

**Einfluß der eingeschränkten Dimension
auf die Kettenkonformation und Rauigkeit
in dünnen Polymerfilmen im Glaszustand**

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Jürgen Kraus
geboren in Aalen

Mainz 1999

Datum der mündlichen Prüfung: 15.12.1999

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Konformation und Rauigkeit in dünnen Filmen	4
2.1	Konformation von Polymerketten	5
2.1.1	Molekulargewicht und Polydispersität	5
2.1.2	End-zu-End-Abstand und Gyrationradius	6
2.1.3	Ideale Kette	10
2.1.4	Glastemperatur	11
2.2	Dünne Filme	12
2.2.1	Einfluß der eingeschränkten Dimension auf die Eigenschaften von Polymeren	13
2.2.2	Kettenkonformation in dünnen Filmen	15
2.2.3	Eigenschaften der Grenzfläche	17
2.2.4	Korrelierte Rauigkeit	20
2.2.5	Verhalten von dünnen Filmen beim Tempern	23
3	Streutheorie	33
3.1	Grundbegriffe der Streutheorie	34
3.2	Diffuse Neutronenstreuung	36
3.2.1	Reflexionsgeometrie	36
3.2.2	Distorted-Wave-Born-Approximation	43
3.3	Spezielle Modelle für die Rauigkeits- und Volumenstreuung	50

3.3.1	Rauhigkeitskorrelationen in Schichtsystemen	50
3.3.2	Dichtekorrelationen in homogenen Polymermischungen	51
3.4	Diffuse Streuung unter streifendem Einfall und Kleinwinkelstreuung in Transmissionsgeometrie	53
3.5	Verschiedene Scanarten	56
3.5.1	In-plane-Scans	57
3.5.2	Out-of-plane-Scans	60
4	Beschreibung der Meßapparaturen	62
4.1	Neutronenstreuapparaturen	62
4.1.1	Neutronenreflektometer D17	62
4.1.2	Neutronenkleinwinkelstreuapparat SANS II	64
4.1.3	Neutronenreflektometer TOREMA II	65
4.1.4	Neutronenreflektometer SURF	66
4.1.5	Justage der Proben bei der diffusen Neutronenstreuung	67
4.2	Synchrotron-Beamline TROIKA ID10B	68
4.3	Weitere Meßmethoden	68
4.3.1	Röntgenreflektometrie	68
4.3.2	Ellipsometrie	70
4.3.3	Phasenmessende-Interferenz-Mikroskopie	73
5	Präparation von dünnen Filmen	75
5.1	Charakterisierung der Polymere	75
5.2	Substrate	77
5.2.1	Floatglasplatten	77
5.2.2	Siliziumwafer	79
5.3	Spincoat-Verfahren	80
5.4	Float-Technik	82
5.5	Tempern	84
5.5.1	Temperaturmessung	85
5.5.2	Temperatur-Zeit-Äquivalenzprinzip	85

6	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	87
6.1	Bestimmung der Kettenkonformation in dünnen Filmen aus Polystyrol	87
6.1.1	Voruntersuchungen	89
6.1.2	Kontrastvariation	96
6.1.3	Variation der Filmdicke und der Kettenlänge	114
6.1.4	Diskussion der Ergebnisse	126
6.2	Bestimmung der Rauigkeitskorrelationen in Doppelfilmen aus Polystyrol	135
6.2.1	Bestimmung der Korrelationslängen	136
6.2.2	Kinetik der Rauigkeitskorrelation	155
6.2.3	Bestimmung der minimalen Replikationslänge	160
6.2.4	Vergleich mit Rauigkeitskorrelationen in Einzelfilmen	165
6.2.5	Minimale Replikationslänge in Poly-para-bromstyrol	167
6.2.6	Vergleich zwischen Polystyrol und Poly-para-bromstyrol	174
7	Zusammenfassung	178
A	Ergänzende Informationen	186
A.1	Maximale Spalthöhen und Probenausleuchtung	186
A.2	Relative und absolute Meßgrößen	188
A.3	Streubilder zur Bestimmung der Kettenkonformation	189
A.4	Fitparameter der verschiedenen Proben	198

Kapitel 1

Einleitung

Die Untersuchung der Struktur und Rauigkeit in dünnen Polymerfilmen ist nicht nur von grundlegendem physikalischen Interesse. Im Hinblick auf technologische Anwendungen liefert die Kenntnis der Strukturveränderungen auf mikroskopischer Ebene auch die Voraussetzung für das tiefere Verständnis der makroskopischen Materialeigenschaften. Die Präparation von ultradünnen Filmen mit Filmdicken unterhalb der Ausdehnung einer ungestörten Polymerkette ($d < 2R_g$) gehört heute schon zum Standardverfahren. Viele Applikationen wie zum Beispiel Beschichtungen [Sto98] erfordern sogar Mehrfachfilme. Über den Einfluß der eingeschränkten Dimension auf die Eigenschaften dünner Filme existieren bereits verschiedene theoretische Betrachtungen und Modellrechnungen [Mad88, Bit90], bisher jedoch nur wenige Experimente an Polymeren. So wurden unter anderem das Interdiffusionsverhalten [Kuh99] und das Entnetzungsverhalten [Rei92] der Polymere in dünnen Filmen untersucht. Aber auch das Verhalten der Glastemperatur [Ked94] ist von großem Interesse. Das gemeinsame Merkmal dieser Studien ist die Beschränkung der Moleküle zwischen zwei Grenzflächen. Für diesen Fall stellt sich die Frage nach den morphologischen Veränderungen auf der molekularen Ebene. Wie wirkt sich die Anwesenheit von Grenzflächen auf die mehr oder weniger flexiblen Polymerketten aus? Aus theoretischen Modellrechnungen wird eine Orientierung der Ketten an den Grenzflächen vorhergesagt [Bin92, Bas95]. In ultradünnen Filmen sind massive Störungen der Konformation der Polymerketten zu erwarten [Pai97]. Neben der Kettenkonformation sind Auswirkungen der eingeschränk-

ten Dimension auf die Mobilität der Ketten [Bin96, Bin97, Rei93], auf die Anreicherung von Kettenenden [Man91b] und auf das Dichteprofil [Sta95, Wu94, Kum90] in der Nähe der Grenzflächen zu beobachten. Die Ursachen dieser Effekte in ultradünnen Filmen sind aber weder experimentell hinreichend untersucht noch theoretisch endgültig verstanden. In dieser Arbeit soll das Verhalten der Kettenkonformation in eingeschränkter Dimension näher bestimmt werden. Viele Effekte in dünnen Filmen lassen sich direkt auf die Struktur und Mobilität der Polymerketten zurückführen, und so ist der Einfluß der eingeschränkten Dimension auf die Kettenkonformation von grundlegender Bedeutung für das Verständnis von Eigenschaften und Verhalten dünner Filme und deren Grenzflächen.

Einige Effekte bei der Untersuchung von Oberflächen hängen neben der Struktur auch stark von der Beschaffenheit der Grenzflächen ab. Auf mikroskopischer Längenskala sind die Grenzflächen nicht exakt eben, sondern eine bestimmte Rauigkeit und Welligkeit der Grenzschicht ist vorhanden. Eine spezielle Art der Rauigkeit, bei der die Rauigkeitsspektren aller Grenzflächen übereinstimmen, nennt man korrelierte Rauigkeit [Hol94]. Häufig werden zwei oder mehrere Polymerfilme miteinander in Kontakt gebracht. In diesem Zusammenhang werden Rauigkeitskorrelationen in Doppelschichtsystemen näher untersucht. Dabei wird gezielt das Verhalten der Rauigkeitskorrelationen in ultradünnen Filmen studiert, um zu klären, inwieweit eine gestörte Kettenkonformation das Verhalten der Topologie der Grenzflächen beeinflusst.

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf die Untersuchung der Kettenkonformation sowie der Rauigkeitskorrelationen in eingeschränkter Dimension am Modellsystem Polystyrol. Der Zugang zu Informationen über die Kettenkonformation in ultradünnen Filmen ist mit der für Bulkproben üblichen Meßmethode der Neutronenkleinwinkelstreuung in Transmissionsgeometrie aufgrund des geringen Streuvolumens äußerst schwierig [Rus95, Shu93]. Hier wird die diffuse Neutronenstreuung unter streifendem Einfall als Alternative zur Kleinwinkelstreuung vorgestellt. Bisher wurde diese Meßmethode fast ausschließlich zur Charakterisierung von Oberflächen und Grenzflächen eingesetzt [Sal95, MB98] und wird nun zur Untersuchung der Volumenstreuung von Polymerketten aus dem Inneren des Films verwendet. Da es sich hierbei um keine

Standardmethode zur Bestimmung der Kettenkonformation handelt, müssen Details des experimentellen Aufbaus sowie die Interpretation der Meßdaten für diese spezielle Anwendung erst angepaßt werden, wobei theoretische Modelle und Berechnungen in der Literatur existieren [Sin88, Rau95]. Für die Untersuchung der korrelierten Rauigkeit in Doppelfilmen wird ebenfalls die diffuse Streuung in Reflexionsgeometrie verwendet. Die Fragestellung hierzu lautet, bei welchen Filmdicken und auf welchen Längenskalen sich die Topologie der Unterlage auf die Oberfläche glasartiger Polymerfilme übertragen läßt.

Kapitel 2

Konformation und Rauzigkeit in dünnen Filmen

In diesem Abschnitt sollen die theoretischen Grundlagen für die später folgenden Experimente skizziert werden. Dazu werden zunächst einige Begriffe zur Charakterisierung von Polymeren im allgemeinen definiert. Die Konformation von Polymerketten im Bulk wird erläutert (Kapitel 2.1). Anschließend werden die wichtigsten Merkmale dünner Filme in bezug auf die Kettenkonformation und die Grenzflächenrauigkeiten dargestellt (Kapitel 2.2). Nach einem kurzen Überblick über den Einfluß der eingeschränkten Dimension auf die Eigenschaften von Polymeren (Kapitel 2.2.1) soll das Verhalten der Konformation in dünnen Filmen näher behandelt werden (Kapitel 2.2.2). Neben der Struktur in dünnen Filmen ist auch die Grenzfläche selbst von Interesse. Dazu werden Korrelationen zwischen den Rauigkeiten verschiedener Grenzflächen behandelt (Kapitel 2.2.4). Zum Abschluß erfolgt die Beschreibung des Verhaltens beim Tempern dünner Filme im Zusammenhang mit der Konformation und der korrelierten Rauigkeit (Kapitel 2.2.5). Experimentelle Arbeiten zur Kettenkonformation und zum Verhalten der Rauigkeitskorrelationen in dünnen Filmen sowie damit eng verbundene Themengebiete sollen in diesem theoretischen Kapitel ebenfalls kurz vorgestellt werden.

2.1 Konformation von Polymerketten

2.1.1 Molekulargewicht und Polydispersität

Polymere sind Makromoleküle und bestehen aus einer Vielzahl von einzelnen Einheiten, den sogenannten Monomeren. Die Länge einer Polymerkette ist durch die Anzahl der Monomere N gegeben, wobei N auch als Polymerisationsgrad bezeichnet wird. Da die Polymerisation einzelner Monomere zu Makromolekülen normalerweise nicht zu einer einheitlichen Kettenlänge führt, kommt es zu einer Verteilung der Kettenlängen. Man spricht auch von einer sogenannten Molmassenverteilung des Polymers. Je nach Art der Polymerisation folgt eine unterschiedliche Breite der Verteilung. Die verwendeten Polymere wurden mit Hilfe der anionischen Polymerisation synthetisiert. Diese Verteilung kann durch eine Poisson-Verteilung

$$n(N) = n_{ges} \frac{\bar{\nu}^{N-1} e^{-\nu}}{(N-1)!} \quad (2.1)$$

beschrieben werden, wobei n die Anzahl der Polymerketten mit dem Polymerisationsgrad N liefert. Die Gesamtzahl der Makromoleküle wird mit n_{ges} bezeichnet. Das Verhältnis zwischen der Polymerisationsrate am Ende und zum Start der Polymerisation wird als kinetische Kettenlänge $\bar{\nu}$ bezeichnet. Da für die Makromoleküle eine Verteilung der Molmassen vorliegt, ist der Begriff des Molekulargewichts M eines Polymers zu definieren. Dazu werden verschiedene Mittelwerte des Molekulargewichts der einzelnen Ketten verknüpft mit den jeweiligen Momenten der Verteilung verwendet:

1. Zahlenmittel

$$M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad (2.2)$$

2. Gewichtsmittel

$$M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad (2.3)$$

M_i bezeichnet das Molekulargewicht des Moleküls vom Typ i und n_i deren Anzahl. Als Maß für die Breite der Molekulargewichtsverteilung eines Polymers (Polydispersität)

wird das Verhältnis zwischen dem Gewichtsmittel und dem Zahlenmittel M_w/M_n verwendet, wobei die Polydispersität immer größer als eins ist. Da die Eigenschaften der Polymerketten häufig von ihrer Kettenlänge abhängig sind, wurden in dieser Arbeit nur eng verteilte Polymere mit $M_w/M_n \leq 1.1$ verwendet.

2.1.2 End-zu-End-Abstand und Gyrationradius

Wird in einem vereinfachten Modell nur das Gerüst der Polymerketten betrachtet, dargestellt durch die C-C-Bindungen, so lassen sich viele verschiedenartige Polymere mit einer Vielfalt an unterschiedlichen Seitengruppen auf nur wenige markante Kettenstrukturen reduzieren. Neben der linearen Kette existieren verzweigte, sternförmige oder bürstenförmige Kettenstrukturen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter behandelt werden (siehe Abbildung 2.1). Die lineare Kette ist im allgemeinen kein starres

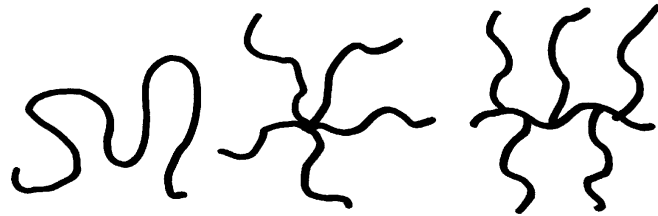


Abbildung 2.1: *Unterschiedliche Kettenarchitekturen: Lineare, sternförmige, verzweigte Kette.*

Gebilde, sondern die Gestalt ähnelt eher einer schlangenartigen Struktur. Sowohl die Abstände der C-C-Bindungen (Bonds) als auch die Winkel zwischen zwei Bonds sind bei Raumtemperatur ziemlich fest. Jedoch ist eine Rotation der C-Atome möglich, wodurch die Bondwinkel nicht zwangsläufig in einer Ebene liegen (siehe Abbildung 2.2). Somit besitzen amorphe Polymere in ungeordnetem Zustand eine freie, flexible Struktur und bilden lockere, zum Teil miteinander verschlaufte, knäuelartige Gebilde. Die räumliche Struktur der Polymerketten wird als Konformation der Ketten bezeichnet. In Abbildung 2.3 ist die knäuelartige Konformation einer Polymerkette dargestellt. Viele Eigenschaften der Polymere werden durch die Struktur bzw. Konformation der Polymerketten beeinflusst (beispielsweise Interdiffusion [Sta92, Kuh98],

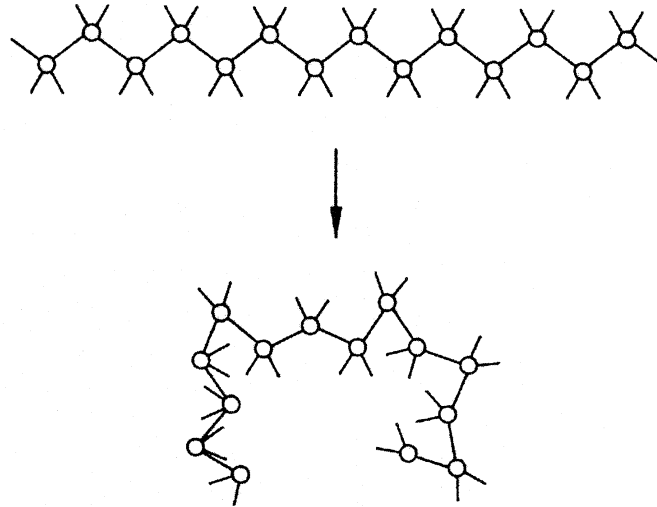


Abbildung 2.2: Gerüst einer starren (oben) und flexiblen Kette (unten).

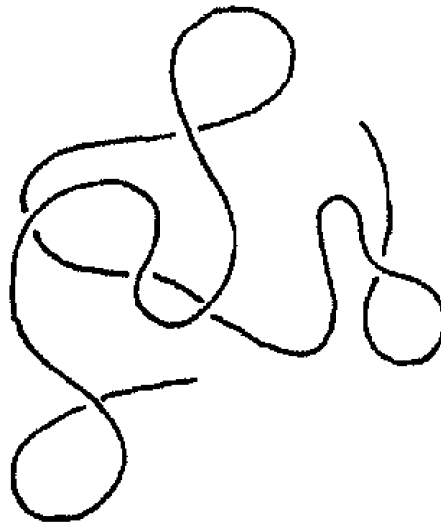


Abbildung 2.3: Kettenkonformation einer amorphen linearen Polymerkette.

Entnetzung [Rei92, Rei93], Glastemperatur [Ked94, Wu95, For97, Zan96]), und somit gehört die Betrachtung der Kettenkonformation zur Grundlage vieler weiterer Untersuchungen an Polymeren. Eine theoretische Beschreibung der Polymerketten amorpher Polymere, wie zum Beispiel Polystyrol, ist näherungsweise mit Hilfe des Modells der frei verbundenen Kette möglich.

Die Kettenkonformation ist durch eine endliche Anzahl n von Bondvektoren \vec{l}_i vollständig

beschreibbar. Die Bondlänge ist dabei konstant. Eine weitere Bedingung des Modells lautet, daß alle Orientierungen der Bondvektoren gleich wahrscheinlich sind. Im Modell der frei verbundenen Kette entsprechen die Bonds nicht einzelnen C–C-Bindungen, sondern mehrere Atome können zu einem Segment (Untereinheit der Kette) zusammengefaßt werden. In Abbildung 2.4 ist ein Ausschnitt einer Polymerkette anhand des Modells der frei verbundenen Kette dargestellt. Die Gesamtheit der Bondvektoren ist

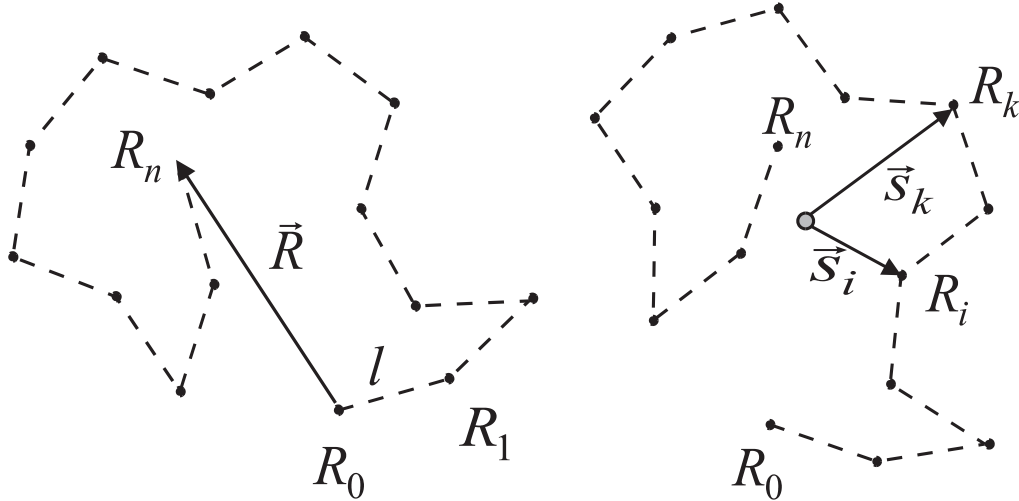


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung einer frei verbundenen Polymerkette. Mit R_i werden die einzelnen Segmente der Kette bezeichnet, deren Abstand l beträgt. \vec{R} beschreibt den End-zu-End-Vektor der Kette (links). Mit \vec{s}_i wird der Vektor zwischen dem Schwerpunkt der Kette und den einzelnen Segmenten R_i bezeichnet (rechts).

schwer zu überblicken und eine mögliche Charakterisierung der Dimension der Polymerketten ist durch den End-zu-End-Abstand R^2 gegeben:

$$R^2 = \vec{R}\vec{R} = \sum_{i=1}^n \vec{l}_i \sum_{j=1}^n \vec{l}_j = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \vec{l}_i \vec{l}_j. \quad (2.4)$$

Da der Abstand R^2 je nach Form der Kette stark variiert, ist es günstiger, den statistischen Mittelwert $\langle R^2 \rangle$ anzugeben:

$$\langle R^2 \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \vec{l}_i \vec{l}_j \right\rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \vec{l}_i \vec{l}_j \rangle. \quad (2.5)$$

Im Mittel kompensieren sich positive und negative Beiträge von $\langle \vec{l}_i \vec{l}_j \rangle$. Bei konstanter Bondlänge l ist der mittlere End-zu-End-Abstand durch

$$\langle R^2 \rangle = nl^2 \quad (2.6)$$

gegeben. Im weiteren Zusammenhang wird der statistische Mittelwert des End-zu-End-Abstands als Maß für die Ausdehnung der Kettendimension mit $R_{EE} = \langle R^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ bezeichnet. Für lange flexible Ketten ($n \rightarrow \infty$) ist die Anzahl der Monomere N gleich der Anzahl der Bonds n zu setzen. Die effektive Monomerlänge a_0 wird in der Literatur oftmals als Segmentlänge bezeichnet. Der End-zu-End-Abstand ist somit direkt mit dem Polymerisationsgrad der Polymere verbunden:

$$R_{EE} = a_0 N^{\frac{1}{2}}. \quad (2.7)$$

In der Literatur [Bra89c] findet man für Polystyrol eine Segmentlänge von $6.7 - 7.0 \text{ \AA}$. Die Charakterisierung der Kettendimension über den End-zu-End-Abstand R_{EE} wird hauptsächlich in theoretischen Modellbeschreibungen verwendet und ist in experimentellen Untersuchungen unüblich. Bei Streuexperimenten wird stattdessen der sogenannte Trägheits- oder Gyrationradius R_g als Maß für die Ausdehnung der Kette verwendet. Auch hierbei handelt es sich wie beim End-zu-End-Abstand um einen statistischen Mittelwert der Form $R_g = \langle s^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$. Die Ausdehnung des Kettenmoleküls wird hier durch die mittlere Länge der Abstandsvektoren \vec{s}_i der Kettensegmente i vom Schwerpunkt der Kette definiert (siehe Abbildung 2.4 rechts). Für den statistischen Mittelwert $\langle s^2 \rangle$ folgt:

$$\langle s^2 \rangle = \frac{nl^2}{6} \frac{n+2}{n+1} \quad (2.8)$$

mit dem Grenzwert für sehr lange flexible Ketten ($n \rightarrow \infty$)

$$\langle s^2 \rangle = \frac{nl^2}{6} = \frac{\langle R^2 \rangle}{6}. \quad (2.9)$$

Dies liefert den direkten Zusammenhang mit dem End-zu-End-Abstand:

$$R_g^2 = \frac{1}{6} R_{EE}^2. \quad (2.10)$$

Mit Gleichung (2.7) folgt daraus für den Trägheitsradius:

$$R_g = a_0 \left(\frac{N}{6} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.11)$$

2.1.3 Ideale Kette

Polymerketten, die dem Skalenverhalten des End-zu-End-Abstands bzw. des Gyrationradius mit dem Exponenten $\frac{1}{2}$ gehorchen, werden gaußförmig oder ideal genannt. Dem Gaußknäuel liegt ein leicht modifiziertes Modell zugrunde, das sich mathematisch sehr viel einfacher handhaben läßt als das Modell der frei verbundenen Kette. Es besitzt jedoch dieselben statistischen Mittelwerte für den End-zu-End-Abstand sowie für den Gyrationradius. Im Modell des Gaußknäuels ist die Bondlänge l nicht mehr als konstant anzusehen, sondern sie ist gaußverteilt um den Mittelwert $\langle l \rangle = l_0$ mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$W(l) = \left(\frac{3}{2\pi\langle l \rangle^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3l^2}{2\langle l \rangle^2} \right). \quad (2.12)$$

Das Modell des Gaußknäuels entspricht vereinfacht dem von starren Kugeln verbunden mit harmonischen Oszillatoren (siehe Abbildung 2.5). Es beschreibt zwar nicht exakt

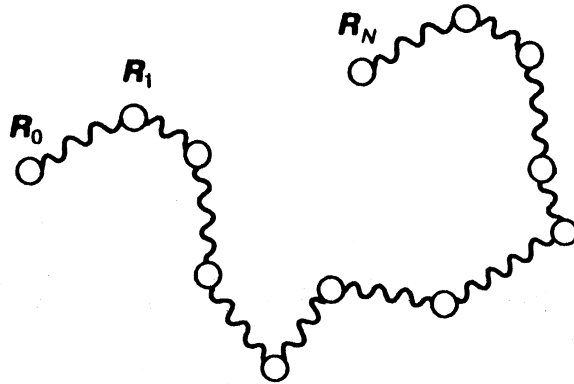


Abbildung 2.5: Modell des Gaußknäuels. Mit R_i werden die Knotenpunkte zwischen den einzelnen Kettensegmenten bezeichnet.

die lokale Struktur der Polymerkette, jedoch lassen sich dadurch die Eigenschaften der Polymerkette auf einer größeren Längenskala sehr gut beschreiben. Der Vorteil dieses Modells liegt darin, daß sich nicht nur der statistische Mittelwert für den End-zu-End-Abstand bzw. für den Gyrationradius sehr leicht angeben läßt, sondern auch deren gaußförmige Verteilung

$$W(\vec{R}) = \left(\frac{3}{2\pi\langle R^2 \rangle} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3R^2}{2\langle R \rangle^2} \right). \quad (2.13)$$

Benötigt wird dieses Modell speziell in der Herleitung der Streutheorie. Wie beim Modell der frei verbundenen Kette ergibt sich als Ergebnis für den mittleren End-zu-End-Abstand:

$$\langle R^2 \rangle = n \langle l \rangle^2 = n l_0^2. \quad (2.14)$$

Für R_{EE} spielt es keine Rolle, ob die Bondlänge als feste Größe angegeben wird oder um einen Wert l_0 oszilliert. Analoges gilt für den Gyrationradius. Ferner wird beim Gaußmodell angenommen, daß die Masse nicht in den Knotenpunkten R_i sitzt, sondern über die Länge der „Oszillatoren“ (Bonds) verteilt ist. Die Oszillatoren entsprechen somit direkt den einzelnen Monomeren, und die Knotenpunkte liefern die Bindung zu den benachbarten Monomeren. Für den mittleren Abstand vom Schwerpunkt folgt wiederum:

$$\langle s^2 \rangle = \frac{n \langle l \rangle^2}{6} = \frac{n l_0^2}{6}. \quad (2.15)$$

Wird die mittlere Bondlänge l_0 durch die Segmentlänge a_0 und die Anzahl der Bonds n durch die Anzahl der Monomere N ersetzt, so erhält man analog zum Modell der frei verbundenen Kette:

$$R_g = a_0 \left(\frac{N}{6} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.16)$$

2.1.4 Glastemperatur

Im allgemeinen werden ungelöste Polymere nicht in flüssigem Zustand (Schmelze) untersucht, sondern in festem Zustand. Bei amorphen Polymeren, die nicht kristallisieren, handelt es sich um einen glasartig erstarrten Zustand, der einer unterkühlten Schmelze entspricht. In diesem Zusammenhang soll der Begriff der Glastemperatur näher erklärt werden.

Der thermische Glasübergang ist ein Phänomen, das für viele Eigenschaften amorpher Stoffe verantwortlich ist. Wird ein Glasbildner abgekühlt, so kann die Schmelze oberhalb der Glastemperatur ihre Struktur der jeweiligen Temperatur anpassen. Sie befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht. Bei tiefen Temperaturen gelingt dies nicht mehr vollständig, da die Relaxationszeiten aufgrund der abnehmenden molekularen Beweglichkeit so groß geworden sind, daß die Zeit für eine vollständige Reaktion

auf die Störung nicht mehr ausreicht. Das strukturelle Gleichgewicht weicht vom Temperaturgleichgewicht immer stärker ab. Ab einer bestimmten Temperatur kann sich in endlichen Zeiträumen kein Gleichgewicht mehr ausbilden. Die momentanen Strukturzustände frieren ein, das System befindet sich in einem thermodynamischen Nichtgleichgewichtszustand. Der Körper besitzt die elastischen Eigenschaften eines Festkörpers, jedoch die Struktur einer unterkühlten Schmelze. Im Glasbereich ist eine Änderung der Steigung der Enthalpie–Temperatur–Kurve (H – T –Kurve) bzw. eine mehr oder weniger breite Stufe in der Wärmekapazität $C_p(T)$ zu beobachten. Der Schnittpunkt der Tangenten an die H – T –Kurve wird als Glastemperatur T_g definiert. Die Glastemperatur ist stark von der thermischen Vorgeschichte des Stoffes abhängig. Eine Änderung der Abkühlgeschwindigkeit führt zu einer Verschiebung der Glastemperatur. Die Glastemperatur der Polymere wird mittels der dynamischen Differenz–Kalorimetrie (DSC) bestimmt. Eine mögliche Definition der Glastemperatur in dünnen Filmen liegt in der sprunghaften Änderung des Wärmeausdehnungskoeffizienten, welcher sich mit Hilfe der Ellipsometrie bestimmen läßt [Ked94].

2.2 Dünne Filme

Die Eigenschaften von Polymeren im Bulk (makroskopische Schmelze) sind weitestgehend verstanden. Durch Einführen von Grenzflächen wird die Geometrie verändert, und die Polymerketten können sich in der Nähe der Grenzschicht nicht mehr beliebig frei anordnen. Ihre Beweglichkeit wird dadurch stark beeinflusst. Dies wirkt sich nicht nur auf die Kettenkonformation an der Grenzfläche aus, sondern Eigenschaften wie zum Beispiel die Glastemperatur [Ked94, Sat99] und das Diffusionsverhalten [Ray94] der Polymere werden ebenso wesentlich beeinflusst. Diese Arbeit beschränkt sich auf die Betrachtung von dünnen Filmen, die eine Begrenzung der Polymerketten zwischen zwei ebenen parallelen Grenzflächen darstellen. Die Filmdicke d liegt in der Größenordnung der Kettendimension ($d < 300$ nm). Die charakteristische Eigenschaft von dünnen Filmen ist ihre relativ glatte Oberfläche und ihre einheitliche und geringe Dicke. Es ist zu erwarten, daß die Anordnung der Moleküle nahe der Oberfläche durch die Grenzschicht

beeinflusst wird. Im allgemeinen werden Polymerfilme auf ein ebenes Substrat aufgebracht. Die beiden Grenzflächen Substrat–Polymer und Polymer–Luft können nicht als gleichwertig angesehen werden, da zwischen dem Substrat und den Polymerketten eine Wechselwirkung auftritt. Ist diese attraktiv, so haften die Polymerketten am Substrat, und ihre Beweglichkeit ist sehr stark eingeschränkt. Ist die Filmdicke kleiner als die Ausdehnung eines ungestörten Gaußknäuels ($d < 2R_g$), wird von eingeschränkter Dimension bzw. ultradünnen Filmen gesprochen. Hier sind massive Auswirkungen auf die Konformation der Polymerketten sowie deren Eigenschaften zu erwarten. Bei dünnen Filmen handelt es sich ausschließlich um glasartige Filme.

2.2.1 Einfluß der eingeschränkten Dimension auf die Eigenschaften von Polymeren

In eingeschränkter Dimension können die Polymerketten nicht ihre ursprüngliche ungestörte Kettenkonformation annehmen, und eine modifizierte Konformation ist die Folge. Mit abnehmender Filmdicke entsteht ein Übergang vom dreidimensionalen zum zweidimensionalen Film [Bin92]. Die Beschränkung der Moleküle zwischen zwei Grenzflächen, festes Substrat und freie Oberfläche, behindert dabei die freie Anordnung der Polymerketten. Abweichungen vom ungestörten Gaußknäuel sind zu erwarten, sobald die Filmdicke die Größenordnung der Kettendimension ($2R_g$) erreicht. Dieses theoretisch vorhergesagte Verhalten konnte bisher nur in wenigen und überwiegend indirekten Untersuchungen experimentell bestätigt werden. Der Einfluß der eingeschränkten Dimension auf Polymersysteme wurde ausführlich in verschiedenen Computersimulationen studiert. Dabei wurde hauptsächlich der Fall der Schmelze zwischen zwei festen Wänden betrachtet [Mad88, Bit90] (und als Übersicht [Sta92]). Die Anwesenheit einer harten undurchdringlichen Wand behindert massiv die Packungsdichte der einzelnen Molekülschichten und führt zu stark oszillierenden Dichteprofilen [Bit90, Kum90] in unmittelbarer Nähe zur Wand. Die Abklinglänge der durch die Wand induzierten Störung der Dichte übersteigt den Gyrationradius der Polymerketten, wenn die Schmelze auf eine Temperatur nahe der Glas temperatur abgekühlt wird [Bas95]. Auch der Einfluß

der freien Oberfläche wurde ausführlich untersucht [Xia92]. Dabei ist ein Abfallen des Dichteprofiles der Polymerschmelze nahe der Oberfläche von ihrem Bulkwert auf null über eine Länge von wenigen Nanometern zu erwarten. Ein derartiges Dichteprofil zusammen mit der Oberflächenspannung läßt sich mit Hilfe der klassischen „Mean-Field“-Theorie von van der Waals berechnen [Pos79]. Experimentell lassen sich diese Dichteschwankungen an harten Wänden bzw. an freien Oberflächen für Polymersysteme nur sehr schwer nachweisen. Einige Untersuchungen dazu wurden an dünnen glasartigen Polymerfilmen durchgeführt [Fer90, Wu94, Sta95], wobei an der Oberfläche des Films ein Bereich von wenigen Nanometern Dicke mit einer leicht verringerten Dichte beobachtet wurde. Eine weitere spezielle Form der Störung der Kettenkonformation durch eine Wand ist der Einfluß auf die Lage der Kettenenden. Es wird angenommen, daß die Kettenenden vorzugsweise an der Grenzfläche segregieren. Der Bereich nahe der Grenzfläche, in dem eine Anreicherung der Kettenenden vorzufinden ist, verhält sich in ähnlicher Größenordnung zu der Entfernung von der Grenzfläche, in der eine Beeinträchtigung des Dichteprofiles vorzufinden ist [Man91b, Bas95]. Neben der Konformation wird auch die Dynamik der Polymerketten durch die eingeschränkte Dimension beeinflusst. In Computersimulationen einer eingeschränkten zweidimensionalen Schmelze mit periodischen Randbedingungen wird ein Anstieg des Diffusionskoeffizienten mit abfallender Filmdicke vorhergesagt [Ray94]. Die Segmente der Polymerketten nahe der Oberfläche sind beweglicher als die im Inneren des Films [Man91b, Bin96, Bin97]. Die Erhöhung der Mobilität nahe der Oberfläche ist sowohl für die lokale Bewegung der Kettensegmente als auch für die Bewegung des Massenschwerpunkts der Ketten gültig. Dies führt automatisch zu einer Änderung der Glastemperatur in dünnen Filmen. Der Einfluß der eingeschränkten Dimension auf die Mobilität der Polymerketten konnte in einer Vielzahl von unterschiedlichen experimentellen Untersuchungen beobachtet werden. Zum Beispiel wird die Filmdickenabhängigkeit des Entnetzungsverhaltens in dünnen homogenen Einzelfilmen durch einen Anstieg der Mobilität der Polymerketten in eingeschränkter Dimension erklärt [Rei93]. Eine direkte Filmdickenabhängigkeit der Glastemperatur T_g in dünnen Filmen konnte mit Hilfe der Ellipsometrie und Röntgenreflexion bestimmt werden [Ked94, Wu95, For97, Zan96]. In einigen Fällen wurde

eine Verringerung der Glasstemperatur aufgezeigt, aber am häufigsten wurde der Einfluß der Wechselwirkung zwischen Substrat und Polymerketten beobachtet. Eine stark anziehende Wechselwirkung zwischen den Kettensegmenten und dem Substrat beeinträchtigt die Beweglichkeit der Polymerketten sehr stark und verhindert somit den möglichen Anstieg der Beweglichkeit benachbarter Ketten als Folge der eingeschränkten Dimension. Des weiteren wurde das Interdiffusionsverhalten der Polymerketten und der Grenzfläche von dünnen Filmen untersucht, und Abweichungen vom üblichen Verhalten konnten auf die veränderte Kettenkonformation an der Grenzfläche zurückgeführt werden [Sta92, Agr96, Kuh98, Kuh99].

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß in nahezu allen Simulationen und experimentellen Untersuchungen zur eingeschränkten Dimension der Einfluß der Grenzfläche auf die Kettenkonformation, die Orientierung und Beweglichkeit der Ketten, die Anreicherung von Kettenenden und das Dichteprofil eine Reichweite in der Größenordnung des Gyrationradius der Polymerketten besitzt. Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf das Verhalten der Kettenkonformation von Polymeren in eingeschränkter Dimension, deren Filmdicke im Bereich von R_g liegt. Dieser Effekt ist von grundlegender Bedeutung für das Verständnis von Eigenschaften und Verhalten dünner Filme und deren Grenzflächen.

2.2.2 Kettenkonformation in dünnen Filmen

In vielen Computersimulationen über die Kettenkonformation von Polymeren wurde gezeigt, daß eine Deformation der Konformation an harten nichtwechselwirkenden Wänden sowie an freien Oberflächen zu erwarten ist. Der hauptsächliche Effekt ist eine Orientierung der Ketten parallel zur Grenzfläche. Die mittlere Kettenkonformation nahe der Grenzfläche wird demzufolge „pfannkuchenförmig“. Einige dieser Studien befassen sich auch mit Polymeren im Glaszustand [Man90, Man91, Bas95]. Bei hohen Temperaturen sind die Polymerketten im Inneren einer Schmelze isotrop. Nahe der Wand wächst die parallel zur Wand gerichtete Komponente des Gyrationradius an, während sich die senkrecht dazu ausgerichtete Komponente verringert [Bas95]. Dies führt zu einer anisotropen abgeflachten Konformation nahe der Wand. Ein bulkähnli-

ches Verhalten ist erst ab einer Entfernung von mehr als dem doppelten Gyrationradius zu beobachten. Bei tieferen Temperaturen reicht der Einfluß der Wand viel weiter in den Film hinein. Anhand weiterer Computersimulationen ist bestätigt worden [Pak91], daß die Konformation einer Einzelkette in der Schmelze nicht isotrop, sondern eine ellipsoide oder sogar „zigarrenförmige“ Gestalt besitzt. Die Anisotropie der Konformation ist dabei vom Molekulargewicht der Polymerkette abhängig und nimmt mit steigender Kettenlänge zu. Diese Ellipsoide sind jedoch in bezug auf die Orientierung ihrer langen Halbachse völlig isotrop verteilt. Die Mittelung über viele Einzelketten mit anisotroper Kettenkonformation liefert somit eine isotrope mittlere Kettenkonformation. In der Nähe der Wand bzw. der freien Oberfläche werden die Ketten parallel dazu ausgerichtet, was zu einer Erhöhung von R_g parallel zur Wand führt. Nur in der äußersten Schicht ist die Kettenkonformation deformiert und sehr stark abgeflacht. In Abbildung 2.6 ist die mittlere Kettenkonformation im Bulk (links) dargestellt. Die Konformation entspricht einem isotropen ungestörten Gaußknäuel. Die Ausdehnung der Kette wird durch eine Kugel mit dem Durchmesser $2R_g$ beschrieben. Im Vergleich dazu ist die Konformation einer Einzelkette (rechts) dargestellt. In Abbildung 2.7 ist die

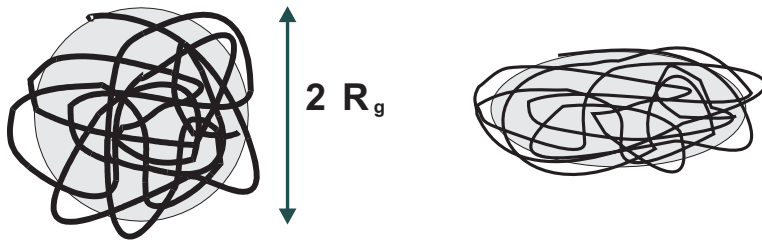


Abbildung 2.6: Mittlere Kettenkonformation im Bulk (links) bzw. Konformation der Einzelkette (rechts). Die Ausdehnung der mittleren Kettenkonformation entspricht $2R_g$.

mittlere Kettenkonformation in ultradünnen Filmen mit einer Filmdicke von $d \leq 2R_g$ dargestellt. Die Kettenausdehnung parallel zur Filmoberfläche entspricht $2R_{g\parallel}$, wobei $R_{g\parallel} \geq R_g$ und $R_{g\perp} \leq R_g$ gilt. Das Abflachen der mittleren Kettenkonformation kann größtenteils durch eine Orientierung der Einzelketten erreicht werden.

Einen weiteren Effekt realer Systeme liefert die Wechselwirkung zwischen dem Substrat und den Kettensegmenten der Polymere, welche in theoretischen Studien von absto-

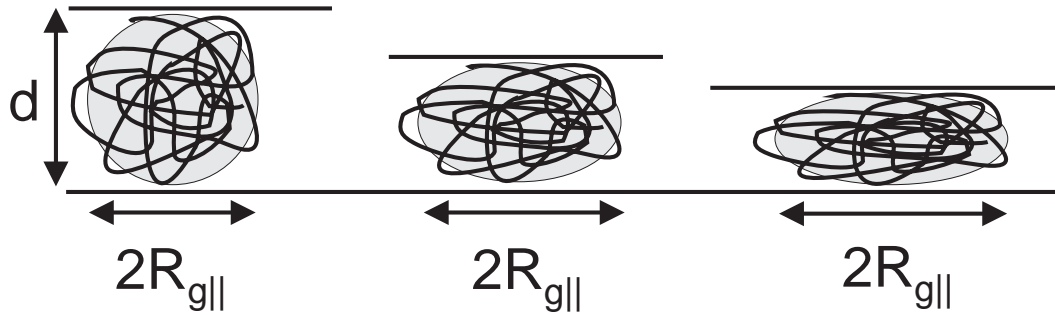


Abbildung 2.7: Mittlere Kettenkonformation in eingeschränkter Dimension. Mit abnehmender Filmdicke d findet eine Streckung der mittleren Kettenausdehnung parallel zur Filmoberfläche $2R_{g||}$ statt.

ßend bis anziehend beliebig durchgestimmt werden kann [Bin96]. Die experimentellen Untersuchungen zur Kettenkonformation in dünnen Filmen werden in Kapitel 6.1.1 ausführlich behandelt.

2.2.3 Eigenschaften der Grenzfläche

Neben der Struktur in dünnen Filmen sind auch die Eigenschaften und die Qualität der Grenzflächen von Interesse. Auf mikroskopischer Längenskala sind die Grenzflächen nicht mehr exakt eben, sondern eine bestimmte Rauigkeit und Welligkeit der Grenzschicht ist vorhanden. In diesem Abschnitt wird der Begriff der Rauigkeit eingeführt, und Korrelationen zwischen den Rauigkeiten verschiedener Grenzflächen werden näher behandelt.

Unter der Rauigkeit einer Grenzfläche wird die hochfrequente Abweichung der Grenzfläche von einer gedachten idealen Ebene verstanden, die sich in (x, y) -Richtung erstreckt. Als Maß für die Rauigkeit einer Grenzfläche wird die „Root-mean-square“- (Rms)-Rauigkeit σ verwendet. Sie ist als doppelte Standardabweichung der Höhenverteilung um den gedachten Mittelwert z_0 definiert (siehe Abbildung 2.8). Die Rms-Rauigkeit ist ein über die gesamte Grenzfläche gemittelter Wert und gibt keinen Aufschluß über das genaue Profil der Grenzfläche wie Lage und Höhe lokaler Maxima. Bei statistischer Rauigkeit bestehen keine Korrelationen zwischen den mehr oder weniger

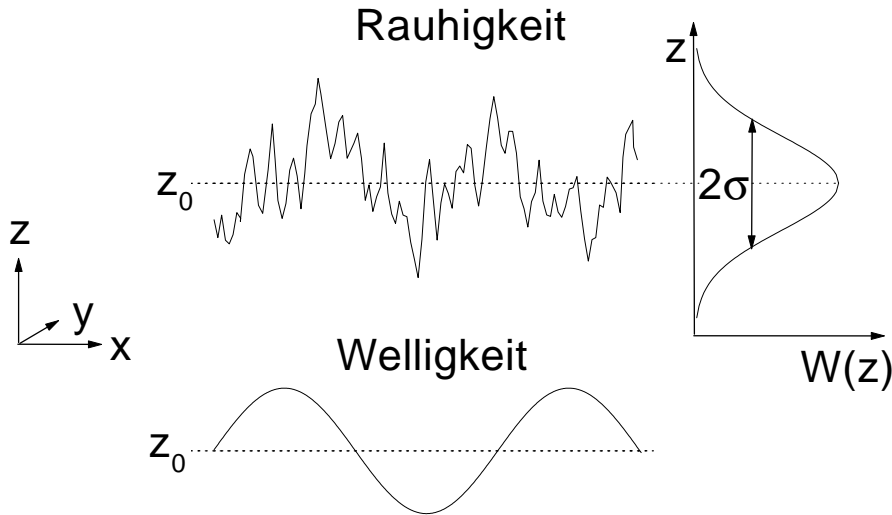


Abbildung 2.8: Rauigkeit und Welligkeit einer Grenzfläche.

benachbarten Maxima bzw. Minima des Rauigkeitsprofils. Strukturierte Oberflächen weisen jedoch Korrelationen zwischen den einzelnen Unebenheiten bezüglich der Größe und des Abstands voneinander auf. Die Korrelationen sind im allgemeinen richtungsunabhängig und können mit der Höhen-Korrelationsfunktion $C(R_{||})$ beschrieben werden. Die Höhen-Korrelationsfunktion

$$C(R_{||}) = \langle z(r)z'(r + R_{||}) \rangle \quad (2.17)$$

gibt die Wahrscheinlichkeit an, einen Punkt (x', y') im Abstand $R_{||}$ lateral vom Punkt (x, y) entfernt zu finden, der dieselbe Höhe z besitzt [Sal95]. Die eckigen Klammern stehen für die statistische Mittelung über die (xy) -Ebene. Für Halbleiteroberflächen wird oft der folgende Ansatz für die Höhen-Korrelationsfunktion verwendet [Sin88]:

$$C(R_{||}) = \sigma^2 \exp \left\{ - \left(\frac{R_{||}}{R_c} \right)^{2h} \right\}. \quad (2.18)$$

Für große Abstände $R_{||}$ muß die Korrelation der Höhen verschwinden. Dazu wird eine „Cut-off“-Länge R_c eingeführt. Betrachtet man die Grenzfläche auf einer Längenskala $r_{exp} \ll R_c$, so erscheint die Grenzschicht rau, für $r_{exp} \gg R_c$ wird sie dagegen als glatt wahrgenommen. Der Parameter h ($0 < h \leq 1$) gibt die Art des Rauigkeitsprofils an. Fraktale, rissige Oberflächen werden durch $h < 0.5$ beschrieben, glatte durch $h >$

0.5. Für $h = 0.5$ liegt eine statistische Rauigkeit vor, für $h = 1$ eine gaußförmige Rauigkeit. Die Rms-Rauigkeit einer Grenzfläche läßt sich direkt aus der Höhen-Korrelationsfunktion berechnen:

$$\sigma^2 = C(0). \quad (2.19)$$

Unter der Welligkeit der Grenzfläche wird dementsprechend die niederfrequente Abweichung der Grenzfläche von der idealen Ebene verstanden. Die Welligkeit einer Grenzfläche ist mittels Röntgen- oder Neutronenstrahlung nicht sichtbar, da ihre Periodenlänge gegenüber der Kohärenzlänge der verwendeten Strahlung groß ist. Die Welligkeit ist in diesem Zusammenhang zu vernachlässigen. Bei Streuexperimenten läßt sich die Kohärenzlänge l_k mit Hilfe der Unschärferelation bestimmen [Rus90], wobei Δx die Ortsunschärfe, Δk_0 die Energieunschärfe des Wellenvektors \vec{k}_0 und θ der Einfallswinkel der Welle ist (siehe Abbildung 2.9):

$$\Delta x \Delta k_0 = 2\pi \quad \text{mit} \quad k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.20)$$

$$l_k = \frac{\Delta x}{\sin \theta} = \frac{2\pi}{\Delta k_0 \sin \theta}. \quad (2.21)$$

Die Kohärenzlänge von Streuexperimenten liegt im Bereich von einigen Mikrometern.

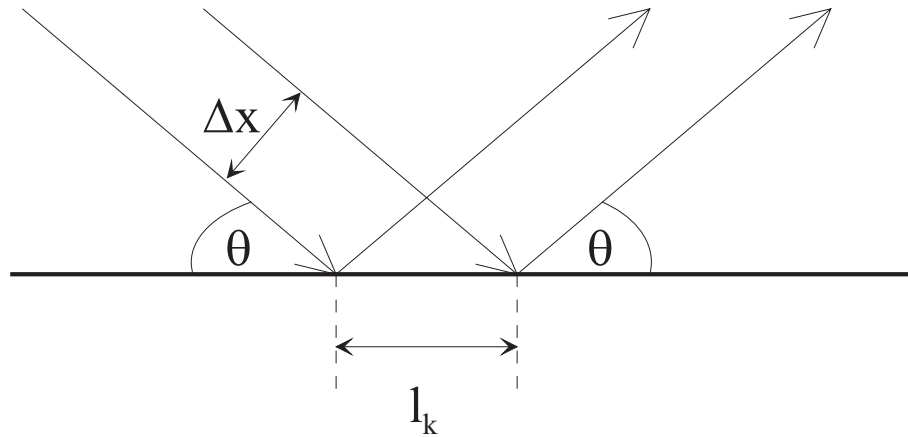


Abbildung 2.9: Projektion der Kohärenzlänge von ebenen, unter dem Winkel θ einfallenden Wellen mit dem Abstand Δx auf die Probenoberfläche.

2.2.4 Korrelierte Rauhigkeit

Korrelierte Rauhigkeit tritt auf, falls die Unterlage des Films selbst rauh ist, und die Rauheitsprofile der beiden Grenzflächen des Films mit der Topologie der Unterlage genau übereinstimmen und somit mit ihr korrelieren bzw. konform sind. Abbildung 2.10 zeigt zwei miteinander korrelierte (links) und zwei unkorrelierte (rechts) Grenzflächen. Der Maßstab für die Rauhigkeit ist dabei stark vergrößert gegenüber dem Abstand der beiden Grenzflächen dargestellt. Die Höhen–Höhen–Korrelationsfunktion $C_{ij}(R_{\parallel})$ zwei-

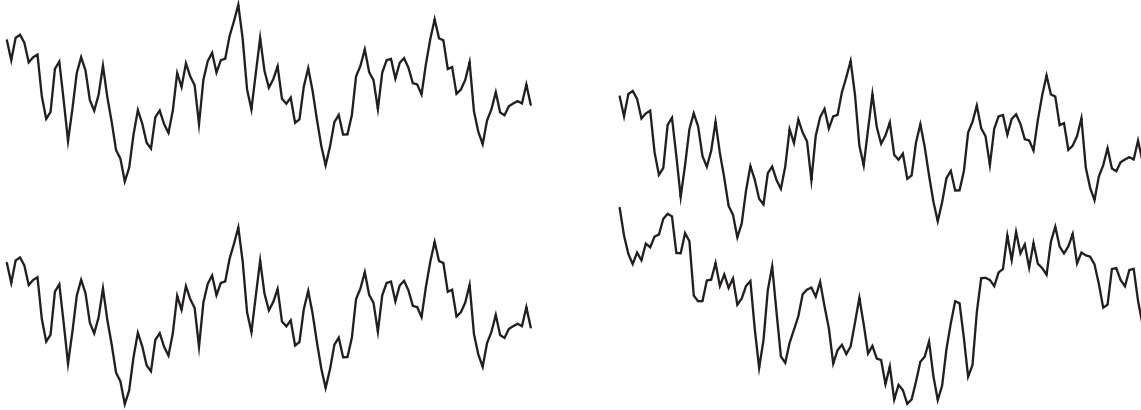


Abbildung 2.10: Modell von korrelierten (links) und unkorrelierten (rechts) Grenzflächen.

er aufeinanderfolgender Grenzschichten $i \neq j$ beschreibt analog zur Höhen–Korrelationsfunktion $C(R_{\parallel})$ (siehe Gleichung (6.46)) die Korrelation zwischen dem Höhenprofil der Schicht i und dem replizierten Profil der Schicht j [Sal95]:

$$C_{ij}(R_{\parallel}) = \langle z_i(r)z_j(r + R_{\parallel}) \rangle. \quad (2.22)$$

Dabei ist eine Überlagerung des replizierten Rauheitsprofils $z_j(R_{\parallel})$ mit einem intrinsischen, von den benachbarten Grenzschichten unabhängigen Rauheitsprofil, $z_{intr}(R_{\parallel})$ zu beachten. Bei flüssigkeitsähnlichen Filmen ist z_{intr} beispielsweise durch die Kapillarwellen gegeben. Bei Polymeren kann die Viskosität mit der Elastizität verbunden werden. Die Stärke der Korrelation hängt häufig von der Flexibilität des Polymerfilms ab, da die Korrelationen umso stärker ausgeprägt sind, je feiner und genauer das Rauheitsprofil des Substrats vom Film nachgebildet werden kann. Die Theorie der

Viskoelastizität liefert somit den Hintergrund, auf dem das zu erwartende konforme Verhalten auch theoretisch modelliert werden kann.

Korrelationslänge

Der Abstand zwischen zwei korrelierten Grenzflächen sei als Korrelationslänge ξ definiert. Existieren mehrere zueinander korrelierte Grenzflächen, beispielsweise in Mehrfachfilmen, so gibt es zu jedem einzelnen Paar eine separate Korrelationslänge. Im Fall von drei zueinander korrelierten Grenzflächen (z_0, z_1, z_2) existieren auch drei Korrelationslängen (ξ_{01}, ξ_{12} und ξ_{02}). Bei mehreren Grenzflächen kann es vorkommen, daß das Profil des Substrats im Rauigkeitsprofil jeder weiteren Grenzschicht immer schwächer ausgeprägt ist. Die Maxima der Rauigkeitsprofile der Grenzschichten liegen zwar noch einigermaßen übereinander, deren Form wird aber immer stärker verschmiert (siehe Abbildung 2.11). In der zweiten Grenzschicht z_1 wird das Rauigkeitsprofil von z_0 fast

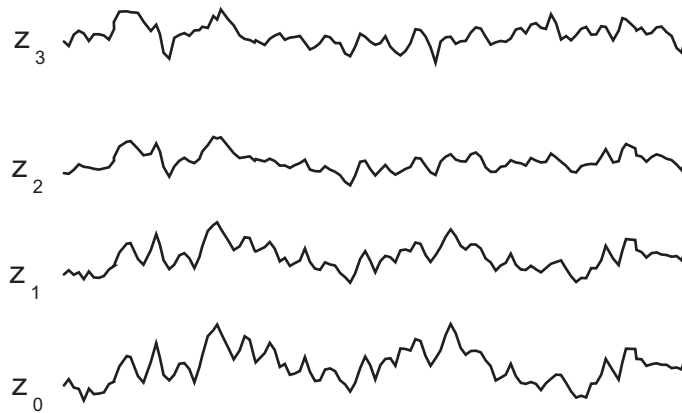


Abbildung 2.11: Rauigkeitskorrelationen in Mehrschichtsystemen. Beim Übergang von z_0 nach z_3 wird das Rauigkeitsprofil des Substrats immer stärker ausgedämpft.

vollständig übertragen. Bei jeder weiteren Schicht z_i verändert sich das ursprüngliche Rauigkeitsprofil zunehmend, und die Rauigkeitskorrelationen werden ausgedämpft.

Replikationslänge

Normalerweise kann die Topologie des Substrats vom Polymerfilm nicht in beliebig kleinen Details nachgebildet werden. Die Größenordnung, bis zu der das Relief vom Film

detailgetreu nachgebildet wird, soll mit der Replikationslänge ζ bezeichnet werden. Alle kleineren Längenskalen als ζ können von der Grenzfläche des Films nicht reproduziert werden. Die Replikationslänge ist direkt mit den elastischen Eigenschaften des Polymerfilms verbunden und läßt sich näherungsweise mit Hilfe der Kontinuumstheorie [Lan83] vorhersagen:

$$\zeta = 2\pi \sqrt{\frac{\gamma}{K_0}}. \quad (2.23)$$

Die Oberflächenspannung wird mit γ und die Biegesteifigkeit des Films mit K_0 bezeichnet. Im Gegensatz zur Korrelationslänge ξ , die in z -Richtung verläuft, liegt die Replikationslänge ζ in der (xy) -Ebene der Probe. Abbildung 2.12 zeigt zwei teilweise

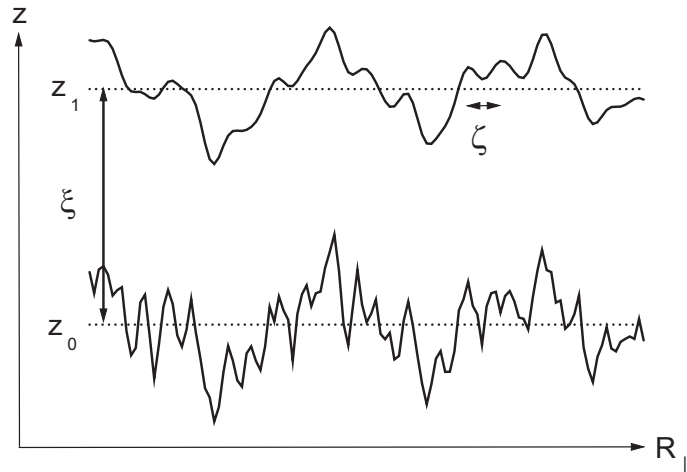


Abbildung 2.12: Lage der Korrelationslänge ξ und der Replikationslänge ζ . ξ liefert den vertikalen Abstand der zueinander korrelierten Grenzflächen, ζ die minimale laterale Detailgröße, welche durch Rauigkeitskorrelationen übertragen werden kann.

miteinander korrelierte Grenzflächen z_0 und z_1 . Die Replikationslänge ζ , hier als Abstand zwischen zwei Maxima in z_1 dargestellt, verhindert die detailgetreue Replikation des Rauigkeitsprofils z_0 . Experimentell konnte das Auftreten von korrelierter Rauigkeit ebenso bestätigt werden [MB98]. Untersuchungen dazu werden in Kapitel 6.2.4 ausführlich behandelt.

2.2.5 Verhalten von dünnen Filmen beim Tempern

In diesem Abschnitt werden die wesentlichen Effekte, die beim Tempern dünner Polymerfilme auftreten können, dargestellt. Die Auswirkung auf die Untersuchung der Kettenkonformation und der korrelierten Rauigkeit wird in diesem Zusammenhang ebenfalls diskutiert.

Relaxation

Befindet sich der glasartige Polymerfilm in einem thermodynamischen Nichtgleichgewichtszustand, so kann der Film beim Erhitzen auf eine Temperatur oberhalb der Glasatemperatur in Richtung des thermodynamischen Gleichgewichtszustands relaxieren [Die88]. Die Relaxation wirkt sich sowohl auf die Struktur der Polymerketten als auch auf das Rauigkeitsprofil der Grenzflächen aus. Beim Spincoaten führt die Kombination aus dem raschen Abdampfen des Lösungsmittels und damit aus dem schlagartigen Erstarren des flüssigen Films, aus der schnellen Rotation und der attraktiven Wechselwirkung des Substrats zu einer Deformation bzw. Orientierung der Kettenkonformation. Durch das Tempern des Polymerfilms wird der Effekt des Spincoatens, abgesehen von der Wechselwirkung des Substrats, wieder ausgeglichen. Die Filmdicke in Form von eingeschränkter Dimension wirkt sich ebenfalls signifikant auf die Konformation der Polymerketten aus (siehe Kapitel 2.2.2). Durch das Übereinanderschichten mehrerer dünner Filme mit einer parallel zur Filmoberfläche gestreckten Kettenkonformation nehmen die Ketten beim Tempern wieder ihre ungestörte Gestalt an, nachdem die einschränkenden Grenzflächen durch Interdiffusion allmählich verschwunden sind. Über das Skalenverhalten der Strukturrelaxation ist bisher nur sehr wenig bekannt. Es wird angenommen, daß die Relaxation ein ähnliches Verhalten wie die Interdiffusion aufweist. Allerdings wurde bei experimentellen Untersuchungen zum Interdiffusionsverhalten in dünnen Polystyrolfilmen [Kuh98] keine schnelle Relaxation der Polymerketten in eingeschränkter Dimension anhand einer Beschleunigung des Diffusionsverhaltens beobachtet.

Interdiffusion

Werden zwei kompatible Polymerfilme aufeinander gelegt, so beginnen die Polymerketten an der Polymer–Polymer–Grenzfläche beim Tempern zu interdiffundieren. Dies

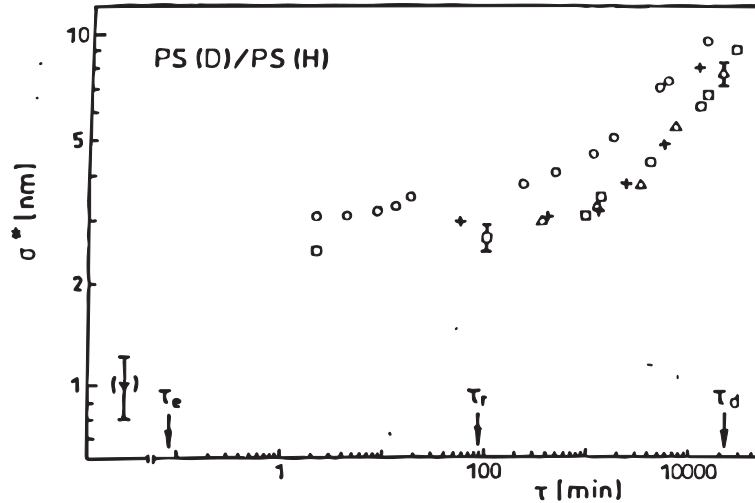


Abbildung 2.13: Verhalten der Grenzflächenbreite von Polystyrol in Abhängigkeit der Temperzeit τ , aus [Sta91]. Bei der effektiven Grenzflächenbreite σ^* ist die Anfangsrauhigkeit der Grenzfläche vor dem Tempern abgezogen.

führt zu einer Verbreiterung dieser Grenzfläche. An der Kettenbewegung sind zunächst nur einzelne Kettensegmente beteiligt. Erst bei sehr langen Temperzeiten findet eine Bewegung gesamter Ketten statt. Experimentelle Untersuchungen wurden unter anderem an Doppelschichtsystemen aus deuteriertem und protoniertem Polystyrol durchgeführt [Sta91, Kuh98, Kuh99]. In Abbildung 2.13 ist die Grenzflächenbreite als Funktion der Temperzeit bei einer Temperatur von $T = 120 \text{ °C}$ aufgetragen. Die Interdiffusion wirkt sich sehr stark auf das Verhalten der Rauigkeitskorrelationen in Mehrfachfilmen aus. Die Kettenbewegung oberhalb T_g führt zu einem Aufweichen der Polymer–Polymer–Grenzschicht und somit zum Verschwinden von Rauigkeitskorrelationen zwischen dem Substrat bzw. der Filmoberfläche und dieser Grenzschicht.

Entnetzung

Beim Spincoaten dünner Polymerfilme befindet sich der Film in einem metastabilen Zustand. Wird das Substrat nicht benetzt, so reißt der Film beim Tempern oberhalb

von T_g auf, und Löcher entstehen. Diese Löcher wachsen sehr rasch an, bis es zur Tröpfchenbildung des Polymers kommt. Der Effekt der Entnetzung ist sehr stark von der Filmdicke und der Kettenlänge der Polymere abhängig. Umso geringer die Filmdicke und die Kettenlänge sind, desto eher tritt die Entnetzung auf. Weiterhin ist die Wechselwirkung zwischen Polymer und Substrat ausschlaggebend dafür, ob der Film entnetzen kann. Für ultradünne Filme aus niedermolekularem Polystyrol ($M_w < 50$ kg/mol) ist die Entnetzung auf Siliziumwafern schon bei relativ niedrigen Temperaturen zu beobachten [Rei93, MB97], während bei hohen Molekulargewichten ($M_w \approx 570$ kg/mol) Filme mit einer Filmdicke von $d > 10$ nm bei einer Temperatur von $T = 160$ °C noch stabil sind [Ort93]. Falls eine Entnetzung auftritt, gehen sämtliche Rauigkeitskorrelationen verloren. Auch die Bestimmung der Gyrationradien ist nicht mehr sinnvoll, da kein homogener Film existiert, und Streuexperimente aufgrund des größeren Kontrastwechsels vorwiegend den lateralen Abstand der Löcher liefern würden. Für die verwendeten Polymerfilme mit Molekulargewichten von $M_w > 200$ kg/mol und Filmdicken von $d > 10$ nm ist keine Entnetzung beim Tempern bei einer Temperatur von $T = 130$ °C zu erwarten. Dies ist somit unkritisch für die Untersuchung der Kettenkonformation an ultradünnen Filmen.

