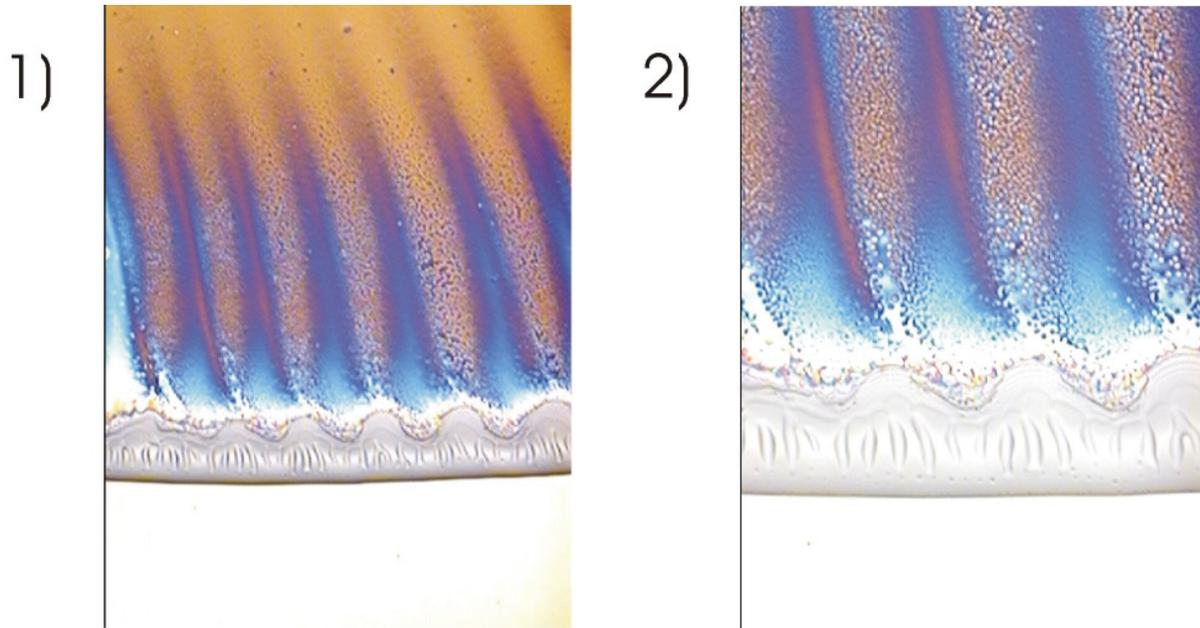


Abbildung 7.2: Optische Mikroskopbilder des Tropfenrandes mit 1) 5-facher und 2) 10-facher Vergrößerung aufgenommen, unterschiedliche Farben resultieren aus einer Variation der Dicke und der Strukturierung.

tor von 915 mm gewählt. In Abbildung 7.3 sind die Scanrichtungen relativ zu Strahl und Probe gezeigt. Zunächst wurde grob (im Sinne von großen Abständen von benachbarten Messpunkten) in x -Richtung ein Abschnitt von 4 mm auf der Probe gescannt. Es wurden Schritte von $50 \mu\text{m}$ in Strahlrichtung gewählt, da dies ungefähr der Strahl-Footprintgröße entspricht. Abbildung 7.4 zeigt das Maximum der Intensität des horizontalen Schnitts am kritischen Winkel des PS, normiert auf die Intensität des Primärstrahls als Funktion des Scanorts. Diese wurde wie weiter unten erklärt in die ortsabhängige Konzentration der bromierten Komponente umgerechnet. Zu Beginn wurde ein Bereich der Probe ohne Tropfen gescannt, was die niedrige Intensität am kritischen Winkel von PBrS und damit das Fehlen des bromierten PS erklärt. Auf dem reinen PI-Unterfilm ist auch kein Beitrag von PS oder PBrS zu erwarten. Eine erhöhte Intensität, also eine Anreicherung von bromiertem PS ist zu erkennen, wenn der Rand des Tropfens überquert wird. Zur Untersuchung der lokalen Entmischungsstruktur wurde senkrecht zum ersten Scan in y -Richtung, d. h. senkrecht zum Strahl und parallel zum Tropfenrand mit hoher Auflösung gemessen. So wurde ein $200 \mu\text{m} \times 53 \mu\text{m}$ großes Stück mit 40 Schritten einer Schrittweite von $5 \mu\text{m}$ gescannt. Im folgenden wurde dieser Bereich mit den Bildern des optischen Mikroskops verglichen, wodurch eine Korrelation zwischen der Art der Struktur und der Intensität der Streuung erkennbar wird. In Abbildung 7.5 sind die Detektorschnitte des y -Scans gegen die jeweilige Scanposition y aufgetragen. Um die Änderung der Konzentration längs der

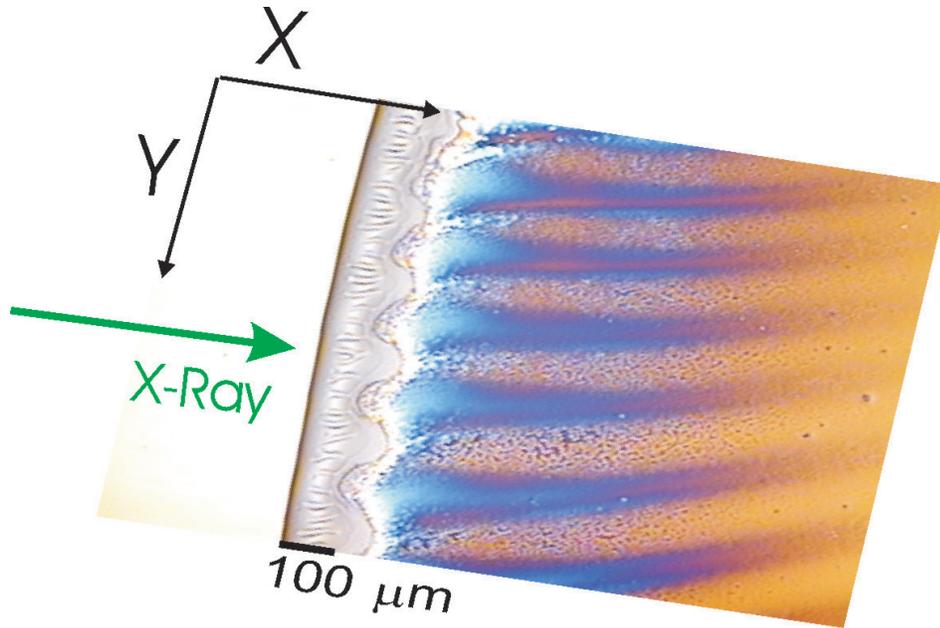


Abbildung 7.3: Schematische Darstellung der Scanrichtungen im Streuexperiment an der ID13 und Orientierung der Probe relativ zum Submikrometer-Röntgenstrahl.

Fingerstruktur zu bestimmen, werden die horizontalen Schnitte der beiden Mischungskomponenten ausgewertet, indem jeweils das Maximum der Intensität an jeder Position bestimmt wird. Die gestreute Intensität des Unterfilms ist in beiden Fällen etwa gleich groß, was aus dem groben x -Scan ermittelt werden konnte. Die auf den einfallenden Strahl normierte Intensität, die an dieser Stelle des Scans in die Kanäle des PS und des PBrS gestreut wird, unterscheidet sich nur um $1.31 \cdot 10^{-4}$, liegt also um zwei Größenordnungen niedriger, als die hier betrachteten Unterschiede in der Konzentration und wird daher im Rahmen der bei der Berechnung der Konzentration erreichbaren Genauigkeit als gleich betrachtet.

Durch Berechnung der Transmission der Komponenten an den beiden kritischen Winkeln aus den Fresnelschen Formeln, siehe Kapitel zu den Messmethoden, kann grob ihr Verhältnis zueinander bestimmt werden. Dies wird durch den geringen Unterschied im kritischen Winkel der Materialien nötig, siehe auch [83]. Eine möglicherweise unterschiedliche Oberflächenrauigkeit σ wird dabei außer Acht gelassen. Diese ist aber, bei Vergleich der Ergebnisse aus den AFM-Messungen auf einem jeweils $5 \mu\text{m} \times 48 \mu\text{m}$ großen Stück ähnlich. Sie beträgt entlang des gescannten Bereichs $\sigma = (12.1 \pm 0.5) \text{ nm}$, bei einer mittleren Höhe der Strukturen von $h = (34 \pm 5) \text{ nm}$. Die Näherung ist also zulässig. Senkrecht zur Fingerstruktur variiert die Konzentration der bromierten Komponente. Durch Vergleich mit den AFM-Messungen werden die Stellen hoher PBrS-Konzentration Löchern zugeordnet, die Stellen mit niedriger Konzentration einer Tropfenstruktur. In Abbildung 7.7 sind

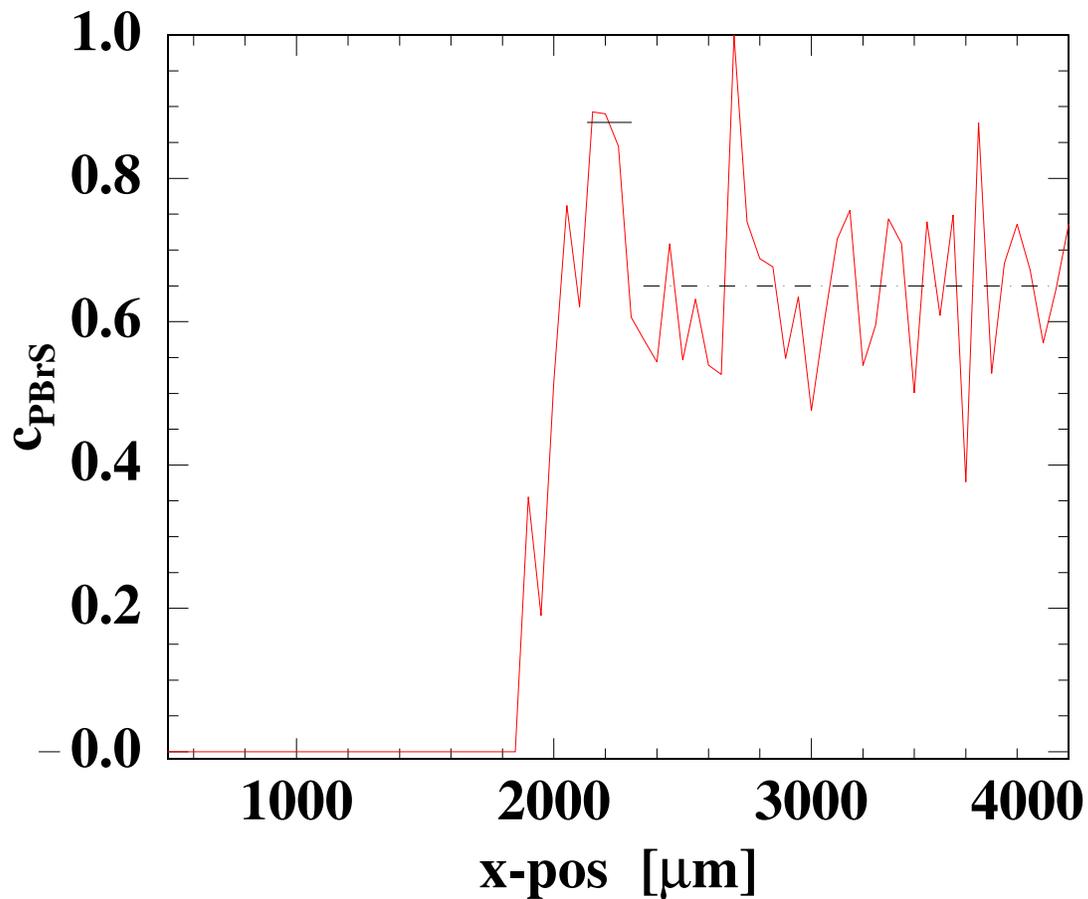


Abbildung 7.4: Aus den horizontalen Schnitten am kritischen Winkel des PS und des bromierten PS ermittelte Konzentration der bromierten Komponente gegen die Probenposition aufgetragen. Die waagrechte durchgezogene Linie markiert die Konzentration im Rand des Tropfens. Mit der waagrechten gestrichelten Linie ist die gemittelte Konzentration im inneren Bereich des Tropfens angegeben.

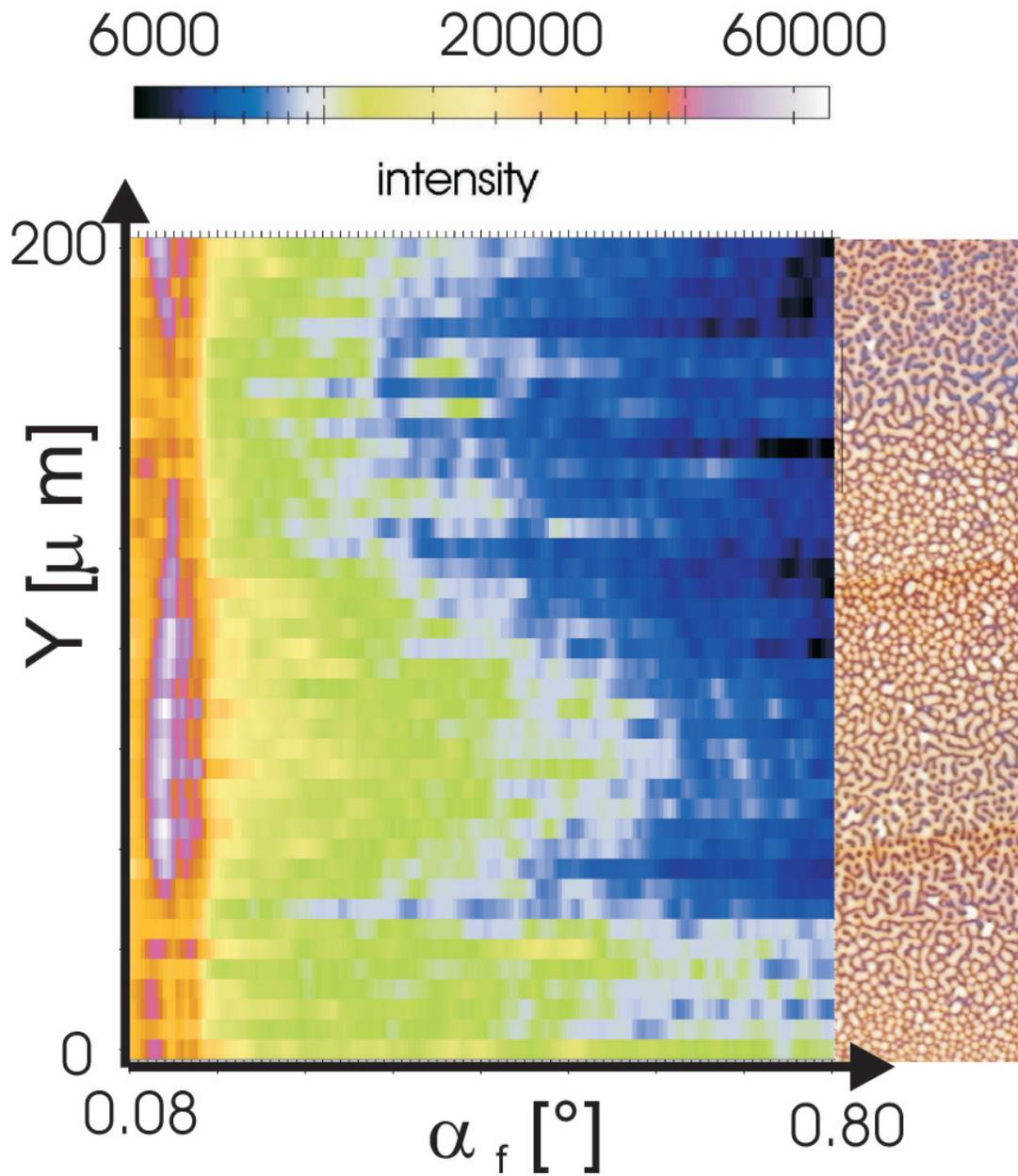


Abbildung 7.5: Detektor-Schnitte für jede Scanposition y als Funktion des Ausfallwinkels α_f aufgetragen. Die gestreute Intensität ist mit den Strukturen aus den optischen Mikroskopbildern korreliert.

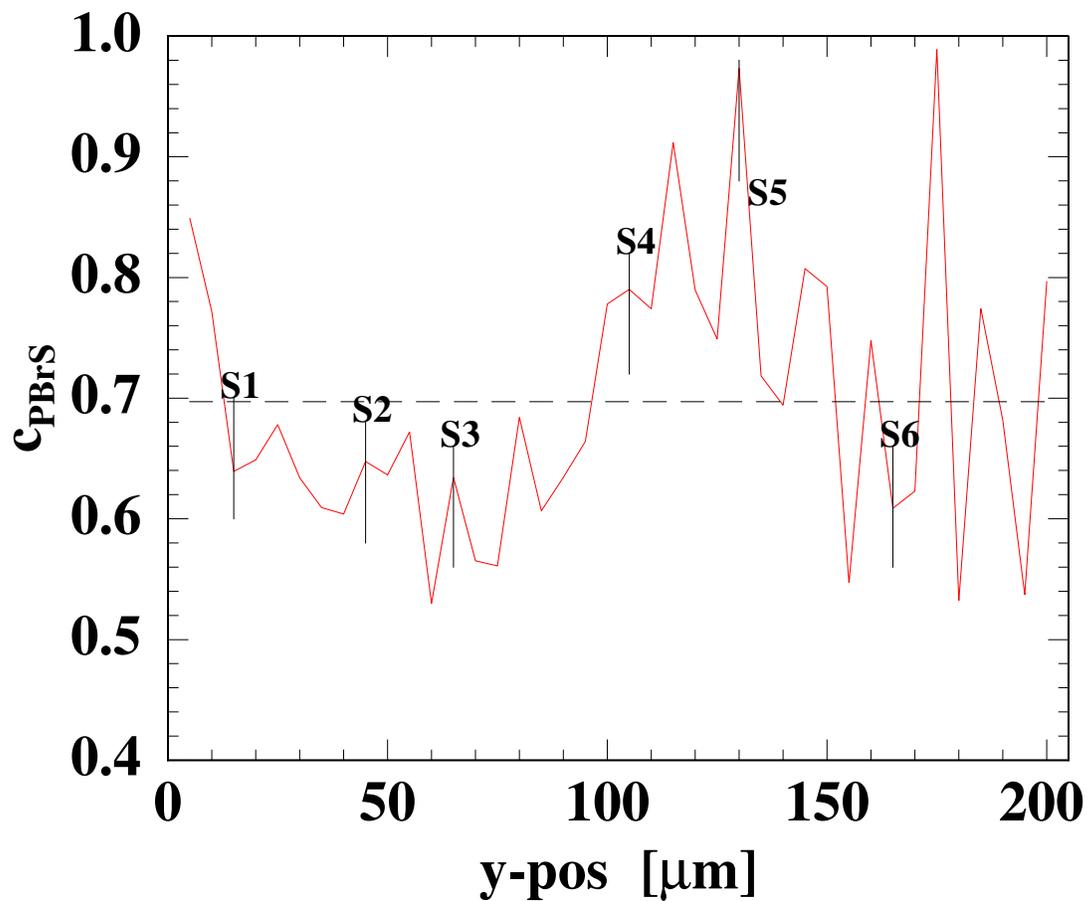


Abbildung 7.6: Zoom der aus den horizontalen Schnitten am kritischen Winkel des PS und des bromierten PS ermittelte Konzentration der bromierten Komponente gegen die Probenposition aufgetragen. Die waagrechte Linie gibt die über den Bereich des y -Scans gemittelte Konzentration an. Mit den senkrechten Linien sind die mit AFM untersuchten Probenstellen markiert.

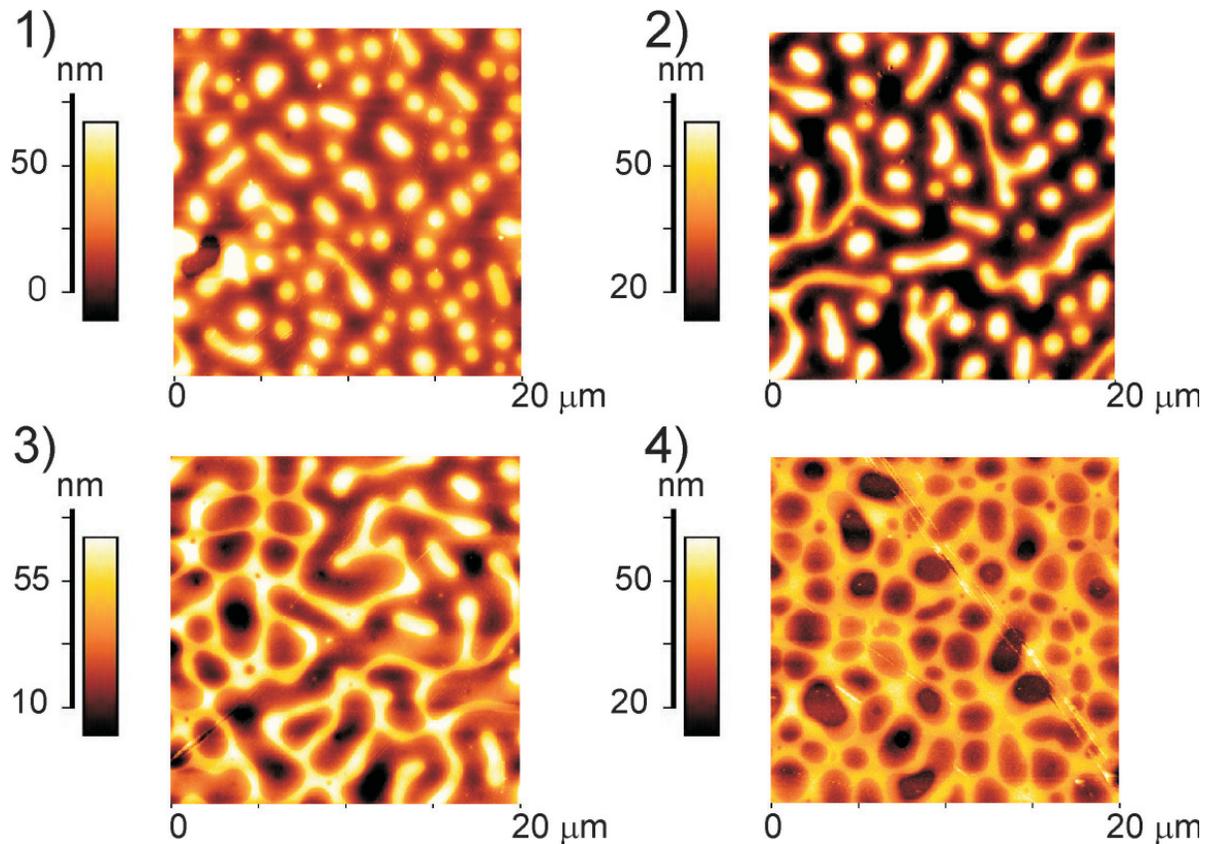


Abbildung 7.7: $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ AFM-Bilder entlang der Scanrichtung des y -Scans aufgenommen. Die Bilder wurden bei einer Scanposition von ca. 1) $10 \mu\text{m}$ (S1), 2) $170 \mu\text{m}$ (S6) 3) $45 \mu\text{m}$ (S2) 4) $130 \mu\text{m}$ (S4) aufgenommen. Entlang der Scanrichtung variiert die Verbundenheit der Strukturen von Tropfen zu bikontinuierlichen Mustern, bis hin zu Löchern. Die Scanpositionen sind in Abbildung 7.6 eingetragen, um die Verbindung zwischen Struktur und Anteil der bromierten Komponente herzustellen.

die AFM-Bilder verschiedener Probenstellen des y -Scans gezeigt. Die jeweils zugehörige relative Konzentration der bromierten Komponente ist in Abbildung 7.6 markiert. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von [2, 118, 116], die bei verschiedenem Bromierungsgrad und unterschiedlichen Mischungszusammensetzungen die Strukturbildung von Polymermischungen aus PS und bromiertem PS untersuchten und bei niedrigen PS-Konzentrationen Löcher, bei hohen dagegen Tropfen beobachteten.

Des Weiteren sind zusätzlich zu diesen groben Konzentrationsschwankungen auch noch kurzweilige Oszillationen vorhanden, die nicht mit der Korrelation der Strukturen an der Oberfläche zu erklären sind. Daher kann es sich um innere Strukturen handeln, wie diese auch in [83] gefunden wurden.

Die Abweichung der Zusammensetzung einer Polymermischung an der Oberfläche von der

im Volumen wurde in [2] nachgewiesen. Bei einem Anteil der bromierten Komponente im Volumen von 90 Prozent wurde in einer Schicht der Oberfläche von 1 nm (bzw. 5 nm) Dicke ein Anteil des PBrS von 40 Prozent (bzw. 80 Prozent) gefunden. Es ist folglich eine Anreicherung der PS Komponente an der Oberfläche zu erwarten, da deren Oberflächenspannung geringer ist als die der bromierten Komponente [116, 117].