Entmischung

Bei unverträglichen Polymermischungen tritt das Phänomen der Phasentrennung (Entmischung) der einzelnen Komponenten auf. Die Mischungseigenschaften zweier verschiedener Polymere werden mit Hilfe der Flory–Huggins–Theorie beschrieben [Flo53, dGe79], wobei der Flory–Huggins–Wechselwirkungsparameter χ die Mischbarkeit bestimmt. In Abbildung 2.14 (links) ist das Phasendiagramm einer Polymermischung als Funktion der Zusammensetzung Φ der Mischung aufgetragen. Zur Untersuchung der Kettenkonformation von Polystyrol mittels Neutronenstreuung wird eine Polymermischung aus deuteriertem (PSd) und protoniertem (PSh) Polystyrol benötigt. Für den Wechselwirkungsparameter zwischen PSd und PSh wurde experimentell folgende Temperaturabhängigkeit gefunden [Bat86]:

$$\chi_{HD} = \frac{0.2 \pm 0.01}{T} - (2.9 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}. \quad (2.24)$$

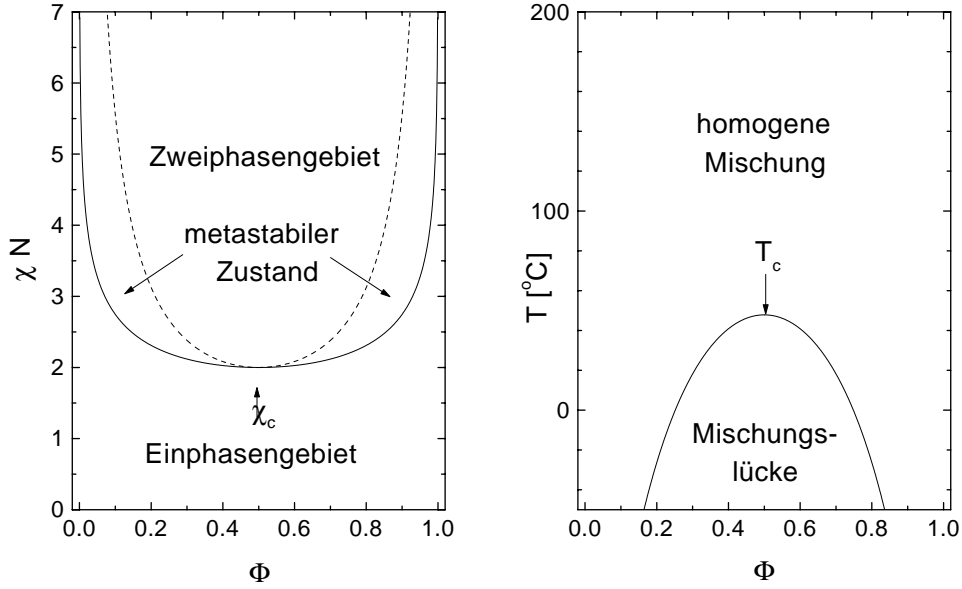


Abbildung 2.14: Phasendiagramm (links) und UCST-Verhalten (rechts) einer Polymermischung mit $N_1 = N_2 = N$ in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis Φ .

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit von χ läßt sich der kritische Wert $\chi_c = \frac{2}{N}$ in eine kritische Temperatur T_c umrechnen, ab der die Entmischung einsetzt. Bei hohen Temperaturen lassen sich in Abhängigkeit von N beide Komponenten vollständig mischen. Beim Abkühlen der Polymermischung kommt es zu einer Entmischung der einzelnen Komponenten. Man spricht von einer unteren Mischungslücke bzw. einem „upper-critical-(dis)solution-temperature“- (UCST)-Verhalten (siehe Abbildung 2.14 (rechts)). Für Polystyrol mit einer Kettenlänge $N \leq 5000$ liegt die kritische Temperatur unterhalb der Raumtemperatur, so daß während der Präparation sowie bei den Messungen eine homogene Mischung vorliegt. Bei den verwendeten Molekulargewichten von $M_w(PSH) \approx 711 \text{ kg/mol}$ ($N_H \approx 6836$) und $M_w(PSd) \approx 672 \text{ kg/mol}$ ($N_D \approx 6000$) folgt für die kritische Temperatur:

$$T_c = 0.2 \cdot \left(\frac{1}{2N_1\Phi_1} + \frac{1}{2N_2\Phi_2} + 2.9 \cdot 10^{-4} \right)^{-1} \approx 58.9 \text{ °C}. \quad (2.25)$$

Bei Raumtemperatur bzw. beim Abkühlen von einer höheren Temperatur auf Raumtemperatur würde demzufolge eine Entmischung der einzelnen Komponenten stattfinden. Die Präparation des Polymerfilms aus PSh und PSd erfolgt jedoch durch Spincoaten aus einer Toluollösung. In der Lösung ist $\Phi_H + \Phi_D < 1$. Dadurch wird die kriti-

sche Temperatur drastisch abgesenkt. Durch das rasche Abdampfen des Lösungsmittels beim Spincoaten werden die Polymerketten in einem thermodynamischen Nichtgleichgewichtszustand eingefroren, welcher der homogenen Phase der Lösung entspricht. Sobald der Polymerfilm auf einer Temperatur oberhalb $T_g \approx 105 \text{ °C}$ getempert wird, können sich die Ketten zwar bewegen, die Mischung befindet sich aber bereits oberhalb T_c und damit im homogenen Einphasengebiet. Beim Abkühlen der Probe auf eine Temperatur unterhalb T_g wird der vorhandene Zustand erneut eingefroren, und der Film bleibt in der homogenen Phase. Für dünne Filme in eingeschränkter Dimension wird eine erhöhte Mobilität der Polymerketten angenommen, welche zu einer weit abgesenkten Glas temperatur führt [Ked94, Sat99]. Liegt die Glas temperatur nahe bzw. unterhalb T_c , kommt es bei langsamem Abkühlen zur Phasenseparation. Die Entmischung kann aber umgangen werden, indem die Probe nach dem Tempern bei einer Temperatur weit oberhalb von T_c ($T \approx 120 - 130 \text{ °C}$) rasch auf eine Temperatur weit unterhalb von T_g abgeschreckt wird. Der Film erstarrt im Zustand des Einphasengebiets, und die Phasenseparation kann nicht stattfinden. Durch ein sehr rasches Abschrecken der Probe wird die effektive Glas temperatur zusätzlich angehoben, was den Einfrierprozeß noch mehr beschleunigt.

Experimentelle Untersuchungen zur Phasenseparation in dünnen Polystyrolfilmen wurden mittels Neutronenkleinwinkelstreuung durchgeführt [Rus95]. Bei einer Filmdicke von $d \approx 170 \text{ nm}$ und den Kettenlängen $N_H \approx 7300$ bzw. $N_D \approx 6200$ wurde nach längerem Tempern (15 h bei $T = 130 \text{ °C}$) und langsamem Abkühlen ein starkes Anwachsen des scheinbaren Gyrationradius um etwa eine Größenordnung beobachtet.

Die Entmischung wirkt sich ebenfalls auf die Rauigkeitskorrelationen der Grenzflächen aus. Durch die Bewegung gesamter Ketten wird das Grenzflächenprofil signifikant verändert. Bleiben die Rauigkeitskorrelationen nach dem Tempern erhalten, so ist dies indirekt ein Beweis dafür, daß keine großflächige Phasenseparation stattgefunden hat.

Kapillarwellen

Bei der Betrachtung von Polymeroberflächen und Grenzflächen muß berücksichtigt werden, daß Kapillarwellen auftreten können. Kapillarwellen sind thermisch angeregte Grenzflächenwellen, die in z -Richtung exponentiell gedämpft sind. Typisch für die Kapillarwellen ist, daß ihre Amplitude sehr viel geringer als ihre Periodenlänge ist. Für das Ausbilden von Kapillarwellen sind im Gegensatz zur Interdiffusion nicht nur Bewegungen einzelner Kettensegmente, sondern kooperative Bewegungen gesamter Polymerketten notwendig. Eine Übersicht über die Kapillarwellen wird von Tolan [Tol99] gegeben. Die thermisch angeregten Kapillarwellen führen dabei zu einer Erhöhung der Grenzflächenrauhigkeit

$$\sigma_{kap}^2 = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \ln \left(\frac{q_{u,c}^2}{q_{l,c}^2} \right), \quad (2.26)$$

wobei γ die Oberflächenspannung und k_B die Boltzmann-Konstante bezeichnen. Neben T und γ wird der Beitrag der Kapillarwellen zur Grenzflächenrauhigkeit durch den Bereich des möglichen Spektrums von Wellenvektoren q bestimmt. Der obere Grenzwert $q_{u,c}$ (upper cut-off) hängt von der Größe κ der Moleküle ab

$$q_{u,c} = \frac{2\pi}{\kappa} \quad (2.27)$$

und liegt für die meisten Flüssigkeiten in der Größenordnung von $0.1 - 1 \text{ \AA}^{-1}$ [Ock94]. Die untere Grenze $q_{l,c}$ (lower cut-off) wird durch die Gravitation bestimmt

$$q_{l,c} = \sqrt{\frac{g\rho}{\gamma}}, \quad (2.28)$$

wobei g die Erdbeschleunigung und ρ die Dichte angeben. Für Flüssigkeiten liegt $q_{l,c}$ im Bereich von $10^{-8} - 10^{-7} \text{ \AA}^{-1}$ und kann oftmals experimentell nicht mehr aufgelöst werden.

Bei dünnen Filmen ($d < 100 \text{ nm}$) wird das Kapillarwellenspektrum von der Wechselwirkung mit dem Substrat beeinflusst, und Gleichung (2.28) wird durch einen van-der-Waals-Term [Dzy61] erweitert:

$$q_{l,c}^2 = \frac{g\rho}{\gamma} + \frac{A_{eff}}{2\pi\gamma d^4} = q_g^2 + q_{vdW}^2. \quad (2.29)$$

Die Wechselwirkung zwischen Film und Substrat wird durch die effektive Hamaker-Konstante A_{eff} [Isr91, Vis72] zwischen den verschiedenen Materialien beschrieben. Für dünne Filme dominiert der van-der-Waals-Term gegenüber dem Gravitationsterm, und für Gleichung (2.29) läßt sich näherungsweise schreiben:

$$q_{l,c} \approx q_{vdW} = \frac{a}{d^2} \quad \text{mit} \quad a = \sqrt{\frac{A_{eff}}{2\pi\gamma}}. \quad (2.30)$$

Für die meisten Flüssigkeiten und Polymere beträgt $a \approx 5 - 10 \text{ \AA}$. Die maximale Wellenlänge λ_{Kap} der Kapillarwellen wird durch $q_{l,c}$ bestimmt, und in dünnen Filmen können sich nur Wellen bis zu einer Länge von

$$\lambda < \lambda_{Kap} = \frac{2\pi}{q_{vdW}} = \frac{2\pi d^2}{a} \quad (2.31)$$

ausbilden. In Abbildung 2.15 ist das Auftreten der Kapillarwellen schematisch für verschiedene Filmdicken dargestellt. Für Bulk-Filme **(a)** verschwindet der Term q_{vdW} zunehmend, und in Abhängigkeit von q_g können sich langreichweitige Kapillarwellen bis in den Millimeterbereich ausbilden. In dünnen Filmen **(b)** dominiert der Anteil q_{vdW} die Größe des Kapillarwellenspektrums, und die maximale Wellenlänge ist film-dickenabhängig ($\lambda_{Kap} \sim d^2$). In ultradünnen Filmen ($d \approx a$) **(c)** werden die Kapillarwellen durch die Substratwechselwirkung unterdrückt. Für sehr dünne Filme ist somit zu erwarten, daß anstelle der Kapillarwellen die konforme Rauigkeit die Oberflächenmorphologie dominiert. Neben der Beschreibung der Kapillarwellen in dünnen Filmen anhand der Berücksichtigung einer reinen van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen Polymer und Substrat existiert das Modell von Fredrickson [Fre92], bei dem Gleichung (2.30) durch den verallgemeinerten Term

$$q_{l,c} = \frac{a}{d^m} \quad (2.32)$$

ersetzt wird. Für $m = 2$ erhält man wiederum die van-der-Waals-Wechselwirkung. Ein Exponent im Bereich von $0.75 \leq m \leq 1.0$ beschreibt eine zusätzliche Unterdrückung langwelliger Kapillarwellen durch gedehnte Kettenkonformationen, wie z.B. bei Polymerbürsten, bzw. eine Reduzierung der Oberflächenspannung γ in dünnen Polymerfilmen durch eine sehr starke Substratwechselwirkung. Der Exponent $m = 1$ wurde

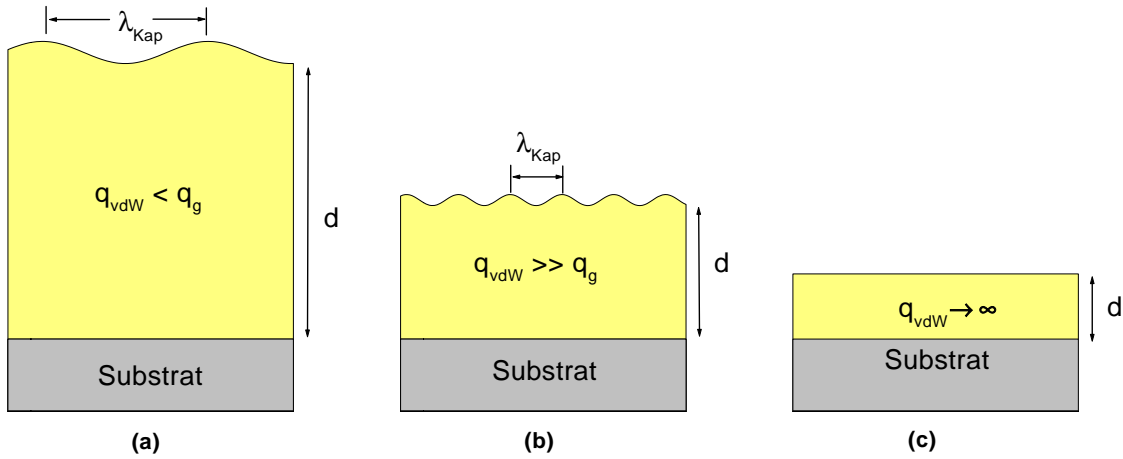


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung des Verhaltens der Kapillarwellen in Abhängigkeit von der Filmdicke: (a) Bulkfilme, (b) dünne Filme, (c) ultradünne Filme. Die maximale Wellenlänge des Kapillarwellenspektrums λ_{Kap} wird bei abnehmender Filmdicke immer kleiner. Bei ultradünnen Filmen können sich keine Kapillarwellen mehr ausbilden.

experimentell bei Polystyrolfilmen auf Siliziumwafern, die zuvor mit Flußsäure geätzt worden sind, bestätigt [Tol99]. Betrachtet man ferner noch den Einfluß der Biegeelastizität K_0 auf die Kapillarwellen [Dai91, Dai92], so wird der obere Grenzwert des Kapillarwellenspektrums durch den Term

$$q_{u,c} = q_K = \sqrt{\frac{\gamma}{K_0}} \quad (2.33)$$

ersetzt. Die bisherigen Betrachtungen beziehen sich auf Kapillarwellen an der freien Oberfläche von Flüssigkeiten oder Polymerfilmen. Kapillarwellen können auch an der Grenzfläche zwischen zwei Polymerfilmen auftreten [Wer99, Ker99, Bin99], wobei sich die Grenzflächenspannung folgendermaßen berechnet [Hel71]:

$$\gamma_{12} = \bar{a}_0 \varrho k_B T \sqrt{\frac{\chi}{6}}. \quad (2.34)$$

\bar{a}_0 steht für den Mittelwert der statistischen Segmentlängen der beiden Polymere und χ für den Flory–Huggins–Wechselwirkungsparameter zwischen den beiden Polymeren. Die Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung sorgt für die Dämpfung der Kapillarwellen in z -Richtung. Für $\gamma \rightarrow 0$ divergiert σ^2 nach Gleichung (2.26). Dies wäre beispiels-

weise für vollständig kompatible Polymerfilme mit verschwindendem Wechselwirkungsparameter der Fall. Allerdings gilt für die maximale Wellenlänge der Kapillarwellen nach Gleichung (2.31): $\lambda_{Kap} \rightarrow 0$. Aus der Selbstkonsistenz der Kapillarwellentheorie folgt, daß alle Fluktuationen auf Längenskalen, die kleiner als $\frac{k_B T}{\pi \gamma}$ sind, zur intrinsischen Grundrauhigkeit σ_0^2 und nicht zu den eigentlichen Kapillarwellen zählen [Bin99]. Im Gegensatz zu inkompatiblen Polymerfilmen ist die Grenzflächenverbreiterung der Polymer–Polymer–Grenzschicht zwischen kompatiblen Polymerfilmen beim Aufheizen der Filme überwiegend auf die Interdiffusion der Polymerketten und weniger auf das Auftreten von Kapillarwellen zurückzuführen. Der Einfluß der Kapillarwellen auf die Rauigkeitskorrelationen wird im nächsten Abschnitt genauer dargestellt.

Kinetik der Rauigkeitskorrelationen

Das Spincoaten ist ein Verfahren, bei dem die Polymerketten in einem thermodynamischen Nichtgleichgewichtszustand eingefroren werden. Beim Tempern bei einer Temperatur oberhalb der Glas temperatur beginnt der Film vom Nichtgleichgewichtszustand in Richtung Gleichgewichtszustand zu relaxieren [Die88]. Abgesehen von einem geringen Teil des Rauigkeitsspektrums, der bei Polymerfilmen im thermodynamischen Gleichgewicht durch Rauigkeitskorrelationen übertragen werden kann [And88], ist die konforme Rauigkeit ein energetisch ungünstiger Zustand. Eine Minimierung der Oberflächenenergie führt zu einem raschen Verschwinden der korrelierten Rauigkeit durch das Ausbilden von Kapillarwellen an der Filmoberfläche. Gleichzeitig wird eine langreichweitige Ordnung aufgebaut. Niederfrequente Störungen treten stärker hervor, und höherfrequente werden ausgedämpft. Dieser Effekt ist filmdickenabhängig, und für den untersuchten Dickenbereich von $30 \text{ nm} < d < 300 \text{ nm}$ ist ein rasches Verschwinden der Rauigkeitskorrelationen die Folge. Wie im vorigen Teilabschnitt beschrieben, wird das Spektrum der Kapillarwellen von der Wechselwirkung mit dem Substrat beeinflusst. Bereits bei einer Filmdicke von $d \approx 10 \text{ nm}$ können sich nach Gleichung (2.31) Kapillarwellen bis zu einer Wellenlänge im Mikrometerbereich ausbilden und zerstören somit große Teile des Spektrums der Rauigkeitskorrelationen. Experimentelle Untersuchungen über den Zerfall der korrelierten Rauigkeit beim Tempern wurden un-

ter anderem an Einfachfilmen aus Polystyrol bzw. Poly-para-bromstyrol durchgeführt [MB98, MB98b]. Beim Tempern der Proben bei einer Temperatur weit über der Glasstemperatur T_g wurde ein exponentieller Zerfall der Rauigkeitskorrelationen beobachtet.

Kapitel 3

Streutheorie

In diesem Kapitel soll die Quantenmechanik der Streutheorie kurz skizziert werden. Dabei werden grundlegende Begriffe wie der Impuls der Welle und der Impulsübertrag bei der elastischen Streuung erklärt (siehe Kapitel 3.1). Anschließend wird die Reflexionsgeometrie und die Beschreibung des Streuvektors im reziproken Raum genauer dargestellt (siehe Kapitel 3.2.1). In einem zweiten Teil erfolgt eine Beschreibung der diffusen Neutronenstreuung unter streifendem Einfall mit der Theorie der verzerrten Welle (Distorted-Wave-Born-Approximation), die im weiteren Verlauf mit DWBA abgekürzt wird (siehe Kapitel 3.2.2). Dabei werden die Fälle der diffusen Streuung an Oberflächenrauhigkeiten sowie an Dichtefluktuationen betrachtet, welche als zwei unterschiedliche Arten von Fehlernungen eines glatten homogenen Mediums angesehen werden können. Als spezielle Anwendungsmöglichkeiten der diffusen Neutronenstreuung werden die Untersuchungen von Rauigkeitskorrelationen in Mehrfachfilmen (Kapitel 3.3.1) und von Kettenkonformationen in dünnen Filmen (Kapitel 3.3.2) aufgezeigt. Ferner erfolgt ein Vergleich (siehe Kapitel 3.4) der diffusen Streuung mit der Bestimmung der Kettenkonformation mittels Neutronenkleinwinkelstreuung in Transmissionsgeometrie (SANS). Zum Abschluß erfolgt eine Zusammenfassung der verschiedenen Scanarten und die jeweilige Anwendung (siehe Kapitel 3.5).

3.1 Grundbegriffe der Streutheorie

Der wichtigste diesem Kapitel zugrunde liegende Gedanke ist der Welle-Teilchen-Dualismus. Damit können Neutronen je nach Bedarf als Teilchen oder als Welle betrachtet werden. Die Grundbegriffe der Streutheorie sind beispielsweise in den Arbeiten von Higgins [Hig94] und Born [Bor80] zusammengefaßt. Der Zusammenhang zwischen dem Teilchenimpuls p und der Wellenlänge λ ist durch das Plancksche Wirkungsquantum h gegeben:

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (3.1)$$

Damit ergibt sich für ein Teilchen endlicher Masse m die kinetische Energie

$$E_{kin} = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2} \quad (3.2)$$

oder nach Einführung der Wellenzahl

$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (3.3)$$

und der Konvention $\hbar = h/2\pi$

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}. \quad (3.4)$$

Ein weiterer wichtiger Begriff ist der Streuvektor \vec{q} , der den auf das Plancksche Wirkungsquantum normierten Impulsübertrag bei der Streuung bezeichnet:

$$\vec{q} = \frac{\Delta p}{\hbar} = \vec{k}_f - \vec{k}_i. \quad (3.5)$$

Hierbei bezeichnen \vec{k}_i und \vec{k}_f die Wellenvektoren (normierte Impulse) der einlaufenden und auslaufenden Welle. Das Ergebnis eines Streuexperimentes wird üblicherweise durch eine Intensitätsverteilung $I(\vec{q})$ im q -Raum (reziproker Raum) dargestellt. Für die elastische Streuung gilt:

$$|\vec{k}_f| = |\vec{k}_i| = k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (3.6)$$

Da die typischen Abstände zwischen Atomen in kondensierter Materie im Bereich von einigen Angström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) liegen, muß wegen des Auflösungsvermögens die Wellenlänge der Streustrahlung die gleiche Größenordnung haben. Üblicherweise werden thermische Neutronen mit einer Wellenlänge von $4 \text{ \AA} < \lambda < 15 \text{ \AA}$ verwendet.

Ein weiterer Parameter in der Streutheorie aus Sicht der Teilchenphysik ist die Streulänge b . Ist der Minimalabstand zwischen einem einfallenden Neutron und dem Streuzentrum kleiner als die Streulänge b , so wird das vorbeifliegende Neutron von seiner Bahn abgelenkt (gestreut). In kondensierter Materie gibt es viele Streukörper im Volumen. Die Dichte der Streuzentren, gewichtet mit ihrer Streulänge, liefert die Streulängendichte $b\rho_n$ und ist verantwortlich für die Streuung. Dabei ist die Streulänge von der Massendichte und dem Kernspin der Streukörper (und der anfliegenden Neutronen) abhängig. Da die Neutronen mit den Atomkernen wechselwirken, und nicht mit der Atomhülle wie bei der Röntgenstrahlung, läßt sich ein Kontrast durch Ersetzen aller Wasserstoffkerne mit dem schwereren Deuterium erzeugen, ohne die chemischen Eigenschaften signifikant zu verändern. Die Streulängen von Wasserstoff ^1H und Deuterium ^2H sind in Tabelle 3.1 dargestellt. Zur Strukturuntersuchung in kon-

Tabelle 3.1: Streulängen verschiedener Kernarten [Sta92].

Nuklid	^1H	^2H	^{12}C	^{16}O	^{28}Si	^{113}Cd
Streulänge b [10^{-12}cm]	-0.374	0.667	0.665	0.580	0.42	-1.5+1.2i

densierter Materie ist es notwendig, einzelne Bereiche bzw. Polymerketten gegenüber einer homogenen Matrix sichtbar zu machen. Je höher der Kontrast (Unterschied der Streulängendichten) zwischen den verschiedenen Materialien ist, desto größer ist das Signal-Rauschen-Verhältnis der Streuung.

Neben der Art der Streukörper geht die räumliche Verteilung der Streuzentren ebenfalls in die Streuintensität ein [Hig94]

$$I(\vec{q}) \sim \left| \sum_j b_j e^{-i\vec{q}\vec{r}_j} \right|^2, \quad (3.7)$$

wobei $e^{-i\vec{q}\vec{r}_j}$ den Phasenfaktor der einzelnen Streuzentren bezeichnet.

3.2 Diffuse Neutronenstreuung

3.2.1 Reflexionsgeometrie

Im Gegensatz zur Neutronenkleinwinkelstreuung in Transmissionsgeometrie trifft der einfallende Neutronenstrahl bei der diffusen Streuung nicht senkrecht, sondern unter einem flachen Winkel ($\theta_i < 3^\circ$) auf die Probenoberfläche. In Abbildung 3.1 ist die Reflexionsgeometrie der diffusen Streuung dargestellt. Die Probenoberfläche liegt in der (xy) -Ebene, und die einfallende sowie die reflektierte Welle liegen in der (xz) -Ebene. Der Winkel zwischen einfallender Welle und der (xy) -Ebene wird mit θ_i bezeichnet, zwischen gestreuter Welle und der (xy) -Ebene mit θ_f und der Winkel zwischen gestreuter Welle und der (xz) -Ebene mit ψ .

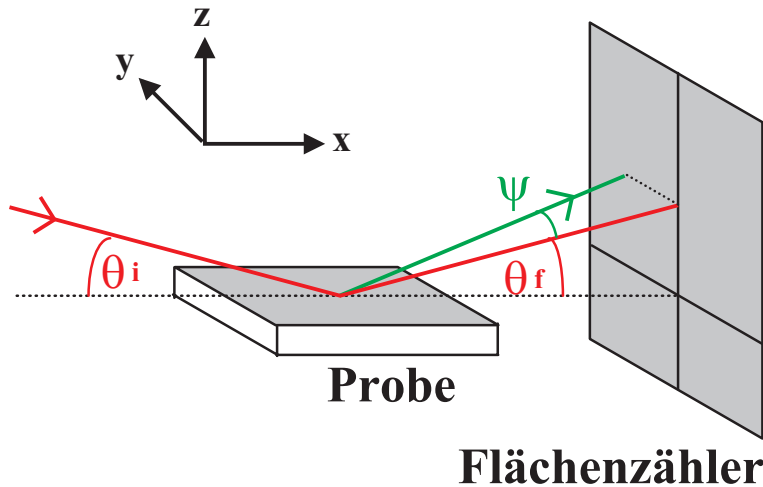


Abbildung 3.1: Reflexionsgeometrie bei der diffusen Streuung.

Für den Wellenvektor des ein- und ausfallenden Strahls gilt [Sin88]:

$$\vec{k}_i = k_0 \begin{pmatrix} \cos \theta_i \\ 0 \\ -\sin \theta_i \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{k}_f = k_0 \begin{pmatrix} \cos \psi \cos \theta_f \\ \sin \psi \cos \theta_f \\ \sin \theta_f \end{pmatrix}. \quad (3.8)$$

Der Streuvektor \vec{q} setzt sich aus den Komponenten parallel und senkrecht zur Proben-

oberfläche zusammen

$$\vec{q} = \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \\ q_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{q}_{\parallel} \\ q_{\perp} \end{pmatrix}, \quad (3.9)$$

wobei für den Anteil des Impulsübertrags parallel zur Probenoberfläche

$$\vec{q}_{\parallel} = k_0 \begin{pmatrix} \cos \psi \cos \theta_f - \cos \theta_i \\ \sin \psi \cos \theta_f \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

und senkrecht zur Oberfläche

$$q_{\perp} = k_0 (\sin \theta_f + \sin \theta_i) \quad (3.11)$$

gilt. In der Materie läßt sich analog zur Röntgenstrahlung für die Neutronenstrahlung ein komplexer Brechungsindex $n = 1 - \delta - i\beta$ definieren [Sta92, Bac75]:

$$n = 1 - \underbrace{\frac{\lambda^2}{2\pi} b_{\rho n}}_{\delta} - i \underbrace{\frac{\lambda}{4\pi} \mu_n}_{\beta}, \quad (3.12)$$

wobei $b_{\rho n}$ die mittlere Streulängendichte des Mediums und μ_n den linearen Absorptionskoeffizienten im Medium angeben. Für die Neutronenstreuung an Polymeren liegt δ im Bereich von $10^{-7} - 10^{-6}$ und β im Bereich von $10^{-12} - 10^{-9}$. Die Absorption ist somit im Brechungsindex fast immer zu vernachlässigen. Der Absorptionskoeffizient enthält außerdem die inkohärente Streuung, die analog zur Absorption behandelt werden kann [Sta92] und insbesondere bei Wasserstoff auftritt [Bac75]. Tabelle 3.2 liefert die Streulängendichten und die Absorptionskoeffizienten verschiedener Materialien für Röntgen- und Neutronenstrahlung. Entsprechend optischer Prinzipien wird die Strahlung an einer Grenzfläche zwischen zwei Medien gebeugt und reflektiert. Daraus ergeben sich verschiedene Vorzugsrichtungen für den auslaufenden Neutronenstrahl (siehe Abbildung 3.2).

Als Primärstrahl wird die Welle bezeichnet, die weder mit dem Probenmaterial noch mit dem Substrat wechselwirkt. Tritt eine Wechselwirkung in der Materie auf, wird der einfallende Strahl abgelenkt und als gebrochener Strahl bezeichnet. Nach Verlassen des Mediums verläuft der gebrochene Strahl wiederum parallel, jedoch leicht versetzt zum

Tabelle 3.2: Streulängendichten und lineare Absorptionskoeffizienten einiger Materialien [Sta92]. Der Index n steht für Neutronen, e für Elektronen und x für Röntgenstrahlung. Die Werte für Neutronen sind bei den Polymeren sowohl für protoniertes (H) als auch für deuteriertes (D) Material angegeben. Die Streulänge für Elektronen entspricht dem klassischen Elektronenradius $r_0 = 2.814 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$.

Material	$b_{\rho n} [10^{10} \text{cm}^{-2}]$ (H/D)	$r_{0 \rho e} [10^{10} \text{cm}^{-2}]$	$\mu_n [\text{cm}^{-1}]$ (H/D)	$\mu_x [\text{cm}^{-1}]$
Vakuum	0	0	0	0
PS	1.41 / 6.46	9.5	3.9 / 0.6	4
PBrS	1.76 / 5.58	13.2	4.0 / 0.6	97
Quartz (SiO_2)	4.20	18.0 - 19.7	0.2	85
Silizium (Si)	2.15	20.0	0.1	141

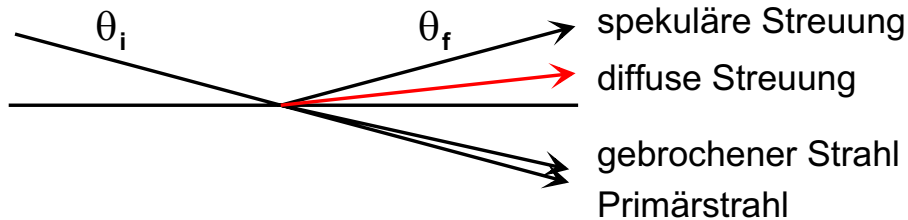


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der verschiedenen Strahlrichtungen bei der diffusen Streuung.

Primärstrahl. An glatten Oberflächen ist ein Spiegelreflex ($\theta_f = \theta_i, \psi = 0$) zu beobachten, der als spekuläre Reflexion bezeichnet wird. Da δ immer größer null ist, sind Polymere für die Neutronen optisch dünner als das Vakuum ($n_0 = 1$). Fällt die Strahlung unter einem ausreichend kleinen Winkel $\theta_i < \theta_c$ auf die ebene Probenoberfläche, dann beobachtet man Totalreflexion. Den Einfallswinkel θ_c , bei dem der transmittierte Strahl entlang der Probenoberfläche läuft, bezeichnet man als Grenzwinkel der Totalreflexion oder kritischen Winkel [Bor80]

$$\cos \theta_c = \frac{n}{n_0} = n. \quad (3.13)$$

Unter Vernachlässigung der Absorption und mit der Entwicklung $\cos x \approx 1 - \frac{x^2}{2}$ folgt:

$$\theta_c \approx \sqrt{2\delta} = \lambda \sqrt{\frac{b\rho_n}{\pi}}. \quad (3.14)$$

Der kritische Winkel ist somit proportional zur verwendeten Wellenlänge der Neutronen. Im allgemeinen gilt $\theta_c \leq 1^\circ$. Der kritische Impuls k_c ist definiert als

$$k_c^2 = k_0^2(1 - n^2) = k_0^2 \sin^2 \theta_c. \quad (3.15)$$

Die Wellenvektoren sowie der Streuvektor im Medium werden mit $\vec{k}_i, \vec{k}_f, \vec{q}$ bezeichnet. Die x - und y -Komponenten der Wellenvektoren bleiben beim Übergang vom Vakuum ins Medium unverändert. Die z -Komponente der Vektoren ist komplex, wenn n komplex wird ($\mu \neq 0$), oder falls $\theta_i, \theta_f < \theta_c$ sind. Für die z -Komponenten der Wellenvektoren im Medium gilt [Rau95]:

$$\begin{aligned} \tilde{k}_{i\perp} &= -\sqrt{k_{i\perp}^2 - k_c^2} \\ \tilde{k}_{f\perp} &= \sqrt{k_{f\perp}^2 - k_c^2}. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Daraus folgt für den Impulsübertrag im Medium senkrecht zur Probenoberfläche:

$$\begin{aligned} \tilde{q}_\perp &= \sqrt{k_{f\perp}^2 - k_c^2} + \sqrt{k_{i\perp}^2 - k_c^2} \\ &= k_0 \left(\sqrt{\sin^2 \theta_f - \sin^2 \theta_c + i2\beta} + \sqrt{\sin^2 \theta_i - \sin^2 \theta_c + i2\beta} \right). \end{aligned} \quad (3.17)$$

Auch wenn Strahlung an einer Grenzfläche total reflektiert wird, dringt die Welle dennoch ein Stück weit in die Materie ein. Die eindringende Welle wird als evaneszente Welle bezeichnet [Dos92], welche parallel zur Probenoberfläche entlangläuft und senkrecht dazu exponentiell gedämpft ist. Die Eindringtiefe Λ_i der einfallenden Welle wird durch den Imaginärteil von \tilde{q}_\perp bestimmt [Dos92, Tol99]:

$$\Lambda_i = \frac{1}{\text{Im } \tilde{q}_{\perp i}} = \frac{\lambda}{\sqrt{2\pi}} \left(\sqrt{(\sin^2 \theta_i - \sin^2 \theta_c)^2 + 4\beta^2} - (\sin^2 \theta_i - \sin^2 \theta_c) \right)^{-1/2}. \quad (3.18)$$

Abbildung 3.3 zeigt die Eindringtiefe als Funktion des Einfallswinkels im Verhältnis zum kritischen Winkel θ_i/θ_c . Für verschwindende Absorption und $\theta_i \rightarrow 0$ beträgt die Mindesteindringtiefe

$$\Lambda_{min} = \frac{\lambda}{2\pi\theta_c} \approx \frac{1}{\sqrt{4\pi b\rho_n}} \quad (3.19)$$

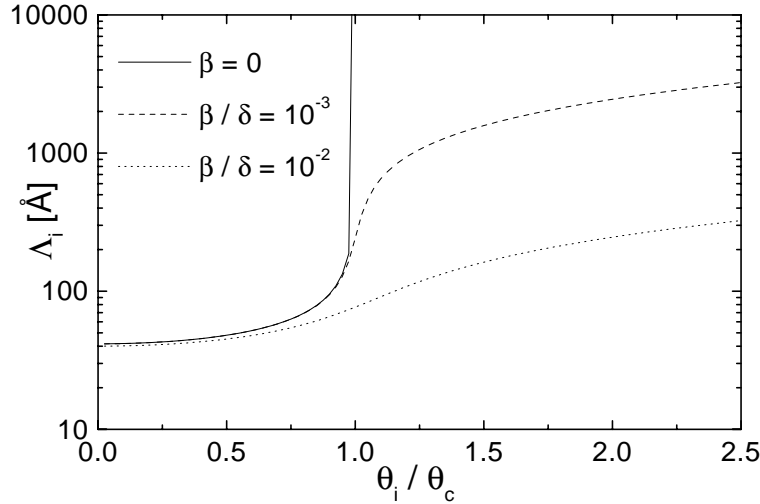


Abbildung 3.3: Eindringtiefe Λ_i der Neutronen als Funktion des normierten Einfallswinkels θ_i/θ_c für verschiedene Verhältnisse zwischen Absorption und Dispersion β/δ .

und liegt unabhängig von der Wellenlänge für die meisten Materialien bei 50 Å [Dos92]. Für $\theta_i > \theta_c$ wächst die Eindringtiefe stark an und wird durch die Größe der Absorption begrenzt:

$$\Lambda_{max} \approx \frac{\theta_i \lambda}{2\pi\beta} = \frac{2\theta_i}{\mu_n}. \quad (3.20)$$

Für verschwindende Absorption durchdringt die Welle das Medium vollständig. Da optische Wege umkehrbar sind, besteht die Möglichkeit, daß die an der Oberfläche des Mediums entlanglaufende Welle wieder ins Vakuum herausgebrochen wird. Ersetzt man in Gleichung (3.18) den Index i durch f , so folgt in Abhängigkeit des Ausfallswinkels θ_f daraus die Tiefe, aus der die gestreute Welle kommt.

Bisher wurde nur der Fall einer glatten Grenzfläche betrachtet, bei der Spiegelung und Brechung der einlaufenden Welle auftreten. An rauen Oberflächen wird der einfallende Neutronenstrahl zusätzlich diffus gestreut ($\theta_f \neq \theta_i$, $\psi \neq 0$). Ob eine Oberfläche diffus streut, hängt sowohl von der Rauigkeit σ als auch vom Einfallswinkel der Strahlung ab. Eine Oberfläche erscheint rau, wenn $q_z\sigma > 1$, und glatt, wenn $q_z\sigma \ll 1$ gilt. Bei Proben mit rauen Grenzflächen ist neben dem Spiegelreflex ein zusätzlicher Reflex zu beobachten, der sogenannte „Yoneda–Peak“ [Yon63]. Der Yoneda–Peak beschreibt das Maximum der diffusen Streuung und ist, unabhängig vom Einfallswinkel der Strahlung, immer unter einem festen Winkel bezüglich der Probenoberfläche zu beobach-

ten, welcher dem kritischen Winkel der Totalreflexion θ_c entspricht. Mit zunehmender Oberflächenrauigkeit der Probe nimmt die integrale Intensität der spekulären Streuung zugunsten der diffusen Streuung ab. Sowohl Spiegelreflex als auch Yoneda–Peak werden mit zunehmender Oberflächenrauigkeit breiter. In Abbildung 3.4 ist die Intensitätsverteilung des spekulären Peaks S und des Yoneda–Peaks Y für verschiedene Einfallswinkel dargestellt. Für θ_i nahe θ_c überlappen sich Yoneda–Reflex und Spiegel-

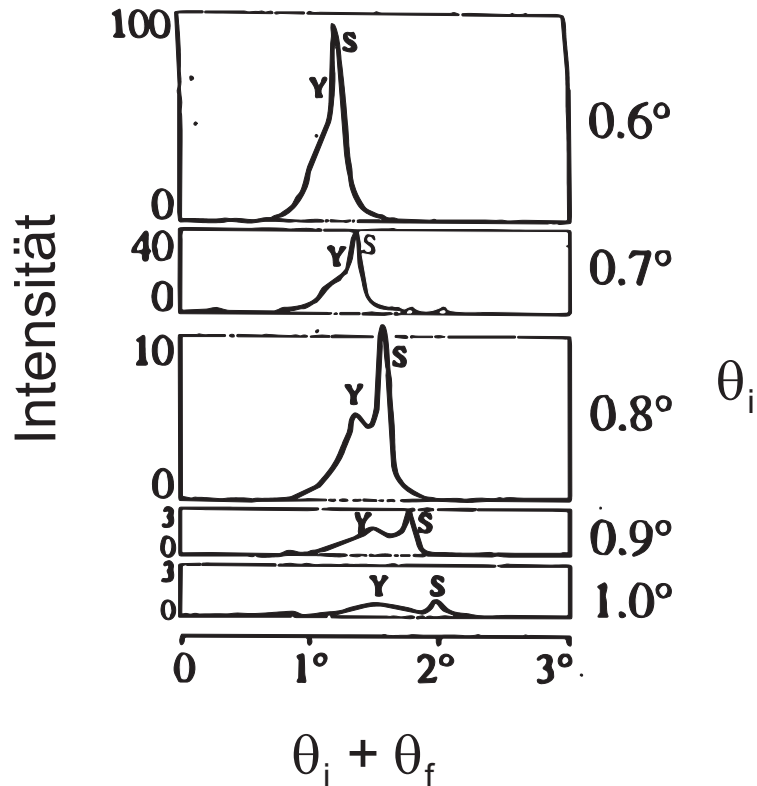


Abbildung 3.4: Yoneda–Peak Y und spekulärer Peak S als Funktion des Streuwinkels $\theta_i + \theta_f$ für verschiedene Einfallswinkel θ_i , aus [Sin88]. Der Spiegelreflex S liegt an der Stelle $\theta_i + \theta_f = 2\theta_i$. Für den kritischen Winkel gilt: $\theta_c = 0.5^\circ$.

reflex. Mit zunehmendem Einfallswinkel θ_i wird die Überlappung immer geringer, und die beiden Peaks sind getrennt voneinander zu beobachten. Die Intensität beider Reflexe nimmt jedoch ab. Verursacht wird der Yoneda–Peak durch eine Verzerrung der einfallenden Welle durch Interferenz mit der auslaufenden gestreuten Welle. Dadurch entsteht an der Grenzschicht ein stehendes Wellenfeld, welches die von der Grenzflächenrauigkeit ausgehende diffuse Streuung verstärkt. Ist die Eindringtiefe nicht nur

auf eine oberflächennahe Schicht beschränkt, so werden auch Dichteschwankungen im Medium von der eingedrungenen Welle registriert. Die mathematische Beschreibung dieses Effekts liefert die Distorted–Wave–Born–Approximation, welche im Anschluß an diesen Abschnitt ausführlich diskutiert wird. Die Verzerrung der einfallenden Welle führt zu einer Faltung der Streuintensität I mit dem Produkt der Betragsquadrate der Fresnelschen Transmissionsfunktionen \mathbb{T} der ein- und auslaufenden Welle [Sin88]

$$I \sim |\mathbb{T}_i|^2 |\mathbb{T}_f|^2 \quad (3.21)$$

mit

$$\mathbb{T} = \frac{2k_{\perp}}{k_{\perp} + \tilde{k}_{\perp}}. \quad (3.22)$$

Nach Gleichung (3.8), (3.15) und (3.16) folgt für die Transmissionsfunktion der einlaufenden Welle:

$$\mathbb{T}_i = \frac{2 \sin \theta_i}{\sin \theta_i + \sqrt{\sin^2 \theta_i - \sin^2 \theta_c + i2\beta}}. \quad (3.23)$$

Analoges gilt für die auslaufende Welle durch Ersetzen der Indizes i durch f . In Abbildung 3.5 ist der Verlauf der Transmissionsfunktion als Funktion des Ein- bzw. Ausfallswinkels dargestellt [Sin88]. Die Transmissionsfunktion der einlaufenden Wel-

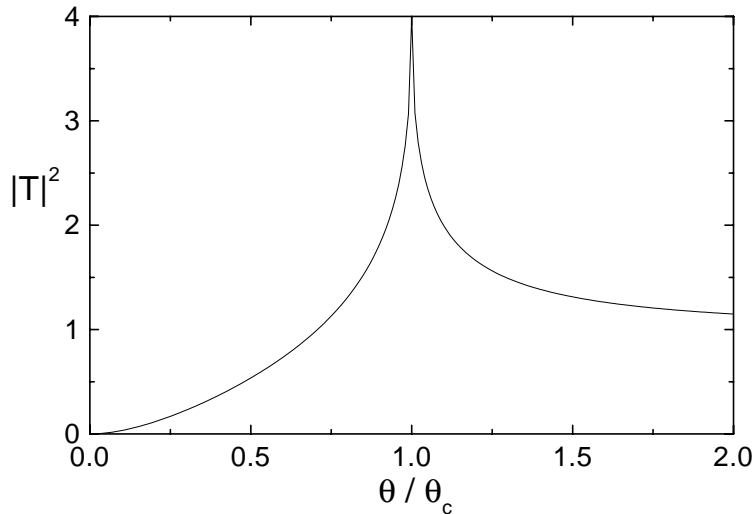


Abbildung 3.5: Betragsquadrat der Fresnelschen Transmissionsfunktion als Funktion des Winkels θ , der repräsentativ für den Ein- oder Ausfallswinkel steht. Der Winkel θ ist dabei mit dem kritischen Winkel θ_c normiert.

le durchläuft ein Maximum bei $\theta_i = \theta_c$. Bei diesem Einfallswinkel wird für alle Winkel

θ_f die diffuse Streuung verstärkt. Die erhöhte diffuse Streuung wird in der Literatur auch als Yoneda–Streuung bezeichnet. Ebenso ist, unabhängig vom Einfallswinkel, eine Anhebung der diffusen Streuung an der Stelle $\theta_f = \theta_c$ als Yoneda–Peak zu beobachten.

3.2.2 Distorted–Wave–Born–Approximation

Die Distorted–Wave–Born–Approximation (DWBA) dient der Beschreibung der diffusen Streuung, die durch rauhe Oberflächen oder Schwankungen in der Dichte des Materials hervorgerufen wird. Der folgende Abschnitt faßt die Ergebnisse der Berechnungen von Rauscher [Rau95] zusammen. Soweit nicht anders angegeben, stammen die genannten Relationen aus diesem Artikel. In der DWBA werden Oberflächenrauigkeiten und Dichtefluktuationen als Störungen eines homogenen Mediums mit planarer, glatter Oberfläche betrachtet, für die die Lösungen der Wellengleichung durch die Fresnelschen Gleichungen explizit bekannt sind. In der Bornschen bzw. kinematischen Näherung dagegen, die zur Beschreibung der klassischen Kleinwinkelstreuung in Transmissionsgeometrie verwendet wird, ist das gesamte Medium als Störung des Vakuums anzusehen. Ein weiterer Unterschied zur Bornschen Näherung ist die Betrachtung von Brechungseffekten am Medium. Die DWBA ist somit vorwiegend für kleine Impulsüberträge q_z bzw. kleine Ein- und Austrittswinkel θ_i und θ_f nahe dem kritischen Winkel θ_c gültig, wo die Bornsche Näherung versagt. Erst ab $\theta_i, \theta_f > 3\theta_c$ ist die Bornsche Näherung sinnvoll. Eine weitere Bedingung zur Gültigkeit der DWBA ist, daß der Brechungsindex nahe eins liegt. Zusammen mit den kleinen Ein- und Austrittswinkeln ist eine Polarisation der Welle durch das Medium ausgeschlossen. Ferner wird in der DWBA sowie in der Bornschen Näherung die Möglichkeit von Mehrfachstreuungsprozessen ausgeschlossen und nur Einfachstreuung betrachtet.

Modellbeschreibung

Obwohl in der Praxis nur endliche Probengrößen existieren, wird hier ein halbbunendlicher Körper betrachtet. Da die Abmessungen fast jeder Probe im Vergleich zur Wellenlänge λ groß sind, ist diese Bedingung erfüllt. Es wird angenommen, daß die Geometrie der Probe den unteren Halbraum des Koordinatensystems $\vec{r} = (x, y, z)$ ausfüllt.

Die Oberfläche der Probe ist durch die Funktion $h(\vec{r}_{\parallel})$ mit $\vec{r}_{\parallel} = (x, y)$ gegeben. Weiterhin wird angenommen, daß $h(\vec{r}_{\parallel})$ um die (xy) -Ebene oszilliert. Für $z > h(\vec{r}_{\parallel})$ gilt: $n(\vec{r}) = 1$. Die Höhen-Korrelationsfunktion lautet somit:

$$C_h(\vec{r}_{\parallel}) = \langle h(\vec{r})h(\vec{r} + \vec{r}_{\parallel}) \rangle. \quad (3.24)$$

Die Dichtefluktuationen werden durch, auf k_c^2 normierte, Schwankungen des lokalen kritischen Impulses

$$\varrho(\vec{r}) = \frac{k_0^2 (n^2 - n^2(\vec{r}_{\parallel}, z))}{k_c^2} \quad (3.25)$$

ausgedrückt. Für rotationssymmetrische Dichteschwankungen $\varrho(\vec{r}) = \varrho(\vec{r}_{\parallel}, z)$ gilt:

$$\langle \varrho(\vec{r}_{\parallel}, z) \rangle = \langle \varrho \rangle(z) \quad \text{mit} \quad \lim_{z \rightarrow \infty} \langle \varrho \rangle(z) = 0. \quad (3.26)$$

Die Dichte-Korrelationsfunktion ist folgendermaßen definiert:

$$C_\varrho(|\vec{r}_{\parallel} - \vec{r}_{\parallel}'|, z, z') = \langle \varrho(\vec{r})\varrho(\vec{r}') \rangle. \quad (3.27)$$

In Abbildung 3.6 ist ein Beispiel für die beschriebenen Dichtefluktuationen dargestellt.

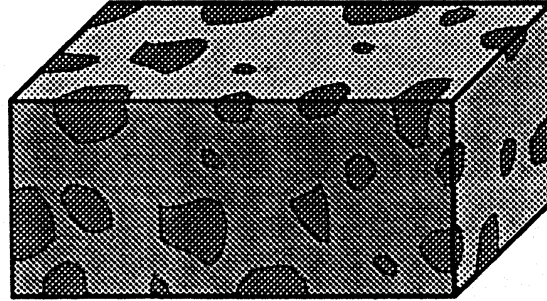


Abbildung 3.6: Schaubild einer Probe mit lateral sowie vertikal isotropen Dichtefluktuationen, aus [Rau95].

Berechnung der Amplitude der gestreuten Welle

Ziel der DWBA ist es, die Lösung der Schrödingergleichung

$$[\Delta + k_0^2 - U(\vec{r})] \Psi = 0 \quad (3.28)$$

zu bestimmen. $U(\vec{r})$ ist das Streupotential und Ψ die Streuamplitude. Für die Streuamplitude im oberen Halbraum ($z > 0$) folgt:

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi^{(0)} - \frac{e^{ik_0 r}}{4\pi r} k_c^2 \mathbb{T}_i \mathbb{T}_f \int d^2 r_{\parallel}' e^{-i\vec{q}_{\parallel} \vec{r}_{\parallel}'} \left[\int_0^{h(\vec{r}_{\parallel}')} dz' e^{i\vec{q}_{\perp} z'} + \int_{-\infty}^{h(\vec{r}_{\parallel}')} dz' e^{i\vec{q}_{\perp} z'} \varrho(\vec{r}_{\parallel}', z') \right]. \quad (3.29)$$

Für kleine Rauigkeiten σ und für Dichtefluktuationen, die nicht nur im Bereich $|z| < \sigma$ lokalisiert sind, sondern sich über das gesamte Volumen verteilen, wird im letzten Integral die obere Integrationsgrenze durch null ersetzt. Die Beiträge der Dichtefluktuationen aus dem übrigen Volumen überwiegen daher. Die gestreute Amplitude wird in zwei unabhängige Summanden

$$\Psi - \Psi^{(0)} = \Psi_O + \Psi_D \quad (3.30)$$

aufgespalten, wobei Ψ_O nur von den Oberflächenrauigkeiten und Ψ_D nur von den Dichtefluktuationen abhängen:

$$\Psi_O(\vec{r}) = \frac{-e^{ik_0 r}}{4\pi r} k_c^2 \mathbb{T}_i \mathbb{T}_f \frac{1}{-i\tilde{q}_{\perp}} \int d^2 r_{\parallel}' e^{-i\vec{q}_{\parallel} \vec{r}_{\parallel}'} e^{-i\vec{q}_{\perp} h(\vec{r}_{\parallel}')-1} \quad (3.31)$$

$$\Psi_D(\vec{r}) = \frac{-e^{ik_0 r}}{4\pi r} k_c^2 \mathbb{T}_i \mathbb{T}_f \int d^2 r_{\parallel}' e^{-i\vec{q}_{\parallel} \vec{r}_{\parallel}'} \int_{-\infty}^0 dz' e^{-i\vec{q}_{\perp} z'} \varrho(\vec{r}_{\parallel}', z'). \quad (3.32)$$

Gestreute Intensität

Bei der diffusen Streuung wird nicht direkt die Amplitude der gestreuten Welle gemessen, sondern die Intensität (Amplitudenquadrat)

$$I = |\Psi|^2 = |\Psi^{(0)} + \Psi_O + \Psi_D|^2. \quad (3.33)$$

Die Information über die Phase $e^{-i\vec{q}\vec{r}}$ der gestreuten Welle geht dabei verloren. Es lassen sich jedoch Mittelwerte für die Korrelationsfunktionen $C_h(\vec{r})$ und $C_\varrho(\vec{r})$ durch die endliche Kohärenzlänge der Strahlung (Gleichung (2.20)) bestimmen. Aufgrund der endlichen Winkeldivergenz und Energiebreite der Neutronenquellen wird nicht die gesamte Probenoberfläche kohärent ausgeleuchtet. Von Bereichen, die weiter als die Kohärenzlänge l_k auseinander liegen, müssen die Intensitäten und nicht die Amplituden der gestreuten Wellen addiert werden. Die gemessene Intensität entspricht somit

einer Mittelung über die gesamte Oberfläche. Die Kohärenzlänge muß klein gegenüber der Ausdehnung der Probe sein, damit von einer Mittelung gesprochen werden kann, und groß gegenüber der Wellenlänge, damit die für halbunendliche Medien hergeleiteten Ausdrücke für die gestreuten Amplituden gültig sind. Die Mittelung über die Probenoberfläche läßt sich durch ein Mittel über alle möglichen Konfigurationen ersetzen:

$$\langle |\Psi|^2 \rangle = \langle |\Psi^{(0)} + \Psi_O + \Psi_D|^2 \rangle. \quad (3.34)$$

Gleichung (3.34) läßt sich noch weiter zerlegen in

$$\begin{aligned} \langle |\Psi|^2 \rangle = & |\Psi^{(0)} + \Psi_O + \Psi_D|^2 + (\langle |\Psi_O|^2 \rangle - \langle \Psi_O \rangle^2) + (\langle |\Psi_D|^2 \rangle - \langle \Psi_D \rangle^2) \\ & + 2\text{Re}(\langle \Psi_O \Psi_D^* \rangle - \langle \Psi_O \rangle \langle \Psi_D^* \rangle). \end{aligned} \quad (3.35)$$

Der erste Term beschreibt die spekuläre Streuintensität bei der Reflexion, die beiden nächsten Terme die diffuse Streuintensität durch rauhe Oberflächen bzw. Dichtefluktuationen. Der letzte Term entspricht der Korrelation aus den beiden Effekten. Die DWBA gilt bei der Reflektivität nur für kleine Winkel und geringe Rauigkeit. Für größere Winkel liefert sie falsche Ergebnisse, und die Bornsche Näherung ist vorzuziehen. Auf eine detaillierte Beschreibung der Reflektivität wird in diesem Zusammenhang verzichtet. Ist die Oberflächenrauigkeit von den Dichtefluktuationen unabhängig, so verschwindet der Korrelationsterm. Ist dies nicht der Fall, so kann die Aufspaltung der Streuamplitude nach Gleichung (3.30) nicht durchgeführt werden. Die meisten Experimente sind jedoch so angelegt, daß einer der beiden Effekte stark überwiegt und nur die Terme mit Ψ_O oder Ψ_D betrachtet werden müssen.

Wirkungsquerschnitt und Strukturfaktor

Der spekuläre Anteil der gestreuten Intensität läßt nur auf die vertikale Struktur des Streukörpers schließen, wie zum Beispiel auf die mittlere Grenzflächenrauigkeit σ_i^2 bzw. die Filmdicken d_i von Multilayern, da der parallele Impulsübertrag \vec{q}_{\parallel} verschwindet. Korrelationen von Rauigkeiten oder Dichtefluktuationen können hieraus nicht bestimmt werden. Informationen darüber sind in der, außerhalb der spekulären Richtung gestreuten, diffusen Intensität enthalten. In der DWBA sind die in den oberen

Halbraum gestreuten Amplituden proportional $e^{ikr}/4\pi r$. Die diffuse Streuintensität fällt mit $1/r^2$ ab, und der differentielle Wirkungsquerschnitt für die diffuse Streuung wird folgendermaßen definiert:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r^2 |\Psi_{diff}(\vec{r})|^2 . \quad (3.36)$$

Ψ_{diff} ist die Summe aller diffusen Beiträge in Gleichung (3.34). Der differentielle Wirkungsquerschnitt gibt die Anzahl der in das Raumwinkelement $d\Omega$ gestreuten Teilchen pro Zeit und Anzahl der einfallenden Teilchen an. In der Kleinwinkelstreuung wird der Strukturfaktor der Probe betrachtet, der proportional zum Wirkungsquerschnitt ist und durch die Fouriertransformierte der Dichtekorrelationsfunktion gegeben ist. Bei der hier diskutierten Streuung unter streifendem Einfall wird stattdessen der Strukturfaktor $S(\vec{q})$ gemäß Sinha [Sin88] verwendet:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{L_x L_y k_c^2}{(4\pi r)^2} |\mathbb{T}_i|^2 |\mathbb{T}_f|^2 S(\vec{q}) = \langle |\Psi|^2 \rangle . \quad (3.37)$$

Mit $L_x L_y$ wird die beleuchtete Fläche der Probe bezeichnet.

Strukturfaktor für raue Oberflächen

Werden nur raue Oberflächen ohne Dichtefluktuationen betrachtet, so bleibt für die gestreute Intensität nach Gleichung (3.34) nur noch der Term

$$\begin{aligned} \langle |\Psi_O|^2 \rangle - |\langle \Psi_O \rangle|^2 &= \frac{k_c^4}{(4\pi r |\tilde{q}_\perp|)^2} |\mathbb{T}_i|^2 |\mathbb{T}_f|^2 \int d^2 r_{\parallel}' \int d^2 r_{\parallel}'' e^{-i\tilde{q}_\perp \cdot (\vec{r}_{\parallel}' - \vec{r}_{\parallel}'')} \\ &\quad \left(\langle e^{-i\tilde{q}_\perp h(\vec{r}_{\parallel}')} + \tilde{q}_\perp^* h(\vec{r}_{\parallel}'') \rangle - \langle e^{-i\tilde{q}_\perp h(\vec{r}_{\parallel}')} \rangle \langle e^{\tilde{q}_\perp^* h(\vec{r}_{\parallel}'')} \rangle \right) \end{aligned} \quad (3.38)$$

übrig. Die gestreute Intensität ist proportional zum Produkt $|\mathbb{T}_i|^2 |\mathbb{T}_f|^2$. Wird für h eine Gaußverteilung angenommen, so läßt sich Gleichung (3.38) in

$$\begin{aligned} \langle |\Psi_O|^2 \rangle - |\langle \Psi_O \rangle|^2 &= \frac{L_x L_y k_c^4}{(4\pi r |\tilde{q}_\perp|)^2} |\mathbb{T}_i|^2 |\mathbb{T}_f|^2 e^{-\text{Re}(\tilde{q}_\perp^2)\sigma^2} \\ &\quad \int d^2 R_{\parallel} e^{-i\tilde{q}_\perp \vec{R}_{\parallel}} \left(e^{|\tilde{q}_\perp|^2 C_h(\vec{R}_{\parallel})} - 1 \right) \end{aligned} \quad (3.39)$$

umformen. Dabei wurde die Beziehung $\vec{R}_{\parallel} = \vec{r}_{\parallel}' - \vec{r}_{\parallel}''$ verwendet. Der Strukturfaktor folgt aus Gleichung (3.37):

$$S(\vec{q}) = \frac{e^{-\text{Re}(\tilde{q}_\perp^2)\sigma^2}}{|\tilde{q}_\perp|^2} \int d^2 R_{\parallel} e^{-i\tilde{q}_\perp \vec{R}_{\parallel}} \left(e^{|\tilde{q}_\perp|^2 C_h(\vec{R}_{\parallel})} - 1 \right) . \quad (3.40)$$

Strukturfaktor für Dichtefluktuationen

Die von Dichtefluktuationen gestreute Intensität berechnet sich folgendermaßen:

$$\begin{aligned} \langle |\Psi_D|^2 \rangle - \langle \Psi_D \rangle^2 &= \frac{k_c^4}{(4\pi r)^2} |\mathbb{T}_i|^2 |\mathbb{T}_f|^2 \int d^2 r'_\parallel \int d^2 r''_\parallel e^{-i\vec{q}_\parallel \cdot (\vec{r}'_\parallel - \vec{r}''_\parallel)} \\ &\int_{-\infty}^0 dz' \int_{-\infty}^0 dz'' e^{-i\vec{q}_\perp h(\vec{r}'_\parallel) + \vec{q}_\perp^* h(\vec{r}''_\parallel)} \\ &(C_\varrho(|\vec{r}'_\parallel - \vec{r}''_\parallel|, z', z'') - \langle \varrho \rangle(z') \langle \varrho \rangle(z'')) . \end{aligned} \quad (3.41)$$

Wie bei dem Oberflächenbeitrag ist wegen des Faktors $|\mathbb{T}_i|^2 |\mathbb{T}_f|^2$ am kritischen Winkel ein Yoneda–Peak zu beobachten. Für $\vec{q}_\parallel \neq 0$ kann der Term $\langle \varrho \rangle(z') \langle \varrho \rangle(z'')$ weggelassen werden, und für den Strukturfaktor gilt:

$$S(\vec{q}) = \int d^2 R_\parallel e^{-i\vec{q}_\parallel \vec{R}_\parallel} \int_{-\infty}^0 dz' \int_{-\infty}^0 dz'' e^{-i\vec{q}_\perp h(\vec{r}'_\parallel) + \vec{q}_\perp^* h(\vec{r}''_\parallel)} C_\varrho(|\vec{R}_\parallel|, z', z'') . \quad (3.42)$$

Für den Fall, daß die Dichtefluktuationen sowohl lateral als auch vertikal isotrop sind, besitzt die Korrelationsfunktion die Form $C_\varrho(|\vec{R}_\parallel|, |Z|)$ mit $Z = z' - z''$. Der Mittelwert aus den Abweichungen der Dichten vom homogenen Medium verschwindet ($\langle \varrho \rangle = 0$). Gleichung (3.42) läßt sich nach der Aufspaltung der z -Komponente des Impulsübertrags in Real- und Imaginärteil in die Form

$$S(\vec{q}) = \max\{L_z, \frac{1}{2\text{Im}\tilde{q}_\perp}\} \int d^3 R e^{-iq_\parallel R_\parallel} e^{-i\text{Re}\tilde{q}_\perp Z} e^{-\text{Im}\tilde{q}_\perp |Z|} C_\varrho(|\vec{R}_\parallel|, |Z|) \quad (3.43)$$

umschreiben. Die Ausdehnung der Probe in z -Richtung L_z wird als Cut–off eingeführt, um eine Divergenz für $\text{Im}q = 0$ zu verhindern. Mit dem Faltungssatz der Fouriertransformationen gilt:

$$S(\vec{q}) = \max\{L_z, \frac{1}{2\text{Im}\tilde{q}_\perp}\} \int dp \hat{C}_\varrho(|\vec{q}_\parallel|, p) \frac{1}{\pi} \frac{\text{Im}\tilde{q}_\perp}{\text{Im}\tilde{q}_\perp^2 + (\text{Re}\tilde{q}_\perp - p)^2} . \quad (3.44)$$

\hat{C}_ϱ bezeichnet die dreidimensionale Fouriertransformation der Dichtekorrelationsfunktion. Der hintere Term unter dem Integral ist die Fouriertransformierte von $e^{-\text{Im}\tilde{q}_\perp |Z|}$ und wird für $\text{Im}\tilde{q}_\perp \rightarrow 0$ zur Diracschen δ -Funktion. In diesem Grenzfall verschwindender Absorption und $\theta_i, \theta_f > \theta_c$ vereinfacht sich der Strukturfaktor zu

$$S(\vec{q}) = L_z \hat{C}_\varrho(|\vec{q}_\parallel|, \text{Re}\tilde{q}_\perp) . \quad (3.45)$$

Für den Fall $\text{Im}\tilde{q}_\perp \neq 0$ bei absorbierenden Probenmaterialien, $\theta_i < \theta_c$ oder $\theta_f < \theta_c$, ist der Strukturfaktor nicht mehr die Fouriertransformierte der Dichtekorrelationsfunktion, sondern eine Faltung mit einer Lorenzkurve mit der Halbwertsbreite $2\text{Im}\tilde{q}_\perp$. Diese Faltung dämpft Oszillationen von \hat{C}_ρ in $\text{Re}\tilde{q}_\perp$ sehr stark aus, welche die vertikale Struktur der Dichtefluktuationen widerspiegeln. Ist die Eindringtiefe der Welle $\Lambda = 1/\text{Im}\tilde{q}_\perp$ [Dos92] sehr viel kleiner als die Korrelationslänge ξ der Dichtefluktuationen, erhält man für den Strukturfaktor die Form

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{|\tilde{q}_\perp|^2} \hat{C}_\rho(|\vec{q}_\parallel|, Z = 0), \quad (3.46)$$

welche das gleiche Ergebnis wie von säulenartigen Strukturen liefert. Ist $\Lambda \gg \xi$, kann der Exponentialterm $e^{-\text{Im}\tilde{q}_\perp|Z|}$ in Gleichung (3.43) durch eins approximiert werden. Für den Strukturfaktor folgt:

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{2}\Lambda \hat{C}_\rho(|\vec{q}_\parallel|, \tilde{q}_\perp). \quad (3.47)$$

Gleichung (3.47) liefert dasselbe Ergebnis wie für $\text{Im}\tilde{q}_\perp = 0$, wobei die Cut-off-Länge L_z durch die halbe Streutiefe ersetzt wird.