Der mittlere Anteil der Konzentration des PBrS, der aus dem y -Scan bestimmt wurde, ist mit 0.69 ± 0.04 wesentlich niedriger, als eingewogen, (0.89 ± 0.02). Da ein derartig großer Fehler in der Probenpräparation sicher auszuschließen ist und eine Anreicherung der PS-Komponente zur Erklärung dieses Unterschieds nicht ausreicht, (der Röntgenstrahl dringt tiefer als 5 nm unter die Oberfläche, womit die Abweichung von der Volumenkonzentration geringer wird), siehe dazu den Vergleich in der Anreicherung im Abstand von 1 nm und 5 nm von der Oberfläche. Auch die Filmdicke ist über den Bereich des y -Scans als in etwa konstant anzusehen. Daher muss sich an anderer Stelle im Tropfen PBrS anreichern. Um die Stelle der Anreicherung der bromierten Komponente zu identifizieren, wurde die lokale Zusammensetzung längs des x -Scans über den Rand ermittelt. Zunächst ist die Konzentration auf dem Bereich der Probe ohne Tropfen, also auf dem reinen Unterfilm Null. Wird der Rand des Tropfens überquert, ergibt sich ein steiler Anstieg der Konzentration der bromierten Komponente. Sie hat sich im dicken und hohen Rand ($H > 2\mu\text{m}$) angereichert ($c_{PBrS} = 0.89 \pm 0.05$) und ist daher im Inneren des Tropfens weniger hoch konzentriert ($c_{PBrS} = 0.66 \pm 0.04$). Im Rahmen des Fehlers stimmt dies auch mit der mittleren Konzentration, die im y -Scan ermittelt wurde, ($c_{PBrS} = 0.69 \pm 0.04$) überein. Geht man davon aus, dass sich wie in [22] 90 Prozent des Materials nach Verdampfung des Lösungsmittels im Rand befinden, so ergibt sich gemittelt aus dem mittleren Anteil der bromierten Komponente im Rand und dem aus dem x -Scan ermittelten mittleren Anteil von PBrS im Inneren des Tropfens $c_{PBrS} = 0.87 \pm 0.06$. Dies stimmt im Rahmen des Fehlers mit der eingewogenen Konzentration von PBrS überein.

Die Anreicherung der bromierten Komponente im Rand lässt sich mit den verschiedenen auftretenden Strömungen und den Eigenschaften der Komponenten der Polymermischung erklären. Die Glasstemperatur der bromierten Komponente ist mit 124 °C höher als die von PS (100 °C). Durch die Lösung in Toluol werden die Glasstemperaturen beide herabgesetzt, es resultiert eine geringere Mobilität der bromierten Komponente. Verdampft nun das Lösungsmittel setzt ein Strom nach außen ein, siehe dazu den einleitenden Abschnitt. Am Tropfenrand ist die Verdampfung, damit auch die Abkühlung am größten, was einerseits zur Ausbildung von Fingerinstabilitäten, andererseits zur Anreicherung der bromierten Komponente führt. Durch die geringe Temperatur am Rand wird das weniger mobile PBrS zum Stillstand gebracht. Bei einem einwärts gerichteten Strom kann

hauptsächlich PS noch weiter am Materialtransport teilnehmen. Daher befindet sich im dickeren Rand ein hoher Anteil an PBrS, wie auch in den Trocknungsrändern, wo sich das gleiche Szenario wiederholt. Eine Anreicherung in Lochrändern ummantelt von PS wurde auch in [116] gefunden und dort mit der höheren Oberflächenspannung des bromierten Anteils von $\gamma_{PBrS} = 33.7$ dyn/cm gegenüber der des PS $\gamma_{PS} = 30.5$ dyn/cm erklärt. Dabei waren aber die Polymere in einer Schmelze und nicht in Lösung. Zusätzlich kann auch die Wechselwirkung des Substrats mit den Bestandteilen der Polymermischung sowie auch deren Wechselwirkung untereinander eine Rolle spielen [34].

7.3.1 Bestimmung der Unterfilmdicke

Die gemittelte Unterfilmdicke wurde mit Röntgenreflexionsmessungen bestimmt und ergab sich zu (44 ± 1) nm. Aus den Kleinwinkelstreuexperimenten konnte die lokale Filmdicke in dem Bereich des x -Scans ermittelt werden, bei dem sich der Strahl nur auf dem PI-Unterfilm im Bereich vor dem Tropfen befindet. Im 2D-Streubild sind starke Oszillationen in q_z -Richtung zu erkennen (siehe Abbildung 7.8). Um aus diesen Oszillationen die Filmdicke zu bestimmen, werden die Perioden der Oszillationen in q_z -Werte und dann über $d = \frac{2\pi}{q_z}$ in Realraumwerte umgerechnet. Es ergibt sich eine lokale Filmdicke von (41 ± 4) nm, die im Rahmen des Fehlers mit der durch Röntgenreflexionsmessung ermittelten mittleren Dicke von (44 ± 1) nm übereinstimmt. Die Reflexionskurve und der gewählte Detektorscan sind in Abbildung 7.9 gegenübergestellt.

Hier ist die gewöhnliche korrelierte Rauigkeit mit der Filmdicke zu beobachten im Gegensatz zu dem dynamischen Effekt, der in Kapitel 5 auftrat. Dieser Unterschied liegt an der unterschiedlichen Präparation der Unterfilme. Die Probe in diesem Kapitel wurde in einem anderen Ofen bei höheren Temperaturen hergestellt, (siehe Probenpräparation), was in Filmen mit senkrecht zum Substrat homogener Dicke resultiert.

Der Abfall der Stärke der Korrelationen mit zunehmenden q_y -Werten gibt an, welche lateralen Strukturen noch auf die darüberliegende Schicht übertragen werden. Dies gibt die minimale in-plane-Länge ζ an. Die Schnitte parallel zum Detektorscan im Abstand von $\Delta q_y = 1.02 \cdot 10^{-2} \text{nm}^{-1}$ sind in Abbildung 7.10 zu sehen. Mit zunehmendem q_y nimmt die Amplitude ab, bis sie bei einem Wert von $q_y = 6.16 \cdot 10^{-2} \text{nm}^{-1}$ verschwunden ist. Die minimale in-plane Länge beträgt demnach $\zeta = (102 \pm 2)$ nm.

7.3.2 Vergleich der Strukturen ohne Fluss

Zum Vergleich der Strukturen, die bei dem gewählten Mischungsverhältnis ohne Strömungen entstehen, wurde auf einem Unterfilm PI5 (Dicke von (42 ± 1) nm, passend zur Flussuntersuchung) eine Mischung aus teilbromiertem PBrS (Bromierungsgrad 34,3 Prozent) und

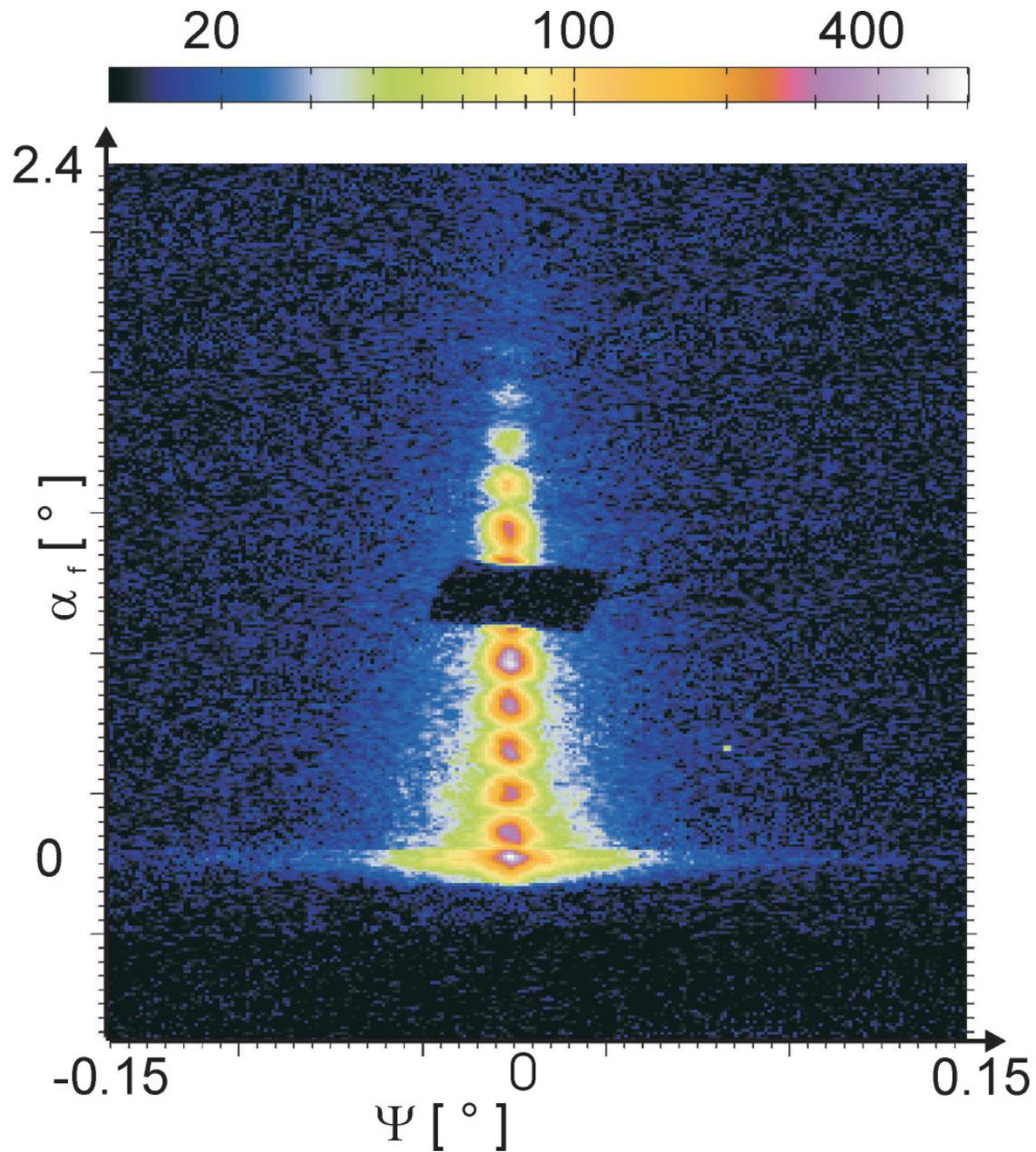


Abbildung 7.8: 2D-Bild des x -Scans über den PI-Unterfilm bei der Position von $1300 \mu\text{m}$, siehe dazu Abbildung 7.4. Es sind deutliche Oszillationen entlang der Richtung des Ausfallwinkels α_f erkennbar. Ψ bezeichnet den zugehörigen diffusen Streuwinkel.

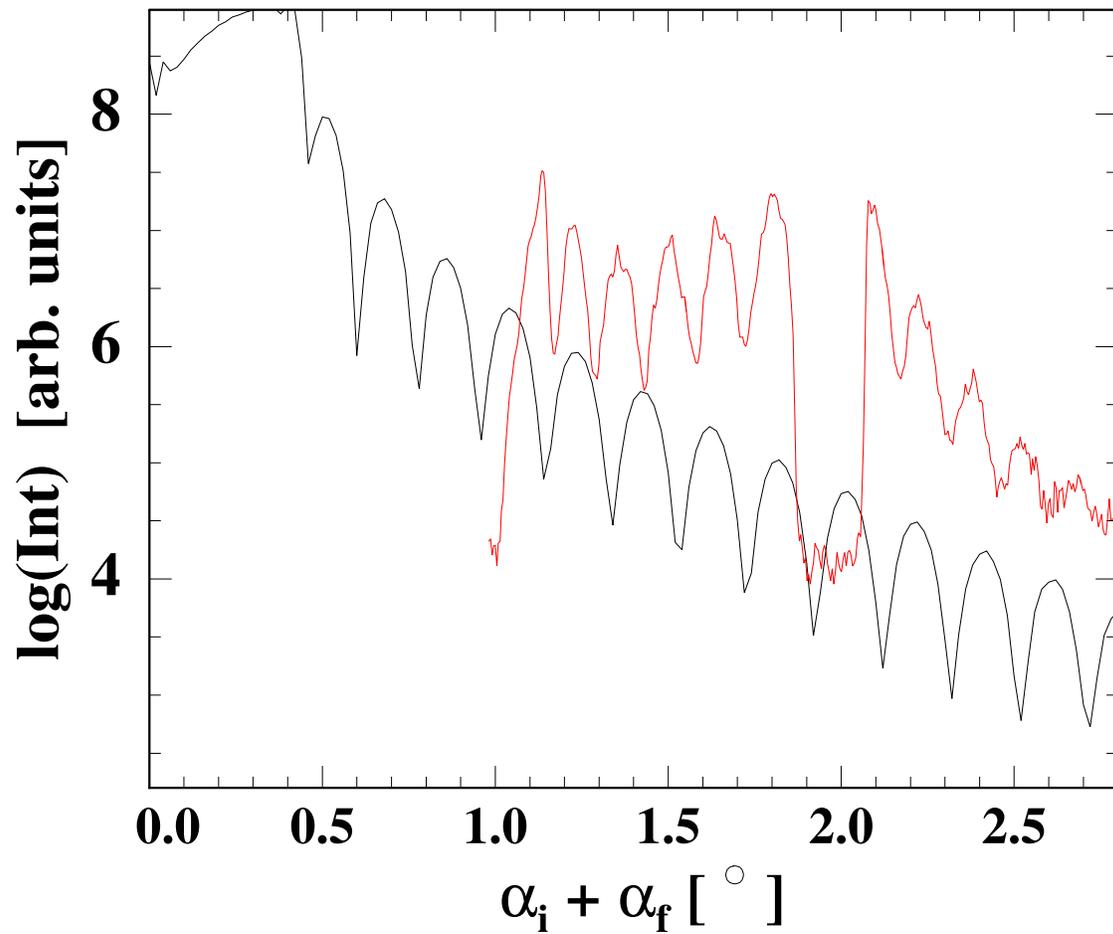


Abbildung 7.9: Gegenüberstellung der Reflexionsmessung (schwarz) mit einem vertikalen Schnitt aus der GISAXS-Messung (rot) entlang des x -Scans. Als Scanposition wurde eine Stelle auf dem reinen Unterfilm gewählt. Es ist zu erkennen, dass die Oszillationen aus den Detektorschnitten relativ gut mit denen aus der Reflexionskurve übereinstimmen.

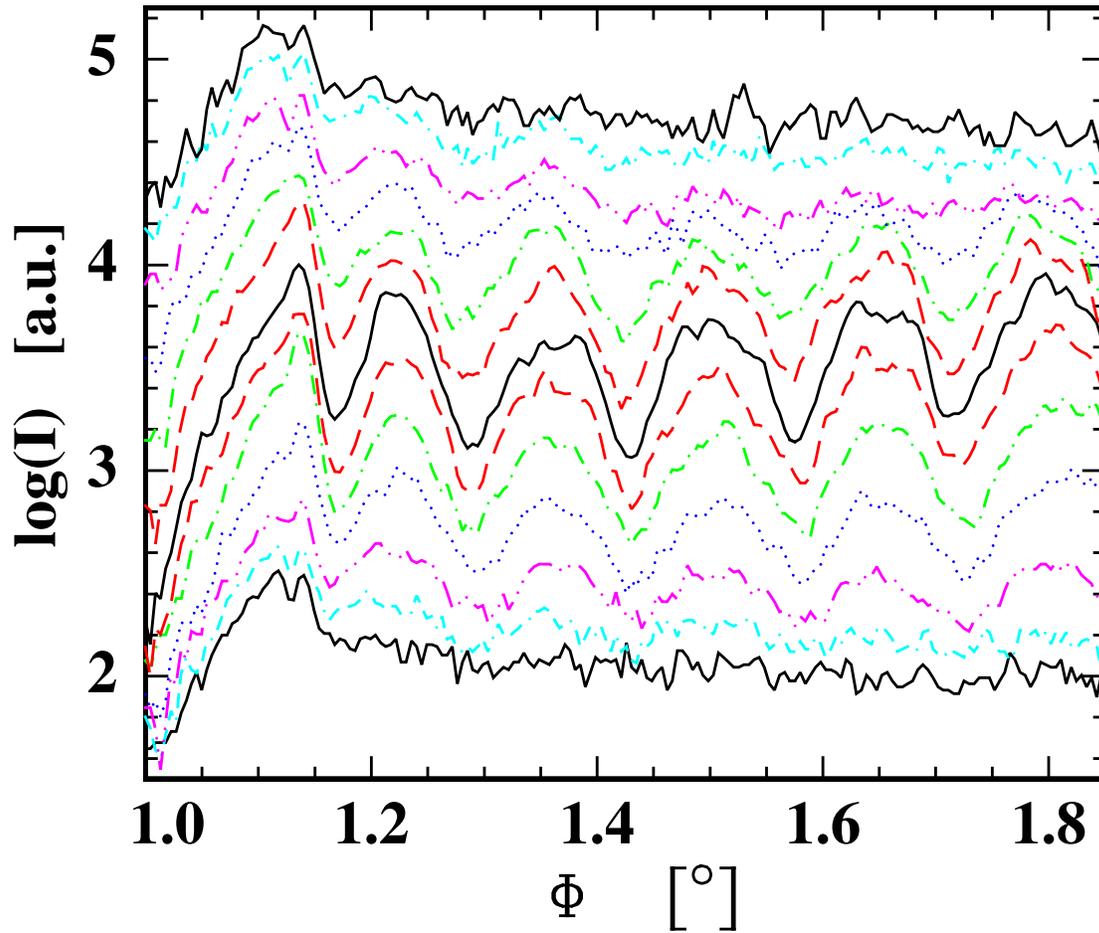


Abbildung 7.10: Detektorschnitt (mittlere durchgezogene schwarze Linie) und Off-Detektorschnitte im Abstand $\Delta q_y = 5.2 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ gemessen für die Messposition bei $1300 \mu\text{m}$ des x -Scans. Positive Δq_y , bzw. negative Δq_y sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nach oben, bzw. unten verschoben. Mit zunehmendem q_y nimmt die Amplitude der Oszillationen ab.

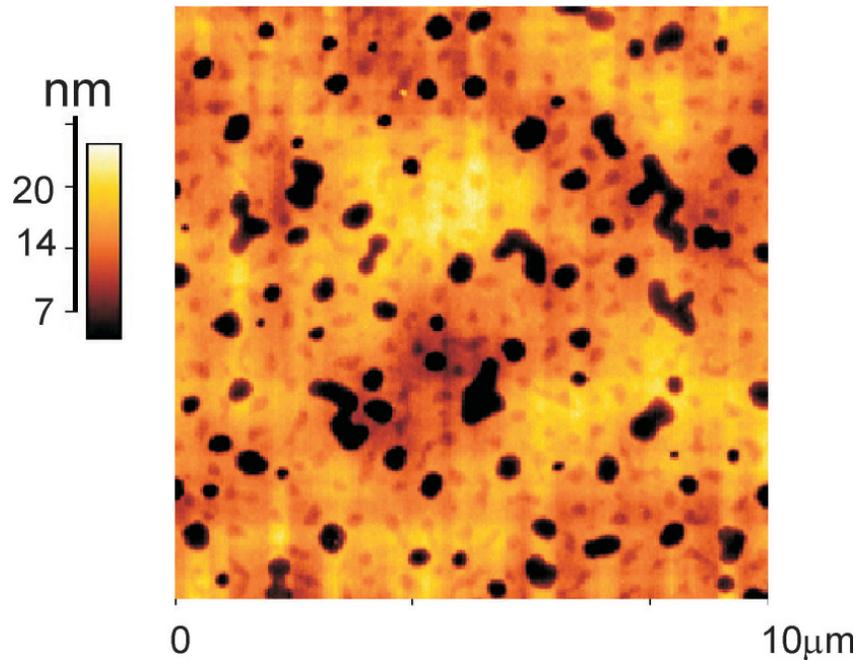


Abbildung 7.11: $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ Topographie-Bild einer ohne Fluss aus dem gleichen Mischungsverhältnis der Komponenten PBrS und PS entstandenen Loch-Struktur auf einem Unterfilm aus PI der Dicke 42 nm.

PS im Verhältnis 9:1 eingewogen. Sie wurde in Toluol mit einer Konzentration von 10 mg/l gelöst und durch Schleuderbeschichtung (2000 U/min, Rampe 9, 30 s) ein homogener Film hergestellt. Die hier verwendete Konzentration entspricht der zehnfachen Konzentration als zum Gießen des Tropfens verwendet wurde. Ein Vergleich der durch Schleuderbeschichtung und Gießen aus einer Lösung der gleichen Konzentration in Toluol erhaltenen Filmdicken ergibt, dass die durch das Gießverfahren erhaltenen Filme ungefähr zehn mal so dick sind wie die schleuderbeschichteten Filme. Um die durch das Gießen des Tropfens erhaltenen Strukturen mit Strukturen in schleuderbeschichteten Filmen zu vergleichen, ist also eine Lösung der 10-fache Konzentration anzusetzen. Im Anschluss wurde dieser Film 5 Tage in einem Exsikkator in einer Höhe von 14 cm oberhalb des Reservoirs unter Toluoldampf gelagert, um eine Mobilisierung der Polymermoleküle zu erreichen. Die sich ergebende Entmischungsstruktur ist in Abbildung 7.11 gezeigt. Sie zeigt, entsprechend dem hohen Anteil der bromierten Komponente die erwartete Lochstruktur.

7.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Strukturbildung einer Polymermischung auf einem PI-Unterfilm beim Trocknen eines Tropfens untersucht. Beim Trocknen des Tropfens entsteht durch

die lokal unterschiedliche Verdampfungsrate des Lösungsmittels eine Strömung von Material nach außen [22, 23, 24] wodurch sich ein Trocknungsrand bildete. Zusätzlich zeigten sich fingerartige Instabilitäten entlang derer sich die Zusammensetzung der Mischung änderte. Mittels optischer Mikroskopie, AFM und Kleinwinkelstreuung konnte die sich ergebende Zusammensetzung entlang der Instabilitäten bestimmt werden.

Dazu war ein Röntgenstrahl mit einem Durchmesser im Sub- μm -Bereich erforderlich, um die lokalen Strukturänderungen auflösen zu können. Durch die Verwendung von Fresnel-Zonenplatten wurde ein Strahldurchmesser von 900 nm erreicht.

Die Intensitätsänderungen im Streuexperiment konnten mit strukturellen Änderungen im Realraum durch den Vergleich mit Aufnahmen der optischen Mikroskopie korreliert werden. Zur Untersuchung eventuell entstandener, optisch nicht auflösbarer Strukturen sowie um eine Höheninformation zu erhalten, wurden AFM-Messungen des mit Streuung untersuchten Probenbereichs erstellt. Im Gegensatz zu [83] ergaben sich keine nicht auch in der optischen Mikroskopie sichtbaren Substrukturen. Die auftretenden Entmischungsstrukturen reichen von Tropfen über Inseln zu Netzstrukturen und Löchern. Bei Berücksichtigung der Anteile der beiden Komponenten an der Streuung durch die Berechnung der Transmissionsfunktionen bei beiden kritischen Winkeln konnte aus den GISAXS-Daten die relative Konzentration der bromierten Komponente bestimmt werden. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der AFM-Messungen ergibt, dass der ansteigende Anteil der bromierten Komponente mit einer Bildung von Tropfen, Inseln, verbundenen Strukturen und schließlich Löchern zu korrelieren ist. Dies findet sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus [2]. Die mittlere Konzentration über den y -Scan weicht von der eingewogenen Konzentration stark ab, so dass dies weder mit einer Anreicherung des PS an der Oberfläche allein ([2]), noch mit einem Fehler in der Präparation zu erklären ist. Außerdem ergeben sich zusätzliche Oszillationen, die auf eine Substruktur der Entmischung schließen lassen. Eine Analyse des x -Scans über den Tropfenrand zeigte die Anreicherung der bromierten Komponente am Rand. Dies wurde mit der geringeren Mobilität der bromierten Komponente im Vergleich zu PS erklärt. PBrS wird zum Großteil beim Transport nach außen im Rand, wo die Verdunstung maximal und damit die Temperatur minimal ist, eingefroren und steht einem anschließend einsetzenden, nach innen gerichteten Fluss, [48], nicht mehr zur Verfügung. An inneren Trocknungsringen, die durch den Stillstand der Flüssigkeitsfront entstehen, [1] wiederholt sich dieses Szenario. Da sich im äußeren Trocknungsrand in etwa 90 Prozent des Materials ansammeln, [22] erreicht der abgeschätzte Anteil der bromierten Komponente mit (87 ± 6) Prozent die eingewogene Menge mit (89 ± 2) Prozent.

Die Ausbildung der fingerartigen Instabilitäten ließ sich auf den senkrecht zum Substrat durch Verdampfung des Lösungsmittels gebildeten Temperaturgradienten, der am Rand

maximal ist und dort bei schneller Verdampfung, [120] zu Marangoni-Bénard-Konvektion führt, [34, 87] zurückführen.

Die aus den Reflexionsmessungen ermittelte mittlere Unterfilmdicke stimmte im Rahmen des Fehlers mit der aus den Oszillationen in den senkrechten Schnitten des 2D-Detektorbildes überein. Es ist kein dynamischer Effekt wie in Kapitel 5 zu beobachten, was im unterschiedlichen Tempervorgang bei der Probenpräparation begründet ist. Durch die bei der Herstellung des Unterfilms in diesem Kapitel verwendete, höhere Temperatur des Ofens entstanden Filme homogener Dichte. Die kleinste von einer Schicht in die nächste übertragbare Struktur wurde mit ca. 100 nm ermittelt.