Einfluß der Streugeometrie auf den Strukturfaktor

Durch die Wahl von θ_i und θ_f gegenüber θ_c läßt sich der Strukturfaktor sehr stark beeinflussen. Ist $\theta_i < \theta_c$, so wird die Eindringtiefe der einfallenden Welle in das Medium drastisch reduziert, und Informationen über Dichtefluktuationen in z -Richtung gehen verloren. Der Strukturfaktor hängt als Funktion von θ_f nur von der q_x -Komponente der lateralen oberflächennahen Dichtekorrelationen ab, die sehr langsam mit θ_f abfällt und für große laterale Längen im Mikrometerbereich geeignet ist. Die Streuung aus der Reflexionsebene heraus in ψ -Richtung liefert dagegen die q_y -Komponente der lateralen Dichteschwankungen, welche üblicherweise im Nanometerbereich liegt. Durch Änderung von θ_i sind somit tiefensensitive Messungen möglich. Für $\theta_f < \theta_c$ gilt Analoges, da dadurch die Tiefe, aus der die gestreute Welle kommt, beeinflußt wird. Für $\theta_f < \theta_c$ wird der Strukturfaktor insgesamt sehr schnell ausgedämpft. Bei einem festen θ_f sind nur Strukturbeiträge derjenigen Komponenten i zu beobachten, deren kritischer Winkel $\theta_c(i) < \theta_f$ ist. Dadurch ist ein materialsensitives Messen bei Mehrkomponentensysteme-

men möglich. Da die diffuse Streuintensität nicht proportional zum Strukturfaktor ist, sondern aus einer Überlagerung von $S(\vec{q})$ mit den Fresnelschen Transmissionsfunktionen \mathbb{T}_i und \mathbb{T}_f besteht (siehe Gleichung (3.37)), sind Informationen über den Strukturfaktor der Dichtefluktuationen in q_x - bzw. q_z -Richtung sehr viel schwerer zugänglich als in q_y -Richtung, welche bei rotationssymmetrischen Dichtefluktuationen die gesamten Informationen über die laterale Korrelation der Dichtefluktuationen enthält. Zusätzlich wird die diffuse Streuung noch von der spekulären Streuung ($\theta_f = \theta_i$) überlagert, welche in den meisten Fällen die diffuse Streuintensität um Größenordnungen übersteigt und somit den Zugang zur diffusen Streuung (für $\psi = 0$) in Abhängigkeit von θ_f verhindert. Bei dünnen Filmen treten oftmals noch Rauigkeitskorrelationen zwischen der Filmoberfläche und dem Substrat auf, deren resonant diffuse Streuung die Streuintensität von Dichtekorrelationen ebenfalls in θ_f -Richtung überlagert.

3.3 Spezielle Modelle für die Rauigkeits- und Volumenstreuung

3.3.1 Rauigkeitskorrelationen in Schichtsystemen

Die diffuse Streuung von korrelierten Grenzflächen in Schichtsystemen kann in der DWBA modelliert werden, indem man die Lösung der Wellengleichung für ein homogenes Schichtsystem mit ebenen, glatten Grenzflächen bestimmt und die Rauigkeiten der einzelnen Grenzflächen als Störung betrachtet. Die Korrelation zwischen den einzelnen Grenzflächen ist über die Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion $C_{ij}(R_{||})$ gegeben (siehe Gleichung (2.22)). Weiterhin wird innerhalb der einzelnen Schichten ein konstantes $\langle \rho \rangle$ gewählt. Der entsprechende differentielle Wirkungsquerschnitt für ein System aus m Schichten berechnet sich folgendermaßen [Sin88, Hol94]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = L_x L_y \frac{\pi^2}{\lambda^4} \sum_{j,k=1}^m \left[(n_j^2 - n_{j+1}^2) (n_k^2 - n_{k+1}^2)^* \sum_{h,l=0}^3 G_{hj} G_{lk}^* S_{jk}^{hl} \right] \quad (3.48)$$

mit dem Strukturfaktor

$$S_{jk}^{hl} = \frac{e^{(-\frac{1}{2}(\tilde{q}_{hl}^2 \sigma_j^2 + \tilde{q}_{lk}^* \sigma_k^2) - i(\tilde{q}_{hj} z_j \tilde{q}_{lk}^* z_k))}}{\tilde{q}_{hj} \tilde{q}_{lk}^*} \int_0^\infty dr e^{\tilde{q}_{hj} \tilde{q}_{lk}^* C_{jk}(\vec{r})} - 1 \cos(qr). \quad (3.49)$$

Für große $|q_z \sigma|$ [San92] liefert diese Gleichung dasselbe Ergebnis wie die kinematische Näherung. Der Brechungsindex der Schicht j wird mit n_j bezeichnet, die Rms-Rauhigkeit mit σ_j . Die Vorfaktoren G_{kj} setzen sich zusammen aus den Amplitudenprodukten der transmittierten und reflektierten Welle innerhalb der j -ten Schicht:

$$\begin{aligned} G_{0j} &= \mathbb{T}_j^i \mathbb{T}_j^f & G_{1j} &= \mathbb{T}_j^i \mathbb{R}_j^f \\ G_{2j} &= \mathbb{R}_j^i \mathbb{T}_j^f & G_{3j} &= \mathbb{R}_j^i \mathbb{R}_j^f \quad . \end{aligned} \quad (3.50)$$

Die z -Komponente des Impulsübertrags in jeder Schicht ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \tilde{q}_{0j} &= \tilde{k}_{z,j}^i + \tilde{k}_{zj}^f & \tilde{q}_{1j} &= \tilde{k}_{zj}^i - \tilde{k}_{zj}^f \\ \tilde{q}_{2j} &= -\tilde{q}_{1j} & \tilde{q}_{3j} &= -\tilde{q}_{0j} \quad . \end{aligned} \quad (3.51)$$

Das Maximum der Transmissionsfunktion führt am kritischen Winkel der jeweiligen Schicht zum Yoneda–Peak. Der Strukturfaktor wurde unter Annahme einer gaußförmigen Höhenverteilung hergeleitet. Bei kleinen Winkeln ist diese Annahme keine Beschränkung der Allgemeingültigkeit, da Abweichungen von dieser Verteilung erst für $\tilde{q}_{hj} \tilde{q}_{lk}^* \sigma^2 > 1$ auftreten. Falls die Rauhigkeitsprofile verschiedener Grenzflächen teilweise miteinander korreliert sind, so treten im reziproken Raum Maxima in der diffusen Streuintensität auf, welche als resonant diffuse Streuung bezeichnet werden. Die Intensität konzentriert sich streifenförmig entlang der q_z -Achse. Der Abstand der Intensitätsbänder in q_z -Richtung beträgt $2\pi/\xi$, wobei ξ die Periode des Multilayers beschreibt. Die Maxima der resonant diffusen Streuung sind meistens in Phase mit den Maxima der Kiessig–Fringes [Rus90] der spekulären Reflexion. Abbildung 3.7 zeigt die Form der resonant diffusen Streuung in der Bornschen Näherung sowie in der DWBA. Durch die Berücksichtigung von Brechungseffekten im Medium verläuft die resonant diffuse Streuung in der DWBA nicht mehr parallel zur q_x -Achse, sondern besitzt eine gekrümmte Form.

3.3.2 Dichtekorrelationen in homogenen Polymermischungen

Eine spezielle Art von Dichtefluktuationen liegt in Polymermischungen vor. In einer homogenen Mischung aus deuteriertem und protoniertem Material wird ein Dichtekon-

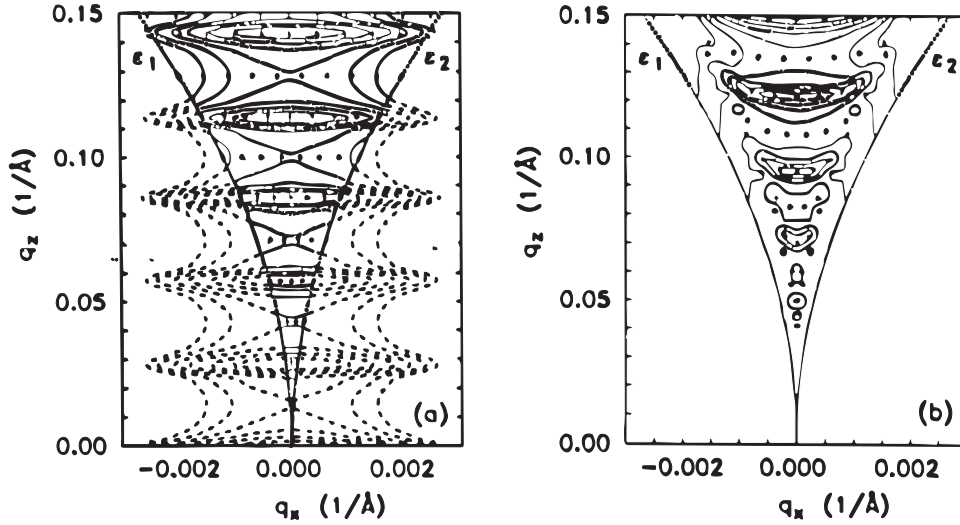


Abbildung 3.7: Höhenlinien der resonant diffusen Streuintensität von korrelierten Grenzflächen im reziproken Raum, aus [Hol94], berechnet mit der Bornschen Näherung (a) und in der DWBA (b). Die bei $q_x = q_z = 0$ beginnenden gekrümmten Linien markieren den für einen Aufbau des Streuexperiments mit $\theta_i, \theta_f > 0$ zugänglichen Teil des reziproken Raums.

trast durch die einzelnen Polymerketten erzeugt. Dabei trägt jedes einzelne Kettensegment zur Streuung bei [Hig94]. Als homogenes Medium wird das Polymer mit einem mittleren Brechungsindex angenommen, welcher dem Mischungsverhältnis der beiden Komponenten entspricht. Die deuterierten und protonierten Ketten werden folglich als Störung des homogenen Systems betrachtet. Weiterhin besteht eine starke Korrelation zwischen den Dichteschwankungen, die durch die Kettenkonformation der Polymerketten gegeben ist. Bei statistisch verteilten Polymerknäueln liefert nur die Form der Knäuel einen Beitrag zur kohärenten Streuung, der Abstand der Knäuel dagegen geht nicht in den Strukturfaktor ein. Selbst bei einem symmetrischen (50:50) Mischungsverhältnis ist dies erfüllt. Die Korrelationsfunktion der Dichteschwankungen ist parallel bzw. senkrecht zur Oberfläche als isotrop anzusehen. Bei der Neutronenstreuung liegt der Imaginärteil des Brechungsindex für die meisten Polymere in der Größenordnung von $10^{-9} - 10^{-12}$ und kann vernachlässigt werden. Bei einem Meßaufbau mit $\theta_i, \theta_f > \theta_c$ tritt der Fall $\text{Im}\tilde{q}_\perp \rightarrow 0$ ein, und der Strukturfaktor ist proportional zur dreidimensionalen Fouriertransformierten der Dichtekorrelationsfunktion (siehe Gleichung (3.45)) [Rau95]. Ähnliche Beziehungen gelten in der Kleinwinkelstreuung in Transmissionsgeo-

metrie [Hig94]. Da die Streuintensität proportional zur beleuchteten Fläche der Probe ist, welche bei streifendem Einfall gegenüber der Transmissionsgeometrie drastisch erhöht wird, stellt die diffuse Neutronenstreuung unter streifendem Einfall eine Erweiterung der klassischen Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) auf dünne Filme dar. Aufgrund der Faltung mit den Fresnelschen Transmissionsfunktionen und der Überlagerung mit der spekulären Streuung, ist nur die Bestimmung der lateralen Ausdehnung der Kettenkonformation mittels diffuser Streuung in Reflexionsgeometrie möglich. Des weiteren ist es wegen der Vergleichbarkeit mit der Kleinwinkelstreuung vorteilhaft, bei der diffusen Volumenstreuung die Streuintensität nicht mit der Differenz der Brechungsindizes $(n_H - n_D)^2$, sondern mit der Differenz der Streulängen $(b_H - b_D)^2$ zu skalieren. Daraus ergibt sich für den differentiellen Streuquerschnitt im Unterschied zu Gleichung (3.37):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \varrho_n^2 (b_H - b_D)^2 L_x L_y |\mathbb{T}_i|^2 |\mathbb{T}_f|^2 S(\vec{q}). \quad (3.52)$$

Nachfolgend wird nun die diffuse Neutronenstreuung mit der üblichen Neutronenkleinwinkelstreuung verglichen.

3.4 Diffuse Streuung unter streifendem Einfall und Kleinwinkelstreuung in Transmissionsgeometrie

Für die Beschreibung der diffusen Streuung wird die Theorie der DWBA verwendet. Dabei werden Brechungseffekte der einfallenden und gestreuten Welle im Medium betrachtet. Dies führt zu einer Faltung der diffusen Streuung mit den Fresnelschen Transmissionsfunktionen und zur Verwendung eines komplexen Streuvektors. Weiterhin muß die z -Komponente des Streuvektors im Medium betrachtet werden. Für große Ein- und Austrittswinkel $\theta_i, \theta_f > 3\theta_c$ geht die DWBA in die Bornsche Näherung über, die für die Interpretation von SANS-Experimenten verwendet wird. Die Fresnelschen Transmissionsfunktionen sind auf einen Wert nahe eins abgeklungen, und der Unterschied zwischen q_\perp und \tilde{q}_\perp verschwindet.

In der Neutronenkleinwinkelstreuung wird der differentielle Streuquerschnitt proportional zur Streuintensität definiert und setzt sich aus der Streulänge b und der Mittelung

der Phasenfaktoren $e^{-i\vec{q}\vec{r}}$ aller streuenden Teilchen zusammen [Hig94]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{trans} = b^2 \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \langle e^{-i\vec{q}(\vec{r}_k - \vec{r}_j)} \rangle. \quad (3.53)$$

Gleichung (3.53) läßt sich umformen in

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{trans} = b^2 \int_V \int_{V'} d\vec{r}^3 d\vec{r}'^3 \langle \varrho(\vec{r}) \varrho(\vec{r}') \rangle e^{-i\vec{q}(\vec{r} - \vec{r}')}, \quad (3.54)$$

wobei V das Streuvolumen darstellt. Für den Fall von isotropen Dichteschwankungen läßt sich eine Dichtekorrelationsfunktion $C_\varrho(R'')$ angeben, die nur vom Abstand $R'' = |\vec{r} - \vec{r}'|$ abhängt:

$$C_\varrho(R'') = \langle \varrho(\vec{r}) \varrho(\vec{r}') \rangle. \quad (3.55)$$

Damit läßt sich der differentielle Streuquerschnitt in

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{trans} = b^2 \int_V dR''^3 C_\varrho(R'') e^{-i\vec{q}\vec{R}''} = b^2 V \hat{C}_\varrho(\vec{q}) \quad (3.56)$$

umformen. Daraus resultiert eine Abhängigkeit der Streuintensität von der dreidimensionalen Fouriertransformierten der Dichtekorrelationsfunktion $C(\vec{r})$. In der Kleinwinkelstreuung gilt für den Strukturfaktor $S(\vec{q})_{trans}$ folgende Beziehung:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{trans} = b^2 S(\vec{q})_{trans}. \quad (3.57)$$

Für den Strukturfaktor folgt:

$$S(\vec{q})_{trans} = V \hat{C}_\varrho(\vec{q}). \quad (3.58)$$

Ein Vergleich mit dem Strukturfaktor bei der diffusen Streuung (Gleichung (3.45)) zeigt, daß beide Strukturfaktoren dieselbe Form besitzen, außer daß in der diffusen Streuung das Streuvolumen $V = L_x L_y L_z$ aufgetrennt und zum Teil innerhalb, zum Teil außerhalb des Strukturfaktors in der Definition des differentiellen Streuquerschnitts enthalten ist. Damit läßt sich die Streutheorie der Neutronenkleinwinkelstreuung in die Theorie der diffusen Neutronenstreuung einbinden. Dies ist nur bei der Betrachtung der Volumenstreuung möglich, für die diffuse Streuung von Grenzflächen jedoch nicht zulässig.

Strukturfaktor von Polymerknäueln

Aus der Neutronenkleinwinkelstreuung an Bulkproben ist der Strukturfaktor einer Polymerschmelze aus deuteriertem und protoniertem Polystyrol bereits bekannt [Hig94]:

$$S(q)_{trans} = x_D(1 - x_D)mN^2P(q). \quad (3.59)$$

m beschreibt die Gesamtanzahl der Makromoleküle mit der Kettenlänge N , x_D den Volumenbruch der deuterierten Ketten. Hierbei wurde angenommen, daß protonierte und deuterierte Ketten dieselbe Kettenlänge besitzen. Der Formfaktor des isotropen Gaußknäuels $P(q)$ ist gegeben durch die Debye-Funktion

$$P(q)_{Debye} = \frac{2}{q^4 R_g^4} \left(e^{-q^2 R_g^2} + q^2 R_g^2 - 1 \right) \quad (3.60)$$

und liefert die mittlere Kettenkonformation der Polymerknäuel. Der Gyrationradius R_g bestimmt die Ausdehnung der Polymerknäuel (siehe Kapitel 2.1). In Abbildung 3.8 ist die Debye-Funktion in Abhängigkeit von qR_g aufgetragen. Aus Gleichung (3.59)

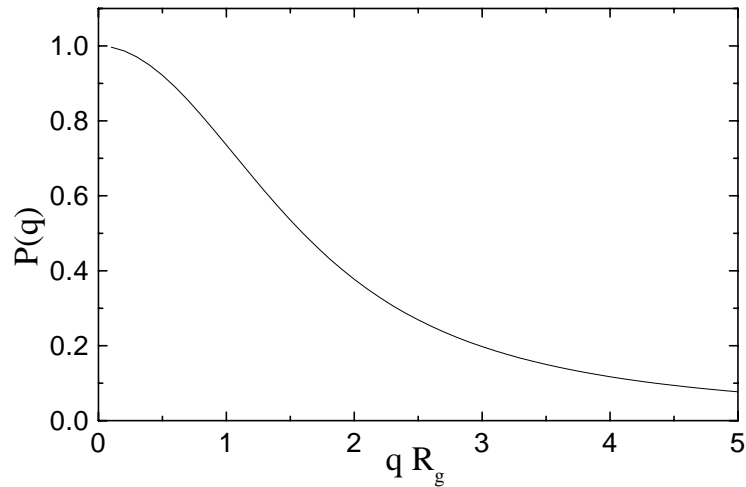


Abbildung 3.8: Formfaktor des isotropen Gaußknäuels als Funktion von qR_g .

ist zu erkennen, daß die Intensität für eine symmetrische Mischung ($x_D = 0.5$) maximal ist. Die Form der Streukurve wird nur durch die mittlere Kettenkonformation der Polymerknäuel bestimmt. Da der Formfaktor $P(q)$ im wesentlichen die dreidimensionale Fouriertransformierte der Dichtekorrelationsfunktion $C_\rho(r)$ ist [Hig94], folgt für

die Streuintensität I der diffusen Neutronenstreuung

$$I(q_{\parallel}, q_{\perp}) \sim |\mathbb{T}_i|^2 |\mathbb{T}_f|^2 P(q_{\parallel}, \tilde{q}_{\perp}). \quad (3.61)$$

Um einen direkten Vergleich zwischen der diffusen Streuung und der Kleinwinkelstreuung durchzuführen, müssen die Vorfaktoren ineinander umgerechnet werden. Da für die Bestimmung des Gyrationradius nur die q -Abhängigkeit des Strukturfaktors (Formfaktor), nicht jedoch absolute Intensitätsverhältnisse notwendig sind, lassen sich sämtliche von q unabhängige Vorfaktoren in einem sogenannten Kontrastfaktor K zusammenfassen. Wird nur die diffuse Streuung an der Stelle $\theta_f = \theta_c$ betrachtet, so resultiert diese nach den Brechungsgesetzen aus einer parallel zur Probenoberfläche entlanglaufenden Welle, die unter dem Totalreflexionswinkel aus dem Medium herausgebrochen wird. Für den Out-of-plane-Scan (horizontaler Schnitt in ψ -Richtung) durch den Yoneda-Peak einer zweidimensionalen Intensitätsverteilung $I(\theta_f, \psi)$ besitzen die Fresnelschen Transmissionen einen konstanten Wert, und Gleichung (3.61) läßt sich vereinfachen zu

$$I(q_y) \approx KP(q_y). \quad (3.62)$$

In Tabelle 3.3 sind die im Kontrastfaktor K enthaltenen Größen zusammengefaßt [Hig94, Gla82]. Der grundsätzliche Unterschied zwischen einem Kleinwinkelstreuexperiment in Transmissionsgeometrie und der diffusen Streuung in Reflexionsgeometrie besteht in der Art und Weise, in der die Information über die lateralen Strukturen der Proben erhalten wird. In der Transmissionsgeometrie beobachtet man eine Projektion der Strukturen bzw. des Gyrationradius in die (xy) -Ebene, in der Reflexionsgeometrie dagegen eine Projektion in die (yz) -Ebene. Ein Schnitt bei $q_x = 0$ bzw. $q_z = 0$ liefert jedoch dasselbe Ergebnis.

3.5 Verschiedene Scanarten

Je nach dem, wie die Winkel θ_i , θ_f und ψ eines Streuexperiments variiert werden (siehe Abbildung 3.1), erhält man Zugang zu unterschiedlichen Informationen über die Struktur der Probe. Im folgenden werden die grundlegenden Scanarten beschrieben, wobei zwischen zwei verschiedenen Klassen unterschieden wird: In-plane-Scans ($\psi =$

Tabelle 3.3: Proportionalitätsgrößen des Kontrastfaktors.

Symbol	Beschreibung
$L_x L_y$	beleuchtete Probenfläche
d	Probendicke
A	Fläche des Strahls
Φ	Neutronenfluß
t	Meßdauer
ε	Detektoreffizienz
Ω	Raumwinkel des Detektors
W	Anteil der wechselwirkenden Teilchen
b_H, b_D	Streulängen
$x_D(1 - x_D)$	Volumenanteil der Ketten
N	Kettenlänge
m	Anzahl der Ketten

$0 \Rightarrow q_y = 0$) und Out-of-plane-Scans ($\psi \neq 0 \Rightarrow q_y \neq 0$). Für die einzelnen Scans wird der durchschnittene Pfad im realen Winkelraum in der $(\theta_i \theta_f)$ -Ebene sowie im reziproken Raum in der $(q_x q_z)$ -Ebene dargestellt. Zusammenfassend wird kurz aufgezeigt, welche Informationen daraus folgen.

3.5.1 In-plane-Scans

Bragg-Scan

θ_i und θ_f werden im selben Verhältnis variiert:

$$\theta_f = \theta_i. \quad (3.63)$$

Im realen Raum liegt der Scan auf der ersten Meridiane ($\theta_f = \theta_i$) der $(\theta_i \theta_f)$ -Ebene (siehe Abbildung 3.9). Im reziproken Raum verläuft der Bragg-Scan direkt auf der q_z -Achse (siehe Abbildung 3.10). Mit diesem Scan wird die Reflektivität der Probe

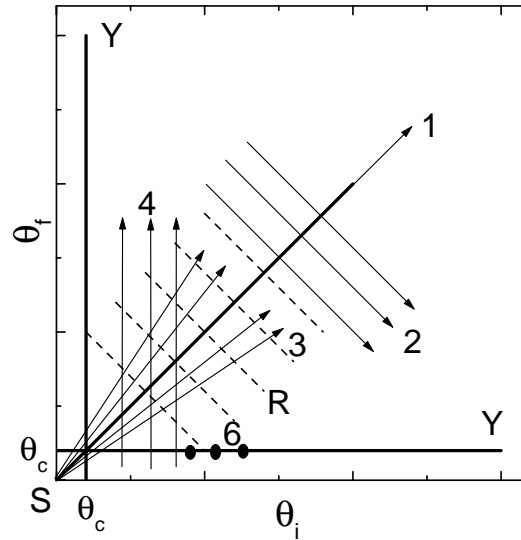


Abbildung 3.9: Verlauf der verschiedenen Scans in der (θ_i, θ_f) -Ebene. Die Scans werden durch nummerierte Pfeile dargestellt: Bragg-Scan (1), Rocking-Scan (2), longitudinal diffuser Scan (3) und Detektor-Scan (4). Die Durchstoßungspunkte des Out-of-plane-Scans mit der Ebene werden durch die schwarzen Punkte (6) skizziert. Die Äste der Yoneda-Streuung (Y) sind durch die fettgedruckten Linien dargestellt, welche parallel zu den Achsen liegen, der Verlauf der spekulären Streuung (S) durch die fettgedruckte Linie entlang der ersten Meridiane. Die Bänder der resonant diffusen Streuung sind durch die gestrichelten Linien (R) senkrecht zur spekulären Reflexion angedeutet.

bestimmt. Daraus werden in Richtung der Oberflächennormalen Informationen über das Dichteprofil $\rho(z)$, die Filmdicke d und die Grenzflächenrauigkeit σ gewonnen.

Rocking-Scan

Die Probe wird gedreht, während der Detektor fest bleibt:

$$\theta_i + \theta_f = \text{konst.} \quad (3.64)$$

Im realen Raum verläuft der Rocking-Scan senkrecht zur ersten Meridiane der (θ_i, θ_f) -Ebene (siehe Abbildung 3.9). Für kleine Winkel bleibt q_z nahezu konstant, und der Scan liegt im reziproken Raum parallel zur q_x -Achse (siehe Abbildung 3.10). Da überwiegend eine q_x -Abhängigkeit vorliegt, können große laterale Strukturen mit einer Korrelationslänge von $100 \text{ nm} < \xi_{\parallel} < 100 \text{ }\mu\text{m}$ aufgelöst werden. Rocking-Scans werden unter anderem zur Untersuchung von Kapillarwellen verwendet. Rauigkeitskorrelationen sind nicht zu beobachten, da die streifenförmigen Bänder der resonant diffusen Streuung mit diesem Scan nicht durchquert werden.

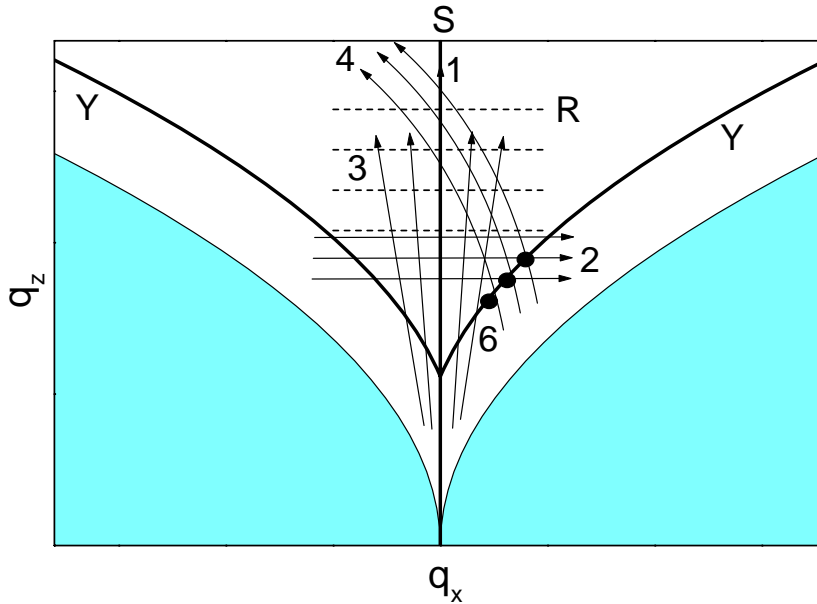


Abbildung 3.10: Verlauf der verschiedenen Scans in der $(q_x q_z)$ -Ebene. Die Scans werden durch nummerierte Pfeile dargestellt: Bragg-Scan (1), Rocking-Scan (2), longitudinal diffuser Scan (3) und Detektor-Scan (4). Die Durchstoßungspunkte des Out-of-plane-Scans mit der Ebene werden durch die schwarzen Punkte (6) skizziert. Die Äste der Yoneda-Streuung (Y) sind durch die fettgedruckten Linien dargestellt, welche parabelförmig verlaufen, und die spekuläre Reflexion (S) durch die fettgedruckte Linie entlang der q_z -Achse. Die Bänder der resonant diffusen Streuung sind durch die gestrichelten Linien (R) parallel zur q_x -Achse angedeutet. Die grau unterlegten Flächen zeigen den Bereich der $(q_x q_z)$ -Ebene, welcher mit $\theta_i, \theta_f > 0$ nicht zugänglich ist.

Longitudinal diffuser Scan

Dieser Scan verläuft ähnlich wie der Bragg-Scan mit einer leicht veränderten Winkelabhängigkeit:

$$\theta_f = c \cdot \theta_i. \quad (3.65)$$

Der Proportionalitätsfaktor c weicht von eins so weit ab, daß nur geringfügig oder überhaupt keine spekulär gestreute Intensität aufgenommen wird. Im realen wie im reziproken Raum verläuft der Scan mit einer leicht veränderten Steigung gegenüber dem Bragg-Scan (siehe Abbildung 3.9 und 3.10). Der Scan durchläuft die resonant diffuse Streuung nahezu senkrecht. Mit diesem Scan können daher Rauigkeitskorrelationen untersucht werden. Da sich q_z schneller als q_x ändert, ist überwiegend der Abstand der korrelierten Grenzflächen ξ_{\perp} zu beobachten. Erst bei großen q_z wirkt sich die q_x -

Abhängigkeit des Scans aus. Aus mehreren Scans mit unterschiedlicher Steigung erhält man Informationen über den lateralen Zerfall der Rauigkeitskorrelationen ξ_{\parallel} bzw. Informationen über die Replikationslänge ζ auf großer Längenskala.

Detektor–Scan

Im Gegensatz zum Rocking–Scan bleibt hier die Probe fest und der Detektor wird gedreht:

$$\theta_i = \text{konst.} \quad (3.66)$$

Der Detektor–Scan verläuft parallel zu θ_f –Achse (siehe Abbildung 3.9). Mit diesem Scan ist es ebenso möglich, direkt entlang der Yoneda–Streuung zu laufen. Der Detektor–Scan beschreibt in der $(q_x q_z)$ –Ebene einen parabelförmigen Pfad und durchschreitet die Bänder der resonant diffusen Streuung (siehe Abbildung 3.10). Auch hier ändert sich q_z schneller als q_x , und mit dem Detektor–Scan ist analog zum Longitudinal–Scan die Untersuchung von Rauigkeitskorrelationen (ξ_{\perp}) möglich. Allerdings ist hier für kleine q_z ein Offset in q_x realisierbar, wodurch der Detektor–Scan etwas besser zur Bestimmung von lateralen Korrelationslängen ξ_{\parallel} geeignet, als der Longitudinal–Scan ist.

3.5.2 Out–of–plane–Scans

Off–Detektor–Scan

Der Off–Detektor–Scan entspricht dem Detektor–Scan mit einem Versatz in ψ :

$$\theta_i, \psi = \text{konst.} \quad (3.67)$$

Für kleine Winkel ist q_y nahezu konstant. Der Off–Detektor–Scan zeigt den gleichen Weg wie der Detektor–Scan, jedoch oberhalb bzw. unterhalb der $(\theta_i \theta_f)$ – bzw. $(q_x q_z)$ –Ebene. Aus mehreren Off–Detektor–Scans ist eine Untersuchung des lateralen Zerfalls der Rauigkeitskorrelationen ξ_{\parallel} auf einer Längenskala von $10 \text{ \AA} < \xi_{\parallel} < 1000 \text{ \AA}$ möglich.

Out–of–plane–Scan

Bei einem klassischen Out–of–plane–Scan wird nur ψ variiert, die anderen Größen bleiben fest:

$$\theta_i, \theta_f = \text{konst.} \quad (3.68)$$

Der Out-of-plane-Scan verläuft senkrecht zur $(\theta_i\theta_f)$ -Ebene. In Abbildung 3.9 sind die Durchstoßungspunkte mit der Ebene dargestellt. Im reziproken Raum ist für kleine Winkel q_x sehr viel kleiner als q_y . Auch hier werden nur die Durchstoßungspunkte mit der (q_xq_z) -Ebene dargestellt (siehe Abbildung 3.10). Der Out-of-plane-Scan verläuft im Regelfall durch den Yoneda-Peak und liefert laterale Strukturen mit einer Korrelationslänge von $10 \text{ \AA} < \xi_{\parallel} < 1000 \text{ \AA}$. Dieser Meßmodus wird überwiegend zur lateralen Strukturuntersuchung von rauen Oberflächen verwendet, aber auch die Bestimmung von lateralen korrelierten Dichtefluktuationen ist möglich. In Tabelle 3.4 ist eine Übersicht über die verschiedenen Scans gegeben.

Tabelle 3.4: Zugängliche Informationen aus den verschiedenen Scans [MB97b].

Scan	$\varrho(z)$	ξ_{\perp}	ξ_{\parallel}^{small}	ξ_{\parallel}^{large}
Bragg-	×			
Rocking-				×
Longitudinal-		×		(×)
Detektor-		×		(×)
Off-Detektor-		×	×	
Out-of-plane-			×	

Kapitel 4

Beschreibung der Meßapparaturen

4.1 Neutronenstreuapparaturen

4.1.1 Neutronenreflektometer D17

Zur Untersuchung der Kettenkonformation wurde das D17 am Institut Laue Langevin (ILL) in Grenoble verwendet. Dabei handelt es sich um ein Neutronenreflektometer mit einem schwenkbaren zweidimensionalen Detektor (siehe Abbildung 4.1). Als Neutronenquelle dient ein Kernreaktor mit einer Leistung von 57 MW. Durch Kernspaltung von ^{235}U werden Neutronen hoher Energie (MeV) erzeugt. Die schnellen Neutronen werden durch den Moderator (D_2O) auf thermische Energien (≈ 25 meV) abgekühlt. In der „kalten Quelle“ werden die thermischen Neutronen aus dem Reaktor in flüssigem Deuterium ($T = 25$ K) durch Stöße an die Wasserstoffkerne abgebremst, wobei sich die Energie der Neutronen drastisch reduziert. Dadurch wird das Maximum in der Energieverteilung der Neutronen zu größeren Wellenlängen hin verschoben. Gleichung (4.1) liefert den Zusammenhang zwischen der Wellenlänge und der Energie der Neutronen:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \approx \frac{0,286 \text{ \AA}}{\sqrt{E \text{ (eV)}}}. \quad (4.1)$$

Das nutzbare Wellenlängenspektrum der Neutronen reicht von 4.5 \AA bis 20 \AA . Mit einem Geschwindigkeitsselektor, welcher aus wendelartig auf einem rotierenden Zylinder aufbrachten Gängen besteht, wird in Abhängigkeit von der Umdrehungsgeschwindigkeit des Selektors ein bestimmter Wellenlängenbereich mit einer Breite von $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 5 \%$

bzw. 10 % herausgeschnitten. Über zwei variable Spaltblenden aus Cadmium (Cd) s_1 und s_2 im Abstand von $l_{coll} \approx 2530$ mm wird der Neutronenstrahl in der Breite und über b_1 und b_2 in der Höhe kollimiert. Um für die Reflexionsgeometrie eine ausreichende Auflösung in q_z zu erreichen, liegen s_1 und s_2 in der Größenordnung von 1 mm. Die Probe wird vertikal an einem Probenhalter aus Aluminium mit einem Spezialgel befestigt. Der zweidimensionale ortsauflösende Detektor ist mit Bortrifluorid (BF_3) als Zählgas gefüllt. Die auftreffenden Neutronen lösen die Kernreaktion $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}+\gamma$ aus und erzeugen im Zählgas eine Ionisationsspur. Die dabei frei werdenden Elektronen treffen auf einen Zähldraht und lösen einen Ladungsstoß aus, der als Impuls gezählt wird. Der Detektor besitzt eine Größe von $64\text{ cm} \times 64\text{ cm}$ mit einer Pixelauflösung von

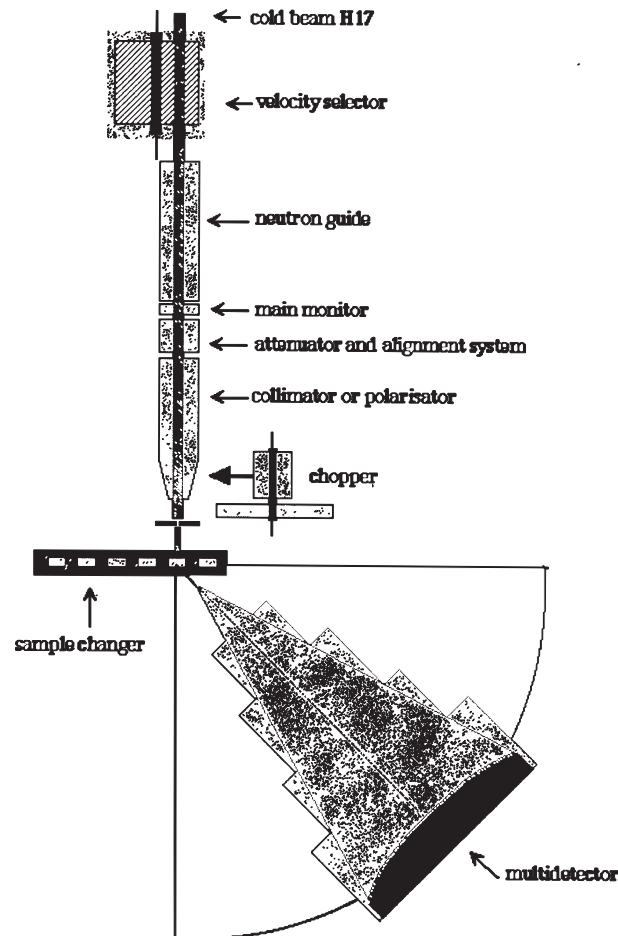


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Neutronenreflektometers D17 am ILL in Grenoble, aus [Yel97].

5 mm × 5 mm. Der Abstand zwischen Probe und Detektor beträgt $l_{det} \leq 2880$ mm. Weitere Details sind in [Yel97] zu finden. Das D17 wurde zwischenzeitlich umgebaut und existiert in der beschriebenen Form nicht mehr.

4.1.2 Neutronenkleinwinkelstreuapparatur SANS II

Bei der SANS II des GKSS Forschungszentrums in Geesthacht handelt es sich um eine klassische Neutronenkleinwinkelstreuanlage, welche den Vorteil einer wesentlich längeren Kollimationsstrecke von $l_{coll} \leq 15.5$ m und eines größeren Detektorabstands von $l_{det} = 1.5$ m – 18 m gegenüber dem D17 besitzt. Dadurch läßt sich der q -Bereich des Meßaufbaus exakt auf die einzelnen Proben abstimmen. Zur Kollimation des Neutronenstrahls (siehe Abbildung 4.2) können an sechs verschiedenen Stellen (PB1, KB1 – KB6) vorgefertigte runde bzw. quadratische Blenden aus Cd und BF₄ der Größe 10 mm – 40 mm ausgewählt werden. Schlitzspalte mit einer Größe von 1 mm – 2 mm zur Rea-

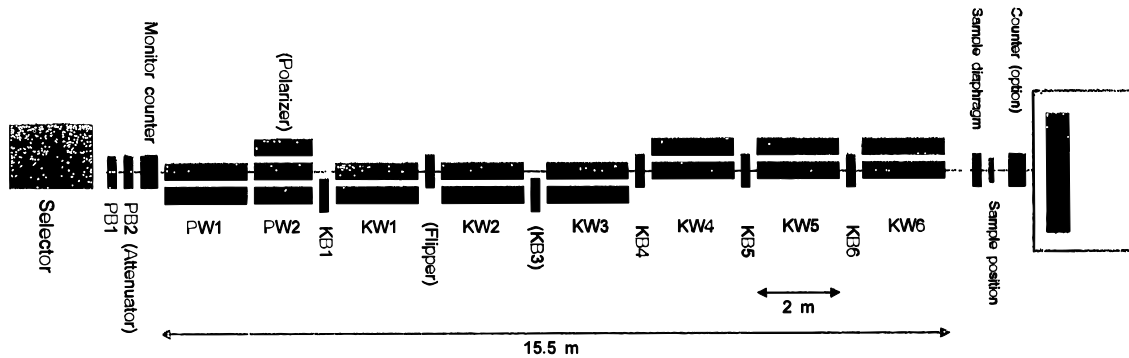


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Kollimationssystems der SANS II des GKSS Forschungszentrums in Geesthacht.

lisierung der Reflexionsgeometrie sind im Kollimationssystem nicht vorgesehen und können nur extern am probenseitigen Ende der Kollimationsstrecke eingesetzt werden. Hier befindet sich auch ein in der Länge variables Vakuumrohr (0.5 m – 1.0 m), um die Luftstrecke zwischen Kollimationssystem und Probe zu überbrücken. Weiterhin können an sechs Teilstücken der Kollimationsstrecke (KW1 – KW6) Neutronenleiter eingefahren werden. Die Probe wird vertikal in einen Probenhalter eingespannt. Als Neutronenquelle dient der Forschungsreaktor FRG 1, der mit einer Leistung von 5 MW betrieben

wird. Im Unterschied zum D17 wird bei der SANS II ein 20%-Wellenlängenselektor verwendet. Das nutzbare Wellenlängenspektrum ist vergleichbar mit dem des Reaktors am ILL. Als Detektor wird wiederum ein zweidimensionaler BF_3 -Detektor mit 128×128 Kanälen mit einer Pixelgröße von 4.4 mm verwendet. Allerdings steht der Detektor raufenförmig auf der Diagonalen, wodurch die Auflösung und der maximale q -Bereich entlang der horizontalen und vertikalen Achse des Meßaufbaus verbessert wird. Der Detektor läßt sich senkrecht zur Strahlrichtung verschieben. Der Beam-Stop aus Cd und BF_4 sitzt immer in der Detektormitte, wodurch die Ausrichtung des Detektors durch die Lage des Primärstrahls vorgegeben wird. Der maximal detektierbare q_y -Bereich hängt somit nicht allein von dem gewählten Detektorabstand l_{det} ab, sondern auch von q_z .

4.1.3 Neutronenreflektometer TOREMA II

Am Neutronenreflektometer TOREMA II des GKSS Forschungszentrums in Geesthacht wurden alternativ zum SURF (siehe Kapitel 4.1.4) Rauigkeitskorrelationen von Doppelfilmen untersucht. Der Aufbau des Reflektometers ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Das im wesentlichen baugleiche Vorgängermodell TOREMA I an der KFA Jülich wird in [Sta91b] beschrieben. Im Gegensatz zu den Wellenlängenselektoren an D17 und SANS II wird hier zur Monochromatisierung des Neutronenstrahls ein Graphit-Monochromator verwendet. Die Neutronen, die die Bragg-Bedingung erfüllen, werden an der 002-Ebene des Kristalls reflektiert. Dies ist in erster Ordnung für die Wellenlänge $\lambda = 4.3 \text{ \AA}$ der Fall. Über zwei Spaltblenden s_1 und s_2 im Abstand von $l_{coll} = 1680 \text{ mm}$ wird der Neutronenstrahl kollimiert. Die Messungen wurden mit $s_1 = 0.7 \text{ mm}$ und $s_2 = 0.45 \text{ mm}$ durchgeführt. Daraus ergab sich eine geometrische Strahldivergenz von $d\theta_s \approx 0.2^\circ$. Die Strahlhöhe wurde durch Cadmiumblenden auf eine Höhe von $b_2 = 50 \text{ mm}$ begrenzt. Die Proben werden wie bei der SANS II vertikal in den Probenhalter eingespannt. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Meßapparaturen verfügt TOREMA II nur über einen eindimensionalen ortsauflösenden Detektor, der sich nicht verschieben läßt. Die Auflösung des Detektors beträgt 1 mm. Dies entspricht bei einem festen Detektorabstand von $l_{det} = 2550 \text{ mm}$ einer Winkelauflösung von 0.01° .

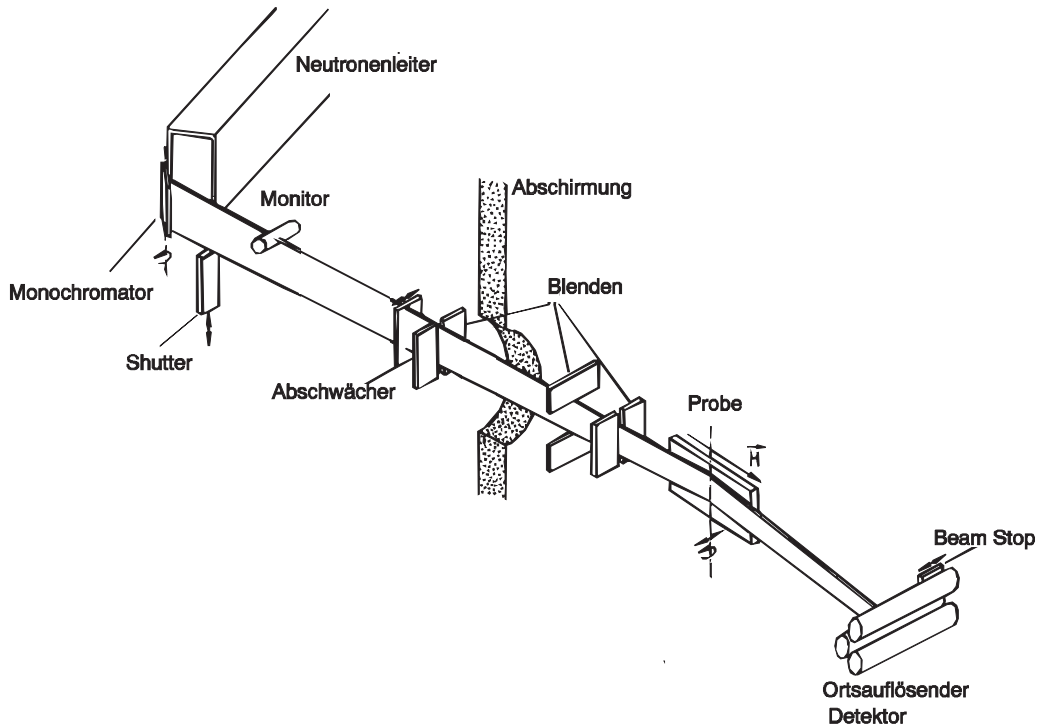


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Neutronenreflektometers TOREMA II am GKSS Forschungszentrum in Geesthacht.

4.1.4 Neutronenreflektometer SURF

Die Untersuchungen der Rauigkeitskorrelationen an Doppelfilmen wurden unter anderem am Neutronenreflektometer SURF [Buc95] des ISIS am Rutherford Appleton Laboratorium in Didcot durchgeführt. Dabei handelt es sich um ein gepulstes Flugzeit-Reflektometer. Die Neutronen werden in einer Spallationsquelle erzeugt, die von einem 800 MeV Protonensynchrotron gespeist wird. Die Pulsfrequenz beträgt 50 Hz und die Pulshöhe $200 \mu\text{A}$. Als Target wird Tantal verwendet. Durch den gepulsten Neutronenstrahl ist der Einsatz von Wellenlängenselektoren nicht notwendig, und das gesamte Wellenlängenspektrum des Neutronenstrahls von $0.55 \text{ \AA} < \lambda < 6.8 \text{ \AA}$ wird verwendet. Die gestreuten Neutronen werden mit einem zweidimensionalen orts- und zeitauflösenden ^3He -Detektor aufgenommen. Der Detektor besteht aus 40×46 Kanälen mit einer Pixelauflösung von 2.3 mm und einer Wellenlängenauflösung von 1000 Kanälen. Die Kollimationsstrecke besitzt eine Länge von $l_{coll} = 1500 \text{ mm}$, wobei sich an den

beiden Enden frei bewegliche horizontale und vertikale Spaltbacken aus Cd befinden. Zur Untersuchung von Rauigkeitskorrelationen wurden die horizontalen Spalte mit $b_1 = b_2 = 40$ mm weit geöffnet. Aufgrund der kurzen Kollimationsstrecke ist die Anwendung von Out-of-plane-Scans zur Untersuchung der Kettenkonformation nicht sinnvoll, da die erforderliche Strahldivergenz nur durch sehr kleine Spaltöffnungen realisiert werden kann, wodurch die Intensität drastisch reduziert wird. Die Probe wird horizontal auf das Goniometer gelegt. Der maximale Detektorabstand beträgt $l_{det} = 2880$ mm, wobei der Detektor aufgrund seiner geringen Größe automatisch um den Winkel $\theta_f = 2\theta_i$ verschoben wird. Der Primärstrahl wird durch eine Blende direkt hinter der Probe abgefangen.

4.1.5 Justage der Proben bei der diffusen Neutronenstreuung

Vor dem Einbau der Probe wird die Lage des Primärstrahls auf dem Detektor bestimmt, welche als Referenzposition dient. Anschließend findet eine Vorjustage der Probe mittels eines in den Strahlengang eingekoppelten Laserstrahls statt (D17, SURF). Alternativ wird eine eigens hierfür präparierte Glasplatte verwendet (SANS II, TOREMA II), deren senkrecht zum Strahl verlaufende Kanten mit Cadmiumblech verkleidet sind. Dadurch wird verhindert, daß der Neutronenstrahl hinter der Glasplatte vorbeigeht. Die Glasplatte wird mit dem Schrittmotor für die Translationsbewegung so weit in den Strahl gefahren, bis die Intensität auf die Hälfte absinkt (halbe Abschattung). Bei der nachfolgenden Rotationsbewegung wird ein Maximum der Intensität erreicht, wenn die Glasplatte parallel zum Strahl ausgerichtet ist. Die Translations- und Rotationsbewegung wird so oft wiederholt, bis neben dem transmittierten Primärstrahl der reflektierte Strahl zu erkennen ist. Zur Feinjustage wird die Probe so weit gedreht, bis der spekuläre Peak deutlich sichtbar ist. Anschließend wird durch einen Translations-Scan mit einer Schrittweite von 0.1 mm – 0.2 mm die maximale Intensität des spekulären Peaks bzw. die Mitte des Plateaus gesucht. Die Probe befindet sich nun im Drehpunkt des Goniometers. Zur Kalibrierung des Rotationswinkels wird die Position des reflektierten Strahls auf dem Detektor für mehrere Winkeleinstellungen der Probe bestimmt. Die Extrapolation der Regressionsgerade auf die Referenzposition des Primärstrahls

liefert den Nullwinkel θ_0 (Offset) des Goniometers. Anschließend wird die Probe auf den für das Streuexperiment erforderlichen Einfallswinkel $\theta = \theta_0 + \theta_i$ gedreht. Diese Methode ermöglicht eine exakte Kalibrierung des Einfallswinkels, ohne den genauen Detektorabstand zu kennen.

4.2 Synchrotron–Beamline TROIKA ID10B

Die TROIKA ID10B zeichnet sich durch ihre hohe Brillanz 10^{19} ph s⁻¹ mrad⁻² mm⁻² und ihre geringe Strahldivergenz 28×17 μ rad² (H×V) FWHM aus. Mit einem Doppel–Diamant(111)–Kristall–Monochromator können Energien von 8 keV bis 13 keV mit einer Energiebreite von $\Delta E/E = 6 \cdot 10^{-5}$ verwendet werden. Als Detektor steht ein, mit Ar/Methan gefüllter, eindimensionaler Gasdetektor (Gabriel) der Größe 150 mm × 10 mm zur Verfügung. Die Auflösung des Detektors beträgt etwa 70 μ m. Der maximale Abstand zwischen Probe und Detektor beträgt 1 m. Durch eine zusätzliche Bragg–Reflexion der gestreuten Strahlung an einem Silizium(111)–Kristall vor dem Detektor wird senkrecht zur Einfallsebene eine hohe Auflösung von $\pm 0.001^\circ$ erreicht. Weitere Details sind in [Mas97] zu finden.

4.3 Weitere Meßmethoden

Zur Vorcharakterisierung der Proben bezüglich der Filmdicken und der Grenzflächenrauhigkeiten wurden mehrere Meßapparaturen des Max–Planck–Instituts für Polymerforschung in Mainz verwendet:

4.3.1 Röntgenreflektometrie

Die Proben für die Neutronenstreuemessungen wurden hinsichtlich der Filmdicken und der Rauigkeit mit Röntgenreflexion untersucht. Bei dieser Technik trifft der einfallende Strahl flach auf die Probe, und unter Variation des Ein- und Ausfallswinkels wird die Reflektivität (spekuläre Streuung) aufgenommen. Durch Interferenzen der an den einzelnen Grenzflächen reflektierten Strahlen wird die Reflektivitätskurve in

charakteristischer Weise moduliert. Aus den Modulationen (Kiessig–Fringes) und dem winkelabhängigen Abfall der Reflektivitätskurve lassen sich aus einem Modellfit Film-
dicken, Dichteprofile und Rms–Rauigkeiten der einzelnen Filme und der dazugehörigen Grenzflächen bestimmen. Ein Beispiel für eine gemessene Röntgenreflexionskurve ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

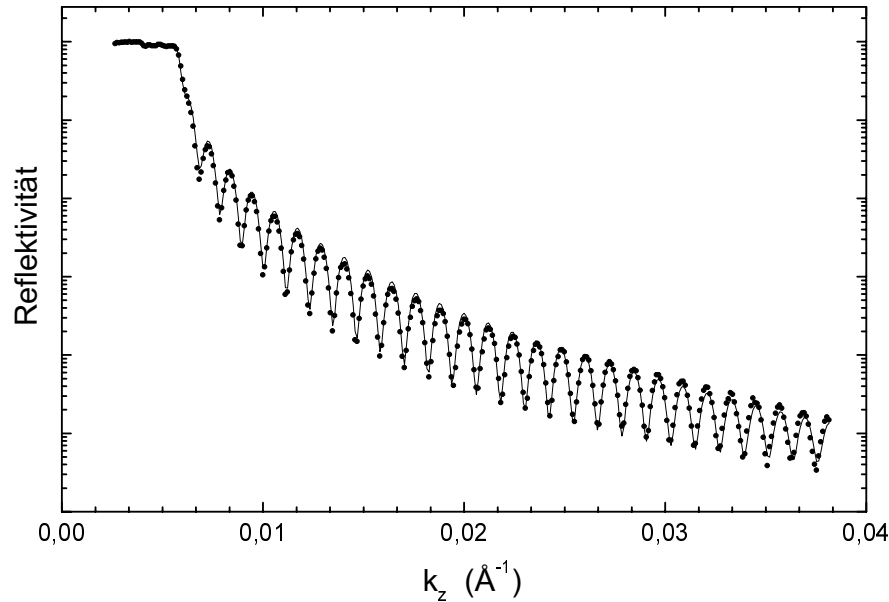


Abbildung 4.4: Gemessene Reflexionskurve (●) und Modellfit (—) eines Polystyrolfilms, aus [Kuh99b]. Aus den Fitdaten wurden die Filmdicke $d = 92 \pm 1 \text{ nm}$ und die Grenzflächenbreiten an der Luft–Polymer–Grenzfläche $\sigma_v = 5 \pm 1 \text{ \AA}$ und an der Polymer–Substrat–Grenzfläche $\sigma_s = 5 \pm 1 \text{ \AA}$ bestimmt.

Der Aufbau des Röntgenreflektometers ist schematisch in Abbildung 4.5 dargestellt. Genauere Details sind in [Fos90] ausführlich beschrieben. Die Röntgenstrahlen werden durch eine rotierende Anode (RIGAKU RV-300) mit einem Kupfertarget erzeugt, die mit einer Leistung von 10 kW betrieben wird. Die Wellenlänge entspricht der K_α -Linie des Anodenmaterials und beträgt $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. Die K_β -Linie wird durch eine Nickel-
folie hinter der Anode unterdrückt. Im Bereich hoher Reflektivitäten können drei Abschwächer in den Strahl gefahren werden, welche die Intensität jeweils um den Faktor 8 erniedrigen. Zur Kontrolle der Strahlintensität befindet sich vor dem Probenort ein Monitor (NaI–Szintillationszähler), in den durch eine Kaptonfolie 0.06 % der Strahlin-

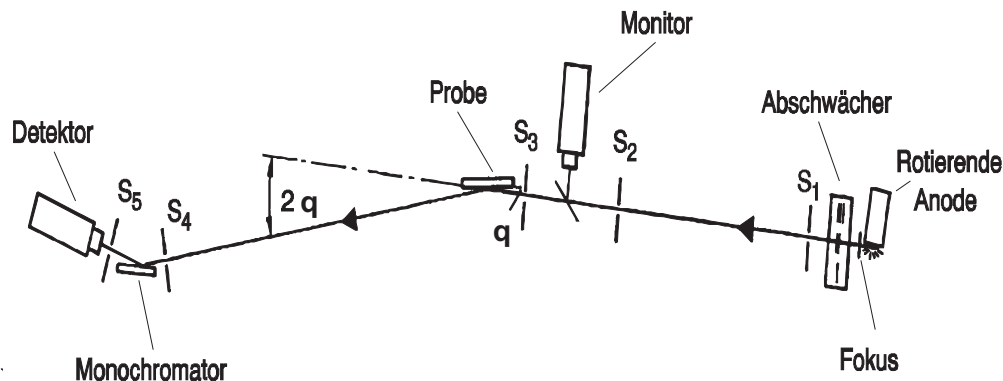


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des Röntgenreflektometers, aus [Fos90].

tensität gestreut wird. Zur Kollimation des Strahls befinden sich mehrere Spalte ($s_1 - s_5$) im Strahlengang. Als Monochromator wird ein Graphitkristall verwendet, der sich vor dem Detektor befindet. Die Wellenlängenunschärfe beträgt $\Delta\lambda/\lambda \approx 0.014$. Als Detektor dient ein NaI-Szintillationszähler. Der Detektor und der Probenort befinden sich in einer θ - 2θ -Anordnung. Der Detektor wird bei einer Messung mit dem Einfallswinkel θ automatisch auf den Winkel 2θ in Richtung des reflektierten Strahls der Probe gedreht. Die meßbare Reflektivität liegt im Bereich zwischen 1 und 10^{-7} bei typischen Meßzeiten von 2 bis 12 h. Die maximale Probendicke sollte 200 nm nicht überschreiten, da die Modulationen der Kiessig-Fringes ansonsten nicht mehr aufzulösen sind.

4.3.2 Ellipsometrie

Neben der Röntgenreflexion wurde die Ellipsometrie zur Filmdickenbestimmung verwendet. Dabei wird die Änderung des Polarisationszustands bei der Reflexion von ebenen Lichtwellen an einer Grenzfläche ausgenutzt. Trifft linear polarisiertes Licht unter schrägem Winkel, beispielsweise $\theta_i \approx 20^\circ$, auf eine Oberfläche, so ist das reflektierte Licht elliptisch polarisiert. Form und Orientierung der Ellipse hängen vom Einfallswinkel, von der Polarisationsrichtung des einfallenden Strahls und von den Reflexionseigenschaften der Oberfläche ab. Für einen Polymerfilm mit einer Filmdicke im Nanometerbereich lassen sich Brechungsindex und Schichtdicke sehr genau bestimmen,

bei sehr dünnen Filmen oder Monolagen jedoch nur die adsorbierte Menge des Polymers. Die Begrenzung der maximal zu untersuchenden Probendicke hängt von der Absorption des Probenmaterials ab. Dies ist der Fall, wenn der absorbierende Film so dick ist, daß das Licht den Film nicht vollständig durchdringt und daher vom Substrat nicht reflektiert wird. Für Polystyrol konnten Filmdicken bis zu $d \approx 1.5 \mu\text{m}$ bestimmt werden. Die Filmdickenbestimmung mittels Ellipsometrie wurde hauptsächlich bei Bulkfilmen durchgeführt, bei denen die Auflösung der Röntgenreflexion nicht ausreichte. Dazu mußten allerdings Siliziumwafer anstelle der Glassubstrate verwendet werden. Zur Charakterisierung der Proben standen zwei unterschiedliche Meßapparaturen zur Verfügung: Null-Ellipsometer und Spektral-Ellipsometer.

Das Null-Ellipsometer [Mot91, Erb97] wird mit einem He-Ne-Laser (10 mW) mit einer Wellenlänge von $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ betrieben. Der Aufbau entspricht einer „Polarisator-Compensator-Surface-Analysator“-Anordnung (PCSA), welche in Abbildung 4.6 dargestellt ist. Der Einfallswinkel liegt bei $\theta_i = 20^\circ$. Als Kompensator wurde ein Soleil-

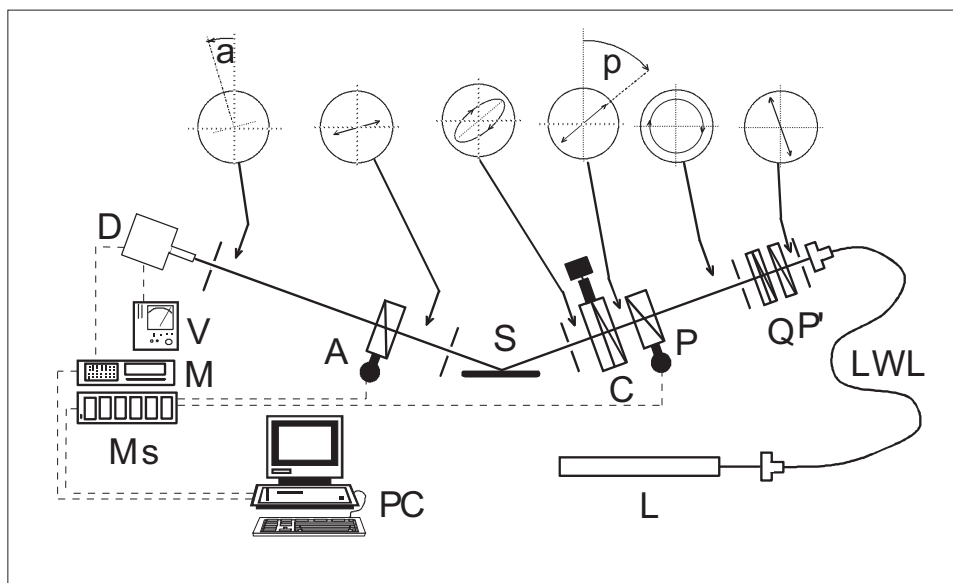


Abbildung 4.6: Schematischer Aufbau des verwendeten Null-Ellipsometers in PCSA-Anordnung [Erb97]: L - Laser, LWL - Lichtwellenleiter, P' - Vorpolarisator, Q - $\lambda/4$ -Plättchen, P - Polarisator, C - Kompensator, S - Probe, A - Analysator, D - Detektor, V - Netzgerät, M - Multimeter, Ms - Motorsteuerung, PC - Steuercomputer, p - Drehwinkel des Polarisators, a - Drehwinkel des Analysators.

Babinet verwendet, der eine Phasenretardierung von $\pm\lambda/4$ bewirkt. Informationen über die Parameter der Probe werden erhalten, indem der Polarisator (Glan–Thompson–Prisma) so weit gedreht wird, bis das durch den Kompensator elliptisch polarisierte Licht nach der Reflexion an der Probe linear polarisiert ist. Durch Drehung der optischen Achse des Analysators (Glan–Thompson–Prisma) in Senkrecht–Stellung zur Polarisationsrichtung des reflektierten Lichts ist eine vollständige Auslöschung zu beobachten. Als Detektor dient ein Photomultiplier, der nur die integrale Intensität aufnimmt. Zur Minimierung des Fremdlichteinflusses ist ein Interferenzfilter für die entsprechende Wellenlänge des Lasers im Detektorgehäuse integriert.

Alternativ zum Null–Ellipsometer wurde das Phasenmodulierte–Spektral–Ellipsometer „UVISEL“ von ISA–Jobin Yvon verwendet. Der Aufbau ist in Abbildung 4.7 gezeigt. Als Lichtquelle dient eine Xenon–Lampe (125W), deren Spektrum vom Ultraviolett–

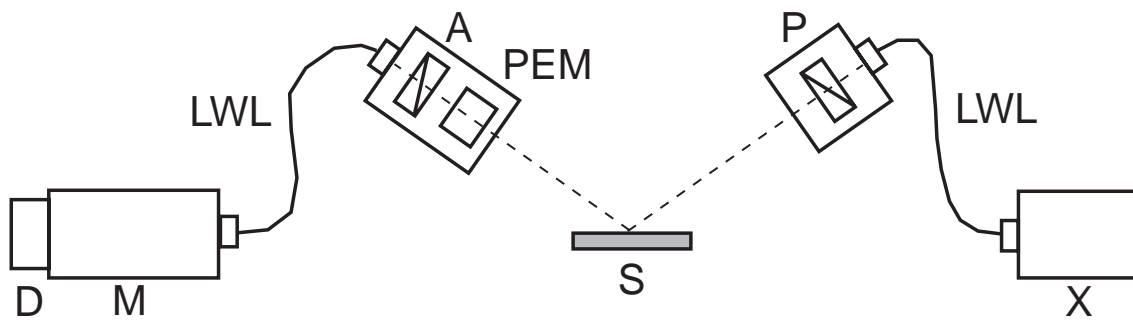


Abbildung 4.7: Schematischer Aufbau des verwendeten Phasenmodulierten–Spektral–Ellipsometers: X - Xenon–Lampe, LWL - Lichtwellenleiter, P - Polarisator, S - Probe, PEM - photoelastischer Modulator, A - Analysator, M - Monochromator, D - Detektor.

bis in den Infrarotbereich reicht. Der Einfallswinkel lag wiederum bei $\theta_i = 20^\circ$. Im Gegensatz zum Null–Ellipsometer werden die beiden Polarisatoren P und A während der Messung nicht gedreht, sondern sind 45° (P) und 0° bzw. 45° (A) gegenüber der Normalen auf die Probenoberfläche geneigt. Der Kompensator wird durch einen photoelastischen Modulator (PEM) ersetzt, der aus einem Siliziumplättchen besteht, welches zwischen zwei piezoelektrische Quarzkristalle eingespannt ist. Die Anregungsfrequenz der Quarzkristalle beträgt 50 kHz. Durch die periodische spannungsinduzierte Doppelbrechung im Siliziumplättchen wird eine zeitabhängige Phasendifferenz zwischen

den p- und s-polarisierten Komponenten des Lichts erzeugt. Dadurch wird die Form und die Orientierung des elliptisch polarisierten reflektierten Lichts verändert. Aus der Differenz zwischen maximaler und minimaler Amplitude sowie der Frequenz des zeitabhängigen Verlaufs der Intensität werden die einzelnen Parameter der Probe bestimmt. Die integrale Intensität wird mit einem Photomultiplier aufgenommen, wobei durch den vorgeschalteten Monochromator jeweils eine bestimmte Wellenlänge mit einer Auflösung von $\Delta\lambda/\lambda < 0.1$ nm detektiert wird. Zur Schichtdickenbestimmung wurde nur das Spektrum von $300 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$ mit einer Schrittweite von $\Delta\lambda = 5 \text{ nm}$ untersucht.