Sub- μm -GISAXS-Experimente liefern auch wenn die Komponenten einer Mischung sich nur wenig unterscheidende kritische Winkel haben, Informationen zur relativen Zusammensetzung von entstehenden Entmischungsstrukturen. Darüber hinaus erlaubt die Analyse der Streuung auch die Bestimmung der Filmdicke und der minimalen in-plane Länge. Die komplexe Strukturbildung des getrockneten Tropfens konnte mit auftretenden Instabilitäten erklärt werden. Um eine definierten Strukturbildung zu erreichen, ist es erforderlich die Verdampfung des Lösungsmittels zu kontrollieren.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Entnetzungsverhalten und Stabilität von Polymerfilmen waren aufgrund der großen technologischen Bedeutung häufiger Gegenstand grundlagenorientierter Forschung. Dabei lag der Fokus der Forschung auf Polymerfilmen mit Ausdehnungen von mehreren 100 nm bis hin zu einigen Mikrometern [32, 93].

Solange Strukturen mit Größen von Mikrometern vorlagen, reichte die Verwendung einfach handhabbarer, etablierter Methoden wie die der optischen Mikroskopie aus, um die physikalischen Gesetzmäßigkeiten zu erforschen. Neben dem einfachen experimentellen Zugang [93] zeigte die theoretische Beschreibung schon durch Verwendung rein hydrodynamischer Modelle Erfolg [15].

Eine fortschreitende Miniaturisierung erfordert jedoch Kenntnisse der Stabilität von kleinsten Strukturen mit Ausdehnungen im Nanometerbereich gegenüber Entnetzung. Mit dieser Arbeit wurde daher erstmals systematisch besonders die Statik und Kinetik ultradünner Polymerfilme untersucht. Deren Geometrie wurde durch Filmdicken mit typischen Ausdehnungen der Polymermoleküle eingeschränkt. Es zeigten sich bemerkenswerte Abweichungen vom im Volumen erwarteten, statischen und kinetischen Verhalten. Durch die Anwendung hochauflösender Messmethoden konnten diese sowohl detektiert als auch auf die Dominanz kurzreichweitiger Kräfte zurückgeführt werden.

Schon bei der Präparation erhöht sich, verglichen mit dicken Filmen, der Aufwand, um bei den, auf kleinste Verunreinigungen empfindlichen Systemen physikalisch relevante und reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen.

Zur Detektion dieser Strukturen mit Ausdehnungen von nur noch wenigen Nanometern, sind hochauflösende Methoden unabdingbar. Die zeitlich und messtechnisch aufwändigere Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic Force Microscope, AFM) trat somit an die Stelle der optischen Mikroskopie. Um die entstandenen empfindlichen polymeren Strukturen zu untersuchen, erwies sich nur der zerstörungsfreie, berührungslose Nichtkontaktmodus als praktikabel. Aufgrund der Empfindlichkeit und der kleinen Ausdehnung der Strukturen

kamen auch hochauflösende Streumethoden zum Einsatz. Die Röntgenreflexion ermöglicht neben der Bestimmung von Rauigkeiten im Angstrom-Bereich bis hin zu Filmdicken von mehreren 100 nm Ausdehnung, die Detektion innerer Grenzflächen zur Bestimmung von Dichteprofilen. Dies schafft die Voraussetzung zur genauen Charakterisierung der Anfangszustände. Durch GISAXS (engl. Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering) konnte die statistisch relevante Bestimmung von lateralen, auch vergrabenen Längenskalen erreicht werden. Zum Vergleich der aus Streuexperimenten erhaltenen Daten mit denen aus Realraummethoden war die Verwendung teils komplexer Modellsysteme nötig. Begonnen wurde bei der Untersuchung mit dem einfachsten vorstellbaren System eines Homopolymers (Polystyrol) auf einem glatten Substrat (Silizium). Selbst dieses einfachste aller denkbaren Systeme zeigte jedoch bei der Reduzierung der Polymerfilmdicke auf den Bereich des Gyrationradius bemerkenswerte Abweichungen vom bekannten Entnetzungsverhalten im Volumen. Gegenüber kleinsten Änderungen des Substrats wurde eine starke Sensitivität beobachtet, die sich in grundlegenden Änderungen von Statik und Kinetik äußerte. Diese ist auf die Dominanz kurzreichweitiger Wechselwirkungen zurückzuführen, die gegenüber dem Fall dicker Polymerfilme nicht vernachlässigt werden dürfen. Eine Beschreibung durch hydrodynamische Modelle ist nicht mehr ausreichend, weshalb die kurzreichweitigen Wechselwirkungen durch Modellierung eines Wandpotentials berücksichtigt wurden. Selbst Änderungen der Oxidschichtdicke von nur einigen Angstrom können über die Stabilität eines ultradünnen Polymerfilms entscheiden, während dicke Polymerfilme keine derartige Empfindlichkeit zeigten [43, 106]. Nur unter Verwendung hochauflösender Messmethoden, war es möglich derart geringe Änderungen in der Oxidschicht als Ursache eines stark variierenden Entnetzungsverhaltens zu detektieren und eine adäquate Modellierung zu erreichen.

Die starke Abhängigkeit des Wandpotentials von der Filmdicke wurde genutzt, um zu komplexeren Systemen überzugehen. Durch die Einführung einer Zwischenschicht definierter Dicke wurde das Substrat kontrolliert verändert. Im Ergebnis variiert somit das Wandpotential in Abhängigkeit von der verwendeten Unterfilmdicke. Mit dem Ziel Anreicherungen einzelner Komponenten zu ermöglichen wurde der Homopolymerfilm durch eine inkompatible Polymermischung ersetzt. Im resultierenden, nichtlinearen Entnetzungsverhalten spiegelte sich die erhöhte Komplexität des gewählten Systems wieder. Auch in diesem komplizierteren Fall konnte die übliche einfache Beschreibung mit hydrodynamischen Ansätzen nicht zu einer Erklärung der experimentellen Daten führen. Eine vollständige Berücksichtigung der Schichtstruktur erlaubte nunmehr eine exzellente Beschreibung der Messergebnisse und bestätigt als Ergebnis wieder die bei ultradünnen Filmen große Sensitivität gegenüber dem Substrat.

Nach der erfolgreichen Beschreibung enthalpischer Beiträge, wurde durch Verwendung von

sogenannten polymeren Bürsten eine weitere Erhöhung der Komplexität des Substrats vorgenommen. Mit diesen Bürstensubstraten konnte der Übergang von glatten hin zu rauen Oberflächen mit Strukturierungen von derselben Ausdehnung wie die benetzenden Polymere erreicht werden. Darüber hinaus konnten die entropischen Beiträge untersucht werden, die durch das mögliche Eindringen von Polymeren in das Substrat entstehen. Es wurde experimentell nachgewiesen, dass diese Art von Substrat neue Transportmechanismen für die Polymermischung eröffnet und die entropischen Beiträge bei einer korrekten Beschreibung der experimentellen Ergebnisse dominieren.

Durch Kinetik, in diesem Fall Materialfluss, induzierte Strukturen stellen eine weitere Steigerung der Komplexität dar. Waren bisher betrachtete Strukturen entlang der Oberfläche translationsinvariant, so entstehen durch Fluss lateral variierende Entmischungsstrukturen. In dieser Arbeit wurden die beim Trocknen eines Tropfens einer dreikomponentigen Flüssigkeit entstehenden Strukturen analysiert. Beim Verdampfen des Lösungsmittels entsteht durch die lokale Variation der Zusammensetzung der inkompatiblen Polymermischung ein ortsabhängiges Entmischungsmuster. Unter Einsatz eines Röntgenstrahls mit einem Durchmesser im Sub-Mikrometerbereich konnte die lokale Zusammensetzung bestimmt werden. Dies erlaubte Rückschlüsse auf die nanoskopischen Strömungsmechanismen. Für die Nutzung von Entmischungsstrukturen zur kontrollierten Strukturierung des Substrats ist dieses Wissen unerlässliche Voraussetzung.

Zusammenfassend wurde in dieser Arbeit die Abweichung von Statik und Kinetik ultradünner Polymerfilme nachgewiesen. Die in der Literatur bekannten Erkenntnisse zu Be- und Entnetzung wurden so auf der molekularen Skala ergänzt. Diese Ergebnisse konnten nur unter Anwendung moderner hochauflösender, komplizierter Messmethoden erzielt werden. Die systematische Variation der Substrateigenschaften wies die Sensitivität der benetzenden Polymere gegenüber kleinsten Änderungen des Substrats nach. Dadurch wird eine Berücksichtigung der kurzreichweitigen Wechselwirkung nötig und die Beschreibung durch hydrodynamische Methoden ist nicht mehr ausreichend. Verfeinerte Modellierungen des Wandpotentials korrespondierten gut mit den experimentellen Resultaten.

Zu einem vertieften Verständnis der Entnetzung ultradünner Polymerfilme wären in Zukunft von instrumenteller Seite her weitere Verkleinerungen des Röntgenstrahls auf Breiten von 100 nm wünschenswert. Eine derartige Reduzierung des ausgeleuchteten Bereichs, würde z. B die Detektion von Anreicherungen in einem nanoskopischen Tropfen ermöglichen. Insbesondere könnten mögliche Abweichungen der Zusammensetzung einer Polymermischung am Fuß eines Tropfens im Vergleich zum Volumen zum tieferen Verständnis des Materialtransports im nanoskopischen Bereich beitragen.

Zeit aufgelöste Messungen einer fließenden Polymermischung auf komplexen Substraten

könnten lokal den durch das Eindringen der Polymermischung möglichen neuen Transportmechanismus analysieren. Auch die direkte Untersuchung der Dynamik von Polymerfilmen erfordert eine instrumentelle Weiterentwicklung. Hierzu sind inelastische Streumethoden mit hoher Intensität erforderlich.

Aufgrund der praktischen Schwierigkeiten derartiger experimenteller Realisierungen wäre ein möglicher Zwischenschritt die Untersuchung dieser komplexen Systeme mit numerischen Methoden, wie z. B. Monte-Carlo-Simulationen. Abschließend ist anzumerken, dass die Sensitivität der substratabhängigen Entnetzung ultradünner Filme nicht nur in der möglichen Anwendung für selbstorganisierte Nanostrukturen relevant ist, sondern auch als Mittel zur empfindlichen Bestimmung der Stabilität dickerer Filme nutzbar wäre.

Anhang A

Strukturformeln

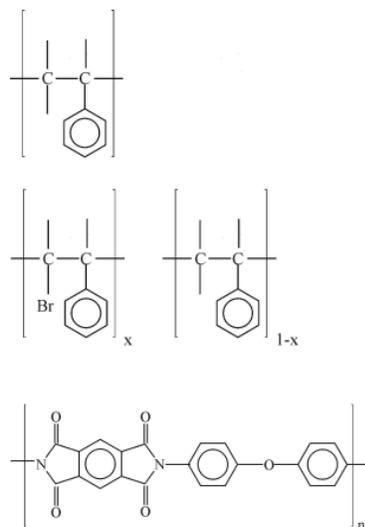


Abbildung A.1: Strukturformeln von Polystyrol, bromiertem Polystyrol und Polyimid.

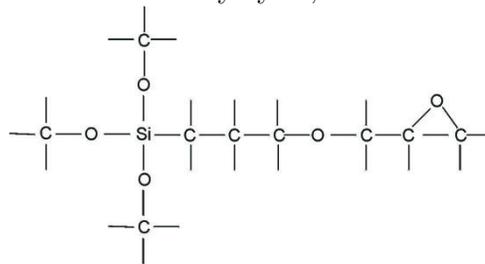


Abbildung A.2: Strukturformel von GPS.

Anhang B

Dichteprofile

Die bei der Anpassung an die Reflexionskurven aus Kapitel 4 ermittelten Dichteprofile der PI-, PI2- und PI2t-Reihe sind hier zusammengestellt.

| Substanz | $\rho[\text{nm}^{-2}]$ | δ | $\mu[\text{cm}^{-1}]$ |
|-----------------------|------------------------|----------------------|-----------------------|
| Si | $1.884 \cdot 10^{-7}$ | $7.57 \cdot 10^{-6}$ | 143.1 |
| SiO ₂ | $2.003 \cdot 10^{-7}$ | $7.11 \cdot 10^{-6}$ | 75.4 |
| PS | $9.60 \cdot 10^{-8}$ | $3.44 \cdot 10^{-6}$ | 3.8 |
| PBr _{0.34} S | $1.081 \cdot 10^{-7}$ | $4.09 \cdot 10^{-6}$ | 35.6 |
| PBr _{1.09} S | $1.324 \cdot 10^{-7}$ | $4.98 \cdot 10^{-6}$ | 97.2 |
| PI | $1.243 \cdot 10^{-7}$ | $4.66 \cdot 10^{-6}$ | 66.7 |

Tabelle B.1: Elektronendichten ρ , Dispersion δ und linearer Absorptionskoeffizient μ der im Kapitel zu den Doppelfilmen verwendeten Materialien.