4.3.3 Phasenmessende-Interferenz-Mikroskopie

Die Phasenmessende-Interferenz-Mikroskopie (PMIM) wurde ergänzend zur Röntgenreflexion und Ellipsometrie zur Charakterisierung der Proben verwendet. Mit dieser Technik wird die Oberflächentopographie der Probe untersucht. Der prinzipielle Aufbau des verwendeten Phasenmessenden-Interferenz-Mikroskops (ZYGO MAXIM 3D) ist in Abbildung (4.8) dargestellt. Der Strahl eines He-Ne-Lasers ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) fällt auf einen polarisierenden Strahlteiler. Der s-polarisierte Anteil des Strahls wird in Richtung der Probe gelenkt und durchläuft ein $\lambda/4$ -Plättchen, dessen Unterseite etwa 10 % des Lichts reflektiert und als Referenzfläche dient. Der restliche Anteil des s-polarisierten Laserstrahls trifft auf die Probenoberfläche und wird dort reflektiert. Beide Strahlen durchlaufen das $\lambda/4$ -Plättchen zweimal und wechseln durch die Phasenverschiebung zu p-polarisiertem Licht, welches den Strahlteiler in Richtung der CCD-Kamera passieren kann. Die Bestimmung der Topographie der Probe erfolgt über die Messung der Phasendifferenz zwischen den beiden reflektierten Strahlen. Variiert der Abstand zur Probenoberfläche aufgrund des Höhenprofils, so verändert sich das Interferenzbild. Die Kompensation der Phasenänderung erfolgt durch Verschiebung der Referenzoberfläche über ein Piezoelement. Aus mehreren Interferenzmessungen kann der Brechungsindex eliminiert werden und so aus der Phaseninformation ein Höhenprofil der Probe berechnet werden. Mit dieser Methode kann jedoch nicht zwischen Höhen und Tiefen unterschieden werden. Die Anwendung des Interferenzprinzips erlaubt trotz der großen

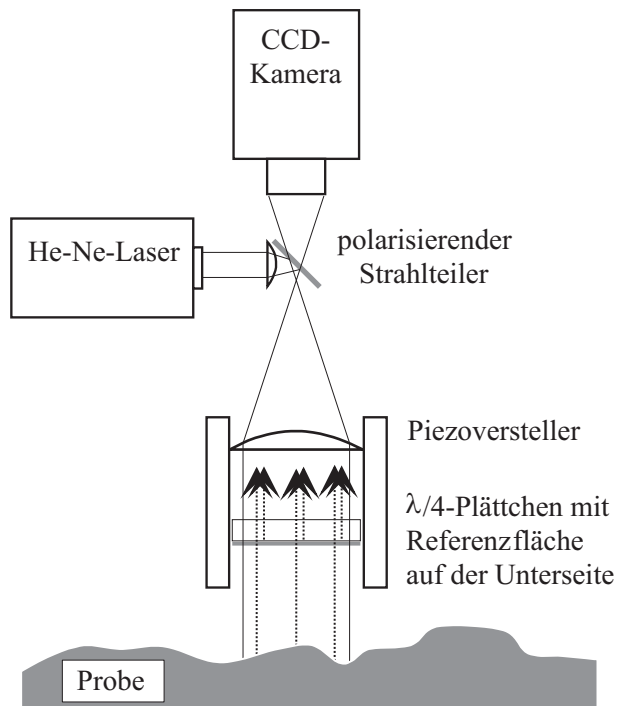


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung des Strahlengangs im Phasenmessenden-Interferenz-Mikroskop (PMIM), aus [Kuh99b].

Wellenlänge des Lichts eine Höhenauflösung von 0.6 nm. Die laterale Auflösung wird durch die Wellenlänge begrenzt und liegt bei 1 μm . Eine ausführlichere Beschreibung des Verfahrens findet sich in [Bie88].

Kapitel 5

Präparation von dünnen Filmen

5.1 Charakterisierung der Polymere

Die Kettenkonformation sowie das Verhalten der Rauigkeit in dünnen Polymerfilmen wurde am Probensystem Polystyrol untersucht. Die Struktur von Polystyrol ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Das rein protonierte Polystyrol (C_8H_8) wird mit PSh bezeichnet, das volldeutериerte Polystyrol (C_8D_8) mit PSd. Der Gyrationradius von

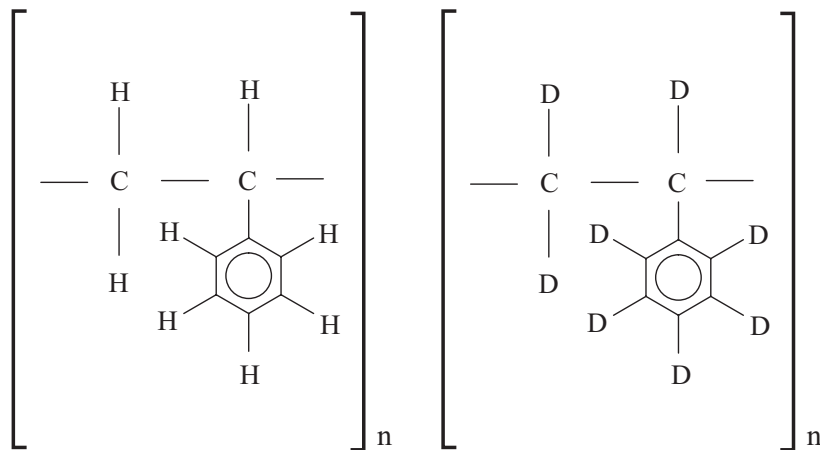


Abbildung 5.1: Struktur von protoniertem (links) und deuteriertem (rechts) Polystyrol.

Polystyrol hängt unmittelbar mit dem Polymerisationsgrad zusammen (siehe Gleichung (2.16)). Für die Untersuchung der Kettenkonformation ist es notwendig, engverteilte Polymere zu verwenden, da eine breite Verteilung des Molekulargewichts zu einer star-

Tabelle 5.1: Parameter der verwendeten Polymere. Die Polymere stammen vom Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz (MPI), von Polymer Standard Service in Mainz (PSS) und von Polymer Laboratories LTD Church Stretton U.K. (PL).

Polymer	M_w [kg/mol]	M_n [kg/mol]	M_w/M_n	N	$R_{g\circ}$ [nm]	synthetisiert
PSh	51.5	48.1	1.07	495	6.2	PL
PSd	53	49.5	1.07	473	6.0	MPI
PSh	110	104	1.06	1058	9.0	MPI
PSd	123	115	1.07	1098	92.0	PSS
PSh	231	213	1.08	2221	13.1	MPI
PSd	240	231	1.04	2143	12.9	MPI
PSh	711	659	1.08	6836	23.0	MPI
PSd	672	637	1.05	6000	21.5	PSS
PBrS	144.7	139.5	1.04	761	10.0	MPI

ken Verschmierung der Meßergebnisse führt. Der Quotient zwischen M_w und M_n , welcher Aufschluß über die Verteilung der Polymere gibt, liegt daher bei allen verwendeten Molekulargewichten unterhalb des Werts 1.1. Die Molekulargewichte der verwendeten Polymere wurden mit der „gel permeation chromatography“ (GPC) bestimmt. Eine weitere Voraussetzung zur Bestimmung der Kettenkonformation ist, daß beide Komponenten der PSh-PSd-Mischung nahezu dieselbe Kettendimension haben. Das untere Limit für die geeignete Kettenlänge der Polymere wird durch die Präparationsbedingungen bestimmt. Bei zu geringer Kettenlänge ($N < 1000$) ist das Streuvolumen in ultradünnen Filmen mit $d \leq 2R_g$ aufgrund der reduzierten Filmdicke für die diffuse Neutronenstreuung nicht ausreichend groß. Eine Erhöhung des Streuvolumens durch Aufeinanderschichten mehrerer identischer Filme ist bei ultradünnen Filmen mit $d < 10$ nm mit der Float-Technik nur begrenzt möglich, da Polymerfilme mit niedrigem Molekulargewicht leicht zerreißen. Ferner wird die Höhe der Streuintensität bei abnehmender Kettenlänge reduziert. Das obere Limit der Kettenlänge wird einerseits durch die q -Auflösung der Streuapparatur begrenzt, welche die maximal meßbare laterale

Kettenausdehnung liefert. Andererseits wird die Polymermischung PSh/PSd für große Kettenlängen immer unverträglicher (siehe Kapitel 2.2.5), und eine Entmischung der beiden Komponenten ist bereits während dem Spincoaten möglich. Als obere Grenze wurde deshalb eine Kettenlänge von $N \approx 7000$ gewählt. Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Polymere ist in Tabelle 5.1 enthalten. Der Gyrationradius R_g wurde mit Gleichung (2.16) berechnet, wobei für PSh ein Monomergewicht von 104 u, für PSd ein Monomergewicht von 112 u und für die Segmentlänge der Wert $a_0 = 6.8 \text{ \AA}$ verwendet wurde [Lon94, Jon99]. Für die Glasstemperatur von Polystyrol gilt unabhängig vom Molekulargewicht: $T_g \approx 100 \text{ }^\circ\text{C}$. Tabelle 5.1 enthält zusätzlich die Parameter des für die Untersuchungen von Rauigkeitskorrelationen mittels diffuser Röntgenstreuung verwendeten Poly-para-bromstyrols (PBrS). Für PBrS mit einem Bromierungsgrad von 1.09 wurde zur Berechnung des Gyrationradius ein Monomergewicht von 190.1 u und eine Segmentlänge $a_0^{PBrS} = 8.9 \text{ \AA}$ [Koc90] benutzt. Die Glasstemperatur betrug $134 \text{ }^\circ\text{C}$. Bei Poly-para-bromstyrol wurde überwiegend das an der Para-Position des Benzolrings liegende Wasserstoffatom durch ein Bromatom ersetzt.

5.2 Substrate

5.2.1 Floatglasplatten

Als Substrate wurden Glasplatten verwendet, welche in der Glasbläserei des MPI für Polymerforschung aus einem Spezialglas (Floatglas) geschnitten wurden. Die geringe Oberflächenrauigkeit des Floatglases von $5 - 10 \text{ \AA}$ ist vergleichbar mit der von Siliziumwafern. Die Floatglasplatten weisen bei einer Stärke von $d_{sub} \approx 3 \text{ mm}$ eine höhere Biegefestigkeit auf als die üblichen Siliziumwafer mit einer Dicke von $d_{sub} \approx 0.5 \text{ mm}$ und sind für Neutronenstreuexperimente besser geeignet. Bei den meisten Streuapparaturen wird die Probe vertikal eingespannt (siehe Kapitel 4.1), und die Gefahr einer Verbiegung der dünnen Siliziumwafer ist sehr groß. Bei einem Einfallswinkel von $\theta_i \leq 2^\circ$ führt bereits eine geringfügige Krümmung des Substrats zu einer Fokussierung bzw. Defokussierung des reflektierten Strahls. Allerdings ist die Untergrundstreuung wegen der größeren Dicke der Glassubstrate gegenüber den wesentlich dünneren Si-

litziumwafern erhöht. Für Experimente mit Neutronen werden relativ große Proben benötigt, um Randeﬀekte zu vermeiden, um die beleuchtete Probenﬂäche zu maximieren und um eine homogene Ausleuchtung zu garantieren. Daher wurden quadratische Floatglasplatten mit einer Größe von $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ verwendet. Nachteile der Floatglasplatten liegen bei den Charakterisierungsmethoden, die auf sichtbarem Licht basieren. Eine Verwendung von Glasträgern in der Ellipsometrie ist sehr schwierig, da die Absorption von Licht an Floatglas zu gering ist. Der Lichtstrahl wird an der Unterseite der Glasplatte noch einmal reflektiert, was zu weiteren Interferenzen führt. Beim Phasenmessenden-Interferenz-Mikroskop können die Probleme mit Glasplatten durch eine schwarze, nichtreflektierende Unterlage minimiert werden.

Die Floatglasplatten besitzen aufgrund ihres Herstellungsverfahrens zwei unterschiedliche Seiten. Die Herstellung von Floatglas erfolgt durch Ziehen des geschmolzenen Glases in einer Wanne mit Zinklösung. Die Unterseite des Floatglases besitzt geringe Anteile von Zink und ist durch das Zugverfahren glatter als die Oberseite, die nur in Kontakt mit der Luft steht. Solange die Proben nicht getempert werden, ist es unerheblich, auf welcher Seite des Glases der Polymerfilm auf das Substrat aufgetragen wird. Beim Erhitzen des Glassubstrats wachsen jedoch Zinkkristalle säulenförmig nach oben und durchstoßen den Polymerfilm. Die Höhe der Säulenstruktur beträgt mehrere hundert Nanometer. Dies verändert immens die Eigenschaften dünner Polymerfilme. Vor der Präparation der Polymerfilme ist es also erforderlich, die „richtige“ Seite des Glassubstrats ohne Zinkanteil zu bestimmen. Beide Glasseiten lassen sich durch Röntgenreflexion unterscheiden. In Abbildung 5.2 sind die Reflexionskurven der beiden Seiten einer Glasplatte als Funktion des Einfallswinkels dargestellt. Unterscheidungskriterien sind die verschiedenen Totalreflexionskanten und das Abfallen der Intensität bei größeren Winkeln. Auf der Seite mit Zinkanteil in der Oberfläche führt die erhöhte Elektronendichte zu einem größeren Totalreflexionswinkel. Die Intensität fällt bei größeren Winkeln weniger stark ab, da diese Seite glatter ist. Außerdem ist zu beachten, daß die Floatglasplatten unter Umständen je nach Herstellung und Lagerung bereits verbogen sein können. Überprüfen läßt sich dies ebenfalls durch Röntgenreflexion. Mit einer Proﬁlmessung des reflektierten Strahls bei fixem Einfallswinkel, beispielsweise $\theta_i = 0.4^\circ$,

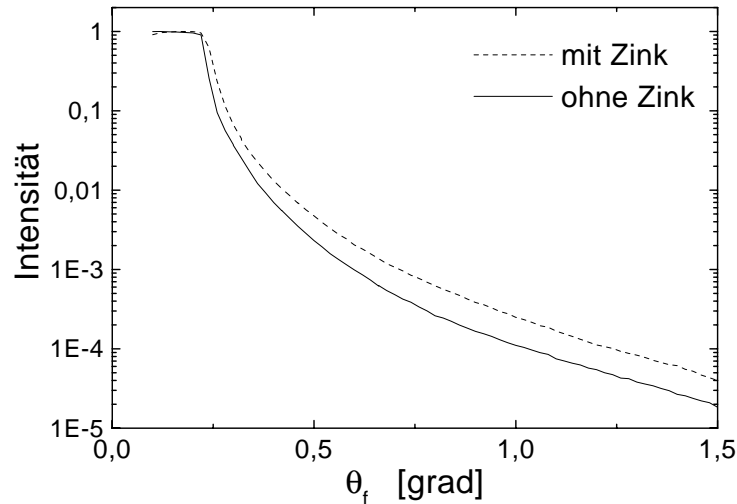


Abbildung 5.2: Reflexionskurve der beiden Seiten einer Glasplatte. Die Seite ohne Zinkanteil ist durch die durchgezogene Linie dargestellt, die Seite mit Zinkanteil durch die gestrichelte Linie.

läßt sich die Breite des reflektierten Strahls als Funktion von θ_f ausmessen und eine Verschmierung des Profils durch eine konkave oder konvexe Biegung des Substrats bestimmen. Eine weitere Methode zur Untersuchung der Krümmung des Glassubstrats ist mit der Phasenmessenden–Interferenz–Mikroskopie möglich. Im Justagemodus zeigen die normalerweise parallel angeordneten Interferenzlinien an, ob die Ebene der Probenoberfläche zur Mikroskopebene verkippt ist. Je näher diese Linien beieinander liegen, desto größer ist die Verkipfung. Im Fall einer verbogenen Glasplatte sind die Interferenzlinien nicht mehr parallel zueinander, sondern ebenfalls gekrümmt.

Nach der oben beschriebenen Vorauswahl wurden die Substrate gereinigt. Dazu wurden die Floatglasplatten auf dem Spincoater abwechselnd mit Toluol und Methanol gespült. Beendet wurde der Reinigungsvorgang mit dem Spülen mit Toluol, da dies als Lösungsmittel der Polymerlösung verwendet wurde.

5.2.2 Siliziumwafer

Die Schichtdickenbestimmung von Filmen mit $d > 200$ nm ist mit Neutronen- und Röntgenreflexionsmethoden nicht möglich, da die Auflösung dafür nicht ausreicht. Für die Charakterisierung der Filmdicken von Bulkfilmen mit Ellipsometrie sind Silizium-

wafer besser geeignet als Floatglasplatten. Dazu wurden zusätzlich zu den Proben für die Streuexperimente auf Glassubstraten identische Filme auf Siliziumwafern aus derselben Lösung präpariert. Unterschiede in der Filmdicke aufgrund der leicht modifizierten Wechselwirkung von Siliziumwafern gegenüber den Glassubstraten sind bei Bulkfilmen zu vernachlässigen. Für die Untersuchungen mit Ellipsometern wurden spiegelpolierte, p-dotierte Silizium(100)-Einkristalle (Wacker-Chemtronics bzw. MEMC Electronic Materials Inc.) der Dicke $d_{Sub} \approx 0.5$ mm mit einer natürlichen Oxidschicht von $d_{SiO_2} \approx 2$ nm verwendet. Das Reinigungsverfahren wird im folgenden dargestellt: Die Siliziumwafer wurden zuerst in ein Dichlormethanbad getaucht und 15 min bei Raumtemperatur im Ultraschallbad gereinigt. Anschließend wurden sie mit Stickstoff abgeblasen und in ein Oxidationsbad gelegt. Das Oxidationsbad bestand aus 60 ml 30%-iger Wasserstoffperoxidlösung, 60 ml konzentrierter Ammoniaklösung und circa 1000 ml Milliporewasser. Das Oxidationsbad war bereits auf 60 °C vorgeheizt. Die Siliziumwafer verblieben 30 min im Oxidationsbad. Abschließend wurden die Wafer mit Milliporewasser vier- bis fünfmal gespült und mit Stickstoff abgeblasen.

5.3 Spincoat-Verfahren

Zur Herstellung dünner Filme wurde das Spincoat-Verfahren (Schleuderguß) angewendet [Sch97]. Als Lösungsmittel für die verwendeten Polymere wurde, wie bereits erwähnt, ausschließlich Toluol verwendet. Blend-Filme aus einer homogenen Mischung zweier verschiedener Komponenten, beispielsweise PSh/PSd, wurden erzeugt, indem beide Komponenten vor dem Spincoaten in der Lösung vermischt wurden. Anschließend wurde die Polymerlösung mit einer Pipette auf das Substrat aufgetragen, wobei die Lösung nicht nur auf die Substratmitte, sondern spiralförmig bis in die Nähe der Ecken des Substrats verteilt wurde. Auf diese Weise konnte vermieden werden, daß kreis- oder sternförmige Filme entstanden, die das Substrat nicht vollständig bedeckten. Die benötigte Menge an Polymerlösung war bei den verwendeten Floatglasplatten circa 1 ml – 1.5 ml pro Film, bei halbviskosen Lösungen mit hoher Polymerkonzentration ($c > 40$ mg/ml) etwas mehr. Anschließend wurde das Substrat mit der Polymerlösung

in schnelle Rotation versetzt. Die Drehgeschwindigkeit betrug üblicherweise $\omega = 1950$ U/min und wurde wegen der Reproduzierbarkeit der Filme nicht verändert. Die Soll-Geschwindigkeit der Rotation wurde bereits nach 3 Sekunden erreicht. Während der Großteil der Polymerlösung vom Substrat weggeschleudert wurde, benetzte der restliche Teil der Lösung das Substrat und bildete unter raschem Abdampfen des Lösungsmittels einen homogenen Film. Nach 30 Sekunden war der Vorgang abgeschlossen.

Durch das Spincoat-Verfahren wurden sehr glatte Filme mit einer Oberflächenrauigkeit von $\sigma < 0.6$ nm hergestellt. Über einen weiten Bereich waren die Filme homogen und besaßen dieselbe Filmdicke. An den Rändern traten jedoch Inhomogenitäten auf, die durch Reflexionen der Ausbreitungswelle des Flüssigkeitsfilms am Substratrand verursacht wurden. Daher sind die Substrate immer ausreichend groß zu wählen, um Randeffekte bei der Messung zu vermeiden.

Die Filmdicke hängt beim Spincoaten hauptsächlich von der verwendeten Konzentration der Polymerlösung ab. Weitere Parameter sind das Molekulargewicht und die Viskosität des Polymers, die Rotationsgeschwindigkeit, die Beschleunigungszeit und die Dauer des Auftragens der Polymerlösung. In [Sch97] ist ein Zusammenhang der einzelnen Parameter gegeben. Für Polystyrol erhält man näherungsweise folgende empirische Abhängigkeit der Filmdicke:

$$d = 93.5 \text{ nm} \left(\frac{1950 \text{ min}^{-1}}{\omega} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{c}{20 \text{ mg/ml}} \right) \left(\frac{M_w}{100 \text{ kg/mol}} \right)^{\frac{1}{4}}. \quad (5.1)$$

Wird nur die Konzentration der Polymerlösung variiert, so folgt aus dieser Beziehung eine lineare Abhängigkeit zwischen der Filmdicke d und der Konzentration c . Dieses lineare Verhalten konnte experimentell jedoch nicht eindeutig bestätigt werden. In Abbildung 5.3 ist die Filmdicke als Funktion der Konzentration des Polymers in der Toluollösung für verschiedene Kettenlängen aufgetragen.

Das Spincoaten mehrerer Filme aufeinander ist nur in Ausnahmefällen möglich, wenn verschiedene Polymere verwendet werden und das Lösungsmittel des oberen Films den unteren Film nicht angreift. Für Mehrfachfilme aus reinem Polystyrol, welche zur Untersuchung der Kettenkonformation in dünnen Filmen und der Rauigkeitskorrelation in Doppelfilmen verwendet wurden, ist dies nicht möglich.

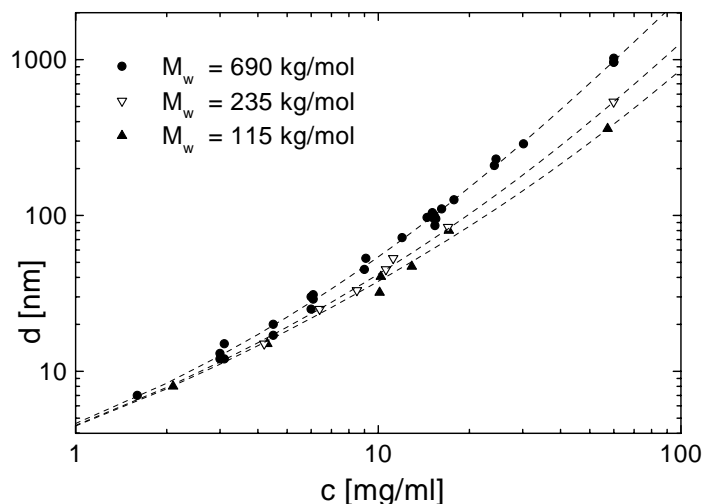


Abbildung 5.3: Filmdicke beim Spincoaten als Funktion der Konzentration des Polymers in der Toluollösung für verschiedene Molekulargewichte: $M_w \approx 690$ kg/mol (\bullet), $M_w \approx 235$ kg/mol (∇) und $M_w \approx 115$ kg/mol (\blacktriangle). Die gestrichelten Linien zeigen ein nichtlineares Verhalten.

5.4 Float-Technik

Zur Präparation von Mehrfachfilmen aus Polystyrol wurde die Float-Technik angewendet (siehe Abbildung 5.4). Dabei wurden die Filme nach dem Spincoaten an einer



Abbildung 5.4: Schematische Darstellung des Float-Prozesses. Links: Ablösen des Deckfilms (dunkelgrau) vom Substrat (schwarz) mit steigendem Wasserspiegel (Pfeil nach oben). Rechts: Auflegen des Deckfilms auf den neuen Unterfilm (hellgrau) bei sinkendem Wasserspiegel (Pfeil nach unten).

deionisierten Wasseroberfläche vom Substrat abgelöst und anschließend auf ein anderes Substrat mit einem oder mehreren Unterfilmen aufgebracht. Da das Oberflächenprofil des neuen Substrats bzw. Unterfilms nicht identisch mit der Unterseite des abgelösten Deckfilms war, konnten sich Verwerfungen und Falten beim Auffloaten des Deckfilms bilden. Dies führte zu einem Anstieg der Oberflächenrauigkeit von $\sigma \approx 0.6$ nm nach

dem Spincoaten auf $\sigma \approx 2.5$ nm nach dem Floaten.

Durch die unebenen Kanten des Glassubstrats löst sich der Film beim Floaten inhomogen ab. Dies kann zum Einreißen des Films führen, da der Wasserspiegel kontinuierlich ansteigt. Um dies zu vermeiden, wurde der Film vor dem Floaten 2 mm innerhalb des Substratrands mit einem Skalpell angeritzt. Zum Abfloaten wurde das Substrat mit dem Deckfilm unter einem geringen Neigungswinkel von $10^\circ - 15^\circ$ in die Wanne gelegt. Anschließend tropfte deionisiertes Wasser mit 2 – 3 Tropfen/sec in die Wanne. Durch den langsam ansteigenden Wasserspiegel löste sich der Film vom Substrat ab, bis er vollständig auf der Wasseroberfläche schwamm. Nach dem Ablösen des Films wurde ein anderes Substrat in die Wanne gelegt. Falls sich bereits ein Unterfilm auf diesem Substrat befand, wurde das Substrat unter steilem Winkel in das Wasser eingetaucht, um ein ungewolltes Ablösen des Unterfilms zu vermeiden. Danach wurde der Wasserstand leicht abgesenkt, bis die Oberkante des Substrats mit dem Unterfilm gerade noch unter Wasser war. Der auf der Wasseroberfläche frei schwimmende Deckfilm wurde durch leichte Wellenbewegungen oder vorsichtiges Berühren mit einem Spatel direkt über dem Unterfilm positioniert. Im Anschluß wurde der Deckfilm durch leichtes Anheben des Substrats an dessen oberer Kante fixiert. Durch stetiges Absenken des Wasserpegels (2 – 3 Tropfen/sec) legte sich der abgelöste Film auf seine neue Unterlage. Bei der Verwendung von Siliziumwafern als neues Substrat, wurde der Deckfilm nicht vollständig abgelöst, sondern nur so weit, daß er gerade noch an der oberen Kante des ursprünglichen Substrats festhing. Der Siliziumwafer konnte aufgrund seiner geringen Dicke ($d_{sub} \approx 0.5$ mm) direkt unter den Film geschoben werden. Ein aufwendiges Positionieren und Fixieren des Deckfilms entfiel. Falls kein Tempern erfolgte, wurde der Doppelfilm 4 h bei 50°C getrocknet, um restliches Wasser zu entfernen. Der Floatvorgang bei $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ großen Filmen dauerte durchschnittlich 6 h, bei Filmen mit hohem Molekulargewicht ($M_w > 500\text{ kg/mol}$) und genügend großer Filmdicke ($d > 40\text{ nm}$) nur 3 h.

Polystyrolfilme mit einem Molekulargewicht von $M_w \approx 700\text{ kg/mol}$ ließen sich bis zu einer minimalen Filmdicke von $d \approx 7\text{ nm}$ floaten. Es waren jedoch mehrere Versuche notwendig, da ultradünne Filme sehr leicht einrissen. Bei dieser Filmdicke war

der Film kaum noch auf der Wasseroberfläche zu erkennen, was die Positionierung des frei schwimmenden Deckfilms erschwerte. Bei einem Molekulargewicht von $M_w \leq 100$ kg/mol waren Filme größerer Dicke ($d \approx 20$ nm) wesentlich instabiler und zer-rissen häufig beim Ablösen. Durch die wiederholte Anwendung dieses Verfahrens wur-den neben Doppelfilmen Dreifach- bzw. Vierfachfilme präpariert. Bei ultradünnen Fil-men war es vorteilhaft, die Filme direkt nach dem Spincoaten zu floaten. Durch die Lösungsmittelreste im Film ließen sich die Filme leichter ablösen. Die Filme wurden vor dem Floaten maximal 30 min bei 125 °C getempert. Durch das Tempern hafteten die Polymerketten wesentlich stärker am Substrat und verhinderten so ein vollständi-ges, homogenes Ablösen des Films. Die Lagerung der Filme über mehrere Tage bei Raumtemperatur zeigte dieselben Auswirkungen.

5.5 Tempern

Aufgrund der langen Meßzeiten der diffusen Neutronenstreuexperimente von mehreren Stunden waren In-situ-Untersuchungen nicht möglich. Die Proben wurden deshalb vor den Messungen getempert. Beim Tempern wurde die Probe auf eine Temperatur oberhalb der Glastemperatur T_g aufgeheizt und über eine längere Zeit konstant auf dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde die Probe rasch aus dem Ofen ge-nommen und auf Raumtemperatur abgeschreckt. Durch das rasche Abkühlen wurde der momentane Zustand der Probe eingefroren. Die effektive Glastemperatur, bei der der Einfriervorgang stattfand, war stark von der thermischen Vorgeschichte des Stoffes abhängig. Eine Steigerung der Abkühlgeschwindigkeit durch spontanes Abschrecken führte zu einer Erhöhung der effektiven Glastemperatur und beschleunigte somit den Einfrierprozeß. Weiterhin wurde durch das rasche Abschrecken eine Entmischung ver-schiedener Komponenten in der Probe verhindert, die bei einem UCST-Verhalten bei langsamem Abkühlen automatisch erfolgen würde. Getempert wurden die Proben im Vakuum (1 mbar) in einem Ofen der Marke Heraeus Typ VTR 5022. Bei kurzen Tem-perzeiten im Minutenbereich wurde auf ein Vakuum im Ofen verzichtet, da sich durch das Abpumpen und durch das anschließende Lufteinlassen das Temperaturverhalten

im Ofen maßgeblich veränderte.

5.5.1 Temperaturmessung

Da die Temperatur innerhalb des Ofens nicht homogen war, lieferte eine Temperaturmessung, die nicht am Probenort erfolgte, ein fehlerhaftes Meßergebnis. Um den Fehler der Temperaturmessung möglichst gering zu halten, wurde die Temperatur mit einem geeichten NiCr–Ni–Thermoelement direkt an der Probenoberfläche abgenommen. Da die Filme hinreichend dünn waren, ist von einer gleichmäßigen Erwärmung des Films auszugehen. Der Querschnitt des Thermoelements betrug 1 mm, damit eine homogene Ankopplung sichergestellt war. Um die verzögerte Erwärmung der Probe zu erhalten, wurde die Temperatur alle 30 Sekunden aufgenommen. Abbildung 5.5 zeigt den Verlauf der Proben temperatur bei einer Ofentemperatur von $T = 152\text{ °C}$.

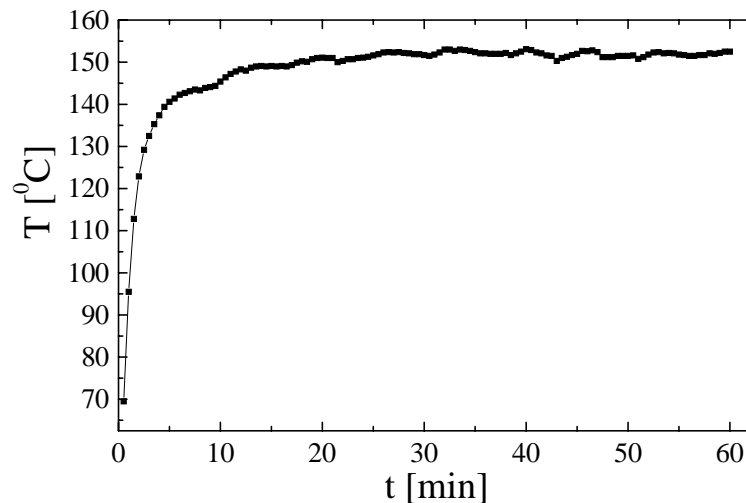


Abbildung 5.5: Proben temperatur als Funktion der Temperzeit. Erst nach 25 min erreicht der Film die gewünschte Temperatur.

5.5.2 Temperatur–Zeit–Äquivalenzprinzip

Die Reaktion von Polymeren auf einen Temperatursprung ist bei unterschiedlichen Temperaturen nicht gleich, da die molekulare Beweglichkeit des Systems mit sinkender Temperatur abnimmt. Für kleine Temperaturbereiche kann die Temperaturabhängig-

keit des Relaxationsverhaltens durch eine Frequenzverschiebung des Relaxationsspektrums mit dem Temperaturverschiebungsfaktor a_T beschrieben werden. Dieses Prinzip der Temperatur–Zeit–Äquivalenz erlaubt eine Reduzierung des temperaturabhängigen dynamischen Verhaltens auf ein zeitabhängiges. Die Verschiebungsfunktionen werden durch die von Williams, Landel und Ferry (WLF) empirisch gefundene Hyperbelschar beschrieben [Gre86]:

$$\lg a_T = \frac{c_1 (T - T_{ref})}{c_2 + T - T_{ref}}. \quad (5.2)$$

Die materialabhängigen WLF–Konstanten werden mit c_1 und c_2 bezeichnet. Die Temperzeit t bei einer Temperatur T läßt sich auf eine Referenztemperzeit $\tau_{ref} = a_T \cdot t$ bei der Referenztemperatur T_{ref} umrechnen. Für Polystyrol wurden die WLF–Parameter für die Referenztemperatur $T_{ref} = 120 \text{ °C}$ experimentell bestimmt [Tas88]. Für die WLF–Gleichung folgt:

$$\lg a_T = \frac{9.06 (T - 120 \text{ °C})}{69.8 + T - 120 \text{ °C}}. \quad (5.3)$$

Die beim Tempern in äquidistanten Zeitintervallen gemessenen Temperaturen wurden über die WLF–Gleichung in Zeitintervalle mit der Referenztemperatur $T_{ref} = 120 \text{ °C}$ umgerechnet. Die errechneten Zeitintervalle wurden anschließend aufsummiert. Dieses Verfahren ermöglicht die Vergleichbarkeit unterschiedlicher Randbedingungen des Temperverfahrens (u.a. Charakteristik des verwendeten Ofens, mehrmalige Temperschritte bei verschiedenen Temperaturen). Extrem kurze Temperzeiten im Sekundenbereich können durch Erniedrigung der Ofentemperatur experimentell realisiert werden. Durch die resultierende Verlängerung der Temperzeiten in den Minuten- bzw. Stundenbereich ist die Bestimmung des Temperaturverhaltens der Probe außerdem weniger fehlerbehaftet. Die Glastemperatur ist als absolute Untergrenze anzusehen, und eine zu starke Annäherung an diese Grenztemperatur ist zu vermeiden. Entsprechendes gilt für extrem lange Temperzeiten, die durch Erhöhung der Temperatur des Ofens verkürzt werden können. Allerdings nehmen die Proben bei zu hohen Temperaturen Schaden durch Zersetzung des Polymers oder durch Entnetzung.

Kapitel 6

Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

6.1 Bestimmung der Kettenkonformation in dünnen Filmen aus Polystyrol

Wie in Kapitel 2.2.2 gezeigt wurde, ist in dünnen Polymerfilmen eine Streckung der Ketten parallel zur Oberfläche zu erwarten. Dieser Effekt wird hauptsächlich durch eine Reorientierung der anisotropen Einzelketten verursacht. Die Ausdehnung der Kettenkonformation läßt sich durch den Gyrationradius R_g der Ketten bestimmen. Im Bulkmaterial ist die Kettenkonformation bereits bekannt. Sie kann durch Neutronkleinwinkelstreuexperimente (SANS) in Transmissionsgeometrie bestimmt werden [Ben73, Bal73]. In dünnen Filmen, bei denen die Filmdicke in der Größenordnung der Kettendimension liegt, ist das Streuvolumen in der Transmissionsanordnung sehr gering ($\approx 10^{-6}$ cm³ pro μ g Polymer) und eine Messung des Gyrationradius nur begrenzt möglich [Rus95, Shu93]. Jedoch ist erst bei ultradünnen Filmen eine signifikante Zunahme der Kettendimension parallel zur Filmoberfläche zu erwarten. Bisher wurde nur über sehr wenige experimentelle Untersuchungen der Kettenkonformation von Polymeren berichtet, da der experimentelle Zugang zu diesen Informationen äußerst schwierig ist. Dünne Spincoatfilme aus Polystyrol mit einer Filmdicke von ungefähr 100 nm wur-

den anhand der SANS-Technik in Transmissionsanordnung untersucht [Rus95]. Um die Intensität zu erhöhen, wurden die Kollimationsblenden sehr weit geöffnet, bis ein akzeptables Signal-Rauschen-Verhältnis entstand. Die Auflösung war sehr stark reduziert. Bei Proben, die lange Zeit bei 130 °C aufgeheizt wurden, beobachtete man einen starken Anstieg des scheinbaren Gyrationradius, welcher jedoch durch die Entmischung der deuterierten und protonierten Ketten verursacht wurde. Neuere Untersuchungen mittels SANS-Technik an Spincoat-Filmen aus Polystyrol ($M_w \approx 270$ kg/mol und $M_w \approx 650$ kg/mol) mit den Filmdicken $d = 15$ nm – 900 nm [Jon99] zeigten ebenso kein filmdickenabhängiges Verhalten der Kettenkonformation in ultradünnen Filmen. Zwar waren Schwankungen des Gyrationradius parallel zur Filmoberfläche zwischen dem 0.8- und 1.25-fachen des Gyrationradius im Bulk zu beobachten, jedoch war keine eindeutige Tendenz zu erkennen, und die Werte lagen innerhalb der Fehlergrenzen der Meßdaten. Ferner wurden ultradünne Polystyrolfilme verschiedener Molekulargewichte mit einer Filmdicke von etwa 19 nm ebenfalls mit Hilfe der SANS-Technik untersucht [Shu93]. Um das nötige Streuvolumen zu erhalten, wurden Mehrfachfilme aus 60000 Schichten durch Aufspreizen der Polymerlösung auf Wasser und anschließendem Floaten präpariert. Dabei wurde ein Anstieg der Kettenausdehnung parallel zur Oberfläche bis zum 1.5-fachen des Gyrationradius im Bulk beobachtet. Die Ergebnisse dieser SANS-Messung werden detaillierter im Zusammenhang mit den Experimenten der vorliegenden Arbeit in Kapitel 6.1.4 diskutiert.

Als eine Erweiterung der Kleinwinkelstreutechnik auf die Untersuchung von dünnen Filmen in eingeschränkter Dimension wurde die diffuse Neutronenstreuung in Reflexionsgeometrie verwendet. Im Bereich der Totalreflexion ist die Begrenzung auf eine Mindestprobendicke weitaus weniger zwingend. Das Streuvolumen ist typischerweise um mindestens eine Größenordnung gegenüber der Transmissionsanordnung erhöht. Die Technik der diffusen Neutronenstreuung unter streifendem Einfall bietet sich daher für die Untersuchung der Einflüsse der eingeschränkten Dimension auf die Kettenkonformation an. Die diffuse oder „nichtspekuläre“ Streuung erlaubt die Bestimmung lateraler Strukturen [Sal95, Sin88], die spekuläre Streuung (Reflexionsverhalten) hingegen liefert Informationen über das Dichteprofil senkrecht zur Probenoberfläche [Rus90]. Bisher ist

die diffuse Röntgen- bzw. Neutronenstreuung hauptsächlich zur Charakterisierung von Grenzflächenrauigkeiten in dünnen Filmen oder Mehrschichtsystemen eingesetzt worden [Sal95, Sal95b, Sin88, Sin96, MB97, MB98, MB98b]. Verwendet man stattdessen Mischungen aus Polymeren, resultiert die gemessene Streuintensität hauptsächlich aus der diffusen Volumenstreuung der Polymerketten innerhalb des Films. Ein Vorteil der Neutronenstreuung gegenüber der Röntgenstreuung liegt darin, daß ein Kontrast zwischen den Polymerketten durch Deuterieren einzelner Ketten erreicht werden kann, ohne die physikalischen Eigenschaften signifikant zu verändern. In erster Näherung stimmt die Konformation des volldeutერიerten Polystyrols PSd mit der des protonierten Polystyrols PSh überein. Bei Verwendung von Röntgenstrahlen kann ein Kontrast durch bromiertes Polystyrol erzeugt werden. Mit ansteigendem Bromierungsgrad wird jedoch das bromierte Polystyrol unverträglich mit dem reinen Polystyrol. Dies kann bereits beim Spincoaten zu einer Entmischung der beiden Komponenten führen. Trotz der geringeren Intensität der Neutronenquellen im Gegensatz zu Röntgenstrahlung ist die Verwendung der Neutronenstreuung in diesem Fall vorzuziehen. Bei einer homogenen Mischung aus deuterierten und protonierten Polymerketten treten Fluktuationen in der Streudichte der einzelnen Ketten innerhalb des Films auf, welche zur erforderlichen kohärenten Streuung führen [Hig94]. Es ist hierbei noch anzumerken, daß Streutechniken Informationen liefern, die statistisch über ein makroskopisches Volumen gemittelt werden. Daher sind nur mittlere Längenskalen sichtbar. Mittels der diffusen Neutronenstreuung unter streifendem Einfall wurde die Konformation von Polymerketten in dünnen Filmen sowohl als Funktion der Filmdicke als auch als Funktion der Kettenlänge untersucht.

6.1.1 Voruntersuchungen

Da die diffuse Streuung unter streifendem Einfall bisher nicht zur Untersuchung von Strukturen im Inneren von dünnen Filmen verwendet worden ist, waren zuerst eine Reihe von Voruntersuchungen notwendig, um den Aufbau der Streuapparaturen für diese spezielle Anwendung zu modifizieren. Die in Kapitel zitierten experimentellen Untersuchungen der diffusen Streuung an Oberflächen sind vorwiegend am Synchrotron

durchgeführt worden, bei denen Intensitäts- und Kollimationsprobleme eine untergeordnete Rolle spielten. Im Fall der diffusen Neutronenstreuung an dünnen Filmen sind diese Faktoren jedoch maßgeblich, da oftmals ein Intensitätsgewinn zur Reduzierung der statistischen Fehler zu Lasten des Auflösungsvermögens geht.

Experimentelle Durchführung

In einer ersten Meßreihe wurden zwei Proben unterschiedlicher Filmdicke (P1, P2) untersucht, wobei die Probensysteme aus Doppelfilmen bestanden. Der Unterfilm aus reinem deuterierten Polystyrol mit einer Filmdicke von 100 nm und einem Molekulargewicht von 672 kg/mol wurde mit Hilfe der Spincoat-Technik präpariert. Der Deckfilm, bestehend aus einer 50:50-Mischung aus PSh ($M_w \approx 711$ kg/mol) und PSd ($M_w \approx 672$ kg/mol), wurde nach dem Spincoaten auf den Unterfilm aufgefloatet. Die Filmdicken der Deckfilme betragen 100 nm bei P2 und 288 nm bei P1, welche durch Röntgenreflexion bzw. Ellipsometrie vor dem Floaten bestimmt wurden. Die Messungen der ungetemperten Proben wurden am D17 des ILL in Grenoble durchgeführt (siehe Kapitel 4.1.1). Die variablen Parameter des Aufbaus sind in Tabelle 6.1 zusammengefaßt. Der Einfallswinkel θ_i wurde dabei größer als der kritische Winkel der Totalreflexion der symmetrischen Polymermischung ($\theta_c = 0.7^\circ$) gewählt, um eine Separation des spekulären Peaks vom Yoneda-Peak zu ermöglichen.

Tabelle 6.1: $\{D17\}$ - Parameter des experimentellen Aufbaus.

λ	$\Delta\lambda/\lambda$	θ_i	l_{det}	s_1	s_2	b_1	b_2
11.0 Å	5 %	1.61°	2880 mm	1.0 mm	1.0 mm	10.0 mm	15.0 mm

Die Spalthöhen s_1, s_2 wurden so klein gewählt, um die Probe nicht zu überleuchten (siehe Anhang A.1) und eine genügend große Auflösung in q_z zu erreichen. Für die Spaltbreiten b_1, b_2 wurden typische Größen aus dem Bereich von SANS-Experimenten gewählt. Bei den Messungen wurde kein Beam-Stop verwendet, sondern der Detektor so weit gedreht, daß der Primärstrahl nicht mehr direkt auf den Detektor fiel. Die

Meßzeit für jede Probe betrug circa 24 h.

Tabelle 6.2: $\{D17\}$ - Blendenabstand und Entfernung zwischen den probenseitigen Blenden und der Probenmitte des experimentellen Aufbaus. Der Index s steht für die horizontalen Blenden, der Index b für die vertikalen.

l_{coll}^s	l_{coll}^b	l_{Probe}^s	l_{Probe}^b
2510 mm	2535 mm	145 mm	60 mm

Die beleuchtete Fläche lag für den verwendeten Aufbau (siehe Tabelle 6.2 und Gleichung (A.11) im Anhang) bei circa 620 mm². Bei der Verwendung von Kreisblenden mit einem Durchmesser von 10 mm und 15 mm in SANS-Experimenten in Transmissionsanordnung ergibt sich nach Gleichung (A.12) eine beleuchtete Fläche von 191 mm². Da der Weg durch die Probe bei der Reflexionsanordnung verdoppelt wird, bedeutet das einen Intensitätsgewinn I_A um den Faktor 6.5. Durch Erniedrigung des Einfallswinkels kann dieser noch weiter gesteigert werden. Für den beschriebenen Aufbau macht dies aber keinen Sinn, da sonst der Yoneda-Peak vom spekulären Peak nicht mehr zu trennen ist.

Auswertung der Daten

Die diffuse Streuung wurde mit einem zweidimensionalen Detektor aufgenommen. Die relative Ansprechwahrscheinlichkeit der einzelnen Pixel wurde zuvor mit einem Wasserscan geeicht. Die zweidimensionale Intensitätsverteilung besteht aus vertikalen bzw. horizontalen Schnitten. Wie bereits erklärt [Sal95], entsprechen vertikale Schnitte den „Detektor-Scans“ und horizontale Schnitte den „Out-of-plane-Scans“ (siehe Abbildung 3.1). Die (xy) -Ebene beschreibt die Probenoberfläche, und in erster Näherung kann die Detektoroberfläche als ein rechteckförmiger Ausschnitt aus der $(q_z q_y)$ -Ebene des reziproken Raums aufgefaßt werden. Die Umrechnung in den reziproken Raum erfolgt über folgende Gleichungen:

$$q_x = \frac{2\pi}{\lambda} (\cos \psi \cos \theta_f - \cos \theta_i) \quad (6.1)$$

$$q_y = \frac{2\pi}{\lambda} (|\sin \psi| \cos \theta_f) \quad (6.2)$$

$$q_z = \frac{2\pi}{\lambda} (\sin \theta_i + \sin \theta_f) . \quad (6.3)$$

Nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung

$$dF(\alpha, \beta, \gamma) = \left| \frac{\partial F}{\partial \alpha} \right| d\alpha + \left| \frac{\partial F}{\partial \beta} \right| d\beta + \left| \frac{\partial F}{\partial \gamma} \right| d\gamma$$

ergibt sich für die Auflösung:

$$dq_x = d\lambda q_x + k_0 \sin \psi \cos \theta_f d\psi + k_0 \cos \psi \sin \theta_f d\theta_f + k_0 \sin \theta_i d\theta_i \quad (6.4)$$

$$dq_y = d\lambda q_y + k_0 \cos \psi \cos \theta_f d\psi + k_0 \sin \psi \sin \theta_f d\theta_f \quad (6.5)$$

$$dq_z = d\lambda q_z + k_0 \cos \theta_i d\theta_i + k_0 \cos \theta_f d\theta_f , \quad (6.6)$$

wobei die einzelnen Größen folgendermaßen bestimmt werden:

$$d\theta_i = \frac{s_1 + s_2}{2l_{coll}^s} \approx 4 \cdot 10^{-4} \quad (6.7)$$

$$d\theta_f = \frac{L_x \sin \theta_f + s_{pix}}{2l_{det}} \approx 1 \cdot 10^{-3} \quad (6.8)$$

$$d\psi = \frac{b_1 + b_2}{2l_{coll}^b} \approx 5 \cdot 10^{-3} \quad (6.9)$$

$$d\lambda = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} = 5 \cdot 10^{-2} . \quad (6.10)$$

Für die Pixelgröße des zweidimensionalen Flächenzählers gilt: $s_{pix} = 5$ mm. L_x bezeichnet die Länge der beleuchteten Probenoberfläche in x -Richtung (siehe Anhang A.1).

In dem Out-of-plane-Scan (q_y -Schnitt) durch den Yoneda-Peak ist die laterale strukturelle Information der Probe enthalten. Die Lage des Yoneda-Peaks in q_z , welche dem kritischen Winkel der Totalreflexion der Polymermischung entspricht, wurde durch Detektor-Scans ermittelt. Um die verschiedenen Proben miteinander vergleichen zu können, wurden die Out-of-plane-Scans immer bei demselben q_z vorgenommen. Zur Verbesserung der Statistik wurde die Intensität über vier Kanäle gemittelt. Dies entspricht einem Winkelbereich von $\theta_f = 0.7^\circ - 0.95^\circ$, welcher den kritischen Bereich von PSh/PSd ($\theta_c^{PSh/PSd} = 0.7^\circ$) bis PSd ($\theta_c^{PSd} = 0.9^\circ$) abdeckt. Bei kleineren Winkeln ($\theta_c^{PSh} = 0.43^\circ$) ist nicht gewährleistet, daß die einfallende Welle weit genug in den Film

eindringt. In diesem Fall tritt eine Verzerrung der Streukurve auf. Für den q_z -Bereich erhält man $q_z = 0.023 \text{ \AA}^{-1} - 0.0255 \text{ \AA}^{-1}$. Durch die endlichen Spalthöhen s_1, s_2 sowie durch die Wellenlängenverteilung $\Delta\lambda/\lambda$ wird der Yoneda-Peak in der q_z -Richtung verschmiert. Aufgrund der Faltung des Streusignals mit den Fresnelschen Transmissionsfunktionen sind nicht alle Winkel θ_f im ausgewählten Winkelbereich, über den die Streuintensität integriert wird, gleichwertig. Die Mittelung über wenige Detektorkanäle liefert im wesentlichen nur das verschmierte Signal der diffusen Streuung am kritischen Winkel der 50:50-Mischung, da diese durch die Transmissionsfunktionen verstärkt wird.

Modellfreies Auswertungsverfahren

Bei der Datenauswertung von diffusen Streuexperimenten an rauen Oberflächen wird oftmals ein modellfreies Analyseverfahren verwendet, bei dem die charakteristischen lateralen Strukturgrößen anhand des Auftretens von Peaks bzw. Abknickpunkten in den Out-of-plane-Scans bestimmt werden können [Sal95b]. Die Lage des Abknickpunktes q^* läßt sich in einer $\log(I)$ - $\log(q)$ -Darstellung aus der Extrapolation verschiedener Steigungen in der Streukurve bestimmen. Die charakteristische Länge R^* folgt aus der Bragg-Beziehung

$$R^* = \frac{2\pi}{q^*}. \quad (6.11)$$

Da die inkohärente Streuung im allgemeinen einen konstanten bzw. mit steigendem q_y stetig abfallenden Streubeitrag liefert, ändert sich die Lage des Abknickpunktes nicht. Für die Datenanalyse ist die genaue Bestimmung des inkohärenten Untergrunds nicht unbedingt erforderlich, da nur die Höhe der Intensität skaliert wird. Die Messungen wurden hinsichtlich dieses Auswertungsverfahrens durchgeführt. Als Referenzprobe wurde eine leere Glasplatte untersucht, um zu garantieren, daß beobachtete laterale Strukturgrößen nicht vom Glassubstrat herrühren. Der deuterierte Unterfilm diente in diesem Zusammenhang zum Anheben der Intensität gegenüber dem Untergrund sowie zur Abschirmung der Glasplatte. Da kein Kontrast innerhalb des Unterfilms erzeugt wurde, lieferte dieser auch keinen Beitrag zur kohärenten diffusen Volumenstreuung.

Ergebnisse

Die zweidimensionalen Streubilder der beiden Proben unterschiedlicher Filmdicke sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist der spekuläre Peak bei $q_y = 0$

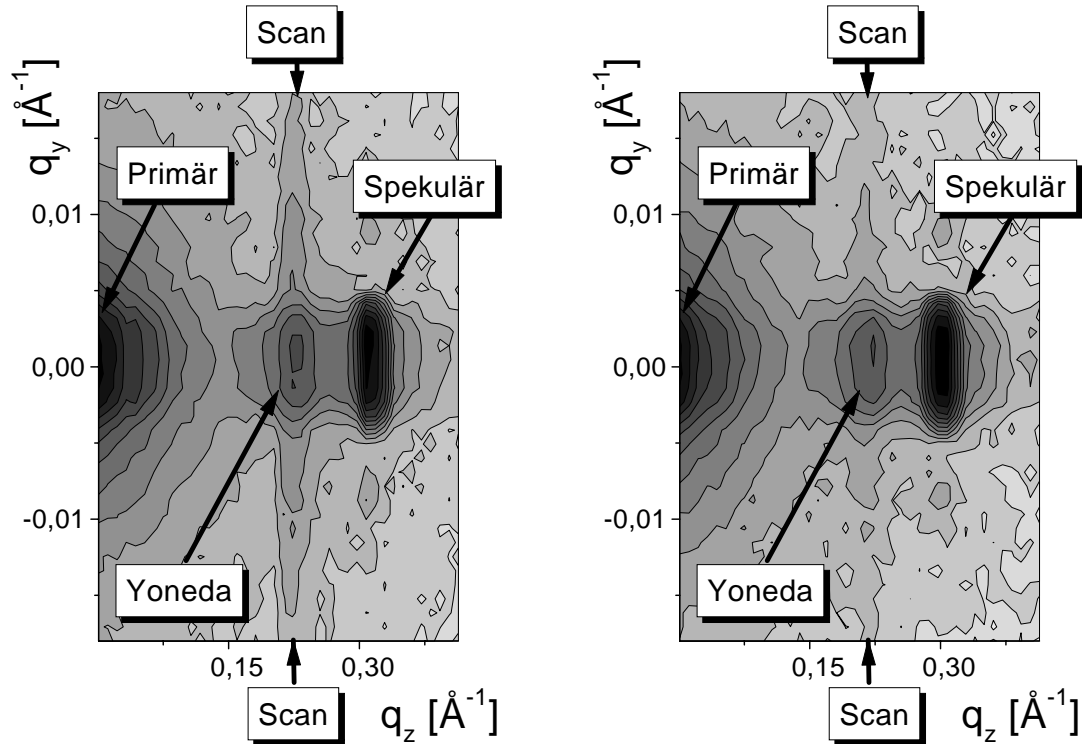


Abbildung 6.1: $\{D17\}$ - Ausschnitt aus der zweidimensionalen Intensitätsverteilung der diffusen Streuung im reziproken Raum an den Proben P1 (links) mit einer Filmdicke von $d = 288$ nm und P2 (rechts) mit $d = 100$ nm. Die maximale Intensität ist schwarz dargestellt, die minimale weiß. Die Lage des Primärstrahls, des spekulären Peaks und des Yoneda-Peaks sind gekennzeichnet. Weiterhin ist der Out-of-plane-Scan durch die beiden Pfeile angedeutet.

und $q_z = 0.032 \text{ \AA}^{-1}$ und der Yoneda Peak bei $q_y = 0$ und $q_z = 0.023 \text{ \AA}^{-1}$. Die diffuse Streuung um den Yoneda-Peak, welche Informationen über laterale Strukturen enthält, ist ebenso zu erkennen. Aufgrund der Fresnelschen Transmissionsfunktionen wird die Intensität in diesem Bereich angehoben. Bereits in den zweidimensionalen Streubildern sind Probendickeneffekte zu erkennen, die sich in der unterschiedlichen Länge der „Flügel“ entlang des Yoneda-Peaks widerspiegeln. Weiterhin ist in Abbildung 6.1 der Out-of-plane-Scan am kritischen Winkel des Polymerfilms angedeutet

(Pfeile), der für die weitere Datenanalyse benutzt wird. Bildet man den Quotienten aus den parallel zur Oberfläche stehenden Streuvektoren q_x und q_y , so erhält man aus den Gleichungen (6.2) und (6.3) folgende Näherung für die sehr kleinen Winkel θ_i und θ_f aus dem experimentellen Aufbau:

$$\frac{q_x}{q_y} = \frac{\cos \psi \cos \theta_f - \cos \theta_i}{\sin \psi \cos \theta_f} \approx \frac{\cos \psi - 1}{\sin \psi} = \frac{1}{\tan \psi} - \frac{1}{\sin \psi}. \quad (6.12)$$

Für den maximal detektierbaren Winkelbereich von $\psi_{max} \approx 6.3^\circ$ resultiert für den Quotienten ein Wert unterhalb von 6 %. Für den parallelen Streuvektor $q_{||}$ folgt daraus:

$$q_{||} = \sqrt{q_x^2 + q_y^2} \approx q_y \quad (6.13)$$

mit einer Abweichung kleiner als 0.3 %. Der Out-of-plane-Scan (q_y -Schnitt) beschreibt somit vollständig das Streuverhalten ($q_{||}$) parallel zur Filmoberfläche. In Abbildung 6.2 sind die Out-of-plane-Scans der beiden Proben dargestellt. Die Intensität ist logarithmisch als Funktion des logarithmischen Streuvektors aufgetragen. Im Bereich kleiner q -Werte ist der Yoneda-Peak deutlich zu erkennen. Der Yoneda-Peak überdeckt einen Bereich bis zu einem $q_{||}$ von 0.005 \AA^{-1} , das als minimales $q_{||}$ angegeben wird. Dies entspricht einer Länge von $R_{||}^{max} = 2\pi/q_{||} = 1260 \text{ \AA}$. Die Spaltverschmierung ($\frac{b_2}{2} + d\theta_b$) kombiniert mit der Pixelauflösung des Detektors von 5 mm liefert einen q -Wert derselben Größenordnung. Größere Strukturen in der Probe können nicht mehr aufgelöst werden und führen zu einem Intensitätsanstieg unterhalb der Auflösungsgrenze. Die Form des Yoneda-Peaks und dessen Abfall läßt sich genauer durch eine Faltung eines Rechteckprofils entsprechend der Spaltverschmierung mit einer Gaußverteilung derselben Breite darstellen.

Obwohl die Intensität der diffusen Streuung um den Yoneda-Peak ($q_{||} > 0.005 \text{ \AA}^{-1}$) verhältnismäßig schwach ausgeprägt ist, läßt sich eine charakteristische Kurvenform beobachten. Beide Kurven weisen einen Abknickpunkt auf, der seine Lage mit der Probendicke verändert. Für die Probe mit der geringeren Filmdicke ist die Kante in der Streukurve zu kleineren $q_{||}$ -Werten verschoben, was auf eine größere charakteristische In-plane-Länge $R_{||}^*$ deutet. Dies ist durch eine Streckung der Kettenkonformation parallel zur Filmoberfläche zu erklären. Aus der absoluten Position der Kanten $q_{||}^*(P1) = 0.0106 \text{ \AA}^{-1}$ und $q_{||}^*(P2) = 0.0085 \text{ \AA}^{-1}$ lassen sich die charakteristischen

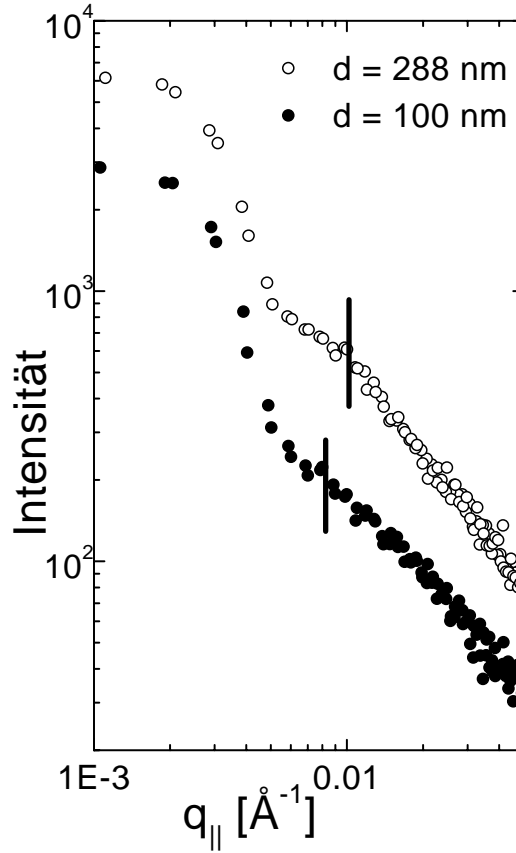


Abbildung 6.2: $\{D17\}$ - Out-of-plane-Scans als Funktion von q_{\parallel} für P1 (\circ) und P2 (\bullet). Zur Übersicht sind die beiden Kurven vertikal gegeneinander verschoben. Die Abknickpunkte q^* (charakteristische In-plane-Längen R_{\parallel}^*) sind durch vertikale Balken gekennzeichnet.

Längen R_{\parallel}^* nach Gleichung (6.13) berechnen. Für die Probe P1 ($d = 288$ nm) folgt $R_{\parallel}^*(P1) \approx 59.3$ nm und für P2 ($d = 100$ nm) folgt $R_{\parallel}^*(P2) \approx 73.9$ nm. Aus dem Verhältnis der beiden Werte läßt sich eine relative Streckung der charakteristischen In-plane-Länge für den dünneren Film um den Faktor 1.25 berechnen.

6.1.2 Kontrastvariation

Bisher wurde noch nicht geklärt, in welchem Maße die Streukurve durch die diffuse Streuung der rauhen Oberfläche des Polymerfilms beeinflusst wird. Es wird angenommen, daß rauhe Grenzflächen sowie Dichtefluktuationen innerhalb des Films Beiträge zur diffusen Streuung liefern (siehe Kapitel 3.2.2). Eine Gewichtung der verschiede-

nen Streubeiträge ist mit einer Kontrastvariation möglich. Die Volumenstreuung der Dichtefluktuations der protonierten und deuterierten Polymerketten skaliert mit dem Produkt der Volumenbrüche der beiden Komponenten

$$I \sim x_D x_H (b_D - b_H)^2 S(q), \quad (6.14)$$

wobei b die Streulängen der Polymere beschreiben. $S(q)$ ist der Strukturfaktor der Polymerketten. Der Oberflächenterm skaliert dagegen mit dem Kontrast zur Luft

$$I \sim (1 - n_{Poly}) R(q), \quad (6.15)$$

wobei $R(q)$ eine Funktion der Rauigkeit beschreibt. Für eine Mischung mit einem Anteil von 30 % PSd sowie 70 % PS bleibt der Beitrag der Volumenstreuung gleich, wogegen der Oberflächenterm bei einem Anteil von 70 % PSd um den Faktor 5/3 gegenüber der 30 % deuterierten Mischung angehoben wird (siehe Tabelle 6.3).

Tabelle 6.3: Kontrastwechsel $\Delta n \approx \delta$ an der Filmoberfläche für verschiedene Deuterierungsgrade der Polymermischung ($\lambda = 11 \text{ \AA}$).

$\delta_{0\%}$	$\delta_{30\%}$	$\delta_{50\%}$	$\delta_{70\%}$	$\delta_{100\%}$
$2.85 \cdot 10^{-5}$	$5.70 \cdot 10^{-5}$	$7.62 \cdot 10^{-5}$	$9.51 \cdot 10^{-5}$	$12.37 \cdot 10^{-5}$

Analoges gilt für den Grenzflächenterm zwischen Polymer und Glasplatte, der ebenso für die 70 % deuterierte Probe angehoben wird, da der Brechungsindex von Glas im Bereich zwischen rein protoniertem und 50 % deuteriertem Polystyrol liegt.

Experimentelle Durchführung

In einer weiteren Meßserie wurde neben der Filmdicke auch der Anteil der deuterierten Ketten in der Polymermischung variiert. Durch die Kontrastvariation lassen sich die Streubeiträge der rauhen Oberfläche von denen der Volumenstreuung der einzelnen Polymerketten unterscheiden. Es wurden folgende Proben untersucht, die aus Einzel-filmen aus einer Mischung von PSd und PSh mit unterschiedlicher Zusammensetzung

Tabelle 6.4: $\{D17\}$ - Parameter der verwendeten Proben. Der Deuterierungsgrad ist mit x_D bezeichnet, die Filmdicke mit d und die Referenztemperaturzeit für $T_{ref} = 120$ °C mit τ_{ref} . Die Rms-Rauhigkeit der Grenzschicht Substrat-Polymer wird mit σ_s bezeichnet. Die Oberflächenrauhigkeit des Polymerfilms mit σ_v . Für Bulkfilme kann nur die Oberflächenrauhigkeit bestimmt werden, da die Filmdicke außerhalb des Auflösungs-bereichs der Röntgenreflexion liegt.

Probe	x_D	d [nm]	τ_{ref} [min]	σ_s [nm]	σ_v [nm]
B30	30 %	960 ± 12	7163	—	1.2 ± 0.2
B50	50 %	960 ± 10	7163	—	1.0 ± 0.2
T30	30 %	100 ± 1.0	7163	0.4 ± 0.1	0.5 ± 0.1
T50	50 %	100 ± 1.0	7163	0.4 ± 0.1	0.5 ± 0.1
T70	70 %	100 ± 1.0	7163	0.4 ± 0.1	0.5 ± 0.1
U50	50 %	100 ± 1.0	—	0.4 ± 0.1	0.5 ± 0.1
D50	50 %	29 ± 0.5	—	0.5 ± 0.1	2.0 ± 0.4

bestanden: Bulkfilme mit einer Schichtdicke von 960 nm und dünne Filme mit einer Schichtdicke von 100 nm (siehe Tabelle 6.4). Bei den dünnen Filmen wurden nur Proben verwendet, die exakt dieselbe Dicke und dieselbe Grenzflächenrauhigkeit besaßen. Dies wurde durch Röntgenreflexion überprüft. Bei den Bulkfilmen stimmten die Rauigkeiten nur näherungsweise überein, da aufgrund der benötigten Menge an PSd nur eine geringe Anzahl an Proben präpariert werden konnte, aus denen dann eine Auswahl der am besten geeigneten Proben erfolgte. Die Proben wurden nach der Präparation mit dem Spincoat-Verfahren in einem Ofen 1 h lang bei einer Temperatur von $T = 141$ °C getempert. Dies entspricht nach Gleichung (5.3) einer Referenzzeit von $\tau_{ref} = 7163$ min bei $T_{ref} = 120$ °C. Falls sich die Polymerketten nach dem Spincoaten in einem Nichtgleichgewichtszustand befinden, sollte dies nach dem Tempern nicht mehr der Fall sein, da eine schnelle Relaxation der Polymerketten zu erwarten ist. Segregations-effekte zwischen den protonierten und deuterierten Ketten wurden nicht beobachtet. Um den Einfluß des Spincoatens auf die Kettenkonformation zu untersuchen, wurde eine ungetemperte Probe mit der Filmdicke von 100 nm und dem Mischungsverhältnis

von 50 : 50 aus PSd und PSh untersucht. Weiterhin wurde eine Probe präpariert, die aus einem Doppelschichtsystem, wie in Kapitel 6.1.1 beschrieben, bestand. Der Deckfilm aus einer 50:50-Mischung aus PSd und PSh besaß eine Filmdicke von 29 nm, der Unterfilm aus PSd eine Dicke von 100 nm. Diese Probe wurde ebenfalls ungetempert untersucht. Als Referenzprobe diente wiederum eine leere Glasplatte. Die Messungen wurden am D17 mit einem leicht modifizierten Aufbau durchgeführt (siehe Tabelle 6.5). Die Meßzeit der einzelnen Proben betrug 18 h. Die Auswertung der diffusen Streuung erfolgte wie in Kapitel 6.1.1 beschrieben.