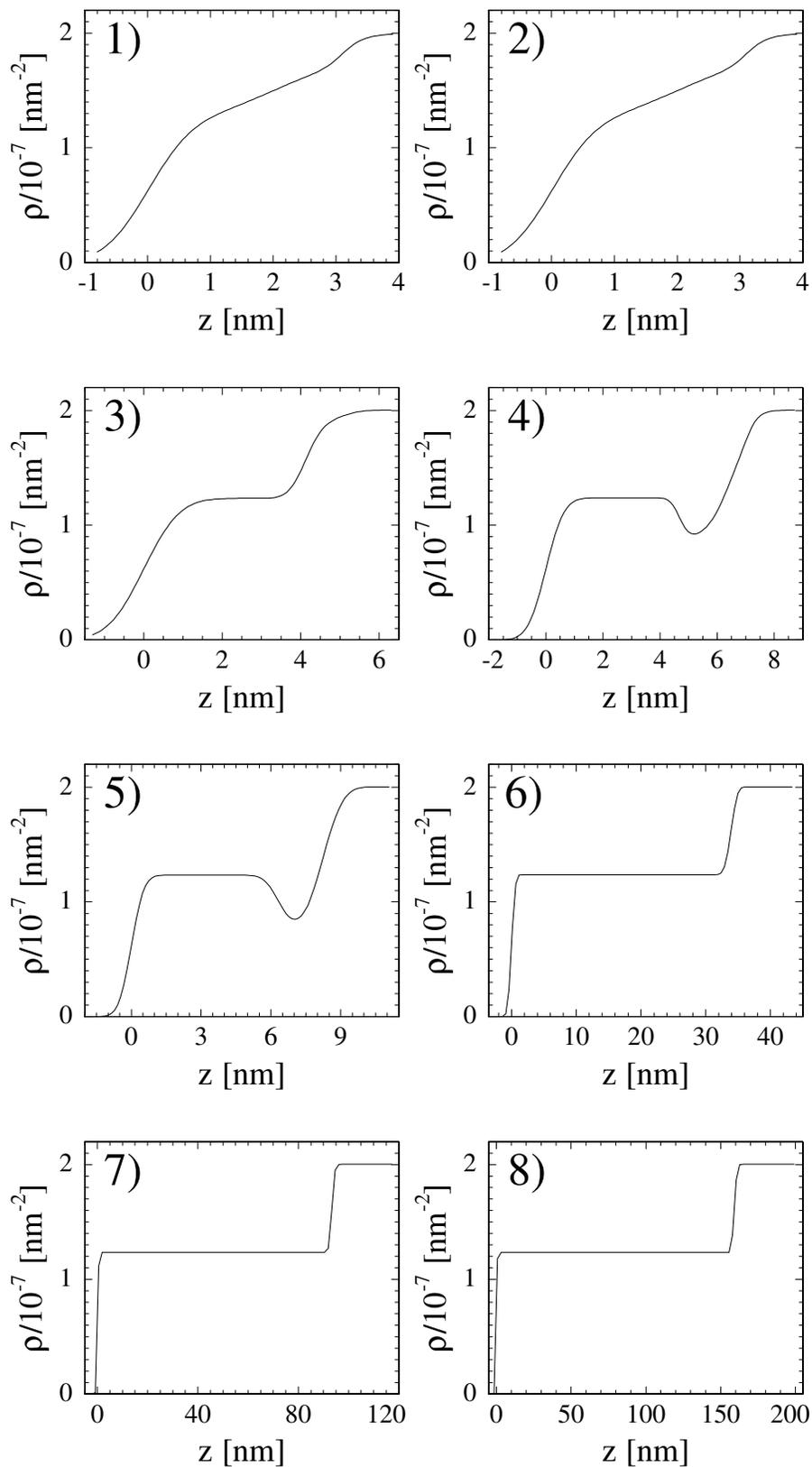


Abbildung B.1: Aus den Anpassungen an die Reflexionskurven ermittelte Dichteprofile der PI-Einzelfilme. Gezeigt sind die Profile für die Proben 1) PI05, 2) PI15, 3) PI3, 4) PI2, 5) PI35, 6) PI5, 7) PI6 und 8) PI65.

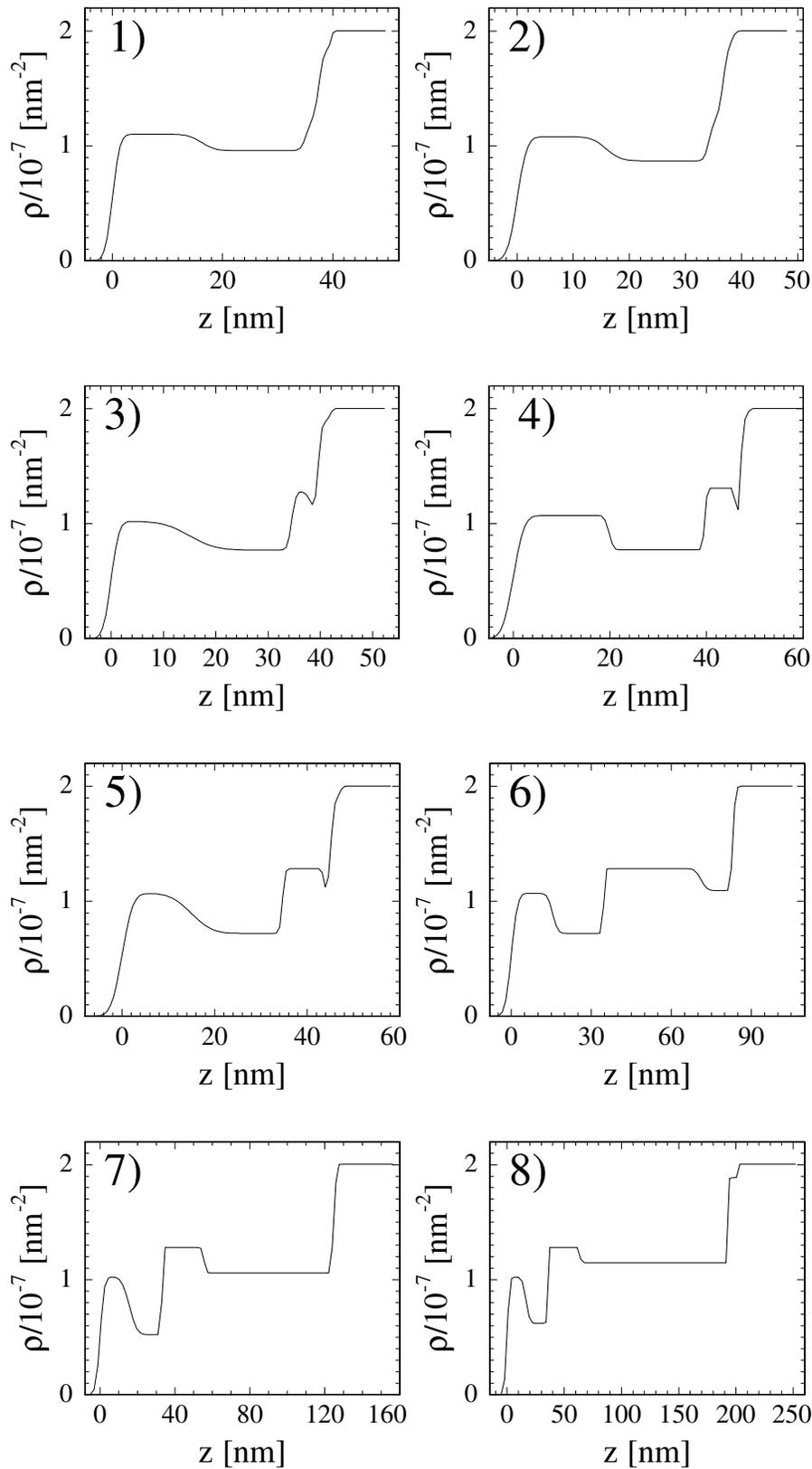


Abbildung B.2: Aus den Anpassungen an die Reflexionskurven ermittelte Dichteprofile der ungetemperten Doppelfilme. Gezeigt sind die Profile für die Proben 1) PI052, 2) PI152, 3) PI32, 4) PI22, 5) PI352, 6) PI52, 7) PI62 und 8) PI652.

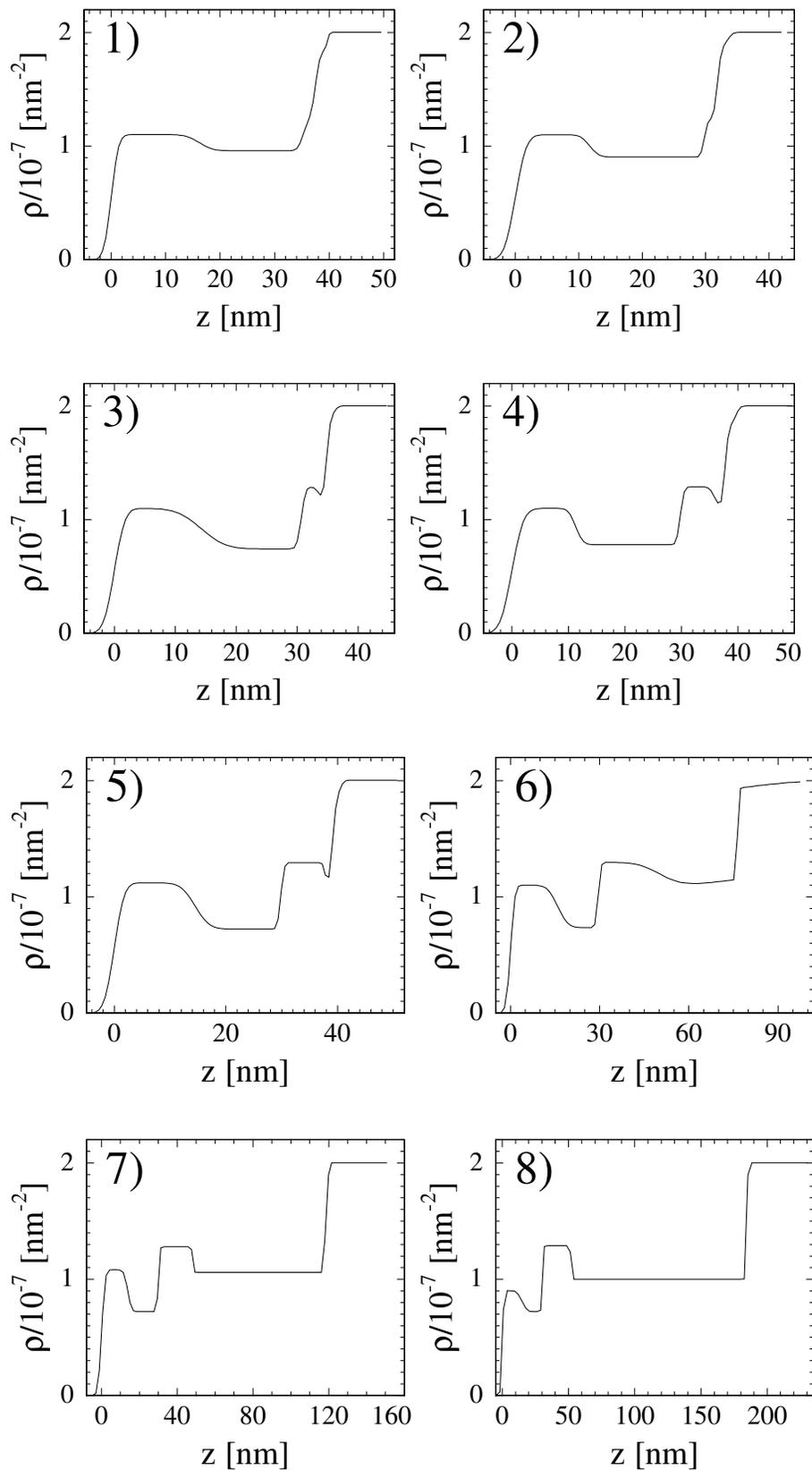


Abbildung B.3: Aus den Anpassungen an die Reflexionskurven ermittelte Dichteprofile der getemperten Doppelfilme. Gezeigt sind die Profile für die Proben 1) PI052t, 2) PI152t, 3) PI32t, 4) PI22t, 5) PI352t, 6) PI52t, 7) PI62t und 8) PI652t.