Tabelle 6.5: $\{D17\}$ - Parameter des experimentellen Aufbaus.

λ	$\Delta\lambda/\lambda$	θ_i	l_{det}	s_1	s_2	b_1	b_2
11.0 Å	10 %	1.61°	2880 mm	0.9 mm	1.0 mm	10.0 mm	15.0 mm

Ergebnisse und Diskussion

Wie zuvor weisen die Proben unterschiedlicher Filmdicken in den zweidimensionalen Streubildern mehr oder weniger lange „Flügel“ der diffusen Streuung um den Yoneda-Peak auf (siehe Abbildung 6.3). Zur genauen Untersuchung wurden wiederum Out-of-plane-Scans bei einem $q_z = 0.023 \text{ \AA}^{-1} - 0.0255 \text{ \AA}^{-1}$ verwendet. Die Out-of-plane-Scans der getemperten Proben mit einer Filmdicke von 100 nm und unterschiedlicher Zusammensetzung der Polymermischung aus PSd und PSh sind in Abbildung 6.4 (links) dargestellt. Die Streukurven sind hierbei nicht gegeneinander verschoben, sondern liefern die Intensität als Funktion des Streuvektors parallel zur Filmoberfläche in einer $\log(I)-\log(q_{\parallel})$ -Auftragung. Während die einzelnen Streukurven im vorderen q -Bereich ($q_{\parallel} < 0.005 \text{ \AA}^{-1}$) stark voneinander abweichen, ist ihre Form im hinteren q -Bereich ($q_{\parallel} > 0.005 \text{ \AA}^{-1}$) nahezu gleich. Die Grenze $q_{\parallel} > 0.005 \text{ \AA}^{-1}$ markiert den Auflösungsbereich des Aufbaus.

Die Abweichungen bei kleinem q_{\parallel} werden durch den Kontrast zwischen Luft und Polymer bzw. zwischen Polymer und Glas bestimmt, welcher für die 70 % deuterierte

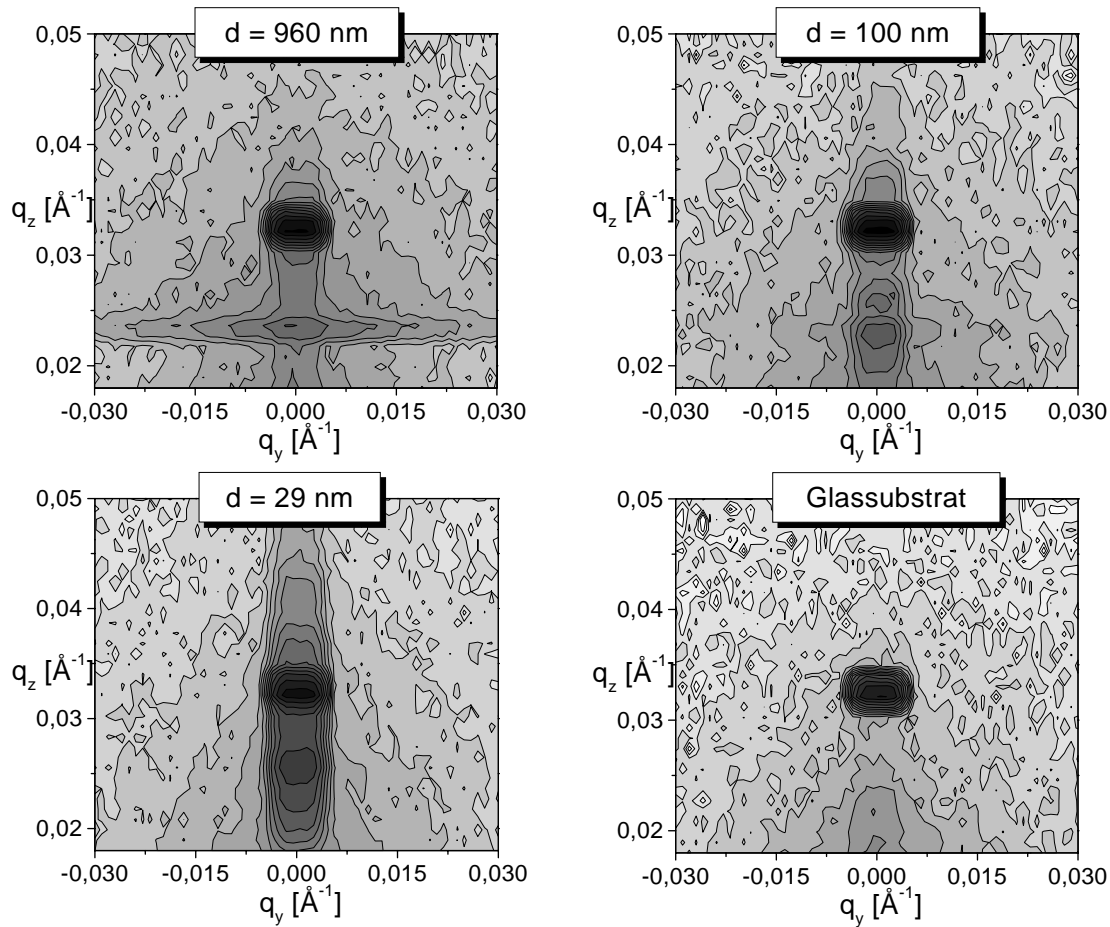


Abbildung 6.3: $\{D17\}$ - Ausschnitt aus der zweidimensionalen Intensitätsverteilung der diffusen Streuung an den Proben B50 (links oben) mit einer Filmdicke von $d = 960$ nm, T50 (rechts oben) mit $d = 100$ nm, D50 (links unten) mit $d = 29$ nm und der leeren Glasplatte (rechts unten). Die maximale Intensität ist schwarz dargestellt, die minimale weiß.

Probe am größten ist. Die Anteile der diffusen Streuung, verursacht durch die raue Oberfläche des Films, sind somit überwiegend bei kleinem q_{\parallel} zu finden. Das Intensitätsverhältnis des Yoneda-Peaks zwischen der 30 %, 50 % und 70 % deuterierten Probe liegt bei 1 : 2.33 : 4.66. Aus dem Kontrastwechsel an der Filmoberfläche zwischen Luft und Polymer ergibt sich nur ein Intensitätsverhältnis von 1 : 1.33 : 1.66 (siehe Tabelle 6.3). In den experimentellen Streukurven ist somit zusätzlich der Anteil des Kontrastwechsels zwischen Polymer und Glasplatte enthalten. Der kritische Winkel von Glas konnte nicht exakt bestimmt werden, er liegt jedoch im Bereich der 30 % deuterierten Mischung. Von einer genauen Auswertung der Intensitätsverhältnisse in bezug auf den

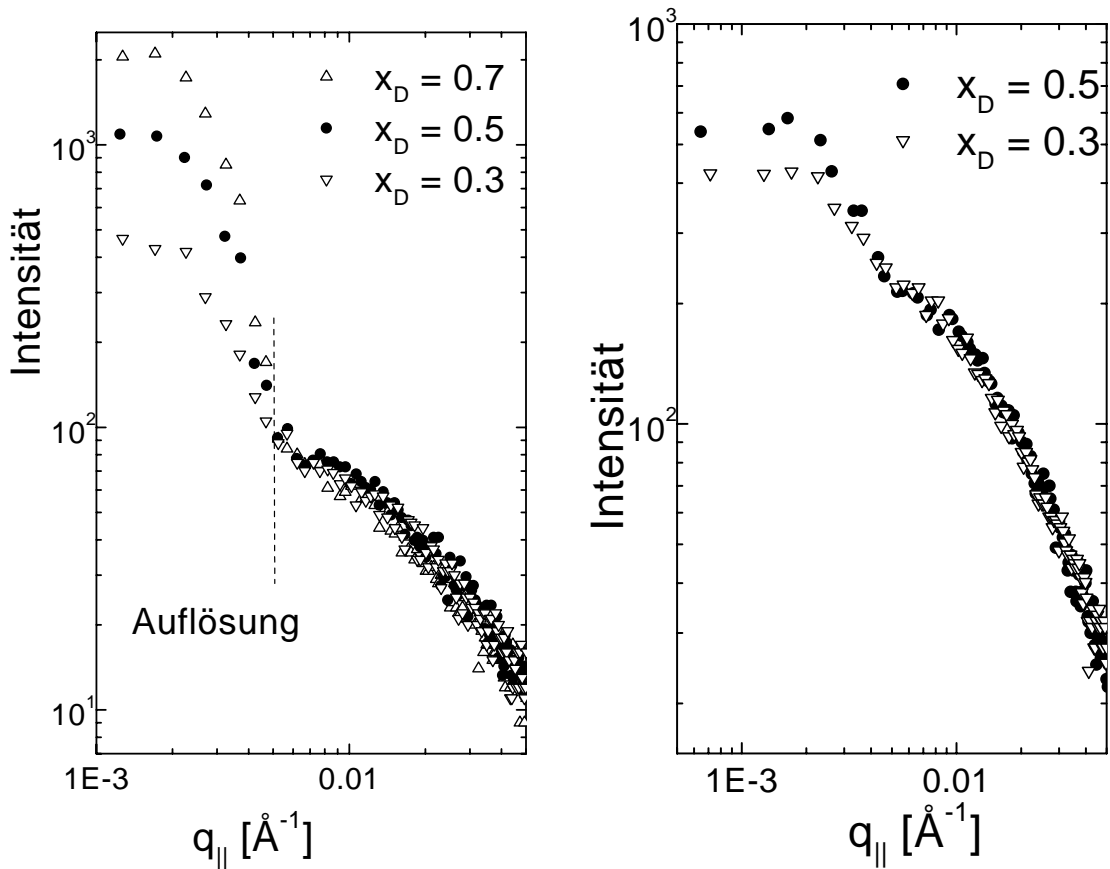


Abbildung 6.4: $\{D17\}$ - Out-of-plane-Scans als Funktion von q_{\parallel} . Links: Proben mit $d = 100 \text{ nm}$, $x_D = 0.7$ (\triangle), $x_D = 0.5$ (\bullet) und $x_D = 0.3$ (∇). Die Auflösungsgrenze durch die Spaltverschmierung $d\theta_b$ ist durch die gestrichelte Linie angedeutet. Rechts: Bulkproben mit $d = 960 \text{ nm}$, $x_D = 0.5$ (\bullet) und $x_D = 0.3$ (∇).

Kontrast Polymer – Glas wird daher abgesehen.

Für den q -Bereich $q_{\parallel} > 0.005 \text{ \AA}^{-1}$ sind die am Yoneda-Peak beobachteten Intensitätsverhältnisse der Streukurven nicht zu erkennen. Die Streukurven liegen nahezu deckungsgleich aufeinander. Die diffuse Streuung wird in diesem Bereich vorwiegend durch die Kontrastfluktuationen der Polymerketten innerhalb des Films erzeugt, welche die Form der Streukurve bestimmen. Der Einfluß der rauhen Grenzflächen spielt hier nur eine untergeordnete Rolle.

Die verschiedenen Beiträge der diffusen Streuung, Oberflächen- und Volumenstreuung, sind somit in unterschiedlichen Bereichen der Streukurven zu erkennen. Die Bulkproben weisen dasselbe Verhalten auf. Das Intensitätsverhältnis der Streukurven am Yoneda-

Peak zwischen der 30 % und der 50 % deuterierten Probe liegt bei 1 : 1.28. Dies entspricht in etwa dem Kontrastwechsel an der Filmoberfläche. Der Kontrast Polymer – Glas ist durch die relativ große Filmdicke ($d \approx 960$ nm) abgeschirmt. Die Out-of-plane-Scans der beiden Bulkproben unterschiedlicher Zusammensetzung sind in Abbildung 6.4 (rechts) dargestellt.

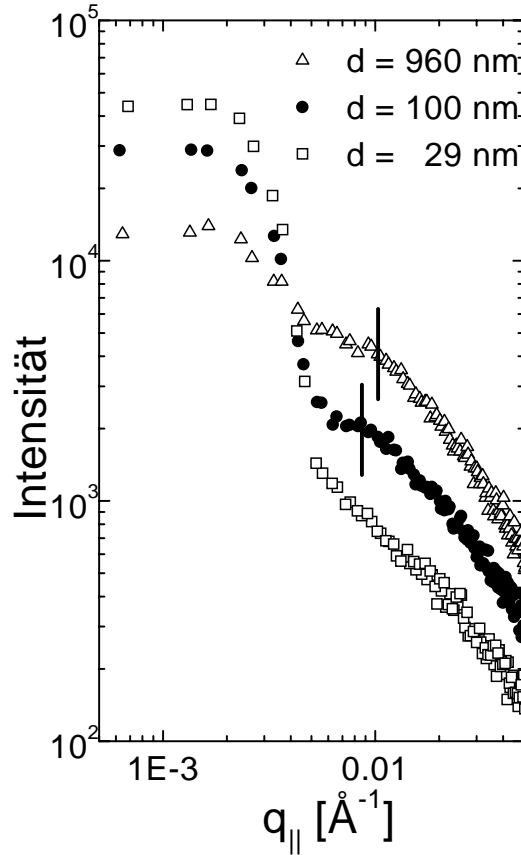


Abbildung 6.5: $\{D17\}$ - Out-of-plane-Scans als Funktion von q_{\parallel} der Proben B50, T50 und D50 mit $x_D = 0.5$, $d = 960$ nm (\triangle), $d = 100$ nm (\bullet) und $d = 29$ nm (\square). Zur Übersicht sind die Kurven gegeneinander verschoben. Die Abknickpunkte q^* sind durch vertikale Balken gekennzeichnet.

Zur weiteren Interpretation der Volumenstreuung sind nur die Anteile der Streukurven für $q_{\parallel} > 0.005 \text{ Å}^{-1}$ relevant. Die verschiedenen Streukurven weisen wiederum ein charakteristisches Verhalten auf, das wesentlich von der Filmdicke beeinflusst wird (siehe Abbildung 6.5). Das Abknicken der Kurven ist bei den dünneren Filmen zu kleinem q_{\parallel} verschoben, was einer verlängerten charakteristischen In-plane-Länge R_{\parallel}^* entspricht.

Der Abknickpunkt der Bulkproben liegt im Bereich von $q_{\parallel}^* \approx 0.0105 \text{ \AA}^{-1}$, für die 100 nm dicken Proben im Bereich von $q_{\parallel}^* \approx 0.0085 \text{ \AA}^{-1}$. Die ungetemperte Probe der Dicke 100 nm weist dasselbe Verhalten wie die getemperten Proben auf. Beim ultradünnen Film mit einer Filmdicke von $d = 29 \text{ nm}$ ist kein Abknicken zwischen $q_{\parallel} = 0.005 \text{ \AA}^{-1}$ und $q_{\parallel} = 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ zu erkennen, was auf eine Erhöhung der charakteristischen In-plane-Länge um mindestens den Faktor 2 hindeutet. Da die Abknickpunkte der Einzelfilme der Dicke 100 nm im Vergleich zum Doppelschichtsystem aus Kapitel 6.1.1 mit einem Deckfilm von ebenfalls 100 nm beim selben q_{\parallel} vorzufinden sind, bestätigt sich die Annahme, daß die durch den Floatvorgang erhöhte Oberflächenrauigkeit des Doppelfilms auf die Streukurve oberhalb der Auflösungsgrenze nur sehr geringe Auswirkungen hat. Die Abknickpunkte in den Streukurven sind nicht immer sehr deutlich ausgeprägt, was eine exakte Bestimmung der charakteristischen In-plane-Länge erschwert. Weiterhin entspricht die berechnete charakteristische In-plane-Länge von $R_{\parallel}^* \approx 60 \text{ nm}$ der Bulkfilme nicht direkt dem zu erwartenden Absolutwert des Gyrationradius im Bulk von $R_{g\circ} \approx 22.2 \text{ nm}$.

Auswertung der Daten mit Hilfe des Modells des Gaußknäuels

Eine effizientere Methode der Datenauswertung ist die Beschreibung der gesamten Streukurve durch eine theoretisch berechnete Kurve in Analogie zur Datenauswertung von Transmissionsexperimenten. Allerdings muß dazu ein Modell vorgegeben und der Untergrund exakt bestimmt werden. Für die Kettenkonformation der Polymerketten wird das für SANS in Transmissionsgeometrie übliche Modell des Gaußknäuels verwendet, das in Kapitel 3.4 genauer beschrieben ist. Da für abfallende Filmdicken Deformationen der Kettenkonformation im Bulk zu erwarten sind, liefert dieses Modell nur einen Näherungswert für die Ausdehnung der Ketten in dünnen Filmen. Aus Gleichung (3.62) ist der direkte Zusammenhang zwischen der gemessenen Intensität und dem Strukturfaktor gegeben. Außer mehreren konstanten Vorfaktoren, die sich in einem Kontrastfaktor K zusammenfassen lassen, ist die Intensität $I(q_{\parallel})$ proportional zum Strukturfaktor $S(q_{\parallel})$. Der Form- bzw. Strukturfaktor für den Gaußknäuel ist durch die Debyegleichung (3.60) gegeben. Ein Fit an die experimentelle Streukurve

(Out-of-plane-Scan) liefert direkt den Gyrationradius $R_{g\parallel}$ parallel zur Filmoberfläche. Zuvor muß jedoch der Untergrund abgetrennt werden. Bei der Kleinwinkelstreuung in Transmissionsgeometrie wird neben dem elektronischen Untergrund (I_{Unt}) und dem Substrat (I_{Glas}) der Anteil der inkohärenten Streuung der Einzelkomponenten der Polymermischung abgezogen. Die Streuintensität einer rein protonierten I_{PSh} und einer rein deuterierten I_{PSd} Polystyrolprobe wird, gewichtet mit dem Volumenanteil x in der Mischung und der Probendicke d , direkt von der Streukurve der Polymermischung subtrahiert. Für die kohärente Streuintensität $I(q)$ erhält man:

$$I(q) = I_{PSh/PSd} - x_D \frac{d_{PSh/PSd}}{d_{PSd}} I_{PSd} - x_H \frac{d_{PSh/PSd}}{d_{PSh}} I_{PSh} - I_{Glas} - I_{Unt}. \quad (6.16)$$

Bei der diffusen Streuung in Reflexionsgeometrie muß zusätzlich der Streubeitrag rauher Oberflächen betrachtet werden. Aus den Meßergebnissen der Kontrastvariation ist zu erkennen, daß der Anteil der Grenzflächenstreuung nur für sehr kleine q_{\parallel} (innerhalb der Auflösungsgrenze) deutliche Auswirkungen auf die Streukurve zeigt. Bei der Messung eines volldeuterierten Films in Reflexionsgeometrie enthält die Streukurve Beiträge der Grenzflächenstreuung, der inkohärenten Streuung des Polymers, des Glassubstrats sowie des elektronischen Untergrunds. Analoges gilt für einen protonierten Film. Die Summe dieser beiden Streukurven entspricht dem Doppelten des gesamten Untergrunds einer 50:50-Mischung von PSd und PSh. Genaugenommen stimmt dies nur näherungsweise, da der Kontrastwechsel an der Grenzschicht zwischen der 50:50-Polymermischung und Glas nicht exakt dem Mittelwert des Kontrastwechsels von PSd – Glas und PSh – Glas entspricht. Ein weiteres Problem ist die Bestimmung des Kontrastfaktors K . Bei der SANS in Transmissionsgeometrie wird die Intensität über den Transmissionskoeffizienten der Probe auf absolute Intensitäten pro cm^2 gegenüber reinem Wasser geeicht. Der Transmissionskoeffizient beinhaltet den Anteil des Primärstrahls, der ungestreut durch die Probe hindurchgeht, ohne mit dem Probenmaterial zu wechselwirken. In der Reflexionsgeometrie ist die Bestimmung des Transmissionskoeffizienten nicht trivial, da die Streuintensität der diffusen Streuung durch die Fresnelschen Transmissionsfunktionen \mathbb{T}_i , \mathbb{T}_f sehr stark angehoben wird. Je nach Absorption und Rauigkeit der Probe sind Abweichungen vom theoretischen Wert der Transmissionsfunktionen (siehe Abbildung 3.5) am Yoneda-Peak zu erwarten. Unklar

ist, inwiefern die Intensität des reflektierten Strahls eine Messung des Transmissionskoeffizienten an der Primärstrahlposition beeinflusst. Der Transmissionskoeffizient am Primärstrahl stimmt nicht zwangsläufig mit dem am kritischen Winkel überein, bei dem die Out-of-plane-Scans durchgeführt werden. Das Anfitten der Debye-Kurve an die Streukurve, ohne den Kontrastfaktor zu kennen, ist nur bedingt möglich, da je nach Proportionalitätsfaktor K die Debye-Kurven verschiedener Gyrationenradien als Parameter nahezu dieselbe Kurvenform besitzen. Für den Bereich $qR_g \leq 1$ läßt sich die Debye-Kurve (Streukurve des Gaußknäuels) sehr gut durch die Beziehung

$$I^{-1} = K^{-1} \left(1 + \frac{R_g^2}{3} q^2 \right) \quad (6.17)$$

beschreiben. Im Zimm-Plot [Gla82] wird die inverse Streuintensität als Funktion des quadratischen Streuvektors $I^{-1}(q^2)$ aufgetragen und zeigt einen linearen Anstieg. Der Achsenabschnitt liefert direkt den inversen Kontrastfaktor K^{-1} . Der Gyrationenradius R_g läßt sich aus der Steigung m^{Zimm} und dem zugehörigen Achsenabschnitt y_0^{Zimm} bestimmen:

$$K^{Zimm} = \frac{1}{y_0^{Zimm}} \quad (6.18)$$

$$R_g^{Zimm} = \sqrt{3 \frac{m^{Zimm}}{y_0^{Zimm}}}. \quad (6.19)$$

Die Debye-Gleichung läßt sich für $qR_g \leq 1$ außerdem durch die Beziehung

$$I^{-0.5} = K^{-0.5} \left(1 + \frac{R_g^2}{6} q^2 \right) \quad (6.20)$$

annähern, wobei der Square-root-Plot [Gla82] $I^{-0.5}(q^2)$ wiederum eine Gerade liefert:

$$K^{Sqr} = \left(\frac{1}{y_0^{Sqr}} \right)^2 \quad (6.21)$$

$$R_g^{Sqr} = \sqrt{6 \frac{m^{Sqr}}{y_0^{Sqr}}}. \quad (6.22)$$

Für $qR_g \leq 1$ liefern beide Gleichungen dasselbe Ergebnis, für $qR_g > 1$ sind Abweichungen zu erwarten. Für die experimentellen Messungen ist das Kriterium $qR_g \leq 1$ nicht immer erfüllt oder gilt nur für wenige Meßpunkte. Für eine lineare Regression zur Bestimmung des Achsenabschnitts und der Steigung reicht dies jedoch nicht aus.

In Abbildung 6.6 ist die Debye-Kurve, die Zimm- sowie die Square-root-Näherung in einer $\log(I)$ - $\log(qR_g)$ -Auftragung dargestellt. Für $qR_g > 1$ sind die Abweichungen von

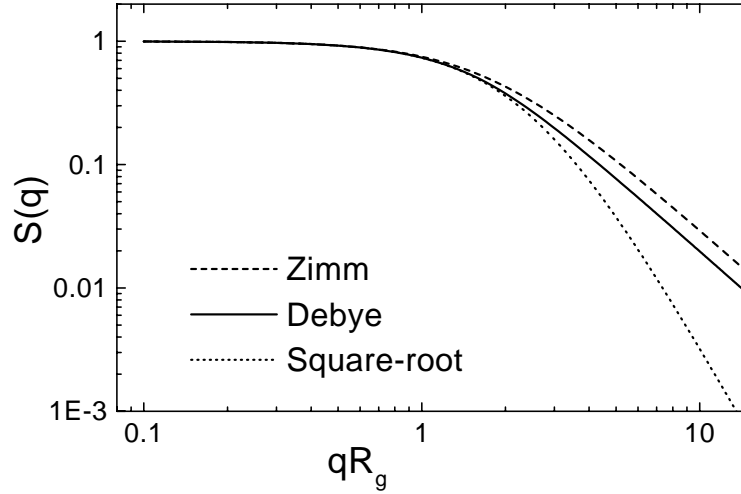


Abbildung 6.6: Vergleich zwischen der Debye-Kurve (Strukturfaktor des Gaußknäuels) und der Zimm- bzw. Square-root-Näherung. Die Kurven sind als Funktion des Produkts qR_g aufgetragen.

der Debye-Kurve deutlich sichtbar. Beide Näherungskurven umschließen die Debye-Kurve, so daß ein Mittelwert aus den beiden Näherungen bis $qR_g \approx 4$ noch gute Ergebnisse liefert. Der Kontrastfaktor wird in der Zimm- sowie in der Square-root-Auftragung aus dem Achsenabschnitt der Regressionsgeraden des linearen Bereichs der Streukurve (die ersten 10 – 20 Punkte) bestimmt:

$$K^{Zimm} = \frac{1}{y_0^{Zimm}} \quad \Delta K^{Zimm} = \frac{\Delta y_0^{Zimm}}{(y_0^{Zimm})^2} \quad (6.23)$$

$$K^{Sqr} = \frac{1}{(y_0^{Sqr})^2} \quad \Delta K^{Sqr} = \frac{2\Delta y_0^{Sqr}}{(y_0^{Sqr})^3}. \quad (6.24)$$

Danach wird der gewichtete Mittelwert gebildet:

$$\bar{K} = \frac{K^{Zimm} (\Delta K^{Zimm})^{-2} + K^{Sqr} (\Delta K^{Sqr})^{-2}}{(\Delta K^{Zimm})^{-2} + (\Delta K^{Sqr})^{-2}} \quad (6.25)$$

$$\Delta \bar{K} = \left[(\Delta K^{Zimm})^{-2} + (\Delta K^{Sqr})^{-2} \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (6.26)$$

Der Fehler ΔK^{Sqr} ist im allgemeinen etwas kleiner als ΔK^{Zimm} , wodurch \bar{K} durch die Gewichtung näher bei K^{Sqr} liegt. Da die Square-root-Näherung für $qR_g \leq 3.5$ weniger

stark von der Debyekurve abweicht als die Zimm-Näherung, ist die gewichtete Mittelwertbildung durchaus vorteilhaft. Anschließend wird die Debyekurve an die gesamte Streukurve angefügt, wobei der berechnete Kontrastfaktor \overline{K} als fester Parameter und der Gyrationradius $R_{g\parallel}$ als freier Parameter verwendet werden. Der Fehler in der Bestimmung von $R_{g\parallel}$ wird durch das Ergebnis des Fits mit $\overline{K} - \Delta\overline{K}$ und $\overline{K} + \Delta\overline{K}$ bestimmt.

Da die gemessene Streukurve nicht in absolute Intensitäten umgerechnet werden kann, wird nicht der exakte Kontrastfaktor K bestimmt, sondern ein $K' = c \cdot K$ mit dem Proportionalitätsfaktor c . Anhand der im Anhang () aufgeführten Rechnung zeigt sich, daß trotz der Verwendung von K' absolute Werte für $R_{g\parallel}$ bestimmt werden können.

Ergebnisse

Im folgenden wird das zuvor beschriebene Auswertungsverfahren auf die Messungen der verschiedenen Proben angewendet. Die kohärente Streuintensität kann jedoch nicht nach Gleichung (6.16) bestimmt werden, da weder rein deuteriertes noch rein protoniertes Material gemessen wurde. Die Meßreihen waren auf eine Auswertung nach der modellfreien Methode mittels der Bestimmung der Lage der Abknickpunkte in den Streukurven ausgelegt, für die eine exakte Messung des Untergrunds nicht zwingend erforderlich war. Der Vergleich der Proben gleicher Filmdicke und unterschiedlicher Zusammensetzung der Mischung zeigt für $q_{\parallel} > 0.005 \text{ \AA}^{-1}$ ebenfalls keine eindeutige Abhängigkeit der Streukurven von dem Mischungsverhältnis aus PSd und PSh, die Rückschlüsse auf die inkohärente Streuung liefert. Aus den Detektor-Scans (siehe Abbildung 6.7) ist zu erkennen, daß der Untergrund des Primärstrahls sehr hoch ist. Sowohl der Yoneda-Peak als auch der spekuläre Peak sitzen auf einem sehr stark ausgeprägten Primärstrahlfuß. An der Stelle $q_z = 0.016 \text{ \AA}^{-1}$, welche einem Austrittswinkel von $\theta_f = 0^\circ$ entspricht und den Beginn der Streuebene oberhalb der Probenoberfläche definiert, ist die Intensität in den Detektor-Scans der verschiedenen Proben etwa gleich hoch. Die Streubilder der einzelnen Proben sowie der leeren Glasplatte werden nun auf exakt dieselbe Höhe der Intensität an dieser Stelle normiert. Anschließend werden die Out-of-plane-Scans am selben q_z ($q_z = 0.023 \text{ \AA}^{-1} - 0.0255 \text{ \AA}^{-1}$) durch die zweidimen-

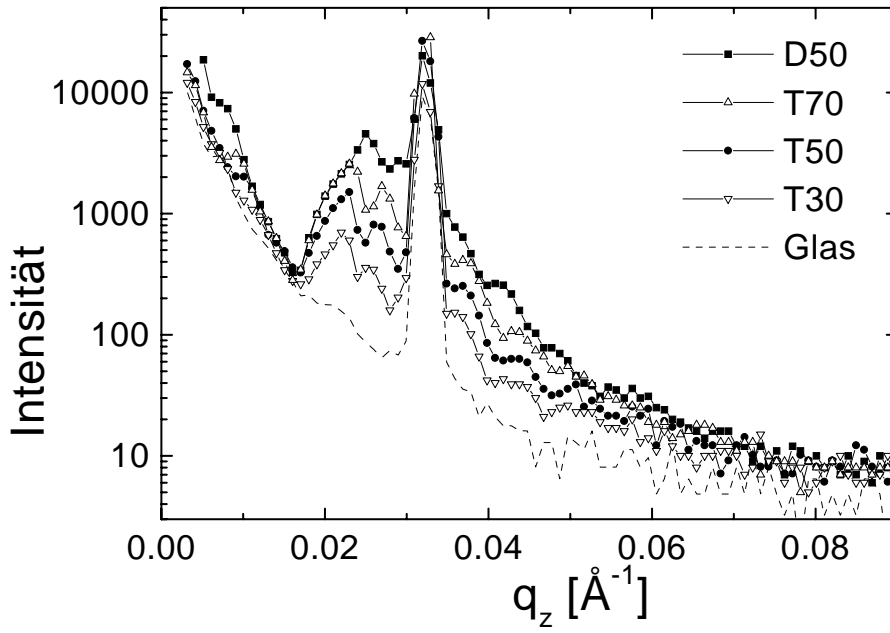


Abbildung 6.7: {D17} - Detektor-Scans verschiedener Proben als Funktion von q_z : D50 (■) mit einer Filmdicke von $d = 29$ nm und $x_D = 0.5$, T70 (Δ) mit einer Filmdicke von $d = 100$ nm und $x_D = 0.7$, T50 (\bullet) mit einer Filmdicke von $d = 100$ nm und $x_D = 0.5$, T30 (∇) mit einer Filmdicke von $d = 100$ nm und $x_D = 0.3$ und die leere Glasplatte (gestrichelte Linie). Sehr deutlich sind die Modulationen der Rauigkeitskorrelationen zu erkennen, deren Periodenlänge reziprok zur Korrelationslänge ξ ist. Bei dem Doppelfilm D50 ist die Korrelationslänge ξ der Gesamtschichtdicke von $d_{ges} = 129$ nm zu beobachten.

sionalen Streubilder der Glasplatte sowie der einzelnen Proben mit den Polymerfilmen gelegt. Der Out-of-plane-Scan der Glasplatte wird dann als Untergrund direkt von den Out-of-plane-Scans der Proben mit den Polymerfilmen subtrahiert. Um die Statistik nach dem Abzug des Untergrunds nicht zu sehr zu verschlechtern, wird die Streukurve der Glasplatte durch einen exponentiellen Abfall zweiten Grades ersetzt (siehe Abbildung 6.8).

Die weitere Auswertung erfolgt wie in Kapitel 6.1.2 beschrieben. In Abbildung 6.9 sind Beispiele für die normierten Streukurven und die dazu berechneten Debye-Kurven dargestellt. Die Streukurven sämtlicher Proben sind im Anhang A.3 zusammengefaßt. Tabelle 6.6 liefert eine Übersicht über die Ergebnisse der diffusen Streuung der einzelnen Proben. Des Weiteren befindet sich eine Gesamtübersicht im Anhang A.4. Aus Tabelle 6.6 ist zu erkennen, daß der parallel zur Filmoberfläche ausgerichtete Gyrationradius

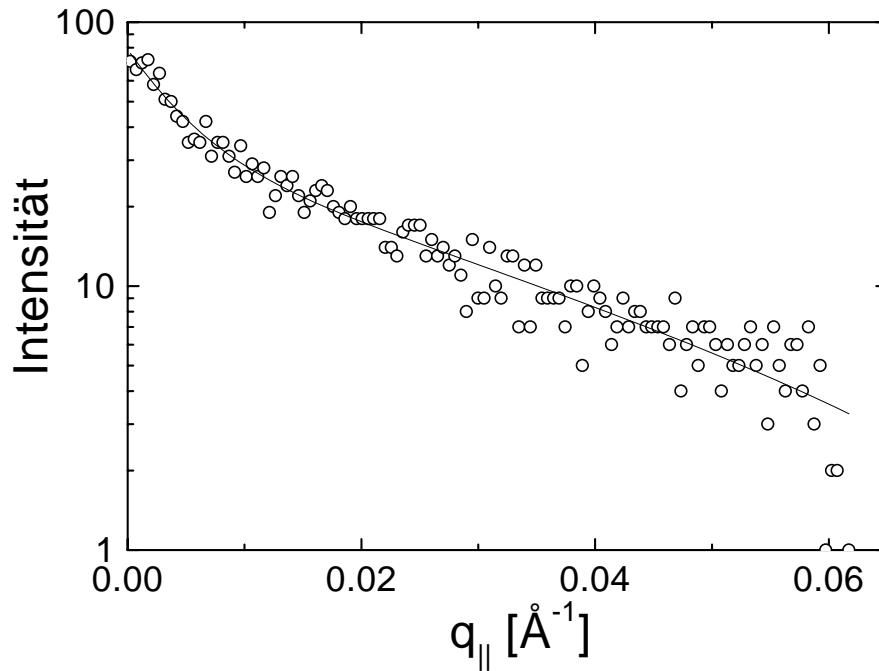


Abbildung 6.8: {D17} - Streukurve der leeren Glasplatte als Funktion von q_{\parallel} . Die durchgezogene Linie zeigt den Fit eines exponentiellen Abfalls zweiter Ordnung an die experimentellen Daten.

Tabelle 6.6: {D17} - Ergebnisse der Kontrastbestimmung und der Debye-fits an den Streukurven der verschiedenen Proben.

Probe	B30	B50	U50	T30	T50	T70	D50
x_D	0.3	0.5	0.5	0.3	0.5	0.7	0.5
d [nm]	960	960	100	100	100	100	29
\bar{K}	158.52	152.2	29.83	22.82	24.01	25.69	31.70
$\Delta\bar{K}$	4.79	3.67	1.99	4.07	3.14	2.82	5.44
$R_{g\parallel}^{min}$ [Å]	97.73	100.45	105.71	81.0	96.44	102.92	120.22
$R_{g\parallel}^{max}$ [Å]	104.86	105.11	119.16	112.84	118.55	125.0	156.41
$R_{g\parallel}$ [Å]	102.17	102.94	112.36	95.91	107.20	113.92	138.66

$R_{g\parallel}$ für die Bulkfilme nicht mit dem zu erwartenden Gyrationradius im Bulk $R_g \approx 22.2$ nm (50:50-Mischung) übereinstimmt. Der gemessene Wert von $R_{g\parallel} \approx 10.3$ nm ist um

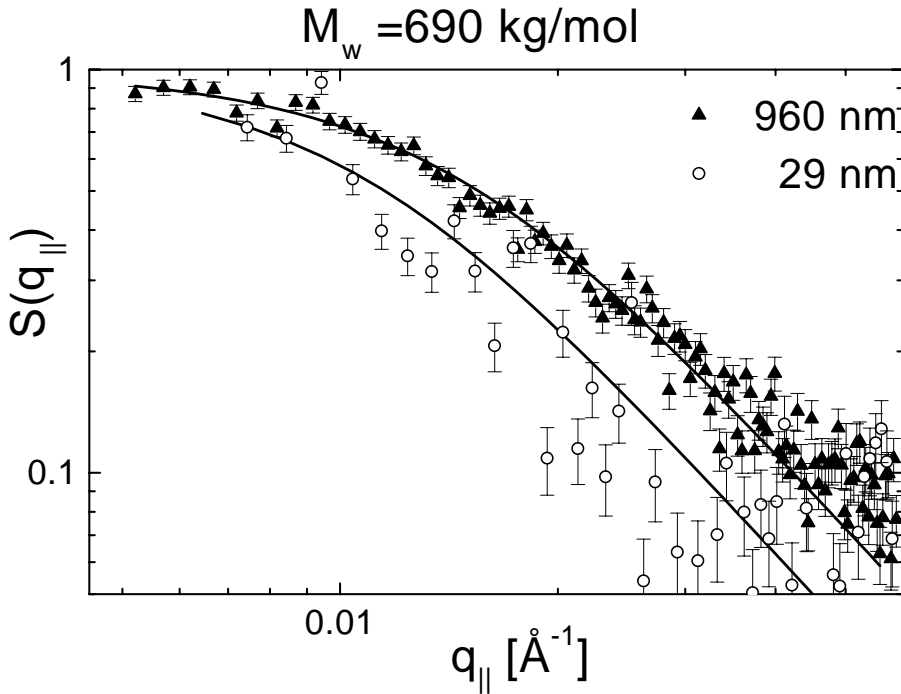


Abbildung 6.9: $\{D17\}$ - Vergleich zwischen der normierten Streukurve eines Bulkfilms (▲), $d = 960 \text{ nm}$, $x_D = 0.5$, und der normierten Streukurve eines ultradünnen Films (○), $d = 29 \text{ nm}$ und $x_D = 0.5$. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Fits mit einer Debyekurve, welche dem ungestörten Gaußknäuel entspricht. Die Streuintensitäten sind mit dem Kontrastfaktor der jeweiligen Proben normiert. Zur Verbesserung der Statistik sind bei der Streukurve des ultradünnen Films jeweils zwei Kanäle zusammengefaßt.

mehr als den Faktor 2 zu klein. Dies deutet darauf hin, daß trotz Gleichung (A.21) keine absoluten, sondern nur relative Größen der Gyrationenradien aus den Streukurven bestimmt werden können. Gerade bei Bulkfilmen mit einer Filmdicke von $d = 960 \text{ nm}$ ist der Anteil des Untergrunds relativ klein gegenüber der diffusen Volumenstreuung der Polymerketten. Der Fehler durch den Abzug der leeren Glasplatte anstelle der rein protonierten und deuterierten Filme ist hier am geringsten.

Der Vergleich zwischen den Ergebnissen aus den Debyefits und denen aus der modellfreien Auswertung (siehe Tabelle 6.7) zeigt, daß für die modellfreie Auswertung der diffusen Volumenstreuung anstelle der Bragg-Gleichung $R_{\parallel}^* = \frac{2\pi}{q^*}$ die Beziehung

$$R_{\parallel}^* = \frac{1}{q^*} \quad (6.27)$$

verwendet werden muß. Im Gegensatz zur Oberflächenstreuung wird hier nicht der

Tabelle 6.7: $\{D17\}$ - Vergleich zwischen den Ergebnissen der modellfreien Auswertung R_{\parallel}^* und der Debye-fits $R_{g\parallel}$ verschiedener Proben.

Probe	B50	T50
R_{\parallel}^* [nm]	59.8	73.9
$R_{g\parallel}$ [nm]	10.3	10.7

Strukturfaktor im Sinne von Abständen einzelner Streuzentren zueinander, sondern der Formfaktor als Ausdehnung von Makromolekülen betrachtet. In einer doppellogarithmischen Auftragung weisen die Formfaktoren unterschiedlicher Architektur (Kugel, Stäbchen, Gaußknäuel) einen Abknickpunkt bei $qR_g \approx 1$ auf [Gla82]. Der Formfaktor des Gaußknäuels ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Das modellfreie Auswertungsverfahren ist mit der Modifizierung aus Gleichung (6.27) auf die diffuse Volumenstreuung anwendbar und liefert eine grobe Näherung der relativen lateralen Kettendimension. Zur weiteren Auswertung muß berücksichtigt werden, daß der Polymerisationsgrad der verwendeten Polymere (PSh und PSd) nicht genau übereinstimmt. Bei dem beobachteten Gyrationradius handelt es sich um einen Mittelwert für die Kettenkonformationen der beiden Komponenten. Für den gemittelten Formfaktor des Gaußknäuels in Polymermischungen gilt:

$$\frac{1}{\overline{S}(q)} = \frac{N_H N_D}{x_H N_D + x_D N_H} \left(\frac{x_H}{N_H S_H(q)} + \frac{x_D}{N_D S_D(q)} \right). \quad (6.28)$$

Der Index H steht für die protonierten und der Index D für die deuterierten Ketten. Für $x_D = 0$ oder $N_D = N_H$ liefert Gleichung (6.28) das zu erwartende Ergebnis $\overline{S}(q) = S_H(q)$. Nach Umformen der einzelnen Terme erhält man:

$$\frac{1}{\overline{S}(q)} = \frac{x_H N_D \frac{1}{S_H(q)} + x_D N_H \frac{1}{S_D(q)}}{x_H N_D + x_D N_H}. \quad (6.29)$$

Nun wird der inverse Formfaktor $\frac{1}{S(q)}$ beispielsweise durch die Zimm-Näherung (Gleichung (6.17)) $\frac{1}{S(q)} = 1 + \frac{1}{3}q^2 \frac{a_0^2 N}{6}$ ersetzt, wobei für den Gyrationradius nach Gleichung

(2.16) die Beziehung $R_g^2 = \frac{a_0^2 N}{6}$ gilt:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\overline{S}(q)} &= \frac{x_H N_D (1 + \frac{1}{3} q^2 \frac{a_0^2}{6} N_H) + x_D N_H (1 + \frac{1}{3} q^2 \frac{a_0^2}{6} N_D)}{x_H N_D + x_D N_H} \\
&= \frac{x_H N_D + x_D N_H + \frac{1}{3} q^2 \frac{a_0^2}{6} (x_H N_H N_D + x_D N_H N_D)}{x_H N_D + x_D N_H} \\
&= 1 + \frac{1}{3} q^2 \frac{a_0^2}{6} \frac{N_H N_D}{x_H N_D + x_D N_H} \underbrace{(x_H + x_D)}_{=1}. \tag{6.30}
\end{aligned}$$

Gleichung (6.30) besitzt wiederum die Form der Zimm-Näherung, und man erhält für den mittleren Gyrationradius der Polymermischung:

$$\begin{aligned}
\overline{R_g^2} &= \frac{a_0^2}{6} \frac{N_H N_D}{x_H N_D + x_D N_H} \\
&= R_{gH}^2 \frac{N_D}{x_H N_D + x_D N_H}. \tag{6.31}
\end{aligned}$$

Gleichung (6.31) liefert die Grundlage, mit der sich die gemessenen Gyrationradien der Proben verschiedener Zusammensetzungen aus PSh und PSd ineinander umrechnen und vergleichen lassen. Für die Umrechnung auf ein symmetrisches Mischungsverhältnis ($x_H = x_D = 0.5$) folgt daraus:

$$R'_{g\parallel}(0.5) = \sqrt{\frac{(1 - x_D)N_D + x_D N_H}{0.5N_D + 0.5N_H}} R_{g\parallel}(x_D). \tag{6.32}$$

Für die verwendeten Polymere ($N_H \approx 6836$ und $N_D \approx 6000$) ergeben sich die in Tabelle 6.8 dargestellten Werte für den mittleren lateralen Gyrationradius der verschiedenen Proben. Anschließend werden die gewichteten Mittelwerte $\overline{R}_{g\parallel}$ von $R'_{g\parallel}$ für die Proben gleicher Dicke bestimmt, wobei für den Fehler der einzelnen Größen die Näherung $\Delta R'_{g\parallel} = \frac{1}{2}(R_{g\parallel}^{max'} - R_{g\parallel}^{min'})$ verwendet wird. In Tabelle 6.9 sind die berechneten absoluten lateralen Gyrationradien $\overline{R}_{g\parallel}(d)$ sowie die relativen Änderungen gegenüber den Bulkfilmen $\overline{R}_{g\parallel}(d)/\overline{R}_{g\parallel}(bulk)$ für die verschiedenen Filmdicken dargestellt. Der Fehler für die relativen Größen berechnet sich nach $\Delta \left(\frac{\overline{R}_{g\parallel}(d)}{\overline{R}_{g\parallel}(bulk)} \right) = \frac{\overline{R}_{g\parallel}(d)}{\overline{R}_{g\parallel}(bulk)} \frac{\Delta R'_{g\parallel}}{R'_{g\parallel}}$. Ferner sind die auf den theoretisch zu erwartenden Gyrationradius im Bulk normierten Filmdicken d/R_{g_0} enthalten. Der Tabelle 6.9 ist zu entnehmen, daß der laterale Gyrationradius bei der ungetemperten Probe mit einer Filmdicke von 100 nm gegenüber der getemperten Proben erhöht ist, was auf den Einfluß des Spincoatings zurückzuführen ist. Weiterhin

Tabelle 6.8: $\{D17\}$ - Aus der diffusen Streuung gewonnene mittlere laterale Gyrationssradien der verschiedenen Proben, normiert auf ein symmetrisches Mischungsverhältnis mit $x_D = 0.5$.

Probe	B30	B50	U50	T30	T50	T70	D50
d [nm]	960	960	100	100	100	100	29
$R_{g\parallel}^{min'}$ [Å]	96.45	100.45	105.71	79.94	96.44	104.25	120.22
$R_{g\parallel}^{max'}$ [Å]	103.49	105.11	119.16	111.36	118.55	126.62	156.41
$R'_{g\parallel}$ [Å]	100.83	102.94	112.36	94.65	107.20	115.39	138.66

Tabelle 6.9: $\{D17\}$ - Absolute und relative Größen der beobachteten Gyrationssradien parallel zur Filmoberfläche im Vergleich zu den absoluten bzw. mit dem Bulk-Gyrationssradius $R_{g\circ}$ normierten Filmdicken.

d [nm]	$d/R_{g\circ}$	$\overline{R}_{g\parallel}(d)$ [Å]	$\overline{R}_{g\parallel}(d)/\overline{R}_{g\parallel}(bulk)$	getempert
960	43.24	102.30 ± 1.94	1.0 ± 0.019	×
100	4.50	107.92 ± 7.03	1.05 ± 0.068	×
100	4.50	112.36 ± 6.73	1.10 ± 0.066	–
29	1.31	138.60 ± 18.10	1.35 ± 0.176	–

ist ein starkes Ansteigen der relativen lateralen Kettenausdehnung zu erkennen. Bereits bei einer Filmdicke unterhalb $5R_{g\circ}$ nimmt die laterale Komponente des Gyrationssradius um etwa 5 % zu. Bei Filmdicken unterhalb $2R_{g\circ}$ ist eine Kettenstreckung von 35 % zu beobachten. Beim Spincoaten findet möglicherweise eine Vororientierung der Ketten parallel zur Probenoberfläche statt. Durch das Tempern der Probe verschwindet der Einfluß der Präparation auf die Kettenkonformation wieder. Da nur eine Temperzeit gemessen wurde, läßt sich nicht eindeutig sagen, ob die Vororientierung der Ketten durch das Spincoaten beim Tempern vollständig aufgehoben worden ist, oder ob ein erneutes Tempern zu einer weiteren Verringerung der lateralen Kettendimension führt. Im Gegensatz dazu kann es sich bei der erhöhten lateralen Kettenstreckung der unge-

temperten Probe U50 auch um einen Statistikeffekt handeln, da der beobachtete Wert $R'_{g\parallel}$ von U50 innerhalb der Streuung der verschiedenen Werte von T30, T50 und T70 liegt.

6.1.3 Variation der Filmdicke und der Kettenlänge

Experimentelle Durchführung

Für zwei verschiedene Molekulargewichte wurden Probenserien von Einfachfilmen durch Spincoaten präpariert, bei denen die Filmdicke innerhalb des Bereichs $0.5R_{g\circ} - 10R_{g\circ}$ lag. Zur Untersuchung des Skalenverhaltens von $R_{g\parallel}$ wurden außerdem Bulkfilme von Polymermischungen vier verschiedener Kettenlängen präpariert. Es wurden ausschließlich Proben mit einem symmetrischen Mischungsverhältnis von PSh und PSd untersucht. Bei dünnen Filmen mit einer Filmdicke von $d < 50$ nm wurden zur Erhöhung des Streuvolumens mehrere identische Filme durch die Float-Technik aufeinander geschichtet, was die Statistik der Meßkurven enorm verbesserte. Bei dieser Präparationsmethode konnten die Einzelfilme vor dem Floaten nur maximal 1 h bei 125 °C ($\tau_{ref} = 184$ min bei 120 °C) getempert werden, da sich sonst die Einzelfilme beim Abfloaten nicht mehr homogen vom Substrat ablösen ließen. Ein Tempern oberhalb T_g im Anschluß an die Präparation der Mehrfachfilme führt zum Verschwinden der Grenzschichten zwischen den einzelnen Filmen, und die Ketten relaxieren in eine Konformation, die der Gesamtdicke, und nicht der Dicke der einzelnen Filme entspricht. Für eine reine Erhöhung des Streuvolumens der dünnen Filme ist dieser Effekt jedoch unerwünscht. Aufgrund der Vergleichbarkeit der verschiedenen Proben wurden alle Proben gleich lange getempert, obwohl bei großen Filmdicken nur Einfachfilme verwendet wurden, bei denen ein längeres Tempern durchaus möglich gewesen wäre. Die Parameter der einzelnen Proben sind in Tabelle 6.10 zusammengefaßt. Als Referenzproben wurden Proben aus reinem PSh bzw. PSd mit einer Filmdicke von $d = 100$ nm verwendet.

Die Messungen wurden an der SANS II des GKSS-Forschungszentrums in Geesthacht durchgeführt (siehe 4.1.2). Die Proben wurden bei einer Wellenlänge von $\lambda = 7.1 \text{ \AA}$ mit einer Verteilung von $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 0.2$ untersucht. Die einzelnen Parameter des Meßaufbaus

Tabelle 6.10: {SANS II} - Präparationsparameter der verschiedenen Proben, wobei m die Anzahl der Schichten in Mehrfachfilmen angibt.

Probe	\bar{N}	x_D	d [nm]	τ_{ref} [min]	m
Ma1	484	0.5	292 ± 2.7	184	1
Mb1	1078	0.5	360 ± 4.5	184	1
Mb2	1078	0.5	106 ± 0.9	184	1
Mc1	2181	0.5	535 ± 5.0	184	1
Mc2	2181	0.5	84 ± 0.7	184	2
Mc3	2181	0.5	45 ± 0.6	184	2
Mc4	2181	0.5	33 ± 0.5	184	3
Mc5	2181	0.5	22 ± 0.4	184	3
Mc6	2181	0.5	12 ± 0.4	184	3
Md1	6391	0.5	288 ± 2.3	184	1
Md2	6391	0.5	209 ± 1.7	184	1
Md3	6391	0.5	126 ± 1.1	184	1
Md4	6391	0.5	72 ± 0.9	184	1
Md5	6391	0.5	25 ± 0.5	184	2
Md6	6391	0.5	15 ± 0.3	184	4

für die verschiedenen Proben sind in Tabelle 6.11 zusammengefaßt. Aufgrund der verkleinerten Wellenlänge wurde ein Einfallswinkel von $\theta_i = 1.0^\circ$ gewählt, bei dem der Yoneda-Peak und der spekuläre Peak zu separieren waren. Bei ultradünnen Filmen ($d < 1R_{g\circ}$) wurde der Detektorabstand auf eine Entfernung von $l_{det} = 14000$ mm zur Probe erhöht, um die Auflösung in q zu verbessern. Dadurch reduzierte sich der maximal detektierbare q_y -Bereich. Um die lange Diagonale des Detektors möglichst gut auszunutzen, wurde die Detektorröhre so weit verschoben, daß der Yoneda-Peak ungefähr auf der langen Diagonale lag, und nicht wie sonst der Primärstrahl. Zusätzlich wurde der Einfallswinkel bei dem Meßaufbau auf $\theta_i = 0.75^\circ$ verringert, um die Intensität der diffusen Streuung zu steigern. Durch die verbesserte Auflösung in q_z

Tabelle 6.11: {SANS II} - Parameter des experimentellen Aufbaus der verschiedenen Proben. Als vordere Blende (Neutronenquelle) wurde immer eine quadratische Blende verwendet, so daß $s_1 = b_1$ gilt. Die Schlitzblende s_2 vor der Probe war bei allen Experimenten konstant auf 1.0 mm eingestellt. A bezeichnet die beleuchtete Fläche bei der diffusen Streuung in Reflexionsgeometrie und I_A den Intensitätsgewinn gegenüber der Kleinwinkelstreuung in Transmissionsgeometrie (siehe Anhang A.1).

Probe	b_1 [mm]	b_2 [mm]	l_{coll} [mm]	l_{det} [mm]	θ_i [°]	t_{mess} [h]	A [mm ²]	I_A
Ma1	30.0	5.0	12850	4400	1.0	23.6	394	35.3
Mb1	30.0	5.0	12850	4400	1.0	22.2	394	35.3
Mb2	10.0	5.0	4650	4400	1.0	20	421	35.9
Mc1	10.0	5.0	4850	4400	0.95	18	812	36.4
Mc1	30.0	5.0	12850	4400	1.0	23.6	394	35.3
Mc2	30.0	5.0	12850	4400	1.0	23.6	394	35.3
Mc3	30.0	5.0	12850	4400	1.0	23.6	394	35.3
Mc4	30.0	5.0	12850	4400	1.0	31.9	394	35.3
Mc5	30.0	5.0	12850	4400	1.0	23.6	394	35.3
Mc6	20.0	10.0	12840	14000	0.75	15	940	22.6
Md1	20.0	5.0	12650	4400	1.0	9	376	34.2
Md2	10.0	5.0	4650	4400	1.0	9	421	35.9
Md3	10.0	5.0	4650	4400	1.0	10	421	35.9
Md4	20.0	5.0	12650	4400	1.0	23.2	376	34.2
Md5	20.0	5.0	12850	7000	0.85	11.1	422	39.2
Md6	20.0	10.0	12900	14000	0.75	52.5	912	22.2

war eine Trennung der beiden Peaks dennoch möglich. Die Meßzeit der einzelnen Proben schwankte je nach Probendicke und Auflösung des Meßaufbaus (Kollimation und Detektorabstand) zwischen 9 h und 24 h.

Ein Vergleich zwischen dem Neutronenfluß am D17 gegenüber dem an der SANS II ist nur bedingt möglich, da sich die einzelnen Meßaufbauten in den wesentlichen Kriterien wie verwendete Wellenlängen, Wellenlängenselektoren, Blendengrößen und Blen-

denabstände unterscheiden. Für den Meßaufbau am D17 mit einem 5%-Selektor (siehe Tabelle 6.1 aus Kapitel 6.1.1) stimmt die Verschmierung in q_y größtenteils mit dem Meßaufbau für Probe Md1 (siehe Tabelle 6.11) überein. Für den Meßaufbau am D17 läßt sich ein Neutronenfluß von $310 \frac{\text{counts}}{\text{s cm}^2}$ innerhalb der Halbwertsbreite des Primärstrahlprofils abschätzen. Für den Meßaufbau an der SANS II ergibt sich ein Fluß von $750 \frac{\text{counts}}{\text{s cm}^2}$. Trotz des leistungsschwächeren Reaktors der GKSS ist der Neutronenfluß an der SANS II um den Faktor 2.4 gegenüber dem des D17 erhöht. Dies ist einerseits auf den 20%-Selektor bei der SANS II zurückzuführen, andererseits auf die längere Kollimationsstrecke in Verbindung mit größeren Blenden, was eine Steigerung des Neutronenflusses bei gleichbleibender Strahldivergenz ermöglicht. Bei der Verwendung eines 10%-Selektors am D17 (siehe Tabelle 6.5 aus Kapitel 6.1.2) läßt sich der Neutronenfluß um den Faktor 2.9 gegenüber dem 5%-Selektor steigern und liegt knapp über dem an der SANS II. Der Neutronenfluß der übrigen Meßaufbauten an der SANS II aus Tabelle 6.11 folgt aus der Proportionalität des Neutronenflusses zur Fläche der verwendeten Blenden.

Fazit: Sofern ein Goniometer zur Justage der Probe und zur genauen Einstellung des geringen Einfallswinkels θ_i vorhanden ist, sind Kleinwinkelstreuapparaturen im Gegensatz zu Reflektometern zur Bestimmung der Kettenkonformation die bessere Wahl.

Ergebnisse

Wie zuvor in Kapitel 6.1.1 beschrieben, wurden zur Bestimmung der diffusen Streuung Out-of-plane-Scans durch den Yoneda-Peak verwendet. Dabei wurde über sechs Kanäle (acht Kanäle bei ultradünnen Filmen) gemittelt. Da der Detektor auf der Kante steht, ist jede zweite Spur des Out-of-plane-Scans um eine halbe Pixeldiagonale versetzt, so daß die Auflösung in q_y verbessert wird. Die relative Detektoreffizienz der einzelnen Detektorkanäle zueinander wurde zuvor durch eine Eichmessung mit einer 3 mm starken PMMA-Platte bestimmt, welche stark inkohärent streute. Bei den Streuexperimenten wurden wiederum relative Intensitäten der diffusen Streuung für die verschiedenen Proben bestimmt. Der Untergrund der diffusen Streuung der 50 % deuterierten Proben wurde aus der halben Summe der Streuung eines reinen PSh- und eines reinen

PSd-Films der Dicke 100 nm bestimmt. Die Out-of-plane-Scans von PSh und PSd wurden am selben q_z wie bei den Polymermischungen ($\theta_c^{PSh/PSd} - \theta_c^{PSd}$) durchgeführt und, normiert auf die Filmdicke und Zählzeit, direkt von den Out-of-plane-Scans der PSh/PSd-Proben abgezogen. In Abbildung 6.10 ist ein Beispiel für die diffuse Streuung einer reinen PSh- und einer reinen PSd-Probe dargestellt. Aus der Grafik ist zu erken-

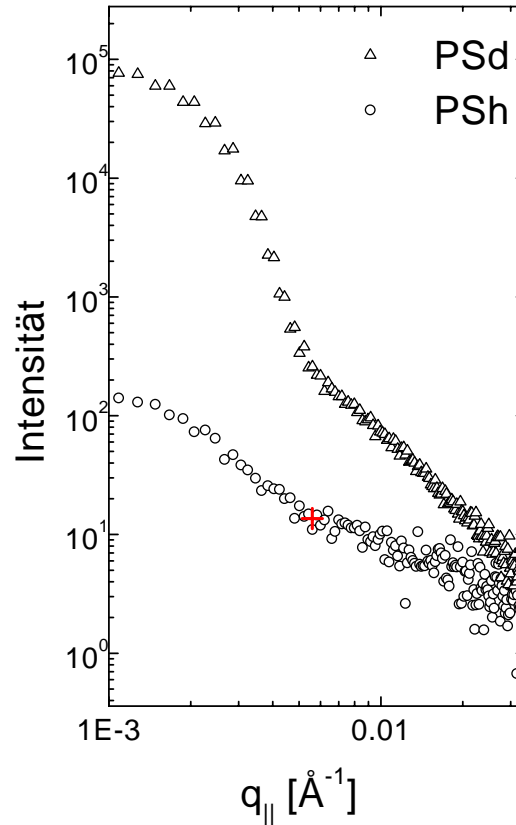


Abbildung 6.10: {SANS II} - Untergrund bei der diffusen Streuung. Der Out-of-plane-Scan einer reinen PSd-Probe mit der Filmdicke 100 nm ist mit den Symbolen Δ , einer reinen PSh-Probe mit derselben Filmdicke mit den Symbolen \circ gekennzeichnet. Beide Streukurven sind als Funktion des parallelen Streuvektors q_{\parallel} in einer doppellogarithmischen Auftragung dargestellt.

nen, daß die Streuung der PSh-Probe sehr viel geringer als die der PSd-Probe ist, und zur Untergrundbestimmung nicht unbedingt erforderlich ist. Da die inkohärente Streuung der protonierten Polymerketten im allgemeinen sehr viel stärker als die der deuterierten Ketten ist, wird der Untergrund hauptsächlich durch die Grenzflächenstreuung an der Luft-Polymer- und an der Polymer-Substrat-Grenzschicht verursacht, deren

Kontrast bei der PSd–Probe gegenüber der PSh–Probe um ein Vielfaches erhöht ist (siehe Tabelle 6.3). Der Primärstrahlfluß, welcher in beiden Messungen vorhanden ist, trägt sehr viel weniger zum Untergrund bei. Für $q_{\parallel} > 0.005 \text{ \AA}^{-1}$ (Auflösungsgrenze des speziellen Meßaufbaus) fällt die Streukurve von PSd monoton ab und zeigt nicht die typische Kurvenform der Debyekurve (Abknicken der Kurve bei qR_g). Das Annähern der beiden Streukurven von PSh und PSd deutet darauf hin, daß mit steigendem q_{\parallel} die inkohärente Streuung gegenüber der Grenzflächenstreuung an Bedeutung gewinnt. Unterhalb der Auflösungsgrenze wächst die Streuintensität stark an und liefert den Yoneda–Peak der Probe. Dieser Teil der Streukurve geht aber in die weitere Auswertung nicht ein. In Abbildung 6.11 sind Beispiele für die Höhe der Streuintensität des Untergrunds gegenüber der kohärenten Streuung der Polymerketten gegeben. Während sich die Kurvenform der Streukurve des dicken Films nach Abzug des Untergrunds im wesentlichen nur für sehr kleine q_{\parallel} nahe der Auflösungsgrenze ändert, besitzt die Streukurve des ultradünnen Films nach dem Abzug eine sehr viel flachere Form als zuvor. Die Bestimmung der Kontrastfaktoren K und der lateralen Gyrationradien $R_{g\parallel}$ erfolgt wie zuvor in Kapitel 6.1.2 beschrieben.

Bulkfilme

In Tabelle 6.12 sind die Ergebnisse der diffusen Streuung an Bulkfilmen mit verschiedenen Molekulargewichten zusammengefaßt (siehe auch Anhang A.4). Aus Kapitel 6.1.1 und Kapitel 6.1.2 folgt, daß bezüglich der Kettenkonformation Filme ab einer Filmdicke von $d > 10R_{g\circ}$ quasi als Bulkfilme angesehen werden können. Ein Fit an die experimentell beobachteten mittleren Gyrationradien $R_{g\parallel}$ mit einer theoretisch berechneten Kurve für den Gyrationradius als Funktion der mittleren Kettenlänge \bar{N} (Gleichung (2.16)) liefert das Skalenverhalten und die Segmentlänge des verwendeten Polystyrols. In Abbildung 6.12 sind die lateralen Gyrationradien $R_{g\parallel}$ der Bulkfilme gegenüber den mittleren Kettenlängen \bar{N} doppellogarithmisch aufgetragen. Das theoretisch vorhergesagte Skalenverhalten von $R_g \sim N^{0.5}$ konnte experimentell bestätigt werden. Der Fit liefert für den Exponenten den Wert 0.502 ± 0.009 . Für die Segmentlänge a_0 erhält man einen Näherungswert von $a_0 \approx 6.79 \pm 0.033 \text{ \AA}$, der in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur [Lon94, Jon99] erwähnten Werten von 6.74 \AA und 6.8 \AA steht.

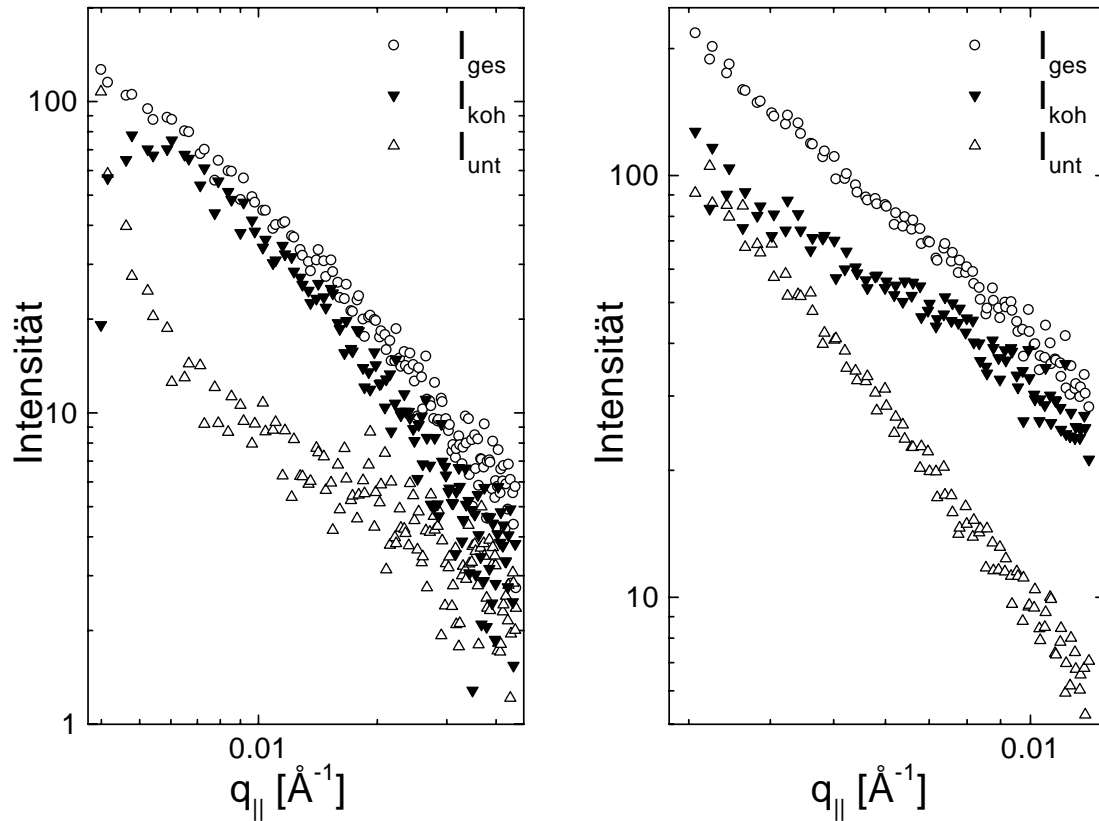


Abbildung 6.11: {SANS II} - Gemittelter Untergrund im Vergleich zur kohärenten Volumenstreuung der Polymerketten. Die diffuse Streuintensität ist in einer doppellogarithmischen Auftragung als Funktion des parallelen Streuvektors q_{\parallel} dargestellt. Die kohärente Streuung ist mit \blacktriangledown , die Untergrundstreuung mit \triangle und die gesamte Streuintensität mit \circ gekennzeichnet. Links ist die diffuse Streuung der Probe Md1 mit einer Filmdicke von $d = 288$ nm dargestellt, rechts die diffuse Streuung der Probe Md6 mit einer Schichtdicke von $d_i = 15$ nm und einer Gesamtdicke von $d_{ges} = 60$ nm. Durch den größeren Detektorabstand der Probe Md6 ist die q_{\parallel} -Skala gegenüber der von Md1 verschoben.

Daraus ergeben sich für die untersuchten Kettenlängen folgende Gyrationradien im Bulk: $R_{g\circ}(\overline{N} = 2181) = 129.46$ Å und $R_{g\circ}(\overline{N} = 6391) = 221.60$ Å. Die beobachteten Gyrationradien der Bulkfilme decken sich sehr schön mit den zu erwartenden Größen.

Dünne Filme

In den Abbildungen 6.13 und 6.14 sind Beispiele für die normierten Streukurven und die dazugehörigen Debye-Kurven dargestellt. Aus den Diagrammen ist zu erkennen, daß mit geringerer Filmdicke die Streukurven zu kleineren q_{\parallel} -Werten verschoben werden. Dies entspricht einer Erhöhung von $R_{g\parallel}$ und deutet auf eine laterale Streckung der mitt-

Tabelle 6.12: {SANS II} - Ergebnisse der Kontrastbestimmung und der Debye-fits an den Streukurven der Bulkfilme.

Probe	Ma1	Mb1	Mb2	Mc1	Mc1	Md1
\bar{N}	484	1078	1078	2181	2181	6391
d [nm]	292	360	106	535	535	288
\bar{K}	65.82	109.90	171.24	143.91	232.96	220.89
$\Delta\bar{K}$	1.57	2.64	3.51	15.44	12.12	13.95
$R_{g\parallel}^{min}$ [Å]	58.8	88.2	90.3	123.0	120.0	209.0
$R_{g\parallel}^{max}$ [Å]	62.1	92.4	94.0	147.6	131.8	232.3
$R_{g\parallel}$ [Å]	60.5	90.3	92.1	132.8	125.8	220.7

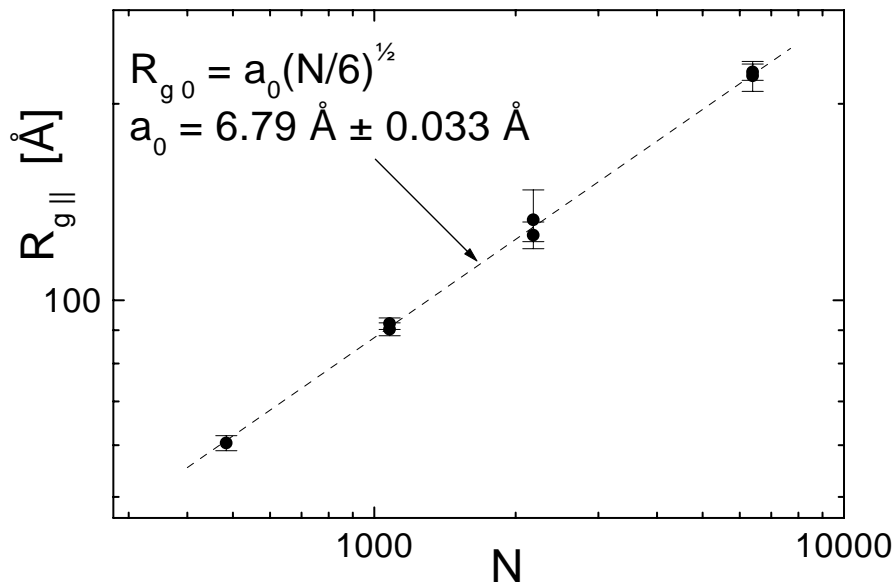


Abbildung 6.12: {SANS II} - Mittlerer lateraler Gyrationradius der Bulkproben Ma1, Mb1, Mb2, Mc1, Md1 und Md2 als Funktion der mittleren Kettenlänge \bar{N} . Die Probe Mc1 ist bei zwei verschiedenen Kollimationen gemessen worden. Des weiteren ist die Messung der Probe Md2 zur Auswertung der Segmentlänge hinzugezogen worden. Die gestrichelte Linie stellt einen Fit mit $R_{g0} = 6.79 \text{ Å} (\bar{N}/6)^{0.5}$ dar.

leren Kettenkonformation hin. Diese Streckung kann sowohl durch eine Orientierung der anisotropen Einzelketten als auch durch eine Deformation der Einzelkettenkon-

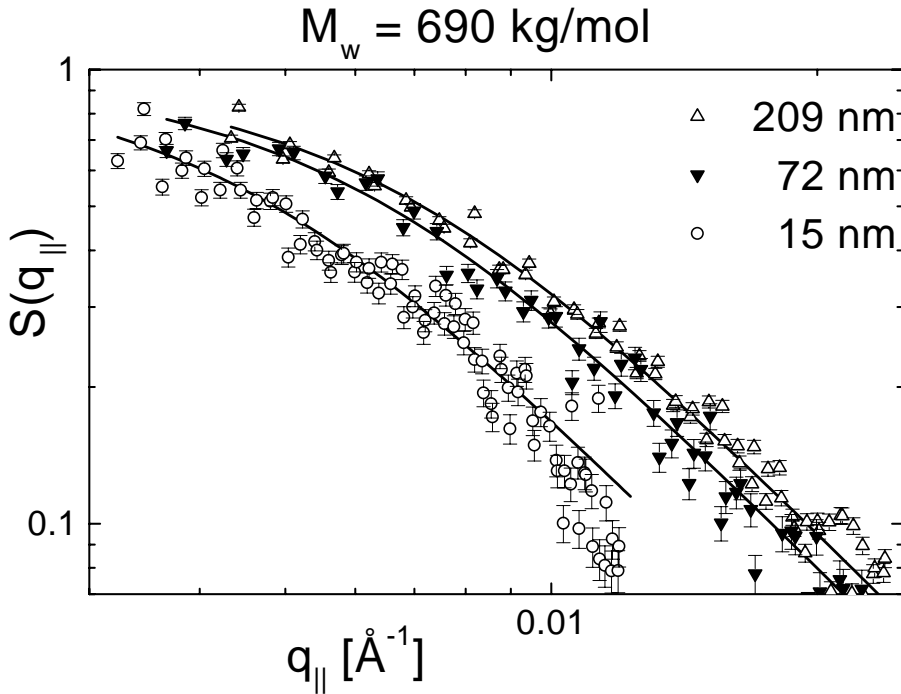


Abbildung 6.13: {SANS II} - Mit dem Kontrastfaktor normierte Streukurven als Funktion von $q_{||}$ für Proben verschiedener Filmdicken und einem mittleren Molekulargewicht von $\overline{M}_w \approx 690 \text{ kg/mol}$: $d = 209 \text{ nm}$ (\triangle), $d = 72 \text{ nm}$ (\blacktriangledown) und $d = 15 \text{ nm}$ (\circ). Die durchgezogenen Linien entsprechen den Fits mit einer Debyekurve.

formationen verursacht werden. Obwohl für ultradünne Polymerfilme eine signifikante Deformation der mittleren gaußförmigen Kettenkonformation zu beobachten ist, zeigen die Streukurven nur geringe Abweichungen von der Debyekurve, welche im Grunde genommen die ungestörte Konformation eines isotropen Gaußknäuels widerspiegelt. Tabelle 6.13 liefert eine Übersicht über die Ergebnisse der diffusen Streuung der einzelnen Proben mit einer mittleren Kettenlänge von $\overline{N} = 6391$, Tabelle 6.14 für Proben mit einer mittleren Kettenlänge von $\overline{N} = 2181$. In Abbildung 6.15 sind die beobachteten Gyrationradien in dünnen Filmen in Abhängigkeit von der Filmdicke aufgetragen. Aus der Grafik ist zu erkennen, daß die laterale Kettendimension mit abfallender Filmdicke zunimmt. Dieser Effekt der absoluten lateralen Streckung nimmt mit steigender Kettenlänge zu. Um den Einfluß der eingeschränkten Dimension auf die Kettenkonformation von Polymerketten verschiedener Kettenlängen vergleichen zu können, wird die relative Änderung der Kettenkonformation $R_{g||}/R_{g\circ}$ in Abhängigkeit von der relativen

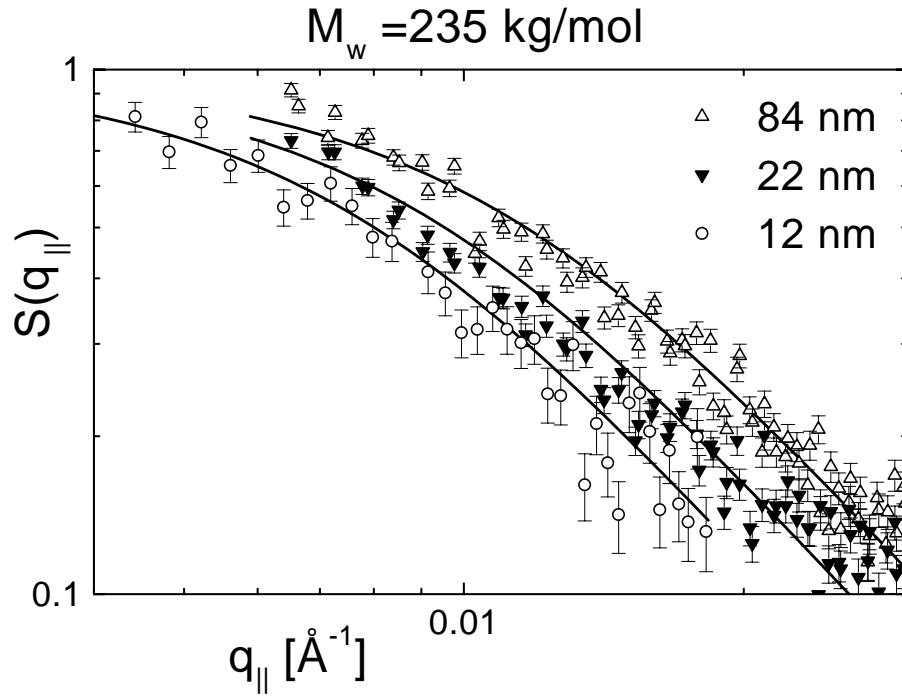


Abbildung 6.14: {SANS II} - Mit dem Kontrastfaktor normierte Streukurven als Funktion des lateralen Streuvektors für Proben verschiedener Filmdicken und einem mittleren Molekulargewicht von $\overline{M}_w \approx 235 \text{ kg/mol}$: $d = 84 \text{ nm}$ (\triangle), $d = 22 \text{ nm}$ (\blacktriangledown) und $d = 12 \text{ nm}$ (\circ). Die durchgezogenen Linien entsprechen den Fits mit einer Debyekurve.

Tabelle 6.13: {SANS II} - Ergebnisse der Kontrastbestimmung und der Debyefits dünner Filme aus symmetrischen Polymermischungen mit einem mittleren Molekulargewicht von $\overline{M}_w \approx 690 \text{ kg/mol}$.

Probe	Md2	Md3	Md4	Md5	Md6
d [nm]	209	126	72	25	15
\overline{K}	949.46	881.17	221.45	669.30	141.38
$\Delta \overline{K}$	33.20	28.51	11.89	56.94	7.29
$R_{g\parallel}^{min}$ [Å]	217.3	226.3	234.3	284.1	319.2
$R_{g\parallel}^{max}$ [Å]	230.1	237.7	255.7	321.8	346.3
$R_{g\parallel}$ [Å]	223.7	232.7	245.1	303.2	329.0

Tabelle 6.14: {SANS II} - Ergebnisse der Kontrastbestimmung und der Debyefits dünner Filme aus symmetrischen Polymermischungen mit einem mittleren Molekulargewicht von $\overline{M}_w \approx 235$ kg/mol.

Probe	Mc2	Mc3	Mc4	Mc5	Mc6
d [nm]	84	45	33	22	12
\overline{K}	215.17	170.25	217.30	218.65	18.13
$\Delta\overline{K}$	9.92	6.39	12.11	13.75	1.67
$R_{g\parallel}^{min}$ [Å]	130.2	140.0	145.0	158.5	179.2
$R_{g\parallel}^{max}$ [Å]	140.9	150.5	160.2	176.0	210.2
$R_{g\parallel}$ [Å]	137.2	145.9	153.3	167.7	199.7

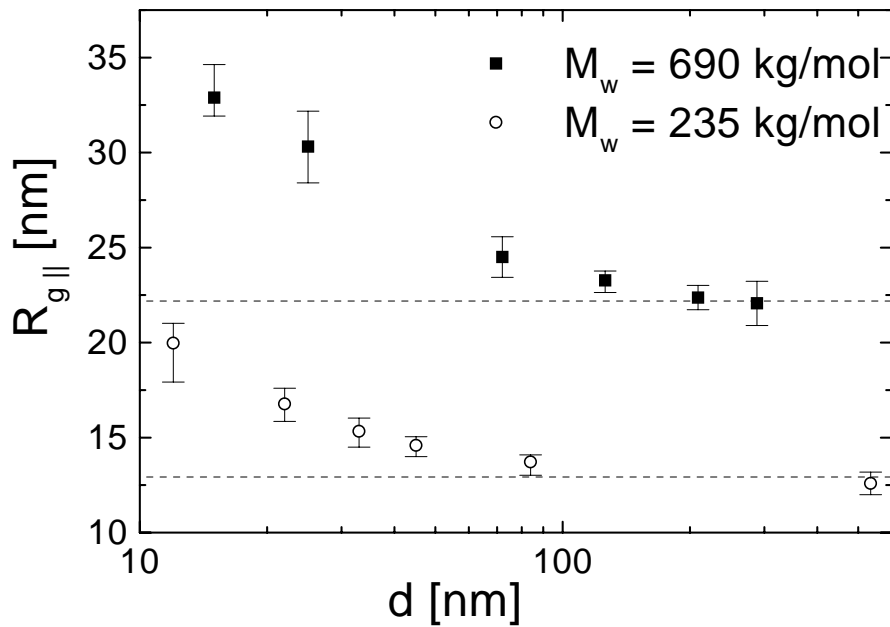


Abbildung 6.15: {SANS II} - Laterale Kettendimension $R_{g\parallel}$ als Funktion der Filmdicke d . Im Diagramm sind Probenserien mit einem mittleren Molekulargewicht von $\overline{M}_w \approx 690$ kg/mol (■) und $\overline{M}_w \approx 235$ kg/mol (○) dargestellt. Die gestrichelten Linien markieren den Gyrationradius im Bulk R_{g0} nach Gleichung (2.16) mit der beobachteten Segmentlänge von $a_0 = 6.79$ Å.

Filmdicke d/R_{g0} aufgetragen (siehe Abbildung 6.16). Die genauen Werte sind in Tabelle 6.15 zusammengefaßt. Solange die relative Kettendimension $R_{g\parallel}/R_{g0}$ den Wert

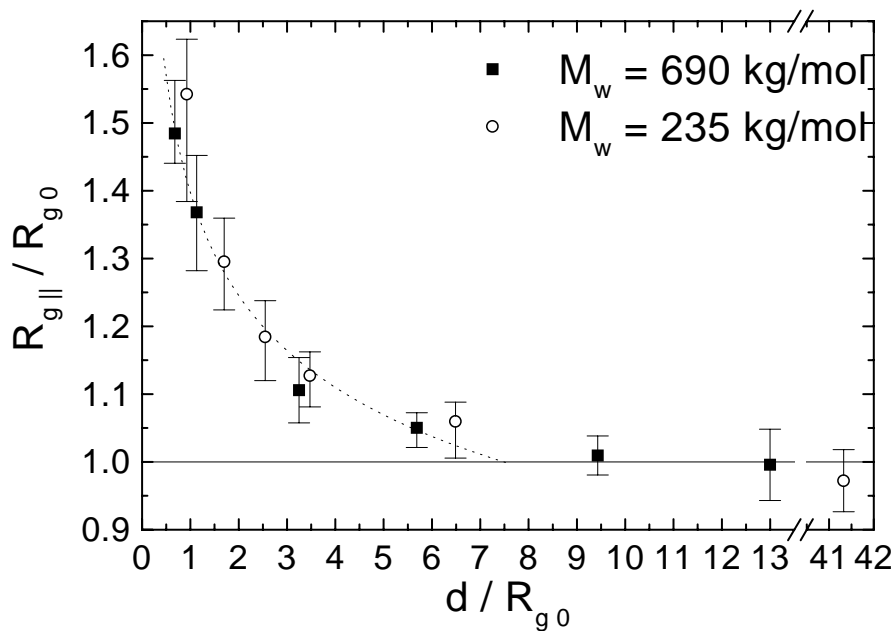


Abbildung 6.16: {SANS II} - Relative Änderung der lateralen Kettendimension $R_{g||}/R_{g0}$ als Funktion der auf den Gyrationradius im Bulk normierten Filmdicke d/R_{g0} . Das Diagramm zeigt die Ergebnisse für die Proben der Polymermischungen verschiedener Molekulargewichte: $\bar{M}_w \approx 690$ kg/mol (■) und $\bar{M}_w \approx 235$ kg/mol (○). Die durchgezogene Linie markiert den Gyrationradius im Bulk R_{g0} . Das Skalenverhalten der lateralen Kettenstreckung wird durch die gestrichelte Linie angedeutet.

eins besitzt, ist ein bulkähnliches Verhalten der Polymerketten vorhanden. Erreicht die Filmdicke die Größenordnung der Kettendimension, so steigt die relative laterale Kettenausdehnung stark an. Der Effekt der Kettenstreckung entlang der Filmoberfläche ist bereits ab einer Filmdicke von $d \approx 6R_{g0}$ zu beobachten, obwohl die Ausdehnung eines ungestörten Gaußknäuels $2R_{g0}$ beträgt. Bei ultradünnen Filmen in eingeschränkter Dimension $d \approx R_{g0}$ ist eine Deformation der mittleren Kettenkonformation von mehr als 40 % zu beobachten. Weiterhin ist zu erkennen, daß der relative Einfluß der Filmdicke auf die Kettenkonformation unabhängig von der Kettenlänge ist. Dieses universelle Verhalten gilt nur für relative Änderungen in Abhängigkeit von der normierten Filmdicke. In absoluten Dimensionen nimmt der Effekt der eingeschränkten Geometrie mit steigender Kettenlänge zu (siehe Abbildung 6.15). Hierbei ist anzumerken, daß die diffuse Streuung unter streifendem Einfall nur Informationen über eine charakteristische gemittelte Kettenausdehnung parallel zur Filmoberfläche liefert. Orientierungseffekte

Tabelle 6.15: {SANS II} - Relative Änderung des beobachteten lateralen Gyrationradius im Vergleich zu den absoluten bzw. mit dem Bulk-Gyrationradius $R_{g\circ}$ normierten Filmdicken.

Probe	d [nm]	$d/R_{g\circ}$	$R_{g\parallel}/R_{g\circ}$	$(R_{g\parallel}^{min} - R_{g\parallel})/R_{g\circ}$	$(R_{g\parallel}^{max} - R_{g\parallel})/R_{g\circ}$
Mc1	535	41.32	0.97	-0.046	0.046
Mc2	84	6.49	1.06	-0.054	0.029
Mc3	45	3.48	1.13	-0.046	0.035
Mc4	33	2.55	1.18	-0.064	0.054
Mc5	22	1.70	1.30	-0.071	0.064
Mc6	12	0.93	1.54	-0.158	0.081
Md1	288	13.00	1.00	-0.053	0.052
Md2	209	9.43	1.01	-0.029	0.029
Md3	126	5.69	1.05	-0.029	0.022
Md4	72	3.25	1.11	-0.048	0.048
Md5	25	1.13	1.37	-0.086	0.084
Md6	15	0.68	1.48	-0.044	0.078

können nicht von Deformationen der Einzelkettenkonformation unterschieden werden. Ferner wird bei der diffusen Streuung über die gesamte Probe gemittelt. Dabei wird ein Mittelwert aus eventuell stärker deformierten Kettenkonformationen an den Grenzflächen und weniger stark deformierten in der Mitte des Films gebildet.

6.1.4 Diskussion der Ergebnisse

Zusammenfassung der Meßergebnisse der verschiedenen Streuapparaturen

Vergleicht man die Messungen am D17 mit denen an der SANS II (siehe Abbildung 6.17), so stimmen die relativen Größen der mittleren lateralen Kettenausdehnung sehr gut überein. Trotz unterschiedlicher Rahmenbedingungen, wie beispielsweise der verwendete Meßaufbau, die Temperzeit der Proben und die Anzahl der Schichten, ist

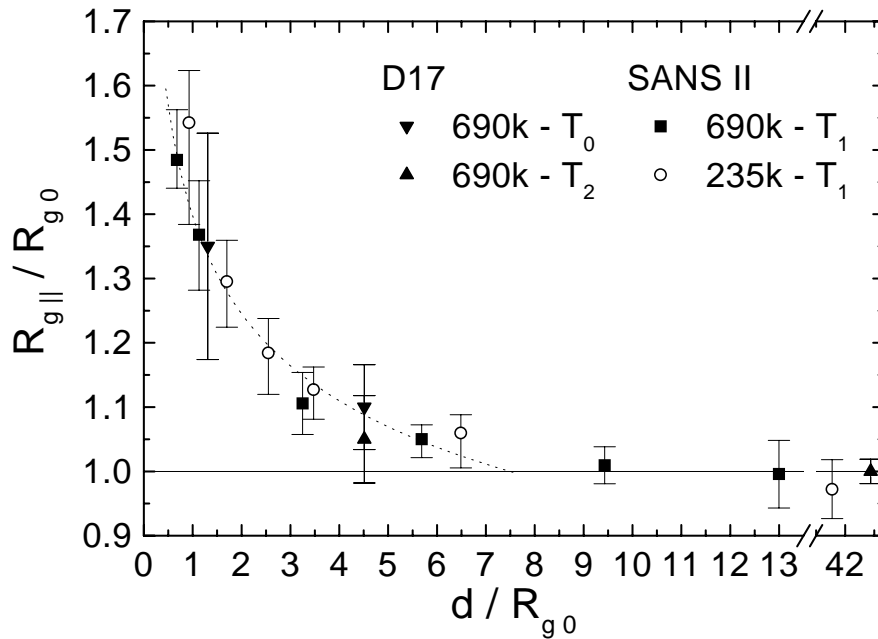


Abbildung 6.17: Ergebnisse der diffusen Streuung aus den verschiedenen Messungen der relativen lateralen Kettenausdehnung $R_{g||}/R_{g\circ}$ als Funktion der normierten Filmdicke $d/R_{g\circ}$. Das Diagramm zeigt die Messungen am D17 der ungetemperten (\blacktriangledown) und getemperten (\blacktriangle) Polymere mit einem mittleren Molekulargewicht von $\overline{M}_w \approx 690$ kg/mol. Weiterhin sind die Messungen an der SANS II der Polymere mit den Molekulargewichten $\overline{M}_w \approx 690$ kg/mol (\blacksquare) und $\overline{M}_w \approx 235$ kg/mol (\circ) dargestellt. T_0 bis T_2 bezeichnen die unterschiedlichen Temperstadien der Proben.

eindeutig ein systematisches Verhalten von $R_{g||}/R_{g\circ}$ zu erkennen. Der beobachtete Effekt der eingeschränkten Dimension auf die Kettenkonformation in dünnen Filmen ist also reproduzierbar.

Vergleich mit der Theorie

Aus Computersimulationen an nicht wechselwirkenden harten Wänden [Pak91, Bas96] wird ein ähnlicher Anstieg der lateralen Komponente des Gyrationradius vorhergesagt. In diesen Simulationen ist der Effekt vorwiegend durch eine Orientierung der „zigarenförmigen“ Einzelketten parallel zur Filmoberfläche begründet. Die Änderung der mittleren lateralen Kettenausdehnung beträgt etwa 30 – 50 % und liegt in derselben Größenordnung wie die durch diffuse Streuung beobachtete relative Kettenstreckung in dünnen Filmen. Im Gegensatz zu den Messungen beginnt hier der Einfluß der Filmdicke

auf die Kettenkonformation erst ab einer Filmdicke von $d < 2R_{g0}$. In ultradünnen Filmen ist durch eine Reorientierung der Ketten eine Erhöhung von $R_{g\parallel}$ um das 1.5-fache von R_{g0} zu erwarten [Pai97]. Die Untersuchung beschränkte sich auf kleine Molekulargewichte ($M_w < 40$ kg/mol). Eine Molekulargewichtsabhängigkeit wurde in diesem Modell durch den Grad der Anisotropie der „zigarrenförmigen“ Kettenkonformationen der Einzelketten realisiert. Unabhängig von der Kettenlänge wurde ein universelles Skalenverhalten von

$$\frac{R_{g\parallel}}{R_{g0}} \sim \left(\frac{d}{R_{g0}} \right)^{-1/6} \quad (6.33)$$

vorhergesagt. Die Ergebnisse der diffusen Streuung wurden hinsichtlich dieses Skalenverhaltens untersucht. Aus den Messungen resultiert für den Exponenten ein Wert von -0.166 ± 0.010 (siehe Abbildung 6.18), womit das theoretisch berechnete Skalenverhalten eindeutig bestätigt wird. In einem weiteren Modell [Kre90] wurde anhand von

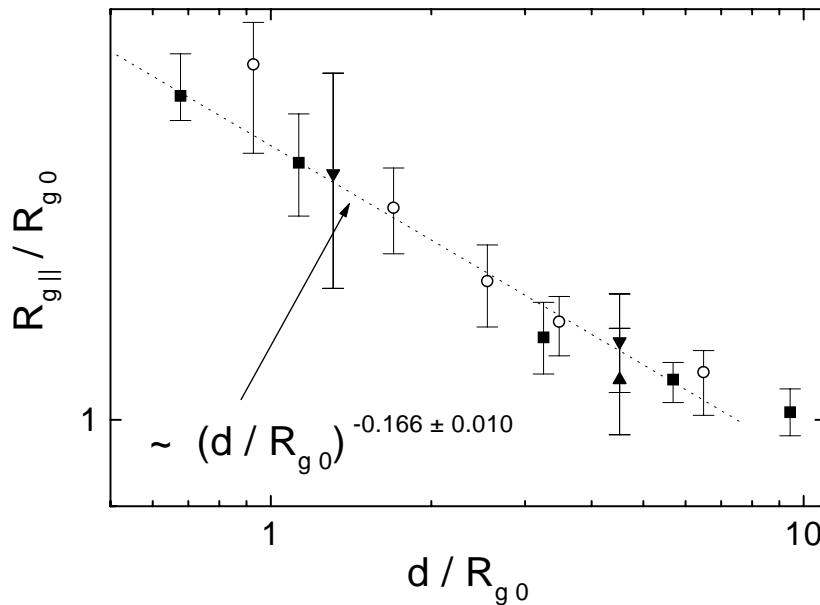


Abbildung 6.18: Skalenverhalten der relativen lateralen Kettenausdehnung $R_{g\parallel}/R_{g0}$ in Abhängigkeit der normierten Filmdicke d/R_{g0} . Die doppellogarithmische Auftragung enthält die Messungen (D17) der ungetemperten (▼) und getemperten (▲) Polymere mit einem mittleren Molekulargewicht von $\overline{M}_w \approx 690$ kg/mol und die Messungen (SANS II) der Polymere mit den Molekulargewichten $\overline{M}_w \approx 690$ kg/mol (■) und $\overline{M}_w \approx 235$ kg/mol (○). Die gestrichelte Linie zeigt den Fit für $d < 7R_{g0}$ des exponentiellen Skalenverhaltens nach Gleichung (6.33) an die experimentellen Daten.

Computersimulationen gezeigt, daß die verschiedenen Trägheitsmomente der „zigarrenförmigen“ Einzelketten unabhängig vom Molekulargewicht das Verhältnis

$$\langle R_{g1}^2 \rangle : \langle R_{g2}^2 \rangle : \langle R_{g3}^2 \rangle = 1.0 : 2.5 : 11.8 . \quad (6.34)$$

zueinander besitzen. Mit Hilfe der zwei- bzw. dreidimensionalen Mittelung über isotrop verteilte Ellipsoide [Fei87]

$$\langle R_g^2 \rangle_{2D} = \frac{R_1^2 + R_2^2}{4} \quad (6.35)$$

$$\langle R_g^2 \rangle_{3D} = \frac{R_1^2 + R_2^2 + R_3^2}{5} \quad (6.36)$$

mit den Halbachsen R_i mit demselben Verhältnis zueinander wie die Trägheitsmomente ergibt sich für die Ausrichtung der Längsachse R_3 der Ellipsoide parallel zur Filmoberfläche eine relative laterale Kettenstreckung von $R_{g\parallel}^{orient}/R_{g\parallel}^{iso} \approx 1.44$. Der Vergleich mit Abbildung 6.17 liefert eine entsprechende Filmdicke von $d \approx R_{g\circ}$. Dies bedeutet, daß sich die Einzelketten bei einer Verringerung der Filmdicke bis zu einer Dicke von $d = R_{g\circ}$ zunehmend parallel zur Filmoberfläche orientieren. Bei kleineren Filmdicken $d < R_{g\circ}$ findet eine zusätzliche Deformation der Kettenkonformation der Einzelketten statt.

Im Gegensatz zu den Computersimulationen ist die Störung der Kettenkonformation in realen dünnen Filmen nicht allein auf filmdickenabhängige Orientierungseffekte zurückzuführen, wie es für neutrale Wände der Fall ist, sondern es müssen zusätzlich Wechselwirkungen zwischen den Grenzflächen und den Polymerketten betrachtet werden. Im Fall einer attraktiven Wechselwirkung zwischen dem Glassubstrat und den Polymerketten kommt es zu einer verstärkten Ausrichtung der Polymerketten entlang dieser Grenzfläche. Dies führt zu einem vorzeitigen Einsetzen der Kettenstreckung $R_{g\parallel}$. Außerdem muß der Einfluß der Präparation auf die Konformation in dünnen Filmen berücksichtigt werden. Direkt nach der Präparation besitzt die Probe möglicherweise eine durch den Spincoat-Prozeß verursachte Nichtgleichgewichtsstruktur [MB98], welche trotz anschließendem Tempern der Probe erhalten bleibt. Liegt eine generell vorhandene filmdickenunabhängige Orientierung oder Deformation der Kettenkonformation in den substrat- oder oberflächennahen Schichten vor, so ist dieser Effekt bei

Bulkproben aufgrund der Mittelung über die gesamte Probe zu vernachlässigen. In dünnen Filmen hingegen werden diese grenzflächennahen Schichten mit abnehmender Filmdicke immer stärker gewichtet, bis sie schließlich den Großteil des gesamten Films ausmachen. Dadurch ist eine vorzeitige laterale Kettenstreckung zu beobachten. In den theoretischen Modellen bleiben diese Effekte unberücksichtigt. Hier werden ausschließlich Gleichgewichtszustände unter idealen Bedingungen betrachtet, was auf reale Systeme nicht immer zutrifft.

Für das Volumen eines Polymerknäuels gilt im isotropen Fall des Bulkmaterials:

$$V_{bulk} = \frac{4}{3}\pi R_{g\circ}^3. \quad (6.37)$$

Für dünne Filme mit einer gestreckten mittleren Kettenkonformation folgt:

$$V_{film} = \frac{4}{3}\pi R_{g\perp} R_{g\parallel}^2. \quad (6.38)$$

In eingeschränkter Dimension kann der Gyrationradius senkrecht zur Probenoberfläche $R_{g\perp}$ maximal der halben Filmdicke entsprechen. Das maximale relative Volumen V_{film}^{max}/V_{bulk} , das von einem Polymerknäuel eingenommen werden kann, hängt nur von der relativen Filmdicke und der relativen lateralen Kettenausdehnung ab:

$$\frac{V_{film}^{max}}{V_{bulk}} = \frac{1}{2} \frac{d}{R_{g\circ}} \left(\frac{R_{g\parallel}}{R_{g\circ}} \right)^2. \quad (6.39)$$

Die maximalen relativen Volumina der Polymerketten in ultradünnen Filmen mit $d < 2R_{g\circ}$ sind in Tabelle 6.16 dargestellt. Mit abnehmender relativer Filmdicke verringert sich die maximale räumliche Ausdehnung der Kettenkonformation kontinuierlich. Solange der Wert größer als eins ist, liegt ein affines Deformationsverhalten der Kettenkonformation vor. Die mittlere Konformation wird bei einer Streckung parallel zur Oberfläche zusätzlich vertikal gestaucht, so daß das Volumen der Kettenkonformation konstant bleibt. Dieses Verhalten ist analog zu Streck- bzw. Scherungsexperimenten an Polymeren [Hig94]. Für den normierten vertikalen Gyrationradius gilt:

$$\frac{R_{g\perp}}{R_{g\circ}} = \left(\frac{R_{g\parallel}}{R_{g\circ}} \right)^{-2}. \quad (6.40)$$

Bei der Probe Md6 mit dem dünnsten Film ergibt sich für das maximale Volumen ein Wert unterhalb eins. Es liegt kein affines Deformationsverhalten vor. Als Grenzwert für das affine Verhalten läßt sich eine Filmdicke von $d \approx R_{g\circ}$ abschätzen. Bei

Tabelle 6.16: Maximale relative Volumina V_{film}^{max}/V_{bulk} in ultradünnen Filmen.

Probe	d [nm]	$d/R_{g\circ}$	$R_{g\parallel}/R_{g\circ}$	V_{film}^{max}/V_{bulk}
Mc5	22	1.70	1.30 ± 0.068	1.44 ± 0.15
D50	29	1.31	1.35 ± 0.176	1.19 ± 0.31
Md5	25	1.13	1.37 ± 0.085	1.06 ± 0.13
Mc6	12	0.93	1.54 ± 0.120	1.10 ± 0.17
Md6	15	0.68	1.48 ± 0.061	0.74 ± 0.06

der räumlichen Ausdehnung der mittleren Kettenkonformation handelt es sich nur um ein „scheinbares“ Volumen, das nicht dem Platzbedarf einer einzelnen Polymerkette entspricht, sondern auch benachbarte Ketten umfaßt. Eine Abnahme des „scheinbares“ Volumens der Polymerkette auf Werte kleiner eins deutet auf eine Verringerung des Durchdringungsgrads angrenzender Polymerketten bzw. des Verschlaufungsgrads der Polymerkette hin. Je weiter die Filmdicke abnimmt, desto stärker werden die umliegenden Polymerketten herausgedrückt [Bin92, Kre90]. Die Ketten werden zunehmend isoliert. Aus Gleichung (6.33) läßt sich das theoretisch zu erwartende Skalenverhalten für das „scheinbares“ Volumen herleiten:

$$\frac{V_{film}^{max}}{V_{bulk}} \sim \left(\frac{d}{R_{g\circ}} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (6.41)$$

Struktur und Dynamik der Polymerketten

Das Interdiffusionsverhalten von Polymeren in eingeschränkter Dimension wurde am selben Probensystem ($M_w^{PSh} \approx 711$ kg/mol, $M_w^{PSd} \approx 672$ kg/mol) untersucht [Kuh99], wobei die Proben auf Glassubstraten nach demselben Präparationsverfahren hergestellt wurden wie bei den Untersuchungen der Kettenkonformation. Bei einer Temperzeit von $\tau_{ref} = 25000$ min bei $T_{ref} = 120$ °C wurde eine Erhöhung der Grenzflächenbreite in Abhängigkeit von der Filmdicke beobachtet (siehe Abbildung 6.19). Die attraktive Wechselwirkung zwischen Polymer und Substrat, die normalerweise die Mobilität der Polymerketten maßgeblich reduziert [Man91b, Bin96], wurde durch Einführen ei-

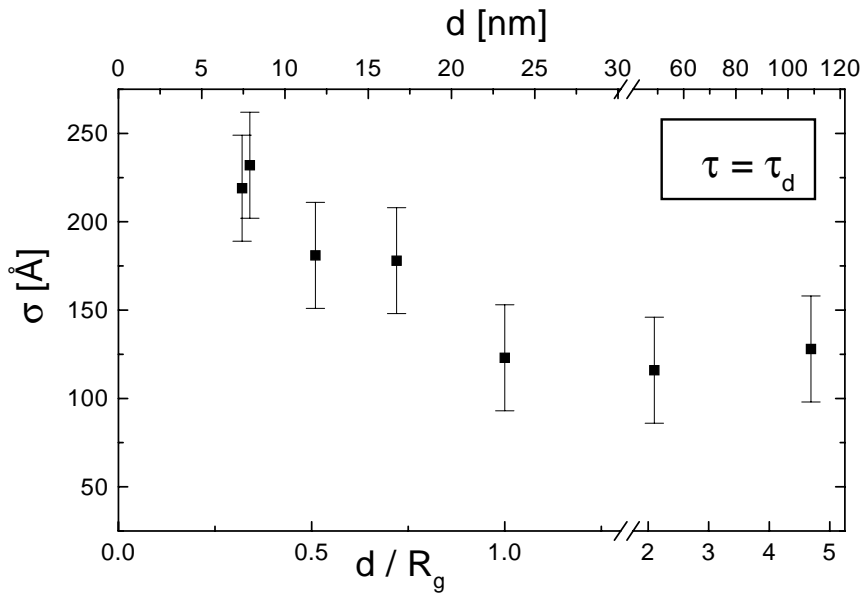


Abbildung 6.19: Grenzflächenbreite σ als Funktion der normierten Filmdicke bei einer Temperzeit von $\tau_{ref} = 25000$ min, aus [Kuh99b].

nes Abstandsfilms der Dicke $d \approx 90$ nm weitgehend abgeschirmt. Im Gegensatz zur Kettenkonformation wurde eine signifikante Abweichung vom Bulkverhalten erst bei Filmdicken $d \leq R_{g\circ}$ festgestellt. Die Diskrepanz zwischen dem Beginn des Einflusses der eingeschränkten Dimension auf die Struktur ($d \leq 6R_{g\circ}$) und Dynamik ($d \leq R_{g\circ}$) läßt sich folgendermaßen erklären:

Das Interdiffusionsverhalten von Polymerketten an der Polymer–Polymer–Grenzfläche wird durch Bewegungen einzelner Kettensegmente und Kettenenden bestimmt, deren freie Beweglichkeit durch Verschlaufungen mit Kettensegmenten der eigenen oder angrenzenden Polymerketten behindert wird. Dadurch sind die Abweichungen des Interdiffusionsverhaltens in ultradünnen Filmen vom Bulkverhalten nicht allein auf Entropieeffekte der gestreckten Kettenkonformation zurückzuführen, sondern es besteht nur ein indirekter Zusammenhang zwischen der Interdiffusion und der mittleren Kettenkonformation. Zur Interdiffusion zählen neben der Bewegung der Kettenenden, deren Dichte in der Nähe einer Grenzschicht gegenüber dem Bulkwert erhöht ist [Bas95, Bit90, Pak91], auch die durch Verschlaufungen eingeschränkten Bewegungen der einzelnen Kettensegmente. In ultradünnen Filmen ist der Anteil der senkrecht zur Grenz-

fläche ausgerichteten Verschlaufungen mit angrenzenden Polymerketten aufgrund der eingeschränkten Geometrie reduziert. Durch die überwiegend lateral ineinander verschlungenen Polymerketten wird die vertikale Diffusion der Kettensegmente über die Polymer-Polymer-Grenzfläche weniger stark behindert als im Bulk. Die Folge ist eine erhöhte Mobilität an der Grenzfläche. Im vorigen Teilabschnitt wurde gezeigt, daß bei Filmdicken mit $d < R_{g\circ}$ das scheinbare Volumen der mittleren Kettenkonformation nicht mehr konstant bleibt, und sich mit abnehmender Filmdicke der Verschlaufungs- bzw. Durchdringungsgrad mit den angrenzenden Polymerketten verringert. Eine weitere Ursache für die Diskrepanz zwischen Struktur- und Dynamikuntersuchungen liegt darin, daß unterschiedliche Bereiche der Probe berücksichtigt werden. Bei der Bestimmung der mittleren Kettenkonformation mit der diffusen Streuung wird über die gesamte Probendicke gemittelt. Filmdickenunabhängige Orientierungen der Einzelketten in der Nähe der Grenzflächen werden bei abnehmender Filmdicke immer stärker gewichtet und führen zu einem vorzeitigen Anstieg der lateralen Kettenausdehnung $R_{g\parallel}$ bei $d < 6R_{g\circ}$. Aus Abbildung 6.19 ist zu erkennen, daß die maximale Grenzflächenbreite bei der Untersuchung des Interdiffusionsverhaltens in der Größenordnung von $1R_{g\circ}$ liegt. Bei der Interdiffusion werden daher nur Effekte von grenzflächennahen Ketten beobachtet. Da überwiegend die filmdickenunabhängige Kettenkonformation im Grenzflächenbereich betrachtet wird, ist im Gegensatz zur Strukturuntersuchung dasselbe dynamische Verhalten bei dünnen wie bei dicken Filmen zu erwarten. Erst wenn die Kettenkonformation der Einzelketten durch die eingeschränkte Dimension zusätzlich deformiert wird, ist ein filmdickenabhängiges Verhalten zu beobachten.

Fazit: Durch die Orientierung der „zigarrenförmigen“ Einzelketten bleibt die Dynamik der Ketten unverändert. Gestreckte Konformationen der Einzelketten führen zu einer beschleunigten Kettenbewegung der Ketten an der Grenzfläche, da zusätzlich noch Entropieeffekte zu berücksichtigen sind.

Aus Abbildung 6.19 ist eine Filmdickenabhängigkeit des Interdiffusionsverhalten bei $d < R_{g\circ}$ zu beobachten. Dieses filmdickenabhängige Verhalten deckt sich sowohl mit dem im vorigen Teilabschnitt berechneten Auftreten einer zusätzlichen Deformation der Einzelkettenkonformation im Anschluß an die Orientierung der Einzelketten parallel

zur Filmoberfläche als auch mit dem ermittelten Beginn der Isolation der Ketten. Da sich viele der in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Effekte der eingeschränkten Dimension nur auf grenzflächennahe Schichten beziehen, trifft hier die gleiche Argumentation bezüglich der Spanne der Effekte zu.

Vergleich mit Ergebnissen der Neutronenkleinwinkelstreuung

Mit Hilfe der SANS-Technik wurden fünf ultradünne Polystyrolfilme verschiedener Molekulargewichte mit einer festen Filmdicke von etwa 19 nm untersucht [Shu93]. In Abbildung 6.20 ist der Vergleich zwischen den Ergebnissen aus den SANS-Messungen in Transmissionsgeometrie und den Ergebnissen der diffusen Streuung in Reflexionsgeometrie gezeigt. Aus dem Schaubild ist zu erkennen, daß beide Meßmethoden nahezu

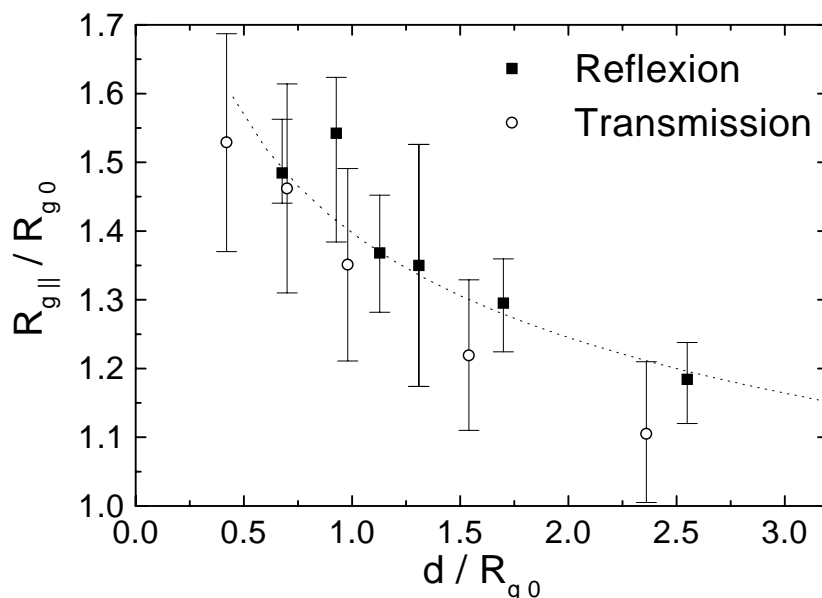


Abbildung 6.20: Vergleich zwischen den Ergebnissen der Neutronenkleinwinkelstreuung in Transmission (○) [Shu93] und der diffusen Streuung in Reflexion (■) an dünnen Polystyrolfilmen. Die gestrichelte Linie zeigt das exponentielle Skalenverhalten der Kettenausdehnung aus der diffusen Streuung.

dasselbe Resultat liefern. Die Punkte der SANS-Messungen liegen zwar etwas unterhalb der Punkte der diffusen Streumessungen, die leichten Abweichungen der beiden Kurven voneinander lassen sich jedoch durch die unterschiedlichen Präparationsverfahren erklären. Um das nötige Streuvolumen für die Transmissionsgeometrie zu erhalten,

wurden Mehrfachfilme aus 60000 Schichten durch Aufspreizen der Polymerlösung auf Wasser und anschließendem Floaten präpariert. Bei einer so hohen Zahl an übereinander geschichteten Filmen ist anzunehmen, daß durch Faltenbildung und Verwerfungen nicht alle Filme plan aufeinander liegen, und somit ein etwas zu geringer Wert für $R_{g\parallel}$ beobachtet wird. Beim Spincoat-Verfahren dagegen kann eine Vororientierung der Polymerketten parallel zur Filmoberfläche auftreten, was zu einer Erhöhung von $R_{g\parallel}$ führt. Bei der diffusen Streuung sowie bei der Kleinwinkelstreuung ist gegenüber den theoretischen Modellen eine vorzeitige laterale Streckung der mittleren Kettenkonformation zu beobachten, was auf eine zusätzliche laterale Ausrichtung der Einzelketten in den grenzflächennahen Schichten hindeutet. Prinzipiell liefern beide Meßmethoden im Rahmen der Meßgenauigkeit dasselbe Ergebnis. Die Übereinstimmung beider Untersuchungen zeigt, daß die diffuse Neutronenstreuung als Alternative zur Neutronenkleinwinkelstreuung zur Untersuchung der Kettenkonformation in eingeschränkter Dimension sehr gut geeignet ist. Gegenüber der Anforderung einer Mindestprobendicke für Transmissionsexperimente müssen die Proben für die Reflexionsgeometrie hinreichend glatt sein, damit die diffuse Volumenstreuung der Polymerketten stärker hervortritt als die Grenzflächenstreuung aufgrund von Rauigkeit.

6.2 Bestimmung der Rauigkeitskorrelationen in Doppelfilmen aus Polystyrol

Aus experimentellen Untersuchungen ist bereits bekannt [MB98], daß dünne Polystyrolfilme nach dem Spincoaten Rauigkeitskorrelationen zwischen dem Substrat und der Filmoberfläche aufweisen, die durch Tempern der Proben oberhalb der Glastemperatur T_g zerstört werden. Bei Mehrfachfilmen ist das Verhalten der korrelierten Rauigkeit komplexer und wurde bisher noch nicht untersucht. Im folgenden werden Doppelschichtsysteme betrachtet, bei denen zwei Polystyrolfilme durch Spincoaten hergestellt und anschließend aufeinander gefloatet wurden. Es wurde sowohl die Filmdicke variiert als auch das Verhalten beim Tempern untersucht. In diesem Zusammenhang wurde der Einfluß der eingeschränkten Dimension auf das Verhalten der Rauigkeitskorre-

lationen studiert. Ultradünne Filme wurden mit relativ dicken, bulkartigen Filmen verglichen, um Informationen darüber zu erhalten, inwieweit sich das Verhalten der Rauigkeitskorrelationen durch eine gestörte Kettenkonformation ändert. Da Reflexionsexperimente nur die über die gesamte Probenfläche gemittelte Rms-Grenzflächenrauigkeit [Rus90], nicht aber lokale korrelierte Rauigkeitsprofile liefern, wurde die konforme Rauigkeit von Doppelfilmen mittels diffuser Streuung unter streifendem Einfall untersucht. Zur experimentellen Beobachtung von Rauigkeitskorrelationen in Homopolymeren wurden Neutronen verwendet. Für Poly-para-bromstyrol auf Polystyrol reichte der Kontrast zwischen den beiden Polymeren auch für die diffuse Röntgenstreuung aus.

6.2.1 Bestimmung der Korrelationslängen

Für Doppelfilme sind im Prinzip zwei unterschiedliche Modellvorstellungen denkbar. Einerseits kann sich ein flexibler Deckfilm vollständig an seinen Unterfilm anpassen, und eine Korrelation zwischen beiden Filmen entsteht. Andererseits verhindert eine erhöhte Steifigkeit des Deckfilms den vollständigen direkten Kontakt mit dem Unterfilm, und die Profile beider Filme bleiben unabhängig voneinander. Dies führt zu einer eigenständigen Konformität des Deckfilms. Da die Biegesteifigkeit der Polymerfilme stark von der Mobilität und Flexibilität der Polymerketten abhängt [Sta91, Rei93], sind Einflüsse der eingeschränkten Dimension auf das Verhalten der konformen Rauigkeit bei dünnen Filmen zu erwarten, deren Filmdicke in der Größenordnung der Kettendimension ($d \leq 2R_g$) liegt. Dieser Effekt kann sich beim Tempern weiter verstärken bzw. abschwächen. Zum einen ist wie bei Einzelfilmen ein rasches Verschwinden der Rauigkeitskorrelationen in Doppelfilmen durch die Minimierung der freien Oberflächenenergie zu erwarten [And88]. Zum anderen wird der Deckfilm eines Doppelschichtsystems beim Erwärmen flexibler und kann somit leichter dem Profil des Unterfilms folgen. Das Verhalten der Rauigkeitskorrelationen in Doppelfilmen wird im folgenden in Abhängigkeit von der Filmdicke näher untersucht.

Experimentelle Durchführung

Zur Untersuchung der korrelierten Rauigkeit in Doppelfilmen wurden Probensysteme bestehend aus einem Unterfilm und einem Deckfilm hergestellt. Als Unterfilm wurden Spincoat-Filme aus rein deuteriertem Polystyrol PSd ($M_w \approx 672$ kg/mol) verwendet. Der Deckfilm aus einer 50:50-Mischung aus PSh ($M_w \approx 711$ kg/mol) und PSd ($M_w \approx 672$ kg/mol) wurde nach dem Spincoaten auf den Unterfilm gefloatet. Als Substrate wurden $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ Floatglasplatten verwendet. Abbildung 6.21 zeigt den Aufbau des Probensystems. Die Kontrastierung des Probensystems ermöglicht eine Detektion

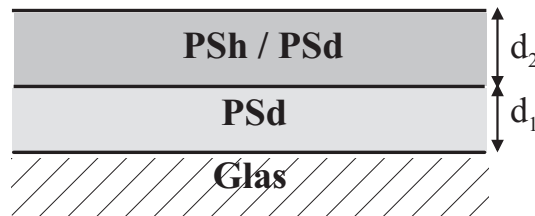


Abbildung 6.21: {SURF} - Aufbau des Probensystems zur Messung von Rauigkeitskorrelationen.

der korrelierten Rauigkeit zwischen Deck- und Unterfilm sowie zwischen den beiden Grenzflächen der Einzelfilme selbst. Die Intensität der diffusen Streuung wird durch den hohen Anteil an deuteriertem Polymer verstärkt. Da die Einzelfilme aus demselben Material bestehen, müssen keine zusätzlichen Wechselwirkungen zwischen den beiden Filmen betrachtet werden.

Zur Untersuchung von Effekten der eingeschränkten Dimension auf das Verhalten der Rauigkeitskorrelationen von Doppelfilmen wurden zwei Probensysteme unterschiedlicher Dicke miteinander verglichen, wobei die Probe mit einem Deckfilm der Filmdicke von $d_2 \approx 200$ nm repräsentativ für dicke Filme ist, und die Probe mit einem Deckfilm der Dicke $d_2 \approx 30$ nm repräsentativ für die eingeschränkte Dimension ($d \leq 2R_g$) ist. Die Unterfilme hatten jeweils eine Dicke von $d_1 \approx 96.5$ nm. Von jedem Probensystem wurden zwei identische Proben präpariert. Eine der beiden Proben wurde im Ofen bei einer Temperatur von $T_{ann} = 130$ °C 2 h lang getempert. Dies entspricht einer Temperzeit von $\tau_{ref} \approx 1700$ min bei einer Referenztemperatur von $T_{ref} = 120$ °C. Die Temperzeit wurde innerhalb des Rouse-Regimes der Interdiffusion von Poly-

meren [Sta91] gewählt, um das Skalenverhalten der Rauigkeitskorrelationen mit dem Interdiffusionsverhalten vergleichen zu können. Da die Komponenten der Einzelfilme miteinander kompatibel sind, muß davon ausgegangen werden, daß die Polymerketten an der Polymer–Polymer–Grenzschicht zwischen beiden Filmen interdiffundieren, was sich sehr stark auf das Verhalten der konformen Rauigkeit auswirkt. Die zweite Probe wurde in ungetempertem Zustand gemessen, um das Anfangsstadium der Rauigkeitskorrelationen ohne den Einfluß des Interdiffusionsverhaltens zu bestimmen. Als Referenzprobe diente ein Einzelfilm aus PSd, der gleichzeitig als Unterfilm der Doppelfilme fungierte. Diese Probe wurde im Gegensatz zu den anderen Proben 30 min lang bei einer Temperatur von $T_{ann} = 152$ °C getempert, was einer Temperzeit von $\tau_{ref} \approx 16000$ min entspricht. Die Parameter der einzelnen Proben sind in Tabelle 6.17 zusammengefaßt.

Tabelle 6.17: $\{SURF\}$ - Übersicht über die verwendeten Proben.

Probe	d_1 [nm]	d_2 [nm]	T_{ann} [°C]	t_{ann} [min]	τ_{ref} [min]
S1	96.5 ± 1.0	–	152 ± 0.5	30	16000
S2	96.7 ± 1.0	200.0 ± 2.0	–	–	–
S3	97.0 ± 1.0	198.0 ± 3.0	130 ± 0.5	120	1700
S4	96.1 ± 1.0	30.4 ± 0.5	–	–	–
S5	96.1 ± 1.0	30.2 ± 2.0	130 ± 0.5	120	1700

Die Proben wurden am SURF des ISIS in Didcot (siehe Kapitel 4.1.4) in Reflexionsgeometrie unter einem festen Einfallswinkel von $\theta_i = 0.7^\circ$ gemessen. Die Schlitzhöhen wurden auf $s_1 = 1.02$ mm und $s_2 = 1.08$ mm eingestellt. Der Abstand zwischen Probe und Detektor betrug $l_{det} = 2880$ mm. Die Meßzeit der einzelnen Probe betrug 5 h. Aufgrund der relativ schwachen Intensität der diffusen Streuung wurde ein Aufbau gewählt, bei dem die horizontalen Blenden weit geöffnet wurden. Die zweidimensionale Streuintensität wurde somit über die y -Achse des Detektors integriert. Demzufolge erhält man keinerlei Information über q_y .

Auswertung der Daten

Im reziproken Raum beschreibt ein Detektor-Scan einen parabelförmigen Weg in der $q_x q_z$ -Ebene und schneidet sowohl einen der beiden Äste der Yoneda-Streuung als auch den Grat der spekulären Reflexion. In einem typischen Scan erscheinen beide als Peaks, wobei die Intensitäten von der Rauigkeit der Probe und vom gewählten Einfallswinkel θ_i abhängen [Yon63]. Im Fall von korrelierter Rauigkeit wird zusätzlich die resonant diffuse Streuung geschnitten, welche parallel zur q_x -Achse verläuft (siehe Kapitel 3.3.1). Der Abstand zwischen den zueinander korrelierten Grenzflächen (Korrelationslänge ξ) läßt sich direkt aus dem Abstand der Modulationen der resonant diffusen Streuung bestimmen [Ste96]. In Abbildung 6.22 ist ein schematisches Diagramm der gemessenen $q_x q_z$ -Ebene des reziproken Raums gezeigt. Neben dem charakteristischen Verlauf der diffusen Streuung sind Beispiele für verschiedene Scanarten aufgetragen. Ein großer Vorteil des experimentellen Aufbaus ist die zweidimensionale, orts aufgelöste Flugzeitmessung der gestreuten Neutronen. Dies ermöglicht die simultane Messung einer großen Anzahl von Detektor-Scans entsprechend der Summe der einzelnen Wellenlängenkanäle. Um dasselbe Ergebnis bei herkömmlichen Aufbauten mit nur einer festen Wellenlänge zu erreichen, müssen eine Vielzahl von einzelnen Messungen mit verschiedenen Einfallswinkeln durchgeführt werden. Die Summe all dieser Detektor-Scans ist in der sogenannten „ $\lambda\theta$ “-Auftragung dargestellt, wobei jede vertikale Spalte den Detektor-Scan für eine feste Wellenlänge λ anzeigt. Der variable Ausfallswinkel θ_f wird der Einfachheit halber in den Schaubildern mit θ bezeichnet. Die Handhabung mit der $\lambda\theta$ -Auftragung ist etwas ungewöhnlich und wird an dieser Stelle ausführlich diskutiert und mit der üblicheren Auftragung von Detektor-Scans verglichen. Da die Proben unter einem festem Einfallswinkel θ_i gemessen wurden, befindet sich der spekuläre Peak immer an derselben Stelle des Detektors. Im $\lambda\theta$ -Bild erscheint der q_z -Scan (Reflektivität) als horizontale Linie von rechts nach links. Der Yoneda-Ast wandert aufgrund seiner veränderten Winkelabhängigkeit (siehe Gleichung (6.42)) für kleinere Wellenlängen schräg nach unten.

$$\theta_{spec}(\lambda) = \theta_i$$

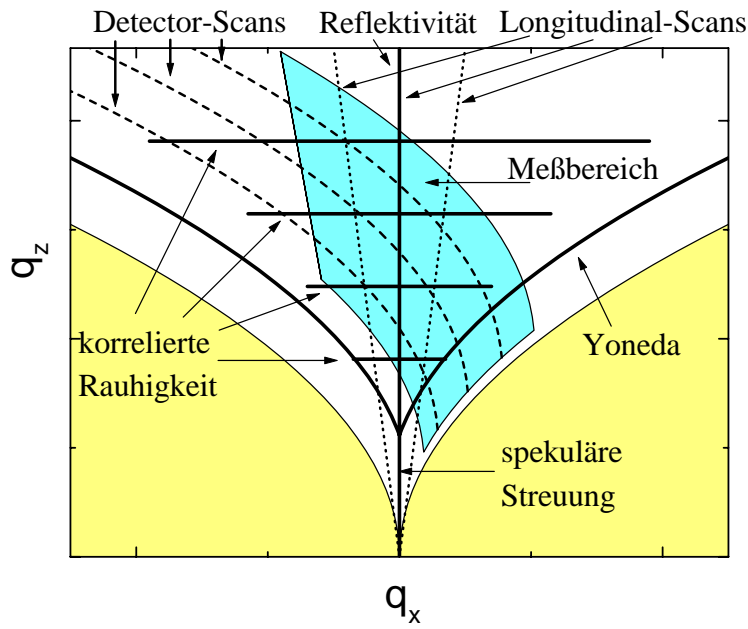


Abbildung 6.22: Schematische Darstellung der Streuung von Rauigkeitskorrelationen im reziproken Raum. Gezeigt ist der Verlauf der spekulären Streuung (vertikale Linie bei $q_x = 0$) sowie die beiden Yoneda-Äste. Die resonant diffuse Streuung im Fall von korrelierter Rauigkeit ist durch parallel zur q_x -Achse ausgerichtete Linien angedeutet. Im Schaubild sind außerdem verschiedene Scanarten (Detektor-Scans und Longitudinal-Scans) durch die gestrichelten und gepunkteten Linien dargestellt. Die hellgrau unterlegte Fläche markiert den Bereich des reziproken Raums, der bei Experimenten mit $\theta_i, \theta_f > 0$ prinzipiell nicht zugänglich ist. Die dunkelgrau unterlegte Zone zeigt den Ausschnitt aus der $(q_x q_z)$ -Ebene für den verwendeten speziellen Meßaufbau.

$$\theta_{Yon}(\lambda) = \theta_c(\lambda) = \lambda \sqrt{\frac{b \varrho_n}{\pi}} \quad (6.42)$$

In Abbild 6.23 ist der Zusammenhang zwischen dem Detektorbild ($\psi\theta$ -Auftragung) und der $\lambda\theta$ -Auftragung zur Verdeutlichung dargestellt. Die Intensität des Yoneda-Peaks sowie des spekulären Bands fällt für kleinere Wellenlängen stark ab. Dies entspricht einem Verhalten bei ansteigendem Ausfallswinkel bei einem Aufbau mit fester Wellenlänge. Für große Wellenlängen erscheint der Yoneda in der $\lambda\theta$ -Auftragung keilförmig, da derselbe Winkelbereich einen immer kleiner werdenden q_z -Bereich darstellt und somit einem „Zoomen“ in den reziproken Raum gleichkommt. Umgekehrt dehnt sich die Breite konstanter Δq_z -Intervalle mit abfallender Wellenlänge immer mehr aus, was zu einer Verzerrung des $\lambda\theta$ -Bildes führt. Im Fall von korrelierter Rauigkeit tritt die

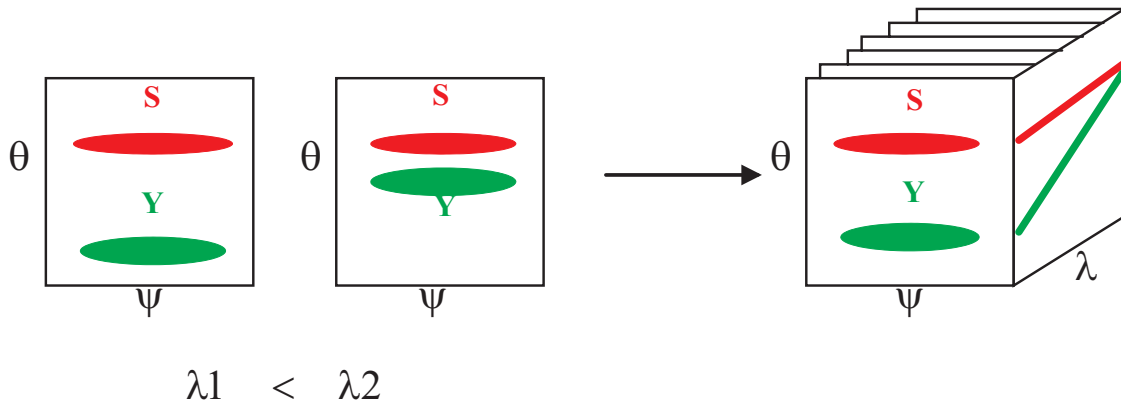


Abbildung 6.23: Schematische Darstellung der $\lambda\theta$ -Auftragung. Das $\lambda\theta$ -Bild setzt sich aus einzelnen $\psi\theta$ -Bildern für verschiedene Wellenlängen λ zusammen. Über den Winkel ψ wird dabei integriert. Der spekuläre Peak ist mit S, der Yoneda-Peak mit Y bezeichnet.

resonant diffuse Streuung im reziproken Raum konzentriert in parallel zur q_x -Achse orientierten, bänderartigen Regionen auf (siehe Abbildung 6.22). Die Bänder sind dabei in konstanten Δq_z -Abständen angeordnet. Im $\lambda\theta$ -Bild führt dies zu Linien konstanter Intensität, deren Steigung für kleinere Wellenlängen kontinuierlich zunimmt (siehe Abbildung 6.24).