Anhang C

Physikalische Konstanten

| Material | n | ϵ |
|------------------|------|------------|
| Si | 4.11 | |
| SiO ₂ | 1.46 | 3.9 |
| PS | 1.59 | 2.55 |
| PBrS | 1.68 | 5.5 |
| PI | 1.62 | 3.2 |
| PVP | 1.53 | 4.5 |

Tabelle C.1: Brechungsindizes n und dielektrische Konstanten ϵ der verwendeten Materialien aus [125, 74, 5].

Die Grenzflächenspannung $\gamma_{PBrS/P2VP0}$ zwischen PBrS und P2VP kann durch Mittelung aus den Oberflächenspannungen γ_{PBrS} und γ_{P2VP} mit Hilfe der Formel von Wu, [5] bestimmt werden:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 4 \frac{\gamma_{d1}\gamma_{d2}}{\gamma_{d1} + \gamma_{d2}} - 4 \frac{\gamma_{p1}\gamma_{p2}}{\gamma_{p1} + \gamma_{p2}}$$

Dabei sind γ_{id} die unpolaren und die γ_{ip} die polaren Anteile der Oberflächenspannung.

$$\gamma = \gamma_d + \gamma_p$$

Mit $\frac{\gamma_p}{\gamma} = x$ und den Werten von $x = 0.39$ und $x = 0.42$ für PBrS und P2VP sowie den Werten für die Oberflächenspannungen γ_i aus Tabelle C.2 ergibt sich der Wert von $\gamma_{PBrS/P2VP} = 0.4$ mN/m.

| γ | PS | P2VP | PBrS | PS/P2VP | PS/PBrS | χ_{12} | χ_{13} | χ_{23} |
|----------|------|-------|------|---------|---------|-------------|-------------|-------------|
| [mN/m] | 32.7 | 36.51 | 33.7 | 3.46 | 1 | 0.16 | 0.04 | 0.1 |

Tabelle C.2: Oberflächenspannungen γ und Flory-Huggins-Parameter χ_{ij} zwischen den Materialien PBrS (1), PS (2) und P2VP (3).

| σ_{P2VP} | σ_{PS} | $\sigma_{PS/P2VP}$ | a | N_{PS} | N_{P2VP} | P |
|-----------------|---------------|--------------------|--------|----------|------------|-----|
| 0.06 | 0.1 | 0.1 | 0.6 nm | 200 | 140 | 800 |

Tabelle C.3: Pfropfdichten σ , Kuhn'sche Länge a sowie Polymerisationsgrade N, P aus [71].

Literaturverzeichnis

- [1] E. Adachi, A. S. Dimitrov, K. Nagayama *Langmuir* **11** 1057 (1995)
- [2] S. Affrosmann, S. A. O'Neill, M. Stamm, *Macromolecules* **31** 6280 (1998)
- [3] S. J. Alexander *J. Phys.* **38** 983 (1977)
- [4] M. Aubouy, *Phys. Rev. E* **56** 3370 (1997)
- [5] J. Bandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke *Polymer Handbook* 4th ed., Wiley, New York (1999)
- [6] R. Bausch, R. Blossey *Phys. Rev. E* **48** 1131 (1993)
- [7] P. Beckmann, A. Spizzichino, *The Scattering of Electromagnetic Waves From Rough Surfaces* Pergamon, New York (1963)
- [8] R. J. Behm, N. Garcia, H. Rohrer *Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods* Nato ASI Series E **184** Dordrecht Kluwer (1990)
- [9] K. Binder *J. Chem. Phys.* **79** 6387 (1983)
- [10] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber *Phys. Rev. Lett.* **56** 930 (1986) und **51** 5297 (1995)
- [11] D. K. G. de Boer *Phys. Rev. B* **49** 5817 (1994) und **51** 5297 (1995)
- [12] I. Borukhov, L. Leibler *Phys. Rev. E* **62** 1063 (2000)
- [13] F. Brochard-Wyart, P. G. de Gennes, H. Hervert, C. Redon *Langmuir* **10** 1566 (1994)
- [14] F. Brochard-Wyart, P. G. de Gennes *Adv. Coll. Int. Sci.* **39** 1 (1992)
- [15] F. Brochard-Wyart, J. Daillant *Can. J. Phys.* **68** 1084 (1990)
- [16] J. W. Cahn *J. Chem. Phys.* **66** 3667 (1977)
- [17] M. Carignano, R. Yerushalmi-Rozen, N. Dan *Macromolecules* **33** 3453 (2000)

- [18] A. Cavallo, M. Müller, J. P. Wittmer, A. Johner, K. Binder *J. Phys. Cond. Matter* **17** 1697 (2004)
- [19] A. M. Cazabat *Les Houches Liquids at interfaces*, Elsevier Science, New York (1990)
- [20] A. M. Cazabat, F. Heslot, S. M. Troian, P. Charles *Nature* **346** 824 (1990)
- [21] M. O. David, G. Reiter, T. Sitthai, J. Schulz *Langmuir* **14** 5667 (1998)
- [22] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten *Nature* **389** 827 (1997)
- [23] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten *Phys. Rev. E* **62** 756 (2000)
- [24] R. D. Deegan *Phys. Rev. E* **61** 475 (2000)
- [25] A. Faldi, R. J. Composto, K. I. Winey *Langmuir* **11** 4855 (1995)
- [26] B. J. Fischer *Langmuir* **18** 60 (2002)
- [27] R. Fondécave, F. Brochard-Wyart *Macromolecules* **31** 9305 (1998)
- [28] J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, J. R. Dutcher *Phys. Rev. E* **56** 5705 (1997)
- [29] C. Gay *Macromolecules* **30** 5939 (1997)
- [30] P. G. de Gennes *C. R. Acad. Sci.* **288** 219 (1979)
- [31] P. G. de Gennes *Rev. of Modern Phys.* **57** no. 3 (1985)
- [32] P.G. De Gennes *Macromolecules* **13** 1069 (1980)
- [33] P.G. De Gennes *Macromolecules* **14** 1637 (1981)
- [34] M. Gonuguntla, A. Sharma *Langmuir* **20** 3456 (2004)
- [35] R. E. Gorga, E. L. Jablonski, P. Thiyagarajan, S. Seifert, B. Narasimhan *J. Pol. Sci. B* **40** 255 (1981)
- [36] J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum, M. Stamm *Faraday Discuss.* **112** 285 (1999)
- [37] J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum D. W. Schubert, N. Stribeck, D. Smilgies, M. Stamm *Physica B* **283** 40 (2000)
- [38] E. Helf, Y. Tagami *J. Pol. Sci. Lett.* **9** 741 (1971)

- [39] S. Herminghaus, K. Jacobs, R. Seemann *Phys. Rev. Lett.* **89** 56101 (2001)
- [40] N. Hermsdorf, K. Sahre, P. Volodin, M. Stamm, K. J. Eichhorn, S. Cunis, R. Gehrke, P. Panagiotou, T. Titz, P. Müller-Buschbaum *Langmuir* **20** 10303 (2004)
- [41] V. Holy, T. Baumbach *Phys. Rev. B* **49** 10668 (1994)
- [42] J. Israelachvili *Intermolecular and Surface Forces* 2nd edition, Academic Press, S. 184 (1991)
- [43] K. Jacobs, S. Herminghaus, K. R. Mecke *Langmuir* **14** 965 (1998)
- [44] H. Kang, S.-H. Lee, S. Kim, K. Char *Macromolecules* **36** 8549 (2003)
- [45] I. Karapanagiotis, W.W. Gerberich (to be published) (2005)
- [46] I. Karapanagiotis, D. F. Evans, W.W. Gerberich *Macromolecules* no. 34 **11** 3741 (2001)
- [47] I. Karapanagiotis, W.W. Gerberich *Langmuir* no. 17 **11** 3266 (2005)
- [48] P. Kavehpour, B. Ovrzyn, G. H. McKinley *Colloids and Surfaces A* **206** 409 (2002)
- [49] J. L. Keddie, R. A. L. Jones, R. A. Croy *Faraday Discussions* **98** 219 (1994)
- [50] T. Kerle, R. Yerushalmi-Rozen, J. Klein *Europhys. Lett.* **38** 207 (1997)
- [51] M. Kimura, M. J. Misner, T. Xu, S. H. Kim, T. P. Russell *Langmuir* **19** 9910 (2003)
- [52] P.-Y. Lai, K. Binder *J. Chem. Phys.* **97** 586 (1992)
- [53] P. S. de Laplace *Oeuvres complètes de Laplace* **4** 394 (1805)
- [54] L. Leibler, A. Ajdari, A. Mourran, G. Coulon, D. Chatenay *Ordering in Macromolecular Systems* Proceedings of the OUMS Conference, Osaka 1993, Springer Verlag, Berlin (1994)
- [55] M. Lemieux, D. Usov, M. Stamm, H. Shulha, V. V. Tsukruk *Macromolecules* **36** 7244 (2003)
- [56] E. Lin, R. Kolb, S. K. Satija, W. Wu *Macromolecules* **32** 3753 (1999)
- [57] R. Lipowsky, D. M. Kroll, R. K. Zia *Phys. Rev. B* **27** 4499 (1983)
- [58] G. Lippmann *Anal. Chim.* **48** 776 (1886)

- [59] H. Liu, A. Bhattachary, A. Chakrabarti *J. Chem. Phys.* **109** 8607 (1998)
- [60] V. Ludviksson, E. N. Lightfoot *Am. Inst. Chem. Engrs. J.* **17** 1166 (1971)
- [61] I. Luzinov, V. V. Tsukruk *Macromolecules* **35** 5693 (2002)
- [62] J. H. Maas, G. J. Fleer, F. A. M. Leermarkers, M. A. Cohen Stuart *Langmuir* **18** 8871 (2002)
- [63] L. G. MacDowell, M. Müller *J. Phys. Cond. Matt.* **17** 3523 (2005)
- [64] E. Manias, H. Chen, R. Krishnamoorti, J. Genzer *Macromolecules* **33** 7955 (2000)
- [65] P. Mansky, Y. Liu, T. P. Russel, C. Hawker *Science* **275** 1458 (1997)
- [66] J. F. Marko, T. A. Witten *Phys. Rev. Lett.* **66** 1541 (1991)
- [67] J.-L. Masson, O. Olufokunbi, P. F. Green *Macromolecules* **35** 6992 (2002)
- [68] M. W. Matsen, J. M. Gardiner *J. Chem. Phys.* **115** 2794 (2001)
- [69] J. C. Meredith, A. P. Smith, A. Karim, E. J. Amis *Macromolecules* **33** 9747 (2000)
- [70] S. T. Milner, T. A. Witten, M. E. Cates *Macromolecules* **13** 1069 (1980)
- [71] S. Minko, S. Patil, V. Datsyuk, F. Simon, K.-J. Eichhorn, M. Motornov, D. Usov, I. Tokarev, M. Stamm *Langmuir* **18** 289 (2002)
- [72] S. Minko, M. Müller, D. Usov, A. Scholl, C. Froeck, M. Stamm *Phys. Rev. Lett.* **88** 3552 (2002)
- [73] V. S. Mitlin *J. Colloid Interface Sci.* **233** 153 (2001)
- [74] M. D. Morariu, E. Schäffer, U. Steiner *Phys. Rev. Lett.* **92** 156102 (2004)
- [75] M. Müller, L. G. MacDowell, P. Müller-Buschbaum, O. Wunnike, M. Stamm *J. Chem. Phys.* **115** no. 21 (2001)
- [76] M. Müller, L. G. MacDowell *J. Chem. Phys.* **15** 609 (2001)
- [77] P. Müller-Buschbaum *J. Phys. Cond. Matt.* **15** 1549 (2003)
- [78] P. Müller-Buschbaum, M. Stamm *Macromolecules* **31** 3686 (1998)
- [79] P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, C. Lorenz, T. Schmitt, M. Stamm *Macromolecules* **31** 9265 (1998)