Für eine gegebene Wellenlänge (vertikaler Schnitt durch das $\lambda\theta$ -Bild) läßt sich direkt aus dem Abstand der Intensitätsmaxima die Dicke der konformen Schicht bestimmen. Dasselbe Resultat liefert auch ein horizontaler Schnitt durch das $\lambda\theta$ -Bild, welcher einem Longitudinal-Scan im reziproken Raum entspricht. Da die Wellenlängenauflösung mit 1000 Kanälen sehr viel besser als die Pixelauflösung in θ_f mit 46 Kanälen ist, werden horizontale Schnitte durchgeführt. Um dabei eine Verschmierung der Streuintensität sowohl durch den spekulären als auch durch den Yoneda-Peak zu vermeiden, werden nur Schnitte im Bereich $0.87^\circ \leq \theta_f \leq 0.96^\circ$ verwendet. Nach Umrechnung von λ und θ_f in q_z werden die einzelnen Schnitte aufsummiert, wobei mehrere Wellenlängenkanäle zur Verbesserung der Statistik zusammengefaßt sind. Weiterhin erfolgt eine Normierung der Schnitte auf die Wellenlängenverteilung des Neutronenstrahls. Bei einer zweidimensionalen Darstellung der diffusen Streuung in der $\lambda\theta$ -Auftragung wurde auf die Normierung der Intensitäten in Abhängigkeit der Wellenlänge verzichtet, da

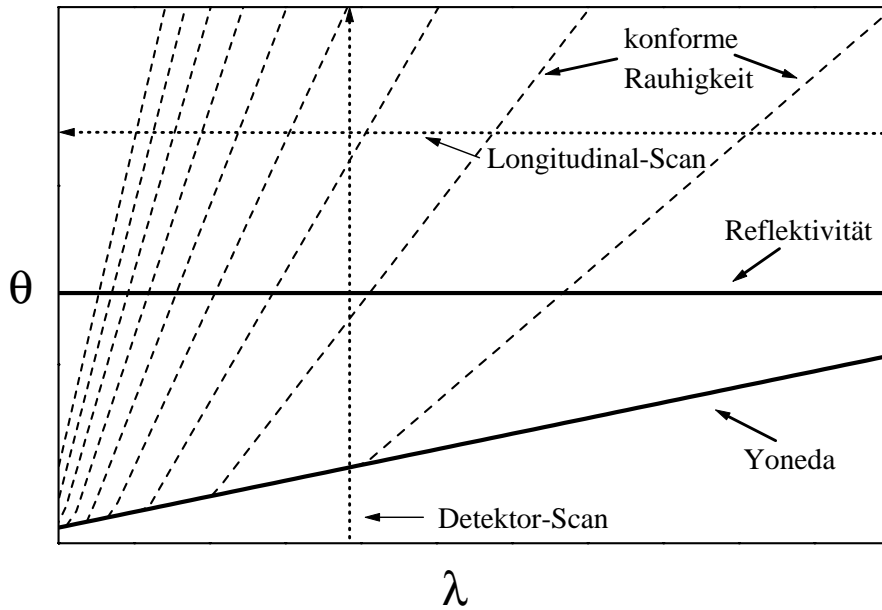


Abbildung 6.24: Darstellung der resonant diffusen Streuung im $\lambda\theta$ -Bild. Neben der spekulären Reflexion und dem Yoneda-Ast (durchgezogene Linien) sind die Bänder der resonant diffusen Streuung (gestrichelte Linien) der Rauigkeitskorrelationen zu erkennen. Außerdem sind die Richtungen der unterschiedlichen Scanarten (punktierter Linien) eingezeichnet.

das Maximum der Verteilung im Bereich von $\lambda \approx 3 \text{ \AA}$ dem starken Intensitätsabfall für kleinere λ entgegenwirkt. Die $\lambda\theta$ -Auftragung erscheint somit über einen größeren Bereich anschaulicher.

Falls korrelierte Rauigkeit vorhanden ist, lassen sich die entsprechenden Korrelationslängen ξ aus dem Abstand der Modulationen über die eindimensionale Bragg-Bedingung [Hol94]

$$\xi = \frac{2\pi}{\Delta q_z} \quad (6.43)$$

bestimmen. Sind mehr als zwei Grenzschichten miteinander korreliert, erhält man Interferenzen zwischen den jeweils zueinander korrelierten Grenzflächen. Der totale Wirkungsquerschnitt der diffusen Streuung eines Doppelschichtsystems läßt sich mit Hilfe der DWBA berechnen [Hol94]. Die Gleichung (3.48) der diffusen Streuung enthält etwa 20 Parameter, von denen höchstens 8 Parameter anhand der Reflektivität bestimmt werden können. Um die Korrelationslängen der konformen Grenzschichten zu berechnen, macht ein Fit an die experimentellen Daten durch Gleichung (3.48) mit

12 freien Parametern keinen Sinn. Eine effizientere Methode, die verschiedenen, sich überlagernden Anteile der korrelierten Rauigkeit näherungsweise zu bestimmen, ist mit einem einfachen Modell von überlagerten Sinuswellen möglich. Dieses Modell beschreibt jedoch nicht exakt die diffuse Streuung und ist nur als Näherung anzusehen. Die Modulationen der diffusen Streukurven werden mit einer Funktion angefitet, die aus einer Überlagerung von einem q^{-4} -Abfall und einer Kombination von bis zu drei Sinuswellen besteht:

$$y_{sin} = A_1 \sin(\omega_1 x - \varphi_1) + A_2 \sin(\omega_2 x - \varphi_2) + \dots \quad (6.44)$$

Die Amplituden der einzelnen Sinusschwingungen werden mit A_i bezeichnet, die Frequenzen mit ω_i und die Phasenverschiebungen mit φ_i .

Ergebnisse

Die zweidimensionalen Streubilder der verschiedenen Proben sind als $\lambda\theta$ -Auftragung in den Abbildungen 6.25 bis 6.27 dargestellt. In allen Messungen ist der Verlauf der spekulären Reflexion sowie der Yoneda-Streuung deutlich sichtbar. Weiterhin ist auch die streifenförmige Intensitätsverteilung der Rauigkeitskorrelationen erkennbar, welche bei den getemperten Doppelfilmen nur sehr schwach ausgeprägt ist. Für eine quantitative Datenanalyse wurden die im vorigen Teilabschnitt beschriebenen Longitudinal-Scans durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.28 zusammengefaßt. Sämtliche Proben weisen Modulationen der resonant diffusen Streuung in q_z -Richtung auf, was auf eine Korrelation der Grenzschichten der Doppelschichtsysteme hindeutet. Obwohl manche Proben Interferenzerscheinungen aufzeigen, ist eine Separation der einzelnen Korrelationslängen möglich, da sich die Filmdicken von Deck- und Unterfilm des Doppelschichtsystems deutlich voneinander unterscheiden. Die Parameter der in Abbildung 6.28 gezeigten Sinuswellen sind in Tabelle 6.18 zusammengefaßt. Aus den Periodenlängen

$$q_{periode} = \frac{2\pi}{\omega} \quad (6.45)$$

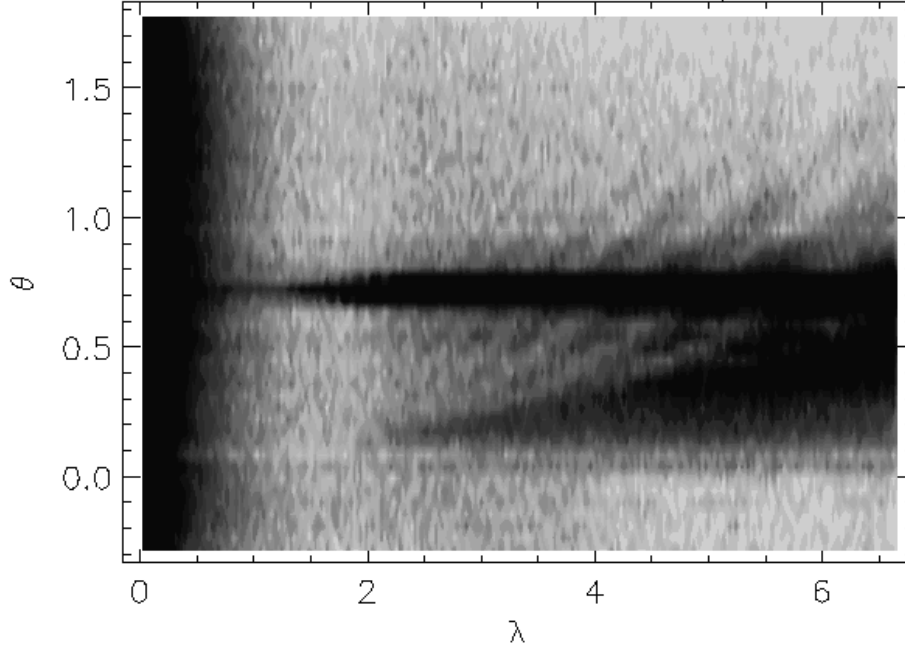


Abbildung 6.25: {SURF} - $\lambda\theta$ -Bild des getemperten Einzelfilms S1 mit $d_1 \approx 97$ nm. Die Intensität ist logarithmisch aufgetragen, wobei schwarz der maximalen und weiß der minimalen Intensität entspricht. Deutlich zu erkennen sind die streifenförmigen Bänder der resonant diffusen Streuung.

Tabelle 6.18: {SURF} - Parameter zweier interferierender Sinuswellen zur Beschreibung der resonant diffusen Streuung.

Probe	A_1	A_2	ω_1	ω_2	$\Delta\varphi$
S1	0.13	–	1080	–	–
S2	0.075	0.025	2000	1000	1.52π
S3	0.076	0.035	2000	1000	0.53π
S4	0.068	0.066	1320	1050	1.84π
S5	0.11	0.032	1320	1050	1.80π

der verschiedenen interferierenden Sinuswellen lassen sich direkt die zugehörigen Korrelationslängen ξ der korrelierten Grenzflächen berechnen:

$$\xi = \frac{2\pi}{q_{periode}} = \omega, \quad (6.46)$$

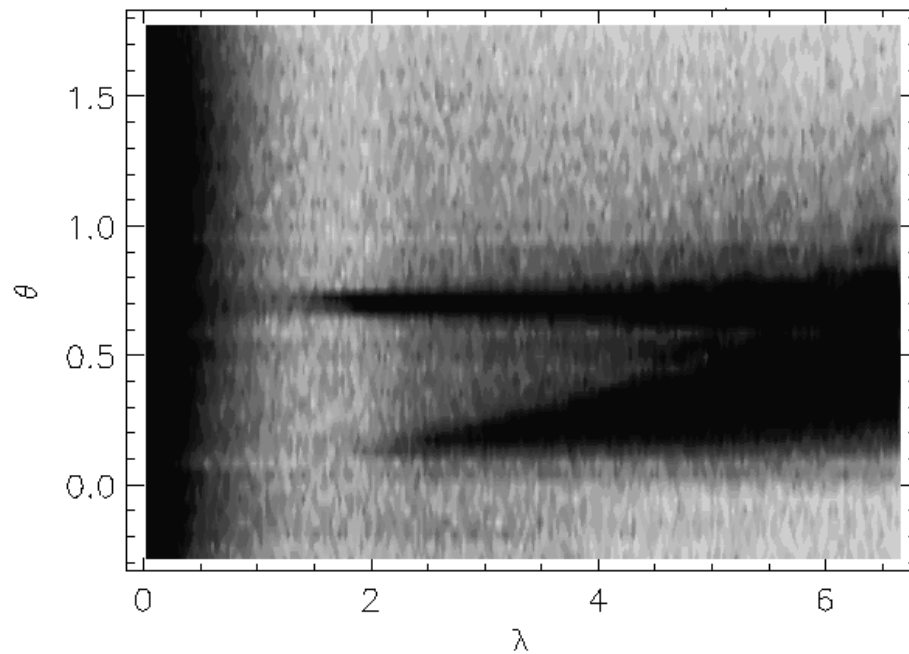
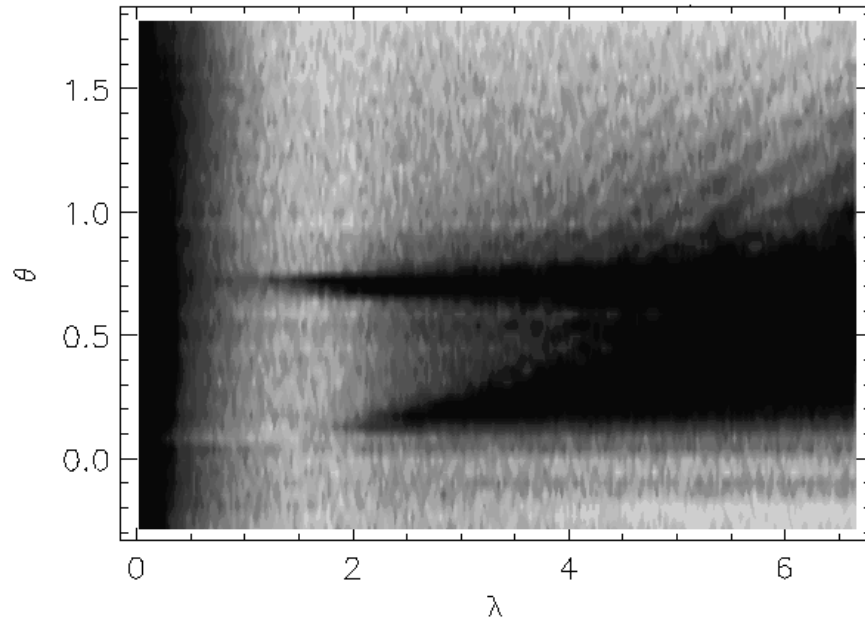


Abbildung 6.26: {SURF} - $\lambda\theta$ -Bild des ungetemperten Doppelfilms S2 (oben) und des getemperten Doppelfilms S3 (unten) mit $d_2 \approx 200$ nm. Bei S2 sind die Bänder der resonant diffusen Streuung deutlich zu erkennen. Die Frequenz der Bänder ist im Vergleich zum Einzelfilm S1 etwa doppelt so groß. Bei S3 sind die Modulationen der resonant diffusen Streuung nur noch sehr schwach ausgeprägt.

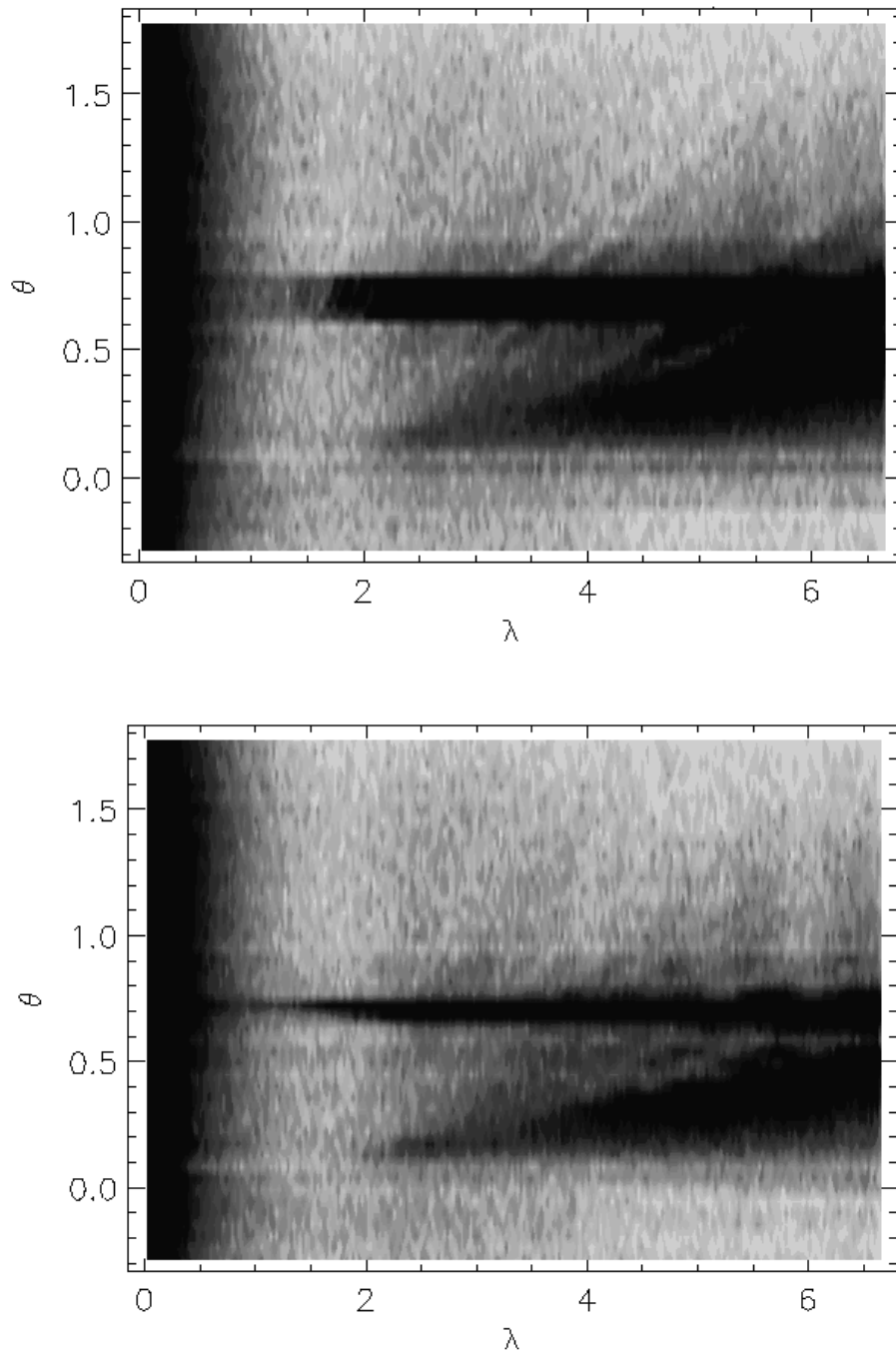


Abbildung 6.27: {SURF} - $\lambda\theta$ -Bild des ungetemperten Doppelfilms S4 (oben) und des getemperten Doppelfilms S5 (unten) mit $d_2 \approx 30$ nm. S4 zeigt deutliche Interferenzerscheinungen der resonant diffusen Streuung. Bei S5 sind die Streubänder der Rauigkeitskorrelationen weniger stark ausgeprägt und die Interferenzen größtenteils verschwunden.

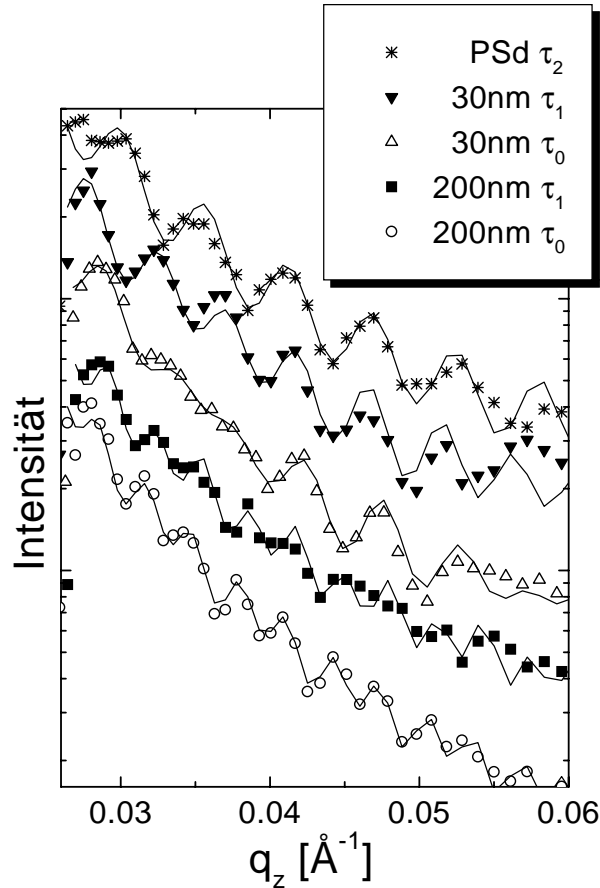


Abbildung 6.28: $\{SURF\}$ - Horizontale Schnitte durch die $\lambda\theta$ -Bilder der verschiedenen Proben, welche Longitudinal-Scans im reziproken Raum entsprechen. Zum Vergleich ist die diffuse Streuung des getemperten Unterfilms S1 durch * dargestellt. Die Streukurven der Doppelfilme mit einer Gesamtschichtdicke von 130 nm sind durch \blacktriangle (S5, getempert) und \triangle (S4, ungetempert) gegeben, die der Doppelfilme mit einer Gesamtdicke von 300 nm durch \blacksquare (S3, getempert) und \circ (S2, ungetempert). Mit τ_i werden die unterschiedlichen Referenztemperzeiten bei $T_{ref} = 120$ °C bezeichnet ($\tau_1 = 0$ min, $\tau_1 = 1700$ min, $\tau_2 = 16000$ min). Alle Kurven sind zur besseren Übersicht gegeneinander verschoben. Die durchgezogenen Linien zeigen eine grobe Näherung der diffusen Streuintensitäten der einzelnen Proben mittels interferierender Sinusschwingungen.

wobei die Frequenz ω der Sinuswelle direkt die Korrelationslänge ξ in Å angibt. Bei den dünnen Doppelfilmen S4 und S5 kann eine dritte Sinusschwingung dem Fit hinzugefügt werden. Das Ergebnis wird dadurch aber nicht wesentlich verändert. Für die Frequenz der dritten Sinusschwingung erhält man einen Wert im Bereich von $230 < \omega_3 < 430$. Für die genauere Bestimmung der niederfrequenten Schwingung treten nicht genügend eindeutige Modulationen auf, da die Statistik für zunehmende q_z -Werte sehr schnell

abnimmt. Die berechneten Korrelationslängen sind in Tabelle 6.19 zusammengefaßt.

Tabelle 6.19: {SURF} - Korrelationslängen der konformen Grenzflächen der verschiedenen Proben, berechnet aus den Frequenzen der Modulationen der resonant diffusen Streuung. Die am stärksten ausgeprägte Korrelationslänge wird mit ξ bezeichnet, mögliche weitere Korrelationslängen mit ξ' bzw. ξ'' .

Probe	ξ [nm]	ξ' [nm]	ξ'' [nm]
S1	108 ± 8	–	–
S2	200 ± 17	100 ± 6	–
S3	200 ± 17	100 ± 6	–
S4	132 ± 10	105 ± 8	(33 ± 10)
S5	132 ± 10	105 ± 8	(33 ± 10)

Einzelfilm

Als Vergleich zu den Doppelfilmen wurde ein Einzelfilm (S1) aus PSd präpariert. Trotz der langen Temperzeit ist die konforme Rauzigkeit deutlich zu erkennen (siehe Abbildung 6.25). Die Auswertung der resonant diffus gestreuten Intensitätsverteilung liefert einen Abstand von $\xi = 108 \pm 8$ nm zwischen zwei zueinander korrelierten Grenzflächen (siehe Tabelle 6.19). Diese Korrelationslänge entspricht in etwa der gesamten Filmdicke von $d = 96.5 \pm 1$ nm. Demnach wird die Oberflächenrauigkeit des Einzelfilms von dem Rauigkeitsprofil des Glassubstrats dominiert. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit Experimenten an Polystyrolfilmen auf Siliziumwafern, bei denen ebenfalls Rauigkeitskorrelationen bei ähnlichen Filmdicken beobachtet wurden [MB98].

Doppelfilme mit dickem Deckfilm

Die Messungen zeigen ebenfalls korrelierte Rauigkeit. Die ungetemperte Probe mit dem dicken aufgefloateten Deckfilm (S2) weist starke Modulationen bezüglich der resonant diffusen Streuintensität auf. Die Frequenz der Modulationen ist im Vergleich zum Einzelfilm (S1) etwa doppelt so groß (siehe Abbildung 6.26). Als Ergebnis erhält man eine Korrelationslänge von $\xi = 200 \pm 17$ nm, die der Dicke des Deckfilms $d_2 = 200 \pm 2$ nm entspricht. Die Analyse der Modulationen (Abbildung 6.28) liefert eine wei-

tere Korrelationslänge $\xi' = 100 \pm 6$ nm, die vergleichbar mit der Dicke des Unterfilms $d_1 = 96.7 \pm 1$ nm ist. Eine Abschirmung des Unterfilms durch den relativ dicken Deckfilm reduziert die Amplitude der zweiten Sinusoszillation (Unterfilm) auf ein Drittel gegenüber der Amplitude der ersten (Deckfilm). Eine weitere Korrelationslänge in der Größe der Gesamtdicke des Doppelfilms ist nicht zu erkennen, obwohl diese mit der Auflösung des experimentellen Aufbaus durchaus sichtbar wäre.

Die getemperte Probe (S3) zeigt ebenfalls Beiträge von Rauigkeitskorrelationen, die Modulationen sind jedoch teilweise ausgedämpft. Die Reichweite der streifenförmigen Intensitätsverteilung im $\lambda\theta$ -Bild ist im Vergleich zu der ungetemperten Probe ebenfalls deutlich verringert (siehe Abbildung 6.26). Dies wird verursacht durch die Reduzierung der Bandbreite des Wellenlängenspektrums, welches durch Rauigkeitskorrelationen übertragen werden kann. Eine quantitative Auswertung dazu erfolgt in Kapitel 6.2.3.

Doppelfilme mit dünnem Deckfilm

Die Messungen der Polymerfilme in eingeschränkter Dimension zeigen Änderungen im Verhalten der Rauigkeitskorrelationen. Bei der ungetemperten Probe (S4) wurden ebenfalls Modulationen in der diffusen Streuintensität beobachtet (siehe Abbildung 6.27). Die Form der Modulationen zeigt starke Interferenzerscheinungen zwischen zwei oder mehreren Korrelationslängen an (siehe Abbildung 6.28). Einige dieser Modulationen werden durch destruktive Interferenz ausgelöscht. Die quantitative Auswertung der Streukurven liefert im wesentlichen zwei Sinusoszillationen ähnlicher Stärke. Eine der beiden beobachteten Korrelationslängen entspricht $\xi' = 105 \pm 8$ nm und ist vergleichbar mit der Dicke des Unterfilms, analog zu den Probensystemen mit dickem Deckfilm. Die zweite berechnete Korrelationslänge entspricht mit $\xi = 132 \pm 10$ nm nicht der Dicke $d_2 = 30.4 \pm 0.5$ nm des Deckfilms, wie beim dicken Deckfilm S2, sondern der Gesamtdicke aus der Summe beider Filme. Die Berechnung der niederfrequenten Modulation von $\xi'' \approx 33 \pm 10$ nm, verursacht durch den dünnen Deckfilm, ist nur begrenzt möglich, da die Statistik in dem entsprechenden q_z -Bereich sehr schlecht ist.

Bei der getemperten Probe (S5) sind die Modulationen deutlicher ausgeprägt als bei der ungetemperten Probe (siehe Abbildung 6.28), was auf ein besseres Anschmiegen des Deckfilms an den Unterfilm schließen läßt. Der dünne Film S5 verhält sich somit

gegensätzlich zum dicken Film S3, bei welchem die Modulationen nach dem Tempern teilweise ausgedämpft waren. Die höherfrequente Modulation mit ξ , resultierend aus der Gesamtdicke des Probensystems, dominiert die Streuintensität, während die Modulation ξ' des Unterfilms stark abgeschwächt ist. Bei beiden Proben mit dünnem Deckfilm ist die Reichweite der streifenförmigen Intensitätsverteilung der Rauigkeitskorrelationen im $\lambda\theta$ -Bild sehr viel geringer als bei der ungetemperten Probe mit dickem Deckfilm.

Diskussion der Ergebnisse

Die diffuse Neutronenstreuung an Doppelschichtsystemen zeigt, daß Floatfilme analog zu den Einzelfilmen [MB98] Rauigkeitskorrelationen aufweisen. Demzufolge bleibt der Polymerfilm während dem Float-Prozeß beim Ablösen vom Substrat konform. Beim Auffloaten auf eine neue Unterlage ändert sich die Rms-Rauigkeit der einzelnen Grenzflächen des Films, die Ober- und Unterseite behalten jedoch ihre Korrelation zueinander. In Abhängigkeit von der inneren Steifigkeit des Floatfilms kann sich der Polymerfilm entweder dem Oberflächenprofil der neuen Unterlage anpassen oder seine eigene konforme Gestalt beibehalten. Man unterscheidet in diesem Zusammenhang Rauigkeitskorrelationen der beiden Grenzflächen eines Films zueinander und Rauigkeitskorrelationen zwischen den Grenzflächen von Film und Unterlage. Für die Doppelfilme ergeben sich zwei unterschiedliche Modelle bezüglich ihrer korrelierten Grenzflächen. In beiden Modellen wird vorausgesetzt, daß der Unterfilm konform zum Substrat ist.

Modell A:

In diesem Modell paßt sich der aufgefloatete Deckfilm vollständig an den Unterfilm an, und alle Grenzflächen (Substrat – Film₁, Film₁ – Film₂ und Film₂ – Luft) sind korreliert. In Abbildung 6.29 ist dieses Modell schematisch dargestellt. Als Konsequenz erfordert dies ein hohes Maß an Flexibilität des Floatfilms. Aus der diffusen Streuung erhält man eine Interferenz von drei unterschiedlichen Korrelationslängen entsprechend der beiden Filmdicken und der Gesamtdicke des Doppelfilmsystems.

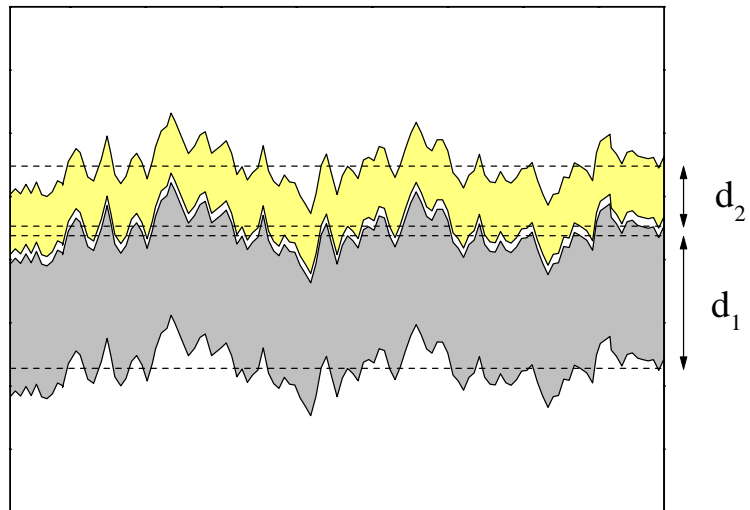


Abbildung 6.29: Schematische Darstellung der Grenzflächen von zwei vollständig korrelierten Filmen. Sämtliche Grenzflächen sind miteinander korreliert (Modell A). Die Dimension der Rauigkeit ist zur Veranschaulichung sehr stark vergrößert gegenüber den Filmdicken d_1 und d_2 dargestellt. Die gestrichelten Linien markieren die mittlere Lage der einzelnen Grenzflächen.

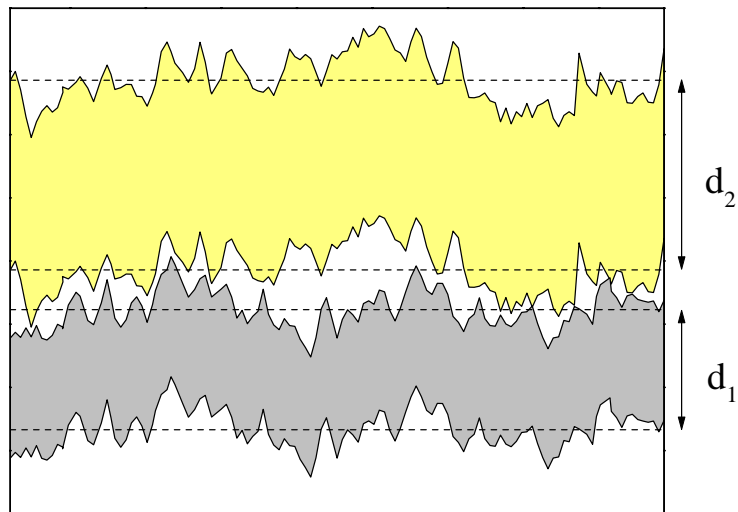


Abbildung 6.30: Schematische Darstellung der Grenzflächen von zwei unkorrelierten Filmen. Die beiden Grenzflächen der Einzelfilme sind konform zu sich selbst, aber nicht korreliert zu denen des anderen Films (Modell B). Die Dimension der Rauigkeit ist zur Veranschaulichung sehr stark vergrößert gegenüber den Filmdicken d_1 und d_2 dargestellt. Die gestrichelten Linien markieren die mittlere Lage der einzelnen Grenzflächen.

Modell B:

In diesem Modell sind die beiden Grenzflächen des aufgefloateten Deckfilms miteinander korreliert. Der Deckfilm folgt jedoch nicht dem Oberflächenprofil des Unterfilms. Dieses Verhalten wird durch eine erhöhte innere Steifigkeit des Floatfilms begründet. Es ist möglich, daß Luft, Verunreinigungen oder Wasser während der Präparation mittels der Float-Technik zwischen beiden Filmen eingeschlossen wurden. Eine schematische Darstellung des Modells liefert Abbildung 6.30. Aus dem Streuexperiment erhält man zwei Korrelationslängen, entsprechend der beiden einzelnen Filmdicken. Da beide Filme nicht konform zueinander, sondern die Grenzflächenprofile unabhängig voneinander sind, entfällt die Korrelationslänge entsprechend der Gesamtdicke des Doppelfilms.

In beiden Modellen besteht die Möglichkeit, daß durch Abschirmung des Deckfilms die Rauigkeitskorrelationen des Unterfilms in den Streubildern nur sehr schwach ausgeprägt sind.

Vergleich der beiden Modelle mit den Messungen

Da die Proben mit dickem Deckfilm (S2, S3) nur die beiden Korrelationslängen entsprechend den Filmdicken des Deck- und Unterfilms zeigen, wird für das Verhalten der konformen Rauigkeit von Floatfilmen Modell B angenommen. Der Deckfilm besitzt sein eigenes, von dem Unterfilm unabhängiges Rauigkeitsprofil. Die innere Steifigkeit des Films verhindert, daß sich der Film seiner neuen Unterlage anpassen kann. Die Korrelationslänge des Unterfilms ist schwach ausgeprägt, was auf eine Abschirmung durch die große Dicke des Deckfilms hinweist.

Im Fall der ultradünnen aufgefloateten Deckfilme (S4, S5) sind drei unterschiedliche Korrelationslängen zu beobachten. Neben den beiden Filmdicken tritt eine weitere Korrelationslänge entsprechend der Gesamtdicke des Probensystems auf. Dieses Verhalten kann mit Hilfe des Modells A erklärt werden. Aufgrund der sehr geringen Filmdicke, die dem 1.3-fachen des Gyrationradius R_g entspricht, liegen die Polymerketten in eingeschränkter Dimension vor. Die Ketten sind senkrecht zur Oberfläche gestaucht und parallel dazu gestreckt. Die Filmdicke reicht nur für wenige Lagen von Polymerketten aus. Der Film besitzt demnach eine erhöhte Flexibilität, die es ihm erlaubt, das Rauigkeitsprofil der Unterlage weitestgehend nachzubilden. Andererseits läßt sich die

erhöhte Flexibilität des dünnen Floatfilms auch ohne den Einfluß der eingeschränkten Dimension erklären. Anhand der Kontinuumtheorie des Festkörpers läßt sich für die Biegesteifigkeit K_0 einer dünnen Platte folgende Abhängigkeit von ihrer Dicke d berechnen [Lan83]:

$$K_0 \sim d^3. \quad (6.47)$$

Die Biegesteifigkeit des dünnen Floatfilms S4 verringert sich nach Gleichung (6.47) um mehrere Größenordnungen im Vergleich zu dem dicken, bulkartigen Film S2. Es läßt sich nicht eindeutig klären, inwieweit der Einfluß der eingeschränkten Dimension oder die stark reduzierte Biegesteifigkeit aufgrund der verringerten Filmdicke die Ursache des veränderten Verhaltens der Rauigkeitskorrelationen bei dünnen Floatfilmen, im Gegensatz zu dicken Bulkfilmen, darstellen.

Auffallend ist, daß bei den miteinander korrelierten Deck- und Unterfilmen (S4, S5) ein Phasenunterschied von $\Delta\varphi \approx \frac{\pi}{5}$ zwischen den beiden stark ausgeprägten Sinusschwingungen auftritt, bei den nicht zueinander korrelierten Deck- und Unterfilmen (S2, S3) eine Phasendifferenz von $\Delta\varphi \approx \frac{\pi}{2}$.

Verhalten der Rauigkeitskorrelation beim Tempern

Wie in Kapitel 2.2.5 beschrieben, führt das Tempern oberhalb von T_g zu einem raschen Verschwinden der korrelierten Rauigkeit durch die Ausbildung von Kapillarwellen an der Filmoberfläche. Im Fall der kompatiblen Filme (PSh und PSd) beginnen die Polymerketten außerdem an der Polymer-Polymer-Grenzfläche zu interdiffundieren. Das Verhalten der konformen Rauigkeit hat möglicherweise Konsequenzen auf Untersuchungen des Interdiffusionsverhaltens von Polymerfilmen, da typischerweise angenommen wird, daß die Rauigkeitskorrelationen verloren gehen, bevor die Interdiffusion stattfindet. Für sehr kleine Zeitskalen kann die Anwesenheit einer langreichweitigen Rauigkeitskorrelation nicht ohne weiteres bei der Untersuchung von Kettenbewegungen vernachlässigt werden, was eine Interpretation der Interdiffusionsexperimente erschwert. Die Temperzeiten der vorliegenden Untersuchungen wurden innerhalb der üblichen Zeitbereiche von Interdiffusionsexperimenten mit demselben Polystyrol [Sta91, Kuh98] gewählt (siehe Abbildung 6.33 oben).

Doppelfilme mit dickem Deckfilm

Wie in Modell B beschrieben, besitzt der dicke Deckfilm (S2, S3) seine eigene, vom Unterfilm unabhängige, konforme Rauigkeit. Selbst durch Tempern kann der Deckfilm das Rauigkeitsprofil des Unterfilms nicht nachbilden, und die Rauigkeitskorrelationen zwischen den beiden Grenzflächen der jeweiligen Filme gehen beim Einsetzen der Interdiffusion an der Polymer–Polymer–Grenzschicht verloren. Die Präsenz der Interdiffusion wird durch die Grenzflächenverbreiterung σ_{12} (siehe Tabelle 6.20) mit Hilfe der Neutronenreflexion bestätigt.

Tabelle 6.20: $\{SURF\}$ - Rms-Rauigkeit der Grenzflächen, berechnet aus den Reflexionskurven der verschiedenen Proben. Die Rms-Rauigkeit zwischen Substrat und Polymerfilm wird mit σ_s bezeichnet, zwischen Polymerfilm und Luft mit σ_v . Die Breite der inneren Polymer–Polymer–Grenzfläche enthält Informationen über die Interdiffusion und wird mit σ_{12} bezeichnet.

Probe	σ_s [nm]	σ_{12} [nm]	σ_v [nm]
S1	1.7 ± 0.3	–	0.3 ± 0.1
S2	0.7 ± 0.2	1.1 ± 0.2	3.7 ± 0.5
S3	1.4 ± 0.3	2.7 ± 0.4	0.7 ± 0.2
S4	0.7 ± 0.2	0.6 ± 0.2	2.6 ± 0.4
S5	1.5 ± 0.3	3.5 ± 0.5	0.5 ± 0.1

Doppelfilme mit dünnem Deckfilm

Für die Proben mit dem dünnen, eingeschränkten Floatfilm (S4, S5) trifft Modell A zu. Das Tempern der Probe S5 führt ebenfalls zum Einsetzen der Interdiffusion an der Polymer–Polymer–Grenzschicht (siehe Tabelle 6.20). Während die Oberfläche des Deckfilms konform zum Substrat bleibt, verschwinden die Korrelationen zur inneren Grenzschicht durch die voranschreitende Interdiffusion. Dies deutet auf eine Verzögerung der Ausbildung von Kapillarwellen hin. Das Anwachsen von Kapillarwellen hat, verglichen mit dem Einsetzen der Interdiffusion, eine größere Zeitkonstante als theoretisch vorhergesagt [Bin97b]. Dieses Verhalten wird durch das starke Auftreten von nur

einer Korrelationslänge entsprechend der Gesamtdicke nach dem Tempern (S5) im Gegensatz zum Interferenzverhalten im ungetemperten Fall (S4) begründet, da durch das Verschwinden der Rauigkeitskorrelationen zur inneren Polymer–Polymer–Grenzfläche keine weiteren Interferenzterme mehr vorhanden sind. Das retardierte Anwachsen von Kapillarwellen an der Oberfläche ist noch deutlicher aus dem Vergleich der getemperten Doppelfilme (S3, S5) mit dem Einzelfilm (S1) zu sehen, der bei einer sehr viel höheren Temperatur getempert wurde. Die Interdiffusion von Polymerketten an Grenzschichten ist ein sehr schneller Prozeß, da nur einzelne Kettensegmente an dieser Kettenbewegung beteiligt sind [Sta91]. In Untersuchungen des Interdiffusionsverhaltens von Polystyrol desselben Molekulargewichts [Kuh98] wurde ein Einsetzen der Interdiffusion beim Tempern bei $T = 120$ °C bereits nach einer Zeit kürzer als $\tau_{ref} = 10$ s beobachtet, wobei in diesem Anfangsstadium keine wesentlichen Unterschiede des Skalenverhaltens in Abhängigkeit von der Filmdicke festgestellt wurden. In den vorliegenden Experimenten war der Einfluß der Interdiffusion an der Polymer–Polymer–Grenzschicht auf die korrelierte Rauigkeit in den Messungen der getemperten Proben mit einer Temperzeit von $\tau_{ref} = 1700$ min deutlich zu erkennen. Die Rauigkeitskorrelationen zwischen den oberen und unteren Grenzflächen der einzelnen Filme waren verschwunden. Für das Ausbilden von Kapillarwellen hingegen sind kollektive Bewegungen gesamter Polymerketten notwendig. Je größer die Wellenlänge der Kapillarwellen ist, desto langsamer wird ihre Dynamik [Wer99]. Dadurch sind Rauigkeitskorrelationen zwischen der Luft–Polymer– und der Polymer–Substrat–Grenzfläche des deuterierten Einzelfilms (S1) selbst nach einer relativ ausgedehnten Temperzeit von $\tau_{ref} = 16000$ min weiterhin sichtbar.

6.2.2 Kinetik der Rauigkeitskorrelation

In Kapitel 6.2.1 wurde das Verschwinden der Rauigkeitskorrelationen zwischen der inneren Grenzfläche und den äußeren Grenzflächen (Filmoberfläche und Substrat) durch das Einsetzen der Interdiffusion an der Polymer–Polymer–Grenzschicht erklärt. Im folgenden wird das vollständige Verschwinden der Rauigkeitskorrelationen (Oberfläche – Substrat) in Doppelfilmen durch das Ausbilden von Kapillarwellen an der Probenoberfläche untersucht. Das Verschwinden der Rauigkeitskorrelationen wurde für den

Fall des vollständig korrelierten Doppelfilms am Probensystem mit dünnem Deckfilm (S4) untersucht.

Experimentelle Durchführung

Die Messungen wurden am TOREMA II des GKSS-Forschungszentrums in Geesthacht (siehe Kapitel 4.1.3) durchgeführt. Im Gegensatz zu den Experimenten am SURF wurde hier direkt der Detektor-Scan gemessen, da nur eine feste Wellenlänge von $\lambda = 4.3 \text{ \AA}$ zur Verfügung stand. Bei einem festen Einfallswinkel von $\theta_i = 1.0^\circ$ wurde mit einem eindimensionalen Zähler die diffuse Streuintensität aufgenommen, wobei die Intensität der Probe in q_y -Richtung integriert wurde. Die Spaltöffnungen stimmten mit den in Kapitel 4.1.3 beschriebenen, für die Reflexionsmessung üblichen, Einstellungen überein. Durch den Einsatz von Monochromatoren am TOREMA II war die Intensität der diffusen Streuung sehr gering, und die Meßzeit pro Detektor-Scan betrug ungefähr 48 h. Die Probe S4 wurde zunächst 20 min bei einer Temperatur von $T = 130 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert. Dies entspricht einer relativen Temperzeit von $\tau_{ref} = 92 \text{ min}$ bei einer Temperatur von $T_{ref} = 120 \text{ }^\circ\text{C}$. Nach der ersten Messung wurde dieselbe Probe 30 min lang bei einer Temperatur von $T = 152 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert, was einer relativen Temperzeit von $\tau_{ref} = 12410 \text{ min}$ entspricht. Die Änderung der relativen Temperzeit τ_{ref} gegenüber der in Kapitel 6.2.1 berechneten relativen Temperzeit von $\tau_{ref} = 16000 \text{ min}$ bei den gleichen absoluten Temperzeiten und absoluten Temperaturen hängt von den charakteristischen Eigenschaften des jeweiligen Ofens ab (siehe Abbildung 5.5). Im Anschluß an die Messung des Detektor-Scans wurde die Probe nochmals für 77 min bei $152 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\tau_{ref} = 45600 \text{ min}$) getempert und erneut untersucht. Aus der Summe der einzelnen Temperzeiten ergeben sich die in Tabelle 6.21 dargestellten Gesamttemperzeiten der einzelnen Stadien des Probensystems.

Ergebnisse und Diskussion

Nach Eichung der Detektoransprehwahrscheinlichkeit mit Hilfe eines Wasserscans (siehe Abbildung 6.31) und anschließender Umrechnung des Streuwinkels in q_z erhält man die in Abbildung 6.32 dargestellten Detektor-Scans der einzelnen Messungen. Zwei

Tabelle 6.21: {TOREMA II} - Referenztemperzeiten der verschiedenen Stadien T1 - T3 der Probe S4.

Probe	T1	T2	T3
τ_{ref} [min]	92	12500	58100
$\log T_{ref}$	1.96	4.10	4.76

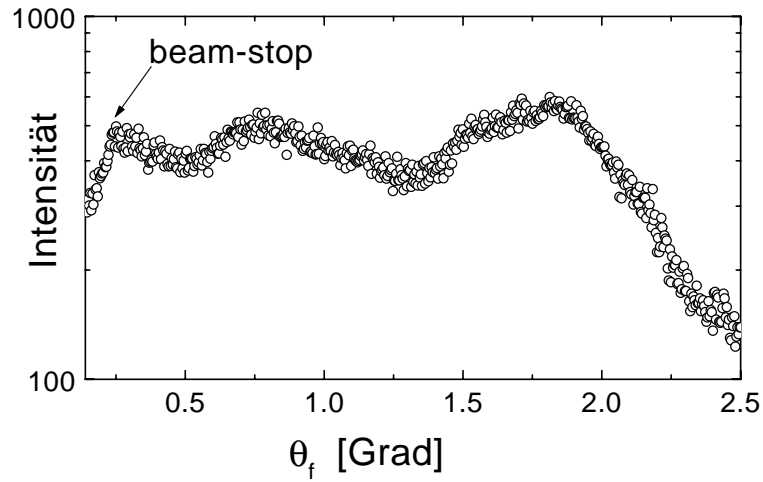


Abbildung 6.31: {TOREMA II} - Detektoreichung am TOREMA II. Die Intensität ist als Funktion des Ausfallwinkels θ_f dargestellt. Die starken Schwankungen der Intensität in Abhängigkeit vom Winkel θ_f resultieren aus der Anordnung von drei Einzeldetektoren, die sich teilweise überlappen.

Modulationen der resonant diffusen Streuung der Rauigkeitskorrelationen sind ansatzweise zwischen dem Yoneda-Peak ($q_z = 0.033 \text{ \AA}^{-1}$) und dem spekulären Peak ($q_z = 0.051 \text{ \AA}^{-1}$) zu erkennen. Eine Erhöhung des Einfallswinkels auf $\theta_i = 1.2^\circ$ mit dem Ziel, mehrere Modulationen der resonant diffusen Streuung zwischen dem Yoneda und dem spekulären Peak sichtbar zu machen, resultierte in einem Intensitätsabfall der diffusen Streuung um den Faktor 2. Da die Temperzeiten bis auf τ_{ref} (T1) oberhalb der Temperzeit (τ_{ref} (S5) = 1700 min) der Probe S5 aus Kapitel 6.2.1 liegen, wird davon ausgegangen, daß die Rauigkeitskorrelationen zur inneren Grenzschicht durch die fortschreitende Interdiffusion an der Grenzschicht der beiden Filme bereits verloren gegangen sind. Daher ist nur eine Korrelationslänge von $\xi \approx 130 \text{ nm}$ entsprechend der

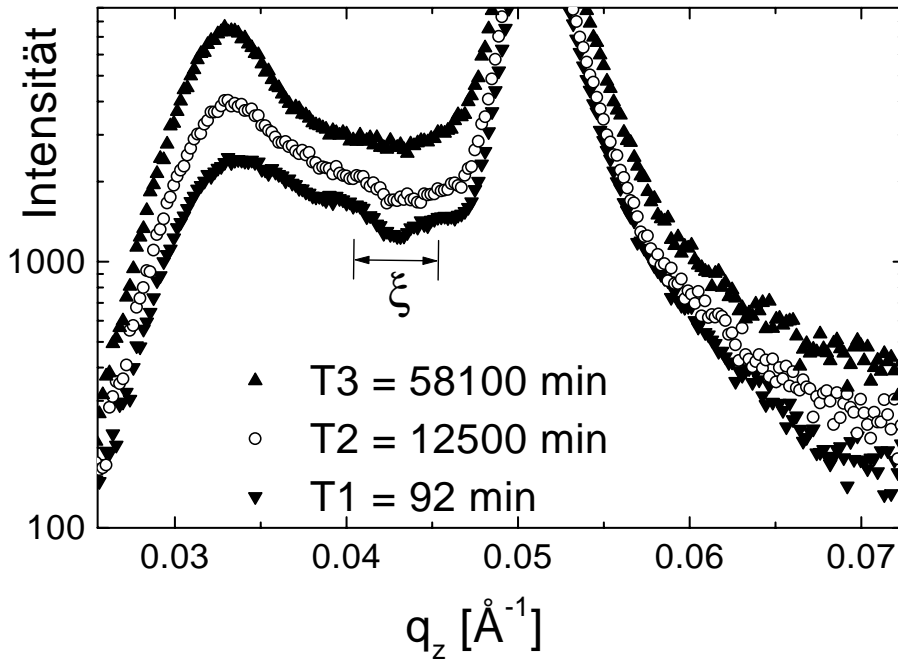


Abbildung 6.32: {TOREMA II} - Detektor-Scans als Funktion von q_z der verschiedenen Temperstadien der Probe S4. Die Streukurve bei T1 ist mit \blacktriangledown , bei T2 mit \circ und bei T3 mit \blacktriangle dargestellt. Die Kurven von T2 bzw. T3 sind um den Faktor 1.33 bzw. 1.77 gegenüber der von T1 verschoben. Die Korrelationslänge ξ entspricht dem Abstand der Modulationen der resonant diffusen Streuung.

Gesamtdicke des Probensystems zu beobachten. Die dazugehörige Größe in Δq_z ist in Abbildung 6.32 eingezeichnet. Aus Abbildung 6.32 ist zu erkennen, daß nach einer Temperzeit von $\tau_{ref} = 58100$ min keine Modulationen bezüglich der Rauigkeitskorrelationen mehr auftreten. Der Yoneda-Peak ist durch das Tempern stark angewachsen. Dies ist hauptsächlich auf die Grenzflächenverbreiterung der Polymer-Polymer-Grenzschicht durch die fortschreitende Interdiffusion der Polymerketten beider Filme zurückzuführen. Ein Vergleich mit dem Skalenverhalten der Interdiffusion von Polystyrolfilmen desselben Molekulargewichts [Kuh98] zeigt, daß diese Temperzeit nicht mehr innerhalb des Rouse-Regimes der Interdiffusion liegt, sondern bereits im Bereich der Fickschen Diffusion anzusiedeln ist. In Abbildung 6.33 ist das Skalenverhalten der Interdiffusion gegenüber dem Verschwinden der Rauigkeitskorrelationen schematisch aufgetragen. Die Grenzflächenverbreiterung $\langle r^2 \rangle$ ist als Funktion der Temperzeit aufgetragen. Die Entanglementzeit ist mit τ_e , die Rouse-Relaxationszeit mit τ_r und die

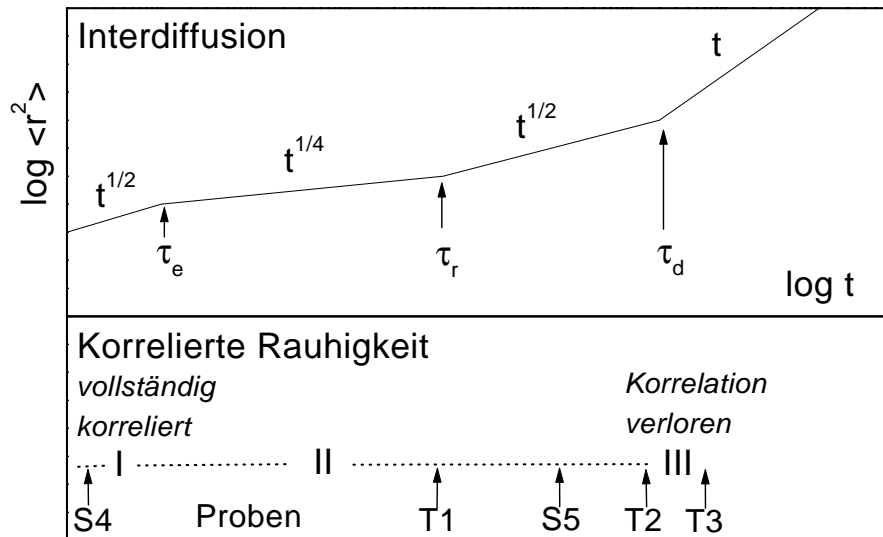


Abbildung 6.33: Oben: Zeitabhängigkeit des Interdiffusionsverhaltens von Polymerketten nach dem Reptationsmodell, aus [Kuh98]. Unten: Zeitabhängigkeit der Rauigkeitskorrelationen aus der diffusen Neutronenstreuung. Zur Orientierung sind die Temperzeiten für die Messungen an den Doppelfilmen mit dünnem Deckfilm eingetragen.

Reptationszeit mit τ_d bezeichnet. Für Polystyrol ($M_w \approx 700$ kg/mol) bei einer Temperatur von $T = 120$ °C besitzen die Parameter die folgenden Werte: $\tau_e \approx 0.1$ min, $\tau_r \approx 100$ min und $\tau_d \approx 20000$ min [Sta91, Kuh98]. Bereiche mit dem Skalenverhalten $t^{1/2}$ werden Rouse-Bereiche genannt. Zum Vergleich ist das Skalenverhalten der Rauigkeitskorrelationen in Abhängigkeit von der Temperzeit direkt darunter schematisch dargestellt. Die unterschiedlichen Stadien des Verschwindens der Rauigkeitskorrelationen sind in drei verschiedenen Regimen zusammengefaßt. Das Regime I entspricht einer Probe mit vollständig korrelierten Grenzflächen. Regime II zeigt das Ausfallen der Rauigkeitskorrelationen zur Polymer-Polymer-Grenzfläche durch das Einsetzen der Interdiffusion oder durch die Ausbildung von Kapillarwellen an der Polymer-Polymer-Grenzschicht. Beide Effekte sind anhand der vorliegenden Messungen nicht zu unterscheiden. Aus den Überlegungen in Kapitel 2.2.5 folgt jedoch, daß bei kompatiblen Filmen der Effekt der Interdiffusion überwiegt. Regime III steht für das Verschwinden der Rauigkeitskorrelation zwischen dem Substrat und der Probenoberfläche durch das Auftreten von Kapillarwellen an der Probenoberfläche. Zur Orientierung sind die

verschiedenen Temperzeiten der Doppelfilme mit dünnem Deckfilm S4 und S5 eingezeichnet. Die Lage des Regimes II ist grob abgeschätzt und kann entlang der gestrichelten Linie verschoben werden. Der Übergang zu Regime III wurde dagegen sehr genau zwischen dem Rouse-Regime der Interdiffusion und der Fickschen Diffusion lokalisiert.

6.2.3 Bestimmung der minimalen Replikationslänge

Die minimale Replikationslänge ist definiert als kleinste laterale Detailgröße der Rauigkeitskorrelationen. Je kleiner die Replikationslänge ist, umso mehr kann vom hochfrequenten Bereich des Rauigkeitsspektrums der Unterlage auf die Grenzflächen des Polymerfilms übertragen werden.

Auswertung der Daten

Zur Bestimmung der minimalen Replikationslänge ζ der Rauigkeitskorrelationen werden die Messungen aus Kapitel 6.2.1 verwendet, da bei dem experimentellen Aufbau beide charakteristischen Größen der Rauigkeitskorrelationen gleichzeitig gemessen wurden. Experimentell wurde die Replikationslänge je nach Größenordnung aus der Ausdehnung der resonant diffusen Streuung der Rauigkeitskorrelationen in q_x - bzw. q_y -Richtung bestimmt (siehe Kapitel 3.5). Aufgrund des gewählten Meßaufbaus, bei dem über q_y integriert wurde, kommt nur die Auswertung in q_x -Richtung in Frage, wobei zu beachten ist, daß die diffuse Streuung hier zusätzlich mit den Fresnelschen Transmissionsfunktionen $\mathbb{T}_i, \mathbb{T}_f$ (siehe Kapitel 3.2.1) gefaltet ist. In erster Näherung entspricht die Länge der streifenförmigen Intensitätsverteilung der korrelierten Rauigkeit in der $\lambda\theta$ -Auftragung direkt der Breite des Rauigkeitsspektrums, welches auf den Deckfilm übertragen wird. Die Ausdehnung Δq_x der resonant diffusen Streubänder wird in der Literatur oftmals als Cut-off-Länge q_c bezeichnet, da sie im q -Bereich das Maximum des Rauigkeitsspektrums angibt, das durch Rauigkeitskorrelationen noch übertragen werden kann, der Rest wird abgeschnitten. Die minimale Replikationslänge ζ läßt sich aus der Cut-off-Länge q_c mit Hilfe der Bragg-Bedingung [Hol94] berechnen:

$$\zeta = \frac{2\pi}{q_c}. \quad (6.48)$$

Ergebnisse

Für die verschiedenen Proben lassen sich aus der diffusen Neutronenstreuung die in Tabelle 6.22 dargestellten Cut-off-Längen q_c angeben. Mit Gleichung (6.48) werden damit die minimalen Replikationslängen ζ berechnet.

Tabelle 6.22: {SURF} - In den Streuexperimenten beobachtete Cut-off-Länge q_c der resonant diffusen Streuung und minimale Replikationslängen ζ der verschiedenen Proben. $\bar{\zeta}$ gibt den Mittelwert des Bereichs von ζ an.

Probe	q_c [\AA^{-1}]	ζ [μm]	$\bar{\zeta}$ [μm]
S1	$2.3 \cdot 10^{-4} - 2.6 \cdot 10^{-4}$	2.4 - 2.7	2.6 ± 0.2
S2	$3.3 \cdot 10^{-4} - 4.2 \cdot 10^{-4}$	1.5 - 1.9	1.7 ± 0.2
S3	$< 6.0 \cdot 10^{-5}$	> 10.5	> 10.5
S4	$2.1 \cdot 10^{-4} - 2.6 \cdot 10^{-4}$	2.4 - 3.0	2.7 ± 0.3
S5	$1.6 \cdot 10^{-4} - 1.8 \cdot 10^{-4}$	3.5 - 3.9	3.7 ± 0.2

Diskussion der Ergebnisse

Ohne den Einfluß der eingeschränkten Dimension auf die Rauigkeitskorrelationen zu betrachten, lassen sich die Replikationslängen für die Filme aus der Kontinuumtheorie des Festkörpers theoretisch berechnen. Die Biegesteifigkeit K_0 einer elastischen dünnen Platte ist durch die Dicke und die Materialeigenschaften gegeben [Lan83]:

$$K_0 = \frac{E}{12(1 - \mu^2)} d^3. \quad (6.49)$$

Der Elastizitätsmodul ist hier mit E bezeichnet, die Poissonzahl mit μ . Die Cut-off-Länge des Rauigkeitsspektrums $q_{c,f}$ ist über die Oberflächenspannung γ mit der Biegesteifigkeit K_0 verbunden [Dai91]:

$$q_{c,f}^2 = \frac{\gamma}{K_0}, \quad (6.50)$$

wobei der Index f für den festen Zustand des Polymers steht. Mit Gleichung (6.48) läßt sich daraus die minimale Replikationslänge

$$\zeta_f = 2\pi \sqrt{\frac{K_0}{\gamma}} \quad (6.51)$$

bestimmen. Für ζ_f ergibt sich folgendes, von der Filmdicke abhängiges, Skalenverhalten:

$$\zeta_f \sim \sqrt{d^3}. \quad (6.52)$$

Das Anschmiegen des dünnen Floatfilms S4 mit $d_2 = 30$ nm an den Unterfilm ist durch die reduzierte Biegesteifigkeit des Films zu erklären, welche nach Gleichung (6.52) eine Replikation von 17-mal kleineren In-plane-Längen erlaubt als beim dicken Floatfilm S2 mit $d_2 = 200$ nm. Mit den Materialkonstanten von Polystyrol ($E = 3060$ MPa, $\mu = 0.33$ [Bra89] und $\gamma = 40.7$ mN/m [Bra89b]) wird die theoretisch zu erwartende Replikationslänge ζ_f der einzelnen Proben berechnet. Da die Oberflächenspannung abhängig von der aktuellen Probertemperatur ist, wird für die getemperten Proben der Wert $\gamma(130 \text{ °C}) = 32.8$ mN/m [Bra89b] verwendet. Die berechneten minimalen Replikationslängen ζ_f sind in der Übersichtstabelle 6.23 enthalten. Beim dünnen unge-

Tabelle 6.23: {SURF} - Vergleich zwischen den experimentell beobachteten und nach verschiedenen theoretischen Modellen zu erwartenden minimalen Replikationslängen der Filmoberflächen für die verschiedenen Proben: diffuse Streuung ζ , flüssigkeitsähnlicher Film (Spincoat-Prozeß) ζ_s , fester biegeelastischer Film (Float-Prozeß) ζ_f und Auftreten von Kapillarwellen an der Filmoberfläche ζ_k .

Probe	ζ [μm]	ζ_s [μm]	ζ_f [μm]	ζ_k [μm]
S1	2.6 ± 0.2	0.23	–	110
S2	1.7 ± 0.2	0.28	47.2	–
S3	> 10.5	0.31	52.5	1150
S4	2.7 ± 0.3	0.11	2.74	–
S5	3.7 ± 0.2	0.12	3.05	204

temperten Film (S4) stimmt die aus der diffusen Streuung ermittelte Replikationslänge

von $\zeta \approx 2.7 \mu\text{m}$ sehr gut mit der zu erwartenden Größe ζ_f überein, wodurch das theoretische Modell bestätigt wird. Die getemperte Probe (S5) liefert einen leicht erhöhten Wert. Bei der Probe mit dickem Floatfilm (S2) wurde experimentell eine größere Cut-off-Länge q_c beobachtet, was einer Verringerung der minimalen Replikationslänge entspricht ($\zeta \approx 1.7 \mu\text{m}$). Dieses Verhalten ist nicht mit der erhöhten Biegesteifigkeit des dicken Films zu erklären, die automatisch zu einem Anstieg der Replikationslänge führt ($\zeta_f = 47.2 \mu\text{m}$). Bei dem beobachteten filmdickenabhängigen Verhalten handelt es sich demnach um eine Überlagerung zweier verschiedener Skalengesetze. Das erste Gesetz beschreibt die Replikation des Rauheitsprofils des Unterfilms durch den Deckfilm nach der Kontinuumtheorie. Mit einer Filmdickenabhängigkeit der Biegesteifigkeit von d^3 ist eine Replikationslänge in der Größenordnung von einigen Mikrometern zu erwarten. Das zweite Gesetz resultiert aus dem Spincoat-Prozeß, bei dem sich der Film in einem flüssigkeitsähnlichen Zustand mit erhöhten elastischen Konstanten befindet. Dabei gehorcht der Flüssigkeitsfilm einem modifizierten Skalenverhalten, bei dem Rauheitskorrelationen bis unterhalb von einigen hundert Nanometern erreicht werden können [MB98b]:

$$\zeta_s = 2\pi \sqrt{\frac{K_s}{\gamma} d}. \quad (6.53)$$

Experimentell wurde ein Wert für $K_s \approx 0.4 \text{ nN}$ für Polystyrol auf Silizium gefunden [MB98b]. Die damit berechneten Größen ζ_s für die Proben sind in der Übersichtstabelle 6.23 dargestellt. Während dem Spincoaten wird die Morphologie der Oberflächen eingefroren, und die Korrelationen der Grenzflächen bleiben erhalten. Der Doppelfilm mit dickem Floatfilm (S2), bei dem kein Anschmiegen des Deckfilms an den Unterfilm beobachtet wurde, zeigt weit ausgedehnte Bänder der resonant diffusen Streuung der Rauheitskorrelationen. Hierbei handelt es sich vorwiegend um die reduzierte Replikationslänge der Rauheitskorrelationen der beiden Grenzflächen des Floatfilms, die dem Skalenverhalten des Spincoat-Prozesses gehorchen. Aufgrund der geringen Flexibilität des Floatfilms bleiben diese Korrelationen beim Float-Prozeß erhalten, und der sehr geringe Anteil des Rauheitsspektrums, der mit der berechneten Biegesteifigkeit nach der Kontinuumtheorie vom Unterfilm auf den Deckfilm übertragen werden kann, fällt kaum ins Gewicht. Anders verhält es sich bei den Doppelfilmen mit dünnem

Floatfilm (S4). Hier wird die diffuse Streuung durch die Rauigkeitskorrelationen des Deckfilms zum Unterfilm dominiert. Durch seine erhöhte Flexibilität verliert der dünne Film beim Floaten teilweise die im Spincoat-Prozeß entstandenen Korrelationen mit der reduzierten Replikationslänge nach dem Skalengesetz der Flüssigkeitsfilme. Beim Auflegen auf den Unterfilm treten zusätzlich Rauigkeitskorrelationen zwischen Deck- und Unterfilm auf, die dem Skalengesetz der Kontinuumtheorie folgen. Der Anteil des beim Floaten von Polymerfilmen übertragbaren Rauigkeitsspektrums ist jedoch geringer als beim Flüssigkeitsfilm und führt zu einem Anstieg der Replikationslänge. In den Messungen von S2 und S4 ist eine Überlagerung beider Effekte zu beobachten. Wie in Kapitel 2.2.5 beschrieben, kommt es beim Tempern der Proben zu einem Auftreten von thermisch angeregten Kapillarwellen, wodurch die Rauigkeitskorrelationen durch das Ausbilden der Kapillarwellen zerstört werden. Das Spektrum der auftretenden Kapillarwellen wird durch die van-der-Waals-Wechselwirkung des Polymers zum Substrat bestimmt. Gleichung (2.30) liefert in Abhängigkeit von der Filmdicke eine untere Cut-off-Länge des Spektrums in q . Dadurch wird das Rauigkeitsspektrum, welches durch Rauigkeitskorrelationen übertragen werden kann, drastisch eingeschränkt. Die minimale Replikationslänge wird durch die maximal auftretende Wellenlänge λ_{Kap} der Kapillarwellen bestimmt. Nach Gleichung (2.31) gilt:

$$\zeta_k = \lambda_{Kap} = 2\pi \sqrt{\frac{2\pi\gamma}{A_{eff}}} d^2 . \quad (6.54)$$

Die effektive Hamaker-Konstante berechnet sich folgendermaßen:

$$A_{eff} = A_{PS-PS} - A_{PS-Glas} , \quad (6.55)$$

wobei für die einzelnen Konstanten gilt: $A_{PS-PS} = 10.0 \cdot 10^{-20}$ J [Vis72], $A_{PS-Glas} = 5.0 \cdot 10^{-20}$ J [Lee91]. Die berechneten Werte für ζ_k sind in Tabelle 6.23 enthalten.