- [80] P. Müller-Buschbaum, R. Cubitt, W. Petry *Applied Physics A* **74** 342 (2002)
- [81] P. Müller-Buschbaum, S. V. Roth, M. Burghammer, A. Diethert, P. Panagiotou, C. Riekel *Europhysics Letters* **61** 639 (2003)
- [82] P. Müller-Buschbaum, P. Vanhoorne, V. Scheumann, M. Stamm *Europhys. Lett.* **40** 665 (1997)
- [83] P. Müller-Buschbaum, E. Bauer, S. Pfister, S. V. Roth, M. Burghammer, C. Riekel *Eur. Phys. Lett.* (at press) (2005)
- [84] P. Müller-Buschbaum, E. Bauer, O. Wunnicke, M. Stamm *J. Phys. Cond. Matt.* **17** 363 (2005)
- [85] A. Münch *J. Phys. Cond. Matter* **17** 309 (2005)
- [86] L. Névot, P. Croce *Rev. de Phys. Appl.* **15** 761 (1980)
- [87] O. Ozen, R. Narayanan *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** 1342 (2005)
- [88] P. Panagiotou, E. Bauer, T. Titz, E. Maurer, P. Müller-Buschbaum *Z. Kristallogr.* **219** 210 (2004)
- [89] herunterladen :<http://www.hmi.de/bensc/instrumentation/instrumente/v6/refl/>
- [90] L.G. Parrat *Phys. Rev. B* **95** 359 (1954)
- [91] L. M. Pismen, Y. Pomeau *Phys. Rev. E* **62** 2480 (2000)
- [92] C. Redon, J.B. Brzoska, F. Brochard-Wyart *Macromolecules* **27** 468 (1994)
- [93] C. Redon, F. Brochard-Wyart, F. Rondelez *Phys. Rev. Lett.* **66** 715 (1991)
- [94] G. Reiter, R. Khanna *Phys. Rev. Lett.* **85** 2753 (2000)
- [95] G. Reiter, M. Sferrazza, P. Damman *Eur. Phys. J. E* **12** 133 (2003)
- [96] G. Reiter, P. Auroy, L. Auvray *Macromolecules* **29** 2150 (1996)
- [97] G. Reiter, A. Sharma, A. Casoli, M.-O. David, R. Khanna, P. Auroy *Langmuir* **15** 2551 (1999)
- [98] C. Renger, P. Müller-Buschbaum, M. Stamm, G. Hinrichsen *Macromolecules* **33** 8388 (2000)

- [99] E. Russel, E. Gorga, L. Jablonski, P. Thiyagarajan, S. Seifert, B. Narasimhan *J. Pol. Sc.* **40** 255 (2002)
- [100] B. B. Sauer, G. T. Dee *Macromolecules* **35** 7024 (2002)
- [101] E. Schäffer, S. Herminghaus, M. Roerdink, R. Blossey, U. Steiner *Macromolecules* **36** 1645 (2003)
- [102] M. H. M. Scheutjens, G. J. Fleer *J. Phys. Chem.* **83** 1619 (1979)
- [103] M. Schick *Les Houches*, Liquids at interfaces, Elsevier Science, New York (1990)
- [104] D. W. Schubert *Polymer Bulletin*, **38** 177 (1997)
- [105] A. D. Schwab, D. M. G. Agra, J. H. Kim, S. Kumar, A. Dhinojwala *Macromolecules* **33** 4903 (2000)
- [106] R. Seemann, K. Jacobs, R. Blossey *J. Condensed Matter* **13** 4915 (2001)
- [107] R. Seemann, S. Herminghaus, K. Jacobs *Phys. Rev. Lett.*, **86** 5534 (2001)
- [108] R. Seemann, S. Herminghaus, C. Neto, S. Schlagowski, D. Podzimek, R. Konrad, H. Mantz, K. Jacobs *J. Phys. Cond. Matter* **17** 267 (2005)
- [109] A. N. Semenov *Macromolecules* **25** 4967 (1992)
- [110] M. Sferrazza, M. Heppenstall-Butler, R. Cubitt, D. Bucknall, J. Webster, R. A. L. Jones *Phys. Rev. Lett.* **81** 5173 (1998)
- [111] A. Sharma, E. Ruckenstein *J. Colloid Interface Sci.* **137** 433 (1990)
- [112] K. Shin, X. Hu, M. Rafailovich, I. Sokolov, V. Zaitsev, S. A. Schwarz *Macromolecules* **14** 4993 (2001)
- [113] A. Sidorenko, S. Minko, K. Schenk-Meuser, H. Duschner, M. Stamm *Langmuir* **15** 8349 (1999)
- [114] S. K. Sinha, M.K. Sanyal, K. G. Huang, A. Gibaud, M. Rafailovich, J. Sokolov, X. Zhao, W. Zhao *Surface X-Ray and Neutron Scattering*, vol. 61, Springer, Berlin, Heidelberg (1992)
- [115] S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, H. B. Stanley *Phys. Rev. B* **38** 2291 (1988)
- [116] D. Slep, J. Asselta, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, D. A. Winesett, A. P. Smith, H. Ade, Y. Strzhemechny, S. A. Schwarz, B. B. Sauer *Langmuir* **14** 4860 (1998)

- [117] D. Slep, J. Asselta, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, D. A. Winesett, A. P. Smith, H. Ade, H. Anders *Langmuir* **16** 2369 (2000)
- [118] R. Song, D. Yang, G. Yao (2005) (to be published)
- [119] J. P. Spatz, M. Möller, M. Noeske, R. J. Behm, M. Pietrella *Macromolecules* **30** 3874 (1997)
- [120] A. D. Stroock, R. F. Ismagilov, H. A. Stone, G. M. Whitesides *Langmuir* **19** 4358 (2003)
- [121] C. Stupperich-Sequeira, K. Graf, W. Wiechert *Conference Proceedings 4th Mathmod ARGESIM-Reports*, ed. I. Troch, F. Breitenecker, Wien (2003)
- [122] J. W. Swan *Proc. R. Soc.* **62** 38 (1897)
- [123] I. Szeleofer, M. A. Carigano *Adv. Chem. Phys.* **94** 165 (1996)
- [124] L. H. Tanner *La Recherche* **17** 182 (1986)
- [125] J. Veres, S. Ogier, G. Lloyd *Chem. Matter* **16** 4543 (2004)
- [126] J. Visser *Advanced Colloid Interface Science* **3** 331 (1972)
- [127] K. G. Wilson *Phys. Rev. B* **4** 3174 und 3184 (1971)
- [128] W. Wu, J. H. van Zanten, W. J. Orts *Macromolecules* **28** 771 (1995)
- [129] O. Wunnicke *Entnetzung und Strukturbildung an Polymer-Polymer-Grenzflächen* Cuvillier Verlag, Göttingen (2002)
- [130] O. Wunnicke, C. Lorenz-Haas, P. Müller-Buschbaum, V. Leiner, M. Stamm *Appl. Phys. A* **74** 445 (2002)
- [131] R. Xie, A. Karim, J. F. Douglas, C. C. Han, R. A. Weiss *Phys. Rev. Lett.* **81** 1251 (1998)
- [132] T. Young *Philos. Trans. Royal Society London* **95** 65 (1805)
- [133] W. Zisman, *Chem. Series* **43** 1 (1964)

Veröffentlichungen

Inhalte dieser Arbeit wurden veröffentlicht in:

E. Bauer, P. Müller-Buschbaum, E. Maurer, T. Mehaddene, S. Cunis, R. Gehrke *Influence of cleaning procedure on the dewetting process thin polymer* **HASYLAB Annual Reports 2003** DESY-Hamburg (2003)

E. Bauer, P. Müller-Buschbaum, E. Maurer, T. Mehaddene, S. Cunis, R. Gehrke *Dewetting of confined polystyrene films as a function of the applied surface clean* **HASYLAB Annual Reports 2004** DESY-Hamburg (2004)

E. Bauer, P. Müller-Buschbaum, T. Bonn , E. Longueteau, S. V. Roth, R. Gehrke *Dewetting of polymer blends on top of a polyimide film* **HASYLAB Annual Reports 2005** DESY-Hamburg (2005)

P. Müller-Buschbaum, E. Bauer, O. Wunnicke, M. Stamm *The control of thin film morphology by the interplay of dewetting, phase separation and microphase separation* **J. Phys. Cond. Matt.** **17** 363 (2005)

Weitere Beiträge: N. Hermsdorf, A. Geibler, T. Hofmann, E. Bauer, T. Titz, P. Müller-Buschbaum, M. Dommach, S. Funari, S. Cunis, R. Gehrke, M. Stamm *GISAXS Characterization of particle track etched polycarbonate membranes onto glass substrates* **HASYLAB Annual Reports 2003** DESY-Hamburg (2003)

P. Panagiotou, P. Müller-Buschbaum, N. Hermsdorf, E. Bauer, T. Titz, P. Müller-Buschbaum, S. Cunis, R. Gehrke *Surface morphology of thin immiscible ternary polymer blend films investigated with GISAXS* **HASYLAB Annual Reports 2003** DESY-Hamburg (2003)

E. Maurer, S. Loi, E. Bauer, T. Mehaddene, P. Müller-Buschbaum, S. Cunis, R. Gehrke *Microscopic properties of adhesive polymer films* **HASYLAB Annual Reports 2003** DESY-Hamburg (2003)

I. Tokarev, A. Sidorenko, S. Minko, S. Cunis, R. Gehrke, T. Hofmann, E. Bauer, P. Müller-Buschbaum, M. Stamm *Ordered metal-diblock copolymer nanocomposite thin films: grazing incidence SAXS study* **HASYLAB Annual Reports 2003** DESY-Hamburg (2003)

G. J. Schneider, P. Müller-Buschbaum, T. Pöpperl, E. Maurer, E. Bauer, R. Gehrke, D. Göritz *Structure of silica in polydimethylsiloxane: a GISAXS study* **HASYLAB Annual Reports 2004** DESY-Hamburg (2004)

P. Müller-Buschbaum, E. Maurer, R. Gebhardt, E. Bauer, W. Doster, R. Gehrke *Thin casein films as investigated by GISAXS: influence of film thicknesses and of pH* **HASYLAB Annual Reports 2004** DESY-Hamburg (2004)

P. Müller-Buschbaum, E. Bauer, E. Maurer, M. Cristofolini, S. V. Roth, R. Gehrke *Comparative analysis of nanostructured diblock copolymer films* **HASYLAB Annual Reports 2004** DESY-Hamburg (2004)

E. Maurer, S. Loi, E. Bauer, P. Müller-Buschbaum, S. Cunis, R. Gehrke *Microscopic properties of adhesive polymer films* **HASYLAB Annual Reports 2004** DESY-Hamburg (2004)

P. Busch, E. Bauer, E. Maurer, C. Egger, B. Smarsly, S. Funari, C. Papadakis, M. Stamm, P. Müller-Buschbaum *Dynamic scattering effects in grazing incidence small-angle X-ray scattering experiments* **HASYLAB Annual Reports 2004** DESY-Hamburg (2004)

P. Panagiotou, E. Bauer, T. Titz, E. Maurer, P. Müller-Buschbaum *Polymeric structures at interfaces: An X-ray study* *Z. Kristallogr.* **219** 210 (2004)

E. Maurer, K. Schlögl, E. Bauer, P. Müller-Buschbaum, S. Roth, R. Gehrke *Microscopic properties of adhesive polymer films* **HASYLAB Annual Reports** DESY-Hamburg (2005)

P. Müller-Buschbaum, E. Bauer, S. Pfister, S. V. Roth, M. Burghammer, C. Riekel *Phase separation by evaporating polymer blend solution subjected to flow* **Eur. Phys. Lett.** (submitted) (2005)

Danksagung

In erster Linie gilt mein Dank Dr. Peter Müller-Buschbaum, meinem Betreuer und Themensteller. Die fachlichen Diskussionen, sowie die Organisation und Durchführung der verschiedenen Messzeiten haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Insbesondere die Tatsache, dass er immer ansprechbar und geduldig war, hat den Dialog gefördert.

Für die Hilfe bei Messzeiten gilt mein Dank T. Mehaddene, E. Longueteau und T. Bonné sowie E. Maurer, V. Koerstgens und J. Wiedersiech. Vor Ort in Hamburg ist Dr. S. V. Roth und S. Cunis, sowie für die Bewilligung der Messzeiten R. Gehrke zu danken. In Grenoble danke ich für die die Hilfe vor Ort von S. V. Roth und M. Burghammer.

P. Panagiotou ist besonders für seine Findigkeit und Hilfsbereitschaft für alles Chemische und Computertechnische zu danken.

Meinen Zimmerkollegen E. Maurer, P. Panagiotou, V. Koerstgens, E. Longueteau, K. Schloegl, R. Hengstler, S. Loi danke ich für die nette Arbeitsatmosphäre, den Mitdoktoranden am Lehrstuhl E13 R. Gebhardt, F. Kargl, T. Bonné, T. Mehaddene für das gute Klima.

Meiner Familie, insbesondere meinen Eltern danke ich für ihre Unterstützung moralischer, intellektueller und organisatorischer Art.

Bei R. Hildebrandt bedanke ich mich für das Korrekturlesen meiner Arbeit und für die Diskussionen bei der Bearbeitung der Übungsgruppen, die Kaffeepausen sowie für den Rest....

Die Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen der Schwerpunktprogramme „Benetzung und Strukturbildung an Grenzflächen“ und „Nano- und Mikrofluidik“ finanziell unterstützt.