Bei den Proben S3 und S5 wird die Filmdicke d durch die Gesamtdicke $d_1 + d_2$ des Doppelfilms ersetzt. Aus dem Vergleich mit den beobachteten Replikationslängen ist zu erkennen, daß ζ bei den getemperten Proben sehr viel kleiner als ζ_k ist. Allerdings sind die berechneten Werte für ζ_k experimentell nicht mehr auflösbar. Aufgrund der Spaltverschmierung des spekulären Peaks $\Delta q_x \approx k_0 \cdot 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$ (siehe Gleichung

(6.5)) sind aus der diffusen Streuung nur laterale Größen von maximal $16 \mu\text{m} - 35 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit von λ detektierbar. Die Spaltverschmierung entspricht sozusagen der effektiven Kohärenzlänge des Meßaufbaus. Das Anwachsen der Replikationslänge ζ beim Tempern der Probe S4 \rightarrow S5 sowie die erhöhte Replikationslänge des getemperten Einzelfilms S1 deuten tendenziell auf das Ausbilden von Kapillarwellen an der Filmoberfläche hin. Da die beobachteten Größen ζ innerhalb des Auflösungslimits liegen, ist anzunehmen, daß sich beim Tempern der Proben nur der hochfrequente Teil des Kapillarwellenspektrums ausgebildet hat. Aus Monte-Carlo-Simulationen [Wer99] wird ein Anstieg der Relaxationszeiten mit zunehmender Wellenlänge der Kapillarwellen vorhergesagt. Für ein vollständiges Ausbilden des Kapillarwellenspektrums bis zum Erreichen von λ_{Kap} müssen die Proben weitaus länger getempert werden. Für den drastischen Anstieg der Replikationslänge beim Tempern von S2 \rightarrow S3 ist dagegen die Interdiffusion an der Polymer-Polymer-Grenzfläche verantwortlich. Abschließend läßt sich zusammenfassen, daß die Proben drei verschiedene Skalenverhalten für die Rauigkeitskorrelationen durchlaufen. Beim Spincoaten werden Rauigkeitskorrelationen des flüssigkeitsähnlichen Films zum Substrat mit $\zeta \sim d^{0.5}$ eingefroren. Beim anschließenden Floaten können nur Rauigkeitskorrelationen mit dem Skalenverhalten $\zeta \sim d^{1.5}$ vom Unterfilm auf den Deckfilm übertragen werden. Das Tempern über T_g führt zur Ausbildung von thermisch angeregten Kapillarwellen, die nur Rauigkeitskorrelationen entsprechend dem Skalenverhalten $\zeta \sim d^2$ zulassen.

6.2.4 Vergleich mit Rauigkeitskorrelationen in Einzelfilmen

In Untersuchungen von Einfachfilmen aus Polystyrol mittels diffuser Röntgenstreuung [MB98] wurde festgestellt, daß dünne Polymerfilme nach dem Spincoaten korrelierte Rauigkeit aufzeigen, falls ihr Molekulargewicht größer als der Grenzwert ist, bei dem Verschlaufungen (entanglements) der Polymerketten auftreten [Fer80]. Beim Tempern der Proben bei einer Temperatur weit über der Glastemperatur T_g wurden diese Korrelationen jedoch zerstört. Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß die während des Spincoat-Prozesses eingefrorenen Rauigkeitskorrelationen beim Floaten größtenteils erhalten bleiben, wobei eine Erhöhung der minimale Replikationslänge zu beobachten

ist. Bei den getemperten Proben wurden leichte Unterschiede zu den Röntgenmessungen festgestellt. Für die niedrigeren Molekulargewichte der Polystyrolfilme auf den Siliziumwafern [MB98] ging die korrelierte Rauigkeit bereits nach 15 min beim Tempern bei $T = 146 \text{ }^\circ\text{C}$ verloren, wohingegen das hohe Molekulargewicht der Doppel- sowie Einzelfilme auf Glas in den vorliegenden Untersuchungen das Verschwinden der Rauigkeitskorrelationen auch nach 30 min bei einer Temperatur von $T = 152 \text{ }^\circ\text{C}$ weitgehend verhindert (S1, T2). Hierbei ist zu beachten, daß die Randbedingungen des Tempervorgangs in beiden Experimenten unterschiedlich waren, und die thermische Vorgeschichte der Proben nicht übereinstimmte. In den Röntgenexperimenten [MB98] wurden die Proben auf unterschiedliche Temperaturstufen geheizt und in situ gemessen. Durch die hohe Intensität des Röntgenstrahls wurden für die einzelnen Messungen nur wenige Minuten benötigt. Die hier gezeigten Neutronenexperimente machten eine In-situ-Untersuchung unmöglich, da die Dauer einer Messung etwa 5 h (SURF) bzw. 48 h (TOREMA II) betrug. Die Proben wurden deshalb auf einer festen Temperatur getempert und anschließend auf Raumtemperatur abgeschreckt.

In weiterführenden Untersuchungen an Einfachfilmen aus Polystyrol sowie Poly-*para*-bromstyrol [MB98b] wurde das Skalenverhalten der Rauigkeitskorrelationen näher bestimmt. Beim Tempern der Proben mit einer Dauer von 8 h bei $191 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde ein Übergang der Filmdickenabhängigkeit der minimalen Replikationslänge von $\zeta \sim d^{0.5}$ direkt nach dem Spincoaten auf $\zeta \sim d^2$ nach dem Tempern beobachtet (siehe Abbildung 6.34). Die gemessenen Skalenverhalten für die Einfachfilme aus PS und PBrS wurden bereits in die Diskussion der Ergebnisse aus Kapitel 6.2.3 miteinbezogen und dienen als Grundlage der Messungen in Kapitel 6.2.5. Des weiteren konnte die Zunahme der minimalen Replikationslänge $\Delta\zeta$ beim Tempern der PBrS-Filme bei einer Temperatur von $191.8 \text{ }^\circ\text{C}$ mit Hilfe einer Oberflächendiffusion $\Delta\zeta \sim \sqrt{4D_s d}$ mit einem gegenüber dem Bulk reduzierten Diffusionskoeffizienten von $D_s = 9.3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ beschrieben werden. Dieses zeitabhängige Verhalten ist indirekt ein Maß für das Ausbilden der Kapillarwellen an der Filmoberfläche als Ursache des Zerfalls der Rauigkeitskorrelationen.

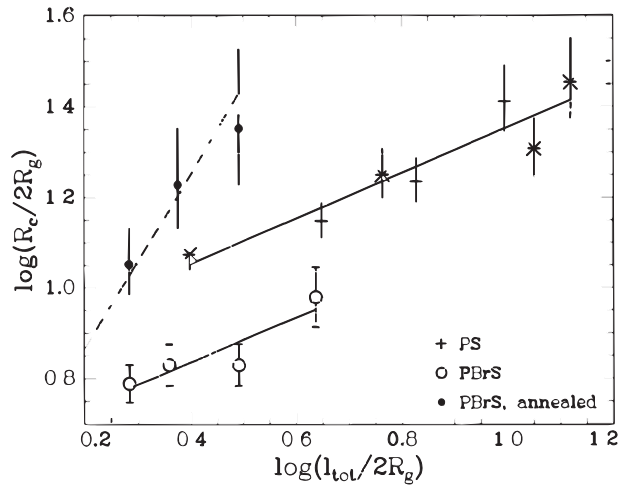


Abbildung 6.34: Doppellogarithmische Auftragung der minimalen Replikationslänge R_c normiert mit dem Gyrationradius im Bulk als Funktion der relativen Filmdicke $l_{\text{tot}}/2R_g$, aus [MB98b]. Das Schaubild enthält die Meßpunkte der Proben direkt nach der Präparation, dargestellt durch + (PS, $M_w \approx 28$ kg/mol), * (PS, $M_w \approx 67$ kg/mol) sowie o (PBrS, $M_w \approx 145$ kg/mol). Die Meßpunkte der getemperten PBrS-Filme sind durch • gegeben. Die durchgezogenen Linien zeigen das Skalenverhalten von $R_c \sim l_{\text{tot}}^{0,5}$, die gestrichelte Linie $R_c \sim l_{\text{tot}}^2$.

6.2.5 Minimale Replikationslänge in Poly-para-bromstyrol

Wie im vorigen Teilabschnitt gezeigt wurde, tritt ein filmdickenabhängiges Verhalten der Rauigkeitskorrelationen in Doppelfilmen auf. Das Anschmiegen dünner flexibler Polymerfilme beim Floaten auf eine neue Unterlage ist einerseits durch das Auftreten einer zusätzlichen Korrelationslänge entsprechend der Gesamtdicke des Probensystems zu erkennen. Andererseits ist ein Übergang des Skalenverhaltens der minimalen Replikationslänge von $\zeta \sim d^{0,5} \rightarrow \zeta \sim d^{1,5}$ gegenüber der neuen Unterlage zu beobachten. Im folgenden soll die Filmdickenabhängigkeit dieses Übergangs genauer untersucht werden.

Experimentelle Durchführung

In [MB98b] wurde experimentell beobachtet, daß Einzelfilme aus Poly-para-bromstyrol (PBrS) eine 1,7-mal kleinere minimale Replikationslänge als reine Polystyrolfilme besitzen und somit feinere Details der Substratoberfläche nachbilden können (siehe Abbildung 6.34). Zur Untersuchung des Skalenverhaltens der Replikationslänge von Float-

filmen wurden daher Doppelfilme mit einem Unterfilm aus PSh und einem Deckfilm aus PBrS präpariert. Um die Doppelfilme mit den Einzelfilmen aus [MB98b] direkt vergleichen zu können, wurden hier ähnliche Molekulargewichte für die Proben verwendet: $M_w^{PSh} \approx 110$ kg/mol und $M_w^{PBrS} \approx 145$ kg/mol (siehe Tabelle 5.1). Als Substrat wurden Siliziumwafer der Größe 4.5 cm \times 2.5 cm benutzt (siehe Kapitel 5.2.2). Die Filmdicken der einzelnen Proben sind in Tabelle 6.24 zusammengefaßt. Sämtliche Proben wurden ungetempert untersucht. Aufgrund des ausreichenden Kontrastes für Röntgen-

Tabelle 6.24: {ID10B} - Übersicht über die verwendeten Proben. Mit d_1 wird die Dicke des Unterfilms (PSh), mit d_2 die des Deckfilms (PBrS) bezeichnet. Die Filmdicken wurden mit Röntgenreflexion bestimmt.

Probe	d_1 [nm]	d_2 [nm]	$d_2/R_{g\circ}$
E1	40.7 ± 0.5	5.1 ± 0.2	0.5
E2	40.5 ± 0.5	10.8 ± 0.2	1.1
E3	40.6 ± 0.5	14.8 ± 0.2	1.5
E4	40.3 ± 0.5	49.5 ± 0.5	5.0
E5	40.5 ± 0.5	64.2 ± 0.7	6.4

strahlung zwischen den beiden Polymeren (siehe Tabelle 6.25) wurden die Proben mit der diffusen Röntgenstreuung untersucht. Die Messungen wurden an der Synchrotron-

Tabelle 6.25: Werte für δ und β zur Berechnung des Brechungsindex $n = 1 - \delta - i\beta$ für Röntgenstrahlung mit $\lambda = 1.54$ Å von PS und PBrS, aus [Rus90].

Material	PS	PBrS	Si	SiO	SiO ₂
δ [10^{-6}]	3.59	5.02	7.44	6.81	7.33
β [10^{-6}]	0.005	0.081	0.173	0.119	0.190

Beamline TROIKA ID10B (siehe Kapitel 4.2) des ESRF in Grenoble in Reflexionsgeometrie (vergleiche Abbildung 3.1) unter einem festen Einfallswinkel von $\theta_i = 1.2^\circ$

durchgeführt. Die variablen Parameter des Aufbaus sind in Tabelle 6.26 zusammengefaßt. Zur Untersuchung der Rauigkeitskorrelationen wurden Detektor-Scans sowie

Tabelle 6.26: $\{ID10B\}$ - Parameter des experimentellen Aufbaus.

λ	θ_i	l_{det}	$s_1 = s_2$	$b_1 = b_2$
1.54 Å	1.2°	671 mm	1.0 mm	0.2 mm

Off-Detektor-Scans durchgeführt (siehe Kapitel 3.5). Bei den Off-Detektor-Scans wurde der eindimensionale Detektor schrittweise um das Winkelinkrement $\Delta\psi = 0.005^\circ$ aus der Reflexionsebene herausgedreht, was einer Änderung von $\Delta q_y = 3.56 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ entsprach. Bei den einzelnen Scans wurde durch die zusätzliche Bragg-Reflexion der gestreuten Strahlung am Analysatorkristall eine sehr geringe Verschmierung von $dq_y = \pm 7.1 \cdot 10^{-5}$ am Detektor erreicht. Der Einfallswinkel $\theta_i = 1.2^\circ$ wurde groß gegenüber dem kritischen Winkel der Totalreflexion $\theta_c^{PBrS} = 0.18^\circ$ gewählt, um mehrere Modulationen der resonant diffusen Streuung zwischen dem Yoneda-Peak und dem spekulären Peak beobachten zu können. Aufgrund der hohen Intensität der Röntgenstrahlung betrug die Meßzeit der einzelnen Scans 360 s. Für jede Probe wurden 11 Scans durchgeführt, wodurch eine Meßzeit von 1.1 h pro Probe entstand.

Auswertung der Daten

Die Modulationen der resonant diffusen Streuung der Detektor-Scans werden analog zu Kapitel 6.2.1 mit einer Funktion angefitet, die aus einer Überlagerung von einer q^4 -Parabel mit dem Scheitelpunkt bei $q_z = 0.13 \text{ \AA}^{-1}$ und einer Kombination von zwei Sinuswellen (siehe Gleichung (6.44)) besteht. Die Frequenzen der einzelnen Sinusoszillationen entsprechen direkt den Korrelationslängen ξ . Die minimale Replikationslänge ζ dagegen ist durch den Zerfall der Modulationen der resonant diffusen Streuung in q_y -Richtung aus sukzessiv gemessenen Off-Detektor-Scans mit zunehmenden Offset in ψ gegeben. Dies entspricht einer Verschiebung der betrachteten Längenskala zu kleineren Details. Der Winkel ψ_ζ , bei dem die Modulationen gerade verschwinden, liefert

mit Hilfe der Bragg–Beziehung die minimale Replikationslänge ζ :

$$\zeta = \frac{2\pi}{q_c} = \frac{\lambda}{\sin(\psi_\zeta)} \quad (6.56)$$

$$\Delta\zeta = \frac{\Delta\psi_\zeta}{\psi_\zeta} \zeta. \quad (6.57)$$

Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 6.35 sind die Detektor–Scans als Funktion des Streuwinkels $\theta_i + \theta_f$ der verschiedenen Proben dargestellt. Es wurde jeweils zwei Pixel zu einem Punkt zusammengefaßt. In allen Streukurven sind Modulationen in der diffusen Streuung zwischen dem Yoneda–Peak ($\theta_i + \theta_f \approx 0.137^\circ$) und dem spekulären Peak ($\theta_i + \theta_f \approx 2.4^{circ}$) deutlich sichtbar. Des weiteren sind die Ergebnisse der Anpassung von Sinusschwingungen an die Streukurve eingezeichnet. Die Parameter der interferierenden Sinusoszillationen sind in Tabelle 6.27 zusammengefaßt. Tabelle 6.28 liefert eine Übersicht über die da-

Tabelle 6.27: $\{ID10B\}$ - Parameter zweier interferierender Sinuswellen zur Beschreibung der diffusen Streuung.

Probe	A_1	A_2	ω_1	ω_2	$\Delta\varphi$
E1	235	32.5	50.0	1224.4	1.9π
E2	116	23.4	105.5	1219.3	1.4π
E3	70.8	50.8	142.3	1215.1	1.8π
E4	86.6	44.6	488.7	1210.9	1.6π
E5	191	32.8	658.3	1215.1	1.3π

zugehörigen Korrelationslängen zusammen mit den Filmdicken der einzelnen Proben. Der Tabelle 6.28 ist zu entnehmen, daß die Korrelationslängen ξ sehr gut mit den Filmdicken d_2 der Deckfilme übereinstimmen und somit die Rauigkeitskorrelationen zwischen der Unter- und Oberseite der Deckfilme aus PBrS wiedergeben. Die Längen ξ' entsprechen jedoch weder den Filmdicken der Unterfilme d_1 noch den Gesamtdicken $d_1 + d_2$ der Doppelfilme, was im Fall von Rauigkeitskorrelationen des Unterfilms bzw.

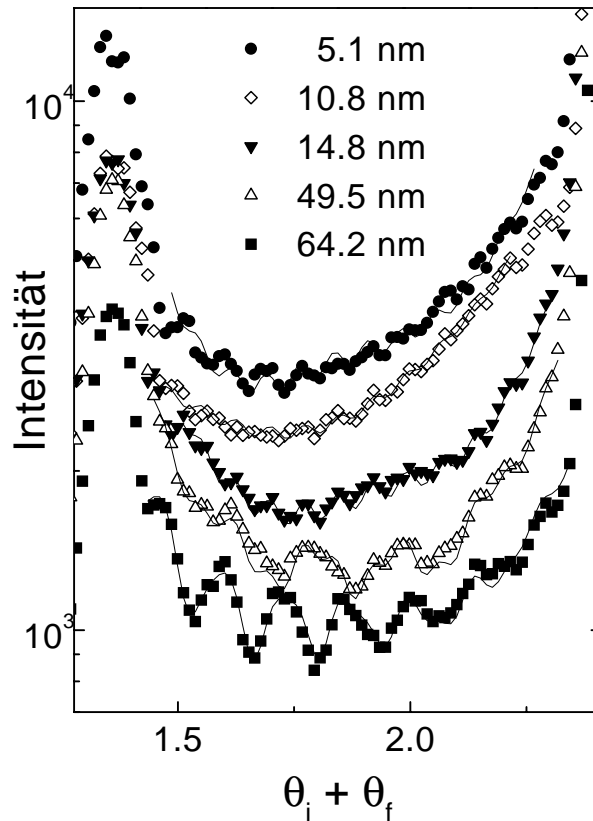


Abbildung 6.35: $\{ID10B\}$ - Detektor-Scans als Funktion des Streuwinkels $\theta_i + \theta_f$ der verschiedenen Proben. Die Streukurve der Probe E1 ($d_2 \approx 5$ nm) ist mit \bullet dargestellt, von E2 ($d_2 \approx 11$ nm) mit \diamond , von E3 ($d_2 \approx 15$ nm) mit \blacktriangledown , von E4 ($d_2 \approx 50$ nm) mit \triangle und von E5 ($d_2 \approx 64$ nm) mit \blacksquare . Alle Kurven sind zur besseren Übersicht gegeneinander verschoben. Die durchgezogenen Linien zeigen eine grobe Näherung der diffusen Streuintensitäten der einzelnen Proben mittels interferierenden Sinusschwingungen.

zwischen Deck- und Unterfilm zu erwarten wäre. Bei allen Proben tritt nahezu derselbe Wert von etwa 121.7 nm auf, welcher dem Dreifachen der Filmdicke des Unterfilms aus PS entspricht. Dies deutet daraufhin, daß das Probensystem möglicherweise als Wellenleiter für die Röntgenstrahlung fungiert. Nach Tolan [Tol99] kann ein dünner Polymerfilm mit $d < 100$ nm als Wellenleiter angesehen werden, falls sich an beiden Grenzflächen des Polymerfilms ein Medium höherer Elektronendichte befindet. Mit den δ -Werten aus Tabelle 6.25 folgt, daß diese Bedingung für das verwendete Probensystem PBrS – PS – Siliziumwafer zutrifft. Unabhängig von den Rauigkeitskorrelationen sind durch Mehrfachreflexion im Wellenleiter zusätzliche Modulationen in der diffusen

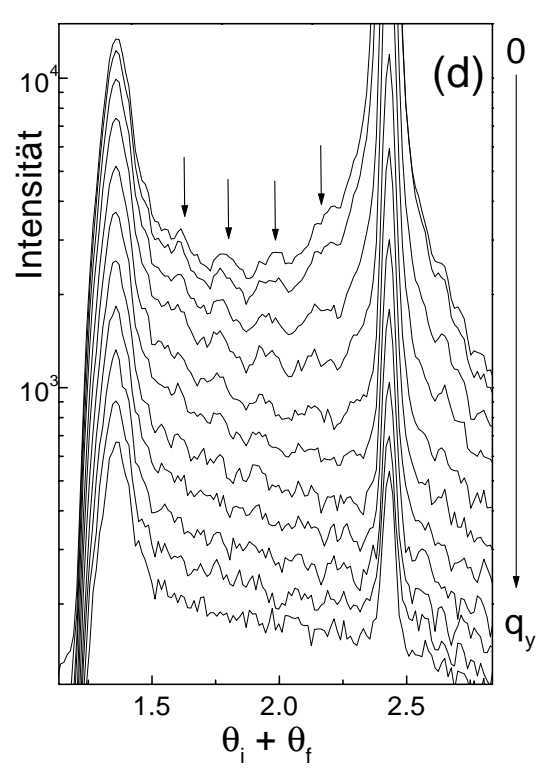
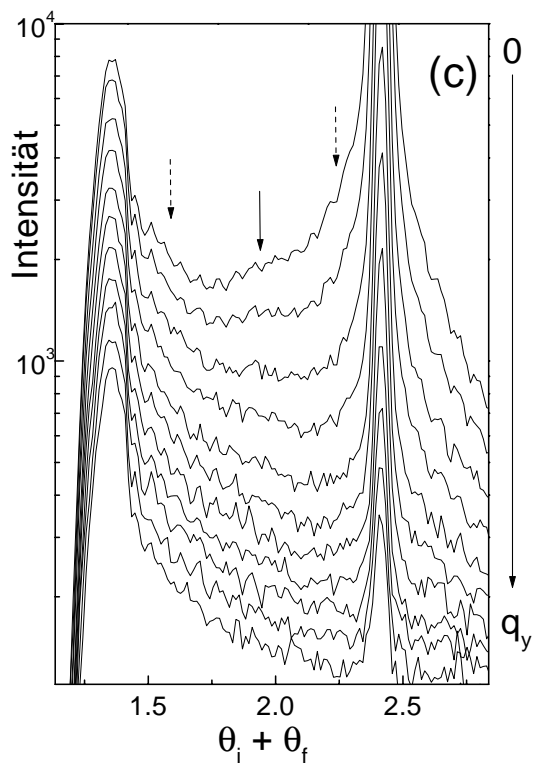
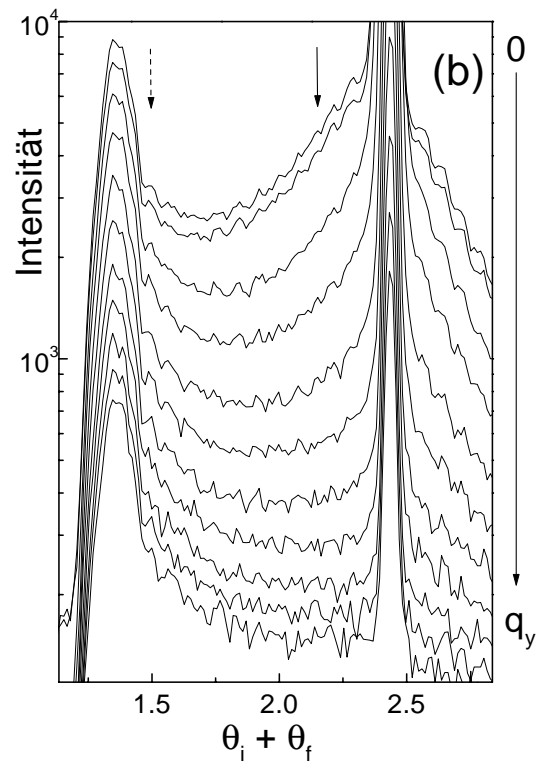
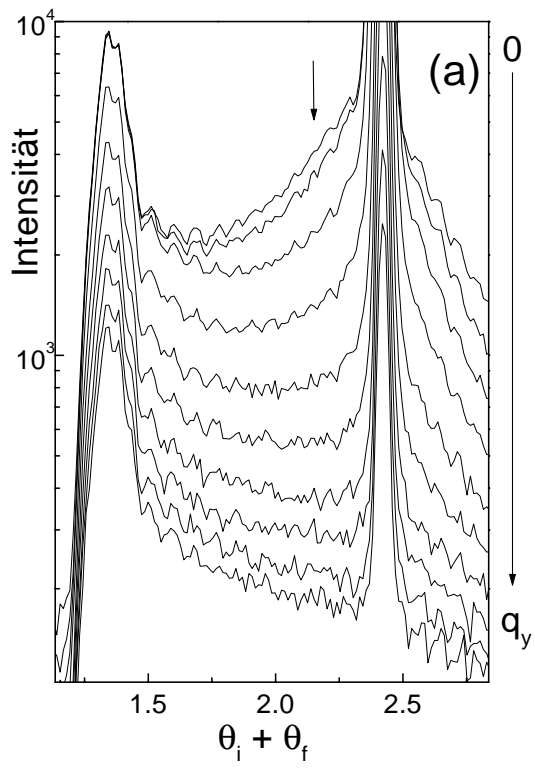
Tabelle 6.28: $\{ID10B\}$ - Aus den Frequenzen der Sinusschwingungen berechnete Korrelationslängen ξ und ξ' im Vergleich zu den Filmdicken der verschiedenen Proben.

Probe	d_1 [nm]	d_2 [nm]	ξ [nm]	ξ' [nm]
E1	40.7 ± 0.5	5.1 ± 0.2	5.0 ± 1.4	122.4 ± 0.3
E2	40.5 ± 0.5	10.8 ± 0.2	10.6 ± 1.3	121.9 ± 0.9
E3	40.6 ± 0.5	14.8 ± 0.2	14.2 ± 1.5	121.5 ± 0.7
E4	40.3 ± 0.5	49.5 ± 0.5	48.9 ± 0.8	121.1 ± 0.8
E5	40.5 ± 0.5	64.2 ± 0.7	65.8 ± 0.8	121.5 ± 0.9

Streuung zu beobachten, deren Frequenz gegenüber der resonant diffusen Streuung verdoppelt ist [Hol94]. Die Korrelationslänge ξ' entspricht nicht dem Abstand zweier zueinander korrelierter Grenzflächen, sondern resultiert aus einer Überlagerung der beiden verschiedenen Prozesse. Solange diese durch Interferenz erzeugte hochfrequente Modulation die Streukurve dominiert, sind nur niederfrequente Modulationen zu erkennen, zu denen der Frequenzunterschied sehr groß ist (siehe Streukurven der Proben E1 bis E3). Die Modulationen der Rauigkeitskorrelationen zwischen Substrat und Filmoberfläche bzw. Substrat und Unterfilm mit Frequenzen im mittleren Bereich werden weitgehend unterdrückt und spiegeln sich in geringen Schwankungen der Amplitude der hochfrequenten Schwingung wider. Die Datenanalyse mittels Sinusoszillationen liefert dabei nur die zwei dominierenden Frequenzen der interferierenden Modulationen. Bei den dickeren Deckfilmen (E4, E5) wird die Streukurve dagegen hauptsächlich von der resonant diffusen Streuung des Deckfilms dominiert. Hier ist anzunehmen daß Deck- und Unterfilm nicht miteinander korreliert sind und der Unterfilm durch den Deckfilm abgeschirmt wird.

Abgesehen davon läßt sich das Korrelationsverhalten der Deckfilme anhand ihrer minimalen Replikationslänge untersuchen. In Abbildung 6.36 (a) – (e) sind die Detektor-Scans sowie die Off-Detektor-Scans der verschiedenen Proben E1 – E5 dargestellt.

Tabelle 6.29 zeigt die aus dem Zerfall der resonant diffusen Streuung berechneten



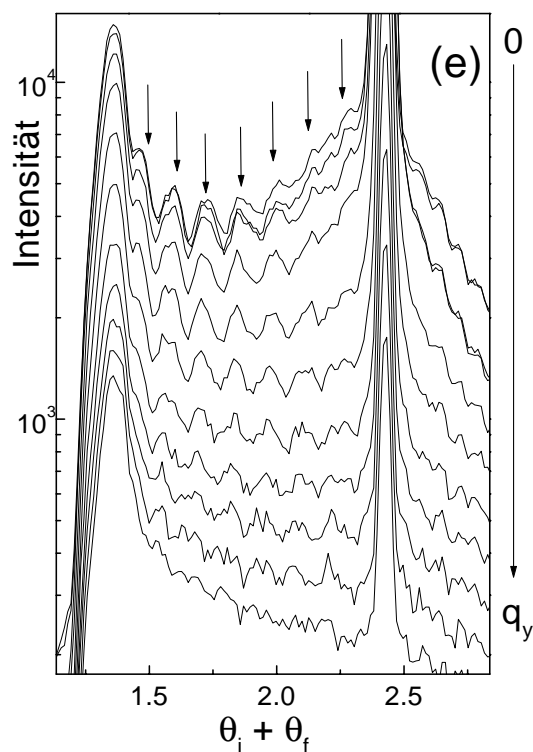


Abbildung 6.36: {ID10B} - Detektor-Scans und Off-Detektor-Scans als Funktion des Streuwinkels $\theta_i + \theta_f$ der verschiedenen Proben: (a) E1, (b) E2, (c) E3, (d) E4 und (e) E5. Die oberste Streukurve entspricht dem Detektor-Scan mit $\psi = 0$. Die zehn darunterliegenden Kurven zeigen die Off-Detektor-Scans mit $\psi = 0.005^\circ - 0.05^\circ$, was einem ansteigenden Offset in q_y entspricht. Die Pfeile markieren die Modulationen der Rauigkeitskorrelationen des Deckfilms, welche zur Bestimmung der minimalen Replikationslänge relevant sind. Bei den dünnen Filmen sind die niederfrequenten Modulationen teilweise schwer zu erkennen und mit gestrichelten Pfeilen markiert.

Replikationslängen. Die Diskussion der Ergebnisse findet in Zusammenhang mit den Ergebnissen aus Kapitel 6.2.3 im folgenden Teilabschnitt statt.

6.2.6 Vergleich zwischen Polystyrol und Poly-para-bromstyrol

In Abbildung 6.37 ist das Skalenverhalten der minimalen Replikationslänge in Abhängigkeit von der Filmdicke aufgetragen. Beide Größen sind mit dem Gyrationradius im Bulk normiert. Dabei werden die aus der diffusen Röntgenstreuung (siehe Kapitel 6.2.5) ermittelten Daten für PBrS (E1 – E5) sowie die aus der diffusen Neutronenstreuung (siehe Kapitel 6.2.3) gefundenen Daten für PS (S2, S4) miteinander verglichen. Im

Tabelle 6.29: $\{ID10B\}$ - Filmdicken d_2 , Winkel ψ_ζ und daraus resultierende minimale Replikationslängen ζ der Deckfilme der verschiedenen Proben.

Probe	d_2 [nm]	ψ_ζ	ζ [nm]
E1	5.1 ± 0.2	$0.0175^\circ \pm 0.005^\circ$	504 ± 144
E2	10.8 ± 0.2	$0.0175^\circ \pm 0.005^\circ$	504 ± 144
E3	14.8 ± 0.2	$0.01^\circ \pm 0.0025^\circ$	882 ± 220
E4	49.5 ± 0.5	$0.03^\circ \pm 0.0025^\circ$	294 ± 24.5
E5	64.2 ± 0.7	$0.0475^\circ \pm 0.0025^\circ$	186 ± 10.0

Schaubild ist das experimentell beobachtete [MB98b] filmdickenabhängige Skalenverhalten $\zeta_s \sim d^{0.5}$ für Spincoatfilme aus PBrS und PS enthalten. Des weiteren ist das Skalenverhalten $\zeta_f \sim d^{1.5}$ für Floatfilme nach der Kontinuumtheorie eingezeichnet. Abbildung 6.37 ist zu entnehmen, daß sich beide Polymere ähnlich zueinander verhalten. Die aus der diffusen Neutronenstreuung in PS-Filmen ermittelten Ergebnisse werden durch die diffuse Röntgenstreuung an PBrS-Filmen bestätigt. Trotz der unterschiedlichen Kettenlängen von $N^{PS} \approx 6000$ und $N^{PBrS} \approx 761$ ist ein universelles Verhalten der relativen minimalen Replikationslänge in Abhängigkeit von der relativen Filmdicke zu beobachten. Das Verhalten der Rauigkeitskorrelationen ist somit kein ausschließlich filmdickenabhängiges Verhalten, sondern die Dimension der Filmdicke gegenüber der Kettenausdehnung ist zu berücksichtigen. Der Unterschied in ζ_s zwischen PS-Filmen und PBrS-Filmen direkt nach dem Spincoaten setzt sich in den vom Unterfilm auf den Deckfilm übertragenen Rauigkeitskorrelationen nach dem Floaten fort. Die Proben E2 und E3, deren Filmdicke im Bereich $1R_g < d_2 < 2R_g$ liegt, zeigen ein ζ_f -Verhalten mit

$$\frac{\zeta_f^{PBrS}}{\zeta_f^{PS}} \approx \frac{\zeta_s^{PBrS}}{\zeta_s^{PS}} \approx 1.68. \quad (6.58)$$

Weiterhin ist zu erkennen, daß für größere Filmdicken $d_2 > 4R_g$ ein Übergang vom Skalenverhalten $\zeta_f \sim d^{1.5}$ in Richtung $\zeta_s \sim d^{0.5}$ stattgefunden hat. Die beobachteten minimalen Replikationslängen ζ der Proben E4 und E5 liegen nahe am ζ_s -Verhalten, was

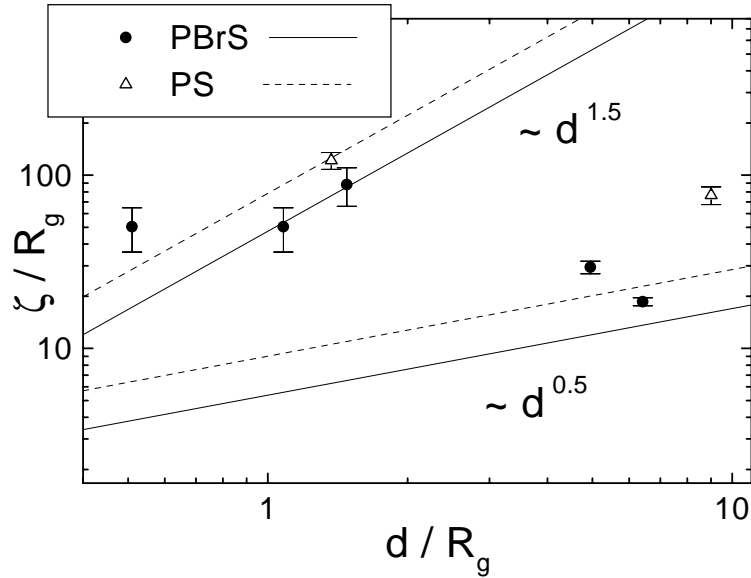


Abbildung 6.37: Doppellogarithmische Auftragung der normierten minimalen Replikationslänge ζ/R_g von Floatfilmen aus Poly-para-bromstyrol und Polystyrol als Funktion der relativen Filmdicke d/R_g . Mit \bullet sind die Replikationslängen der PBrS-Filme (ID10B) mit \triangle die der PS-Filme (SURF) dargestellt. Die durchgezogenen Linien entsprechen den beiden Skalenverhalten für PBrS-Filme, die gestrichelten Linien denen für PS-Filme. Die Skalenverhalten mit $\zeta \sim d^{0.5}$ stammen aus experimentellen Untersuchungen an Einfachfilmen [MB98b], die Skalenverhalten mit $\zeta \sim d^{1.5}$ wurden theoretisch berechnet [Lan83].

darauf hindeutet, daß sich die Deckfilme nach dem Floaten aufgrund ihrer reduzierten Flexibilität im Gegensatz zu E1 – E3 nicht der neuen Unterlage anpassen (vergleiche Kapitel 6.2.3). Bei Polystyrol sind die Abweichungen zwischen $\zeta(S2)$ und ζ_s^{PS} etwas größer als bei Poly-para-bromstyrol, was möglicherweise ein Effekt des unterschiedlichen Molekulargewichts ist. Der Übergang zwischen den beiden Skalenverhalten findet bei PBrS näherungsweise bei Filmdicken im Bereich von $2R_g < d_2 < 3R_g$ statt. Der dünnste Film (E1) mit $d_2 \approx 0.5R_g$ folgt jedoch nicht dem erwarteten Skalenverhalten ζ_f^{PBrS} . Dies ist auf den Einfluß der eingeschränkten Dimension zurückzuführen. Bei Filmdicken $d < 1R_g$ wurde experimentell eine zusätzliche Deformation der Konformation der Einzelketten beobachtet (siehe Kapitel 6.1.4). In eingeschränkter Dimension mit gesteckten Polymerketten ist die Oberflächenspannung γ möglicherweise reduziert (vergleiche Polymerbürsten [Tol99]), was nach Gleichung (6.51) zu einer Erhöhung der

minimalen Replikationslänge führt. Abgesehen davon kann es sich bei dem Verhalten der Probe E1 um einen Limitierungseffekt handeln, bei dem trotz abnehmender Filmdicke ein Grenzwert für die minimale Replikationslänge nicht unterschritten werden kann. Abschließend läßt sich zusammenfassen, daß die mit diffuser Neutronenstreuung beobachteten Skalengesetze der Rauigkeitskorrelationen in Doppelfilmen aus Polystyrol mit Hilfe der diffusen Röntgenstreuung am Probensystem Poly-para-bromstyrol bestätigt wurden. Der Einfluß der eingeschränkten Dimension ist bei ultradünnen Filmen eindeutig in Form eines veränderten Skalenverhaltens der minimalen Replikationslänge zu erkennen.

Kapitel 7

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Einfluß der eingeschränkten Dimension auf die Kettenkonformation in dünnen Polymerfilmen untersucht. Ferner wurde der Effekt der gestörten Kettenkonformation in ultradünnen Polymerfilmen ($d < 2R_g$) auf Rauigkeitskorrelation in Doppelschichtsystemen studiert. Der Schwerpunkt der Experimente konzentrierte sich zunächst auf die Bestimmung der Kettenkonformation mit Hilfe der diffusen Neutronenstreuung. Als Modellsystem dienten Polymerfilme aus einer Mischung aus protoniertem und deuteriertem Polystyrol. Dabei wurde festgestellt, daß die diffuse Neutronenstreuung, welche bisher hauptsächlich zur Untersuchung von Grenzflächen verwendet wurde, als Erweiterung der Neutronenkleinwinkelstreuung zur Bestimmung der lateralen Kettenausdehnung in dünnen Filmen sehr gut geeignet ist. Anhand einer Kontrastvariation wurde gezeigt, daß sich die Grenzflächenstreuung aufgrund von Rauigkeiten und die Volumenstreuung der Polymerketten aus dem Inneren des Films voneinander unterscheiden, indem beide überwiegend in anderen q -Bereichen vorzufinden sind. Anschließend wurde die Filmdickenabhängigkeit der lateralen Kettenausdehnung bei Filmdicken im Bereich von $0.6R_g < d < 12R_g$ untersucht. Das Streuvolumen der ultradünnen Filme wurde durch das Aufeinanderschichten von bis zu vier identischer Filme mittels der Float-Technik erhöht. Für die Interpretation der Streuexperimente wurde ein Modell zur Beschreibung der diffusen Volumenstreuung angewendet [Rau95], welches auf den speziellen Fall der Bestimmung der Kettenkonformation in Analogie zur Datenanalyse von klassischen SANS-Experimenten erweitert wurde. Die Messun-

gen zeigten einen Anstieg der lateralen Ausdehnung der mittleren Kettenkonformation $R_{g\parallel}$ in dünnen Filmen. Unabhängig von der Kettenlänge der Polymere wurde ein universelles Skalenverhalten der relativen lateralen Kettenstreckung in Abhängigkeit von der relativen Filmdicke gegenüber der ungestörten Kettenausdehnung im Bulk beobachtet. Der Effekt der lateralen Kettenstreckung begann bereits bei Filmdicken unterhalb $6R_g$ und stieg bei ultradünnen Filmen rapide an. Bei Filmdicken $d \approx 0.66R_g$ wurde eine relative Kettenstreckung um nahezu das 1.5-fache der Dimension im Bulk beobachtet. Mit Hilfe der klassischen Neutronenkleinwinkelstreuung [Shu93] wurden an Multischichtsystemen (60000 Schichten) ähnliche Ergebnisse erzielt, während Untersuchungen an Einzelfilmen [Jon99] keine eindeutige Systematik zeigten. Für das Skalenverhalten der lateralen Streckung der mittleren Kettenkonformation wurde eine sehr gute Übereinstimmung mit dem theoretischen erwarteten Verhalten [Pai97] gefunden, welches auf einer Orientierung der Einzelketten parallel zur Filmoberfläche basiert. Der Vergleich der Meßdaten mit weiteren theoretischen Modellrechnungen [Kre90] sowie Untersuchungen des Interdiffusionsverhaltens in ultradünnen Filmen [Kuh99b] lieferte neben der Orientierung der Ketten eine zusätzliche Deformation der Einzelketten bei Filmdicken unterhalb $1R_g$.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde das Verhalten von Rauigkeitskorrelationen in Doppelschichtsystemen aus Polystyrol untersucht, die mittels der Float-Technik präpariert wurden. Als Untersuchungsmethode wurde ebenfalls die diffuse Streuung angewendet. Aus Untersuchungen an Einfachfilmen [MB98, MB98b] war bereits bekannt, daß Polystyrolfilme nach dem Spincoaten Rauigkeitskorrelationen zum Substrat aufweisen. Bei den Untersuchungen an Doppelfilmen wurde die Filmdicke des Deckfilms innerhalb des Bereichs $0.5R_g < d < 9R_g$ variiert. Bei allen Proben wurden Rauigkeitskorrelationen detektiert, wobei ein filmdickenabhängiges Verhalten der Rauigkeitskorrelationen des Deckfilms zu beobachten war. Die Korrelationslängen der sich überlagernden Rauigkeitskorrelationen wurden mit einem einfachen Modell von interferierenden Sinusoszillationen kombiniert mit einem q^{-4} -Verhalten bestimmt. Ultradünne Filme mit $d < 2R_g$ konnten sich aufgrund ihrer erhöhten Flexibilität der Topologie des Unterfilms anpassen und zeigten Rauigkeitskorrelationen zum Substrat. Dickere Filme mit $d > 4.5R_g$

waren dagegen aufgrund ihrer erhöhten inneren Steifigkeit nicht zum Substrat korreliert und besaßen nur Rauigkeitskorrelationen zwischen den beiden Grenzflächen des Deckfilms. Dieses Verhalten spiegelte sich auch in der minimalen Replikationslänge ζ der Deckfilme wider. Bei ultradünnen Filmen wurde ein Übergang vom Skalenverhalten der beim Spincoaten eingefrorenen Oberflächentopologie der Einzelfilme von $\zeta \sim d^{0.5}$ zum Skalenverhalten der durch Rauigkeitskorrelationen vom Unterfilm auf den Deckfilm übertragenen Oberflächentopologie von $\zeta \sim d^{1.5}$ beobachtet. Die beiden Skalenverhalten ließen sich ebenso theoretisch direkt aus den elastischen Konstanten des flüssigkeitsähnlichen bzw. festen biegeelastischen Films ableiten. Beim dünnsten Film mit $d \approx 0.5R_g$ wurde jedoch eine Abweichung vom erwarteten Skalenverhalten für ultradünne Filme beobachtet. Das fehlende Absinken der minimalen Replikationslänge mit abnehmender Filmdicke war durch die zusätzliche Deformation der Einzelketten in eingeschränkter Dimension bei $d < 1R_g$ oder durch die Existenz eines unteren Limits für die minimale Replikationslänge zu erklären. Wie zu erwarten, führte das Tempern der Proben oberhalb der Glas temperatur zum Verschwinden der Rauigkeitskorrelationen. Durch das Einsetzen der Interdiffusion an der Polymer–Polymer–Grenzfläche gingen sämtliche Rauigkeitskorrelationen zu dieser Grenzfläche rasch verloren. Das Ausbilden von thermisch angeregten Kapillarwellen führte gleichermaßen zum Verschwinden der Rauigkeitskorrelationen zur Probenoberfläche, wobei die minimale Replikationslänge dem Skalengesetz $\zeta \sim d^2$ folgte. Das Zeitverhalten des Aufbaus der Kapillarwellen war jedoch gegenüber dem der Interdiffusion stark retardiert. Ursache dafür ist die Notwendigkeit der Bewegung gesamter Polymerketten zur Ausbildung von Kapillarwellen im Gegensatz zur Bewegung einzelner Kettensegmente bei der Interdiffusion. Experimentell wurde ein vollständiges Verschwinden der Rauigkeitskorrelationen zwischen Substrat und Probenoberfläche bei ultradünnen Floatfilmen erst nach Temperzeiten im Grenzbereich zwischen dem Rouse–Regime der Interdiffusion und der Fickschen Diffusion beobachtet. Das Verhalten der Rauigkeitskorrelationen in Doppelfilmen zeigte große Übereinstimmungen mit dem von Einfachfilmen [MB98b], außer daß bei den Doppelfilmen der Einfluß der eingeschränkten Geometrie in Form eines zusätzlichen Skalenverhaltens von $\zeta \sim d^{1.5}$ auftrat.

Literaturverzeichnis

- [Agr96] G. Agrawal, R. P. Wool, W. D. Dozier, G. P. Felcher, J. Zhou, S. Pippas, J. W. Mays, T. P. Russell, *J. Pol. Sci. Part B: Pol. Phys.*, **34**, 2919 (1996).
- [And88] D. Andelmann, J. F. Joanny, M. O. Robbins, *Europhys. Lett.*, **7**, 731 (1988).
- [Bac75] G. E. Bacon, *Neutron Diffraction*, Clarendon Press, Oxford 1975.
- [Bal73] D. G. H. Ballard, G. D. Wignall, J. Schelter, *Euro. Polym. J.*, **9**, 965 (1973).
- [Bas95] J. Baschnagel, K. Binder, *Macromolecules*, **28**, 6808 (1995).
- [Bas96] J. Baschnagel, K. Binder, *J. de Phys. I France*, **6**, 1271 (1996).
- [Bat86] F. S. Bates, G. D. Wignall, *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 1429 (1986).
- [Ben73] H. Benoit, J. J. Cotton, D. Decker, B. Farnou, J. S. Higgins, G. Jannink, R. Ober, C. Picot, *Nature*, **245**, 23 (1973).
- [Bie88] J. F. Biegel, R. A. Smythe, *Proc. SPIE, Int. Soc. Opt. Engin.*, **897**, 207 (1988).
- [Bin92] K. Binder, *Annu. Rev. Chem.*, **43**, 33 (1992).
- [Bin96] K. Binder, A. Milchev, J. Baschnagel, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **26**, 107 (1996).
- [Bin97] K. Binder, H. L. Frisch, S. Stepanow, *J. de Phys. II France*, **7**, 1353 (1997).
- [Bin97b] K. Binder, M. Müller, *Macromolecular Symposium*, **113**, 207 (1997).
- [Bin99] K. Binder, M. Müller, F. Schmid, A. Werner, *J. Stat. Phys.*, **95**, 1045 (1999).
- [Bit90] I. A. Bitsanis, G. Hadziioannou, *J. Chem. Phys.*, **92**, 3827 (1990).
- [Bor80] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, Oxford, 1980.
- [Bra89] J. Brandrup, E. H. Immergut, in *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, Wiley-Interscience, New York, 1989, chap. 5, p. 81-83.
- [Bra89b] J. Brandrup, E. H. Immergut, in *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, Wiley-Interscience, New York, 1989, chap. 6, p. 415.
- [Bra89c] J. Brandrup, E. H. Immergut, in *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, Wiley-Interscience, New York, 1989, chap. 7, p. 38.
- [Bro91] F. Brochard-Wyart, J. Daillant, *Can. J. Phys.*, **68**, 1984 (1991).
- [Buc95] D. G. Bucknall, J. Penfold, J. R. P. Webster, *Icans XIII Proceedings PSI Proc. 95-02*, **1**, 123 (1995).
- [Dai91] J. Daillant, L. Bosio, B. Harzallah, J. J. Benattar, *J. Phys. II*, **1**, 149 (1991).
- [Dai92] J. Daillant, O. Belorgey, *J. Chem. Phys.*, **97**, 5824 (1992).

- [Die88] S. Dietrich, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol. 12, C. Domb, J.L. Lebowitz, Ed., Academic, New York, 1988.
- [Dos92] H. Dosch, in *Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces*, Springer Tracts in Modern Physics Vol. 126, Springer, Heidelberg, 1992.
- [Dzy61] I. E. Dzyaloshinskii, E. M. Lifschitz, L. P. Pitaevskii, *Adv. Phys.*, 10, 165 (1961).
- [Erb97] V. Erb, Dissertation, Mainz (1997).
- [Fei87] L. A. Feigin, D. I. Svergun, in *Structure Analysis by Small Angle X-ray and Neutron Scattering*, Plenum Press, New York, 1987, chap. 3, p. 69.
- [Fer80] J. D. Ferry, in *Viscoelastic properties of polymers*, John Wiley & Sons, Wiley-Interscience, New York, 1980, chap. 2, p. 35.
- [Fer90] M. L. Fernandez, J. S. Higgins, J. Penfold, et. al., *Polymer*, 29, 1923 (1990).
- [Flo53] P. J. Flory, in *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca, NY, 1953, chap. 12.
- [Flo69] P. J. Flory, in *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Wiley-Interscience 1969.
- [For96] J. A. Forrest, K. Dalnoki-Varess, J. R. Dutcher, A. C. Rowat, J. R. Stevens, *Mater. Res. Soc.*, 131 (1996).
- [For97] J. A. Forrest, K. Dalnoki-Verres, J. R. Dutcher, *Phys. Rev. E*, 56, 5705 (1997).
- [Fos90] M. Foster, M. Stamm, S. Hüttenbach, *Vacuum*, 41, 1441 (1990).
- [Fre92] G. H. Fredrickson, A. Ajdari, L. Leibler, J. P. Carton, *Macromolecules*, 25, 2882 (1992).
- [dGe79] P. G. de Gennes, in *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell Univ. Press, Ithaca, NY, 1979.
- [Gla77] O. Glatter, *J. Appl. Cryst.*, 10, 415 (1977).
- [Gla82] O. Glatter, O. Kratky, in *Small Angle X-ray Scattering*, Academic Press, London, 1982, chap. 12.
- [Gre86] P. F. Green, E. J. Kramer, *J. Mater. Res.*, 1, 202 (1986).
- [Gu95] J. Gu, M. D. Bullwinkel, G. A. Campbell, *J. Elektrochem. Soc.*, 142, 907 (1995).
- [Hel71] E. Helfand, Y. Tagami, *J. Chem. Phys.*, 56, 3592 (1971).
- [Hig78] J. S. Higgins, R. S. Stein, *J. Appl. Crystallogr.*, 11, 346 (1978).
- [Hig94] J. S. Higgins, H. C. Benoit, in *Polymers and Neutron Scattering*, Oxford Series on Neutron Scattering in Condensed Matter, 8, Clarendon Press, 1994.
- [Hol94] V. Holy, T. Braumbach, *Phys. Rev. B.*, 49, 10668 (1994).
- [Isr91] J. N. Israelachvili, in *Intrermolecular and Surface Forces*, 2nd Edition, Academic Press, London, 1991.
- [Jon99] R. L. Jones, S. K. Kumar, D. L. Ho, R. M. Briber, T. P. Russell, *Nature*, 400, 146 (1999).
- [Kar91] A. Karim, B. H. Arendt, G. P. Felcher, T. P. Russell, *Thin Solid Films*, 202, 345 (1991).
- [Kar94] A. Karim, G. P. Felcher, T. P. Russell, *Macromolecules*, 27, 6937 (1994).
- [Ked94] J. L. Keddie, R. A. L. Jones, R. A. Cory, *Europhys. Lett.*, 27, 59 (1994).
- [Ker99] T. Kerle, J. Klein, K. Binder, *Euro. Phys. J. B*, 7, 401 (1999).

- [Koc90] T. Koch, G. R. Strobl, *J. Pol. Sci. B*, 28, 343 (1990).
- [Kre90] K. Kremer, G. S. Grest, *J. Chem. Phys.*, 92, 5057 (1990).
- [Kra99] J. Kraus, P. Müller-Buschbaum, D. G. Bucknall, M. Stamm, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, in Druck
- [Kra99b] J. Kraus, P. Müller-Buschbaum, T. Kuhlmann, D. W. Schubert, M. Stamm, *Europhys. Lett.*, in Druck
- [Kuh98] T. Kuhlmann, J. Kraus, P. Müller-Buschbaum, D. W. Schubert, M. Stamm, *J. Non-Crystal. Solids*, 235-237, 457 (1998).
- [Kuh99] T. Kuhlmann, D. W. Schubert, M. Stamm, in Druck.
- [Kuh99b] T. Kuhlmann, Dissertation, Mainz (1999).
- [Kum90] S. K. Kumar, M. Vacatello, D. Y. Yoon, *Macromolecules*, 23, 2189 (1990).
- [Lan83] L. D. Landau, E. M. Lifschitz, in *Lehrbuch der Theoretischen Physik*, Vol. 7, Akademie Verlag Berlin, 1983, chap. 2, p. 52.
- [Lee91] L. H. Lee, in *Fundamentals of Adhesion*, Plenum Press New York, 1991, chap. 3, p. 13.
- [Li96] Z. X. Li, J. R. Lu, R. K. Thomas, J. Penfold, *Faraday Discuss.*, 104, 127 (1996).
- [Lon94] J. D. Londono, A. H. Narten, G. D. Wignall, K. G. Honnell, E. T. Hsieh, T. W. Johnson, F. S. Bates, *Macromolecules*, 27, 2864 (1994).
- [Mas97] R. Mason ed. *ESRF Beamline Handbook*, European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, (1997).
- [MB97] P. Müller-Buschbaum, P. Vanhoorne, V. Scheumann, M. Stamm, *Europhys. Lett.*, 40, 655 (1997).
- [MB97b] P. Müller-Buschbaum, Vortrag über diffuse Streuung am MPI für Polymerforschung in Mainz.
- [MB98] P. Müller-Buschbaum, M. Stamm, *Macromolecules*, 31, 3686 (1998).
- [MB98b] P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, C. Lorenz, T. Schmitt, M. Stamm, *Macromolecules*, 31, 9265 (1998).
- [Mad88] W. G. Madden, *J. Chem. Phys.*, 89, 3934 (1988).
- [Man90] K. F. Mansfield, D. N. Theodorou, *Macromolecules*, 23, 4430 (1990).
- [Man91] K. F. Mansfield, D. N. Theodorou, *Macromolecules*, 24, 4295 (1991).
- [Man91b] K. F. Mansfield, D. N. Theodorou, *Macromolecules*, 24, 6283 (1991).
- [Mot91] H. Motschmann, Dissertation, Mainz (1991).
- [Ock94] B. M. Ocko, X. Z. Wu, E. B. Sirota, S. K. Sinha, M. Deutsch, *Phys. Rev. Lett.*, 72, 242 (1994).
- [Ort93] W. J. Orts, J. H. V. Zanten, W. Wu, S. K. Satija, *Phys. Rev. Lett.*, 71, 867 (1993).
- [Pai97] R. S. Pai-Panandiker, J. R. Jorgan, T. Pakula, *Macromolecules*, 30, 6348 (1997).
- [Pak91] T. Pakula, *Chem. Phys.*, 95, 4685 (1991).
- [Pen97] J. Penfold et al, *J. Chem. Soc. Faraday Transactions*, 93, 3899 (1997).
- [Pos79] C. I. Poser, I. C. Sanchez, *J. Colloid Interface Sci.*, 69, 539 (1979).

- [Rau95] M. Rauscher, T. Salditt, H. Spohn, *Phys. Rev. B.*, **23**, 16855 (1995).
- [Ray94] P. Ray, K. Binder, *Europhys. Lett.*, **27**, 53 (1994).
- [Red91] C. Redon, F. Brochard-Wyart, F. Rondelez, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 715 (1991).
- [Rei92] G. Reiter, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 75 (1992).
- [Rei93] G. Reiter, *Europhys. Lett.*, **23**, 579 (1993).
- [Rus90] T. P. Russell, *Mat. Sci. Rep.*, **5**, 171 (1990).
- [Rus95] T. P. Russell, P. Lambooy, J. G. Barker, P. Gallagher, S. K. Satija, G. J. Kellogg, A. M. Mayes, *Macromolecules*, **28**, 787 (1995)
- [Sal95] T. Salditt, T. H. Metzger, J. Peisl, G. Goerigk, *J. Phys. Part D: Appl. Phys.*, **28**, 236 (1995).
- [Sal95b] T. Salditt, T. H. Metzger, Ch. Brandt, U. Klemradt, J. Peisl, *Phys. Rev. B*, **51**, 5617 (1995).
- [San92] M. K. Sanyal, S. K. Sinha, A. Gibaud, S. K. Satija, C. F. Majkrzak, H. Homa, *Springer Proc. Phys.*, **61**, 91 (1992).
- [Sat99] N. Satomi, A. Takahara, T. Kajiyama, *Macromolecules*, **32**, 4474 (1999).
- [Sch97] D. W. Schubert, *Pol. Bulletin*, **38**, 177 (1997).
- [Shu93] K. Shuto, Y. Oishi, T. Kajiyama, C. C. Han, *Macromolecules*, **26**, 6589 (1993)
- [Sin88] S. K. Sinha, E. B. Sirota, D. Garoff, H. B. Stanley, *Phys. Rev. B.*, **38**, 2297 (1988).
- [Sin96] S. K. Sinha, *Current Opinions in Solid State & Material Science*, **1**, 645 (1996).
- [Sta91] M. Stamm, S. Hüttenbach, G. Reiter, T. Springer, *Europhys. Lett.*, **14**, 451 (1991).
- [Sta91b] M. Stamm, S. Hüttenbach, G. Reiter, *Physica B*, **173**, 11 (1991).
- [Sta92] M. Stamm, in *Physics of Polymer Surfaces and Interfaces*, I.C. Sanchez, Ed., Butterworth Heinemann, Boston, 1992, p. 163.
- [Sta95] M. Stamm, D. W. Schubert, *Annu. Rev. Mat. Sci.*, **25**, 325 (1995).
- [Ste96] J. Stettner, L. Schwalowsky, O. H. Seeck, M. Tolan, W. Press, C. Schwarz, H. v. Känel, *Phys. Rev. B*, **53**, 1398 (1996).
- [Sto98] D. Stoye, W. Freitag (Ed.), *Paints, Coatings and Solvents*, Wiley-VCH, Weinheim 1998.
- [Tas88] J. F. Tassin, L. Monnerie, *Macromolecules*, **21**, 1846 (1988).
- [Tol96] M. Tolan, G. Vacca, J. Wang, S. K. Sinha, Z. Li, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, A. Gibaud, H. Lorenz, J. P. Kotthaus, *Physica B*, **221**, 53 (1996).
- [Tol99] M. Tolan, in *X-ray Scattering from Soft-Matter Thin Films*, Springer Tracts in Modern Physics Vol. 148, Springer Verlag, Heidelberg, 1999.
- [Vis72] J. Visser, *Adv. Coll. Interface Sci.*, **3**, 331 (1972).
- [Wer99] A. Werner, F. Schmid, M. Müller, K. Binder, *Phys. Rev. E*, **59**, 728 (1992).
- [Wig78] G. D. Wignall, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, H. Mark et. al., Eds., John Wiley & Sons, New York, 1978, Vol. 10, p. 112.
- [Wil55] M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955).
- [Wu94] W. L. Wu, W. J. Orts, J. H. v. Zanten, B. M. Fanconi, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **32**, 2475 (1994).

- [Wu95] W. L. Wu, J. H. v. Zanten, W. J. Orts, *Macromolecules*, 28, 771 (1995).
- [Xia92] T. K. Xia et al, *Phys. Rev. Lett.*, 69, 1937 (1992).
- [Yel97] *Yellow Book, Guide to Neutron Res. Fac. at the ILL, Grenoble*, (1997).
- [Yer95] R. Yerushalmi-Rozen, J. Klein, *Langmuir*, 11, 2806 (1995).
- [Yon63] Y. Yoneda, *Phys. Rev.*, 131, 2010 (1963).
- [Zan96] J. H. v. Zanten, W.E. Wallace, W. Wu, *Phys. Rev. E*, 53, 2053 (1996).
- [Zhe97] X. Zheng, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, *Phys. Rev. Lett.*, 79, 241 (1997).

Anhang A

Ergänzende Informationen

A.1 Maximale Spalthöhen und Probenausleuchtung

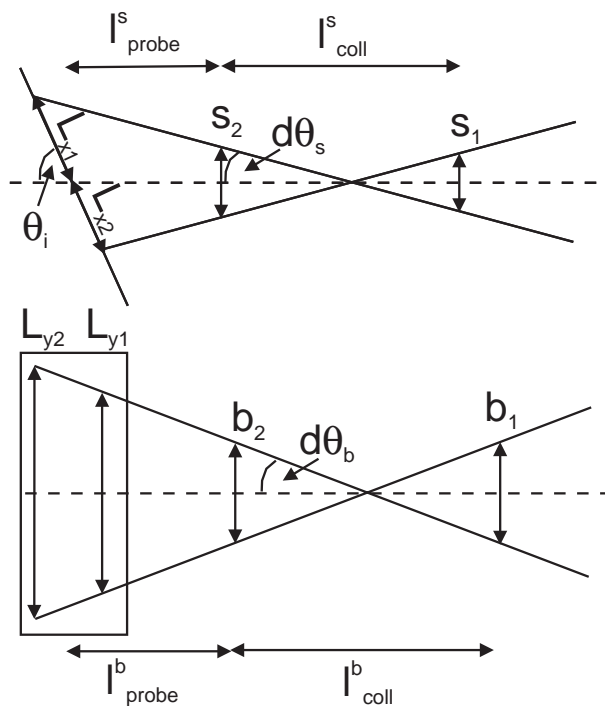


Abbildung A.1: Schaubild zur Berechnung der beleuchteten Probenfläche.

Bei der Anordnung mit zwei Spalten ergibt sich eine Spaltverschmierung $d\theta$, die sich

folgendermaßen berechnet [Gla77]:

$$d\theta_s = \frac{s_1 + s_2}{2l_{coll}^s} \quad (\text{A.1})$$

$$d\theta_b = \frac{b_1 + b_2}{2l_{coll}^b}. \quad (\text{A.2})$$

Um die Probe nicht zu überleuchten, muß für die Spaltbreiten s_1 und s_2 gelten:

$$s_2 < 2hL = \sin \theta_i L \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{s_2}{2} + d\theta_s \left(l_{probe}^s + \frac{1}{2} \cos \theta_i L \right) < \frac{1}{2} \sin \theta_i L. \quad (\text{A.4})$$

Daraus folgt:

$$s_1 < \frac{l_{coll}^s (\sin \theta_i L - s_2)}{l_{probe}^s + \frac{1}{2} \cos \theta_i L} - s_2. \quad (\text{A.5})$$

Für die Ausleuchtung A der Probe in Reflexionsgeometrie gilt:

$$A = L_x L_y = (L_{x_1} + L_{x_2}) \left(\frac{L_{y_1} + L_{y_2}}{2} \right). \quad (\text{A.6})$$

Die einzelnen Terme berechnen sich folgendermaßen:

$$L_{x_1} = \frac{1}{\sin \theta_i} \left(\frac{s_2}{2} + d\theta_s \left(l_{probe}^s + \frac{1}{2} \cos \theta_i L \right) \right) \quad (\text{A.7})$$

$$L_{x_2} = \frac{1}{\sin \theta_i} \left(\frac{s_2}{2} + d\theta_s \left(l_{probe}^s - \frac{1}{2} \cos \theta_i L \right) \right) \quad (\text{A.8})$$

$$L_{y_1} = b_2 + 2d\theta_b (l_{probe}^b - \cos \theta_i L_{x_2}) \quad (\text{A.9})$$

$$L_{y_2} = b_2 + 2d\theta_b (l_{probe}^b + \cos \theta_i L_{x_2}). \quad (\text{A.10})$$

Daraus ergibt sich für die beleuchtete Fläche:

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{\sin \theta_i} (s_2 + 2d\theta_s l_{probe}^s) (b_2 + 2d\theta_b l_{probe}^b + d\theta_b \cos \theta_i (L_{x_1} - L_{x_2})) \\ &= \frac{1}{\sin \theta_i} (s_2 + 2d\theta_s l_{probe}^s) \left(b_2 + 2d\theta_b l_{probe}^b + d\theta_s d\theta_b \frac{\cos^2 \theta_i L}{\sin \theta_i} \right). \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Für die entsprechende beleuchtete Fläche in der Transmissionsanordnung unter Verwendung von Kreisblenden mit den Durchmessern b_1 und b_2 gilt:

$$A_{sans} = \frac{\pi}{4} (b_2 + 2d\theta_b l_{probe}^b)^2. \quad (\text{A.12})$$

Da der Weg durch die Probe bei der Reflexionsgeometrie verdoppelt wird, berechnet sich der Intensitätsgewinn I_A folgendermaßen:

$$I_A = \frac{2A}{A_{sans}} \approx \frac{8}{\pi \sin \theta} \frac{s_2 + 2d\theta_s l_{probe}^s}{b_2 + 2d\theta_b l_{probe}^b}. \quad (\text{A.13})$$

A.2 Relative und absolute Meßgrößen

Anhand folgender Berechnung wird gezeigt, daß trotz relativer Intensität I' und relativem Kontrastfaktor K' der absolute Wert für den Gyrationradius R_g bestimmt werden kann. Gemessene Größen werden im Unterschied zu den Größen für absolute Intensitäten mit gestrichenen Variablen versehen. Der Zusammenhang zwischen K' und K sei $K' = c \cdot K$ mit dem Proportionalitätsfaktor c . Für den Zimm-Plot gilt:

$$I^{-1} = K^{-1} \left(1 + \frac{R_g^2}{3} q^2 \right) = y_0 + m q^2 \quad (\text{A.14})$$

$$I'^{-1} = K'^{-1} \left(1 + \frac{R_g'^2}{3} q^2 \right) = y'_0 + m' q^2. \quad (\text{A.15})$$

Mit m wird die Steigung und mit y_0 der Achsenabschnitt des linearen Verhaltens bezeichnet. Mit der Annahme $I' = c \cdot I$ erhält man aus den beiden Gleichungen:

$$y'_0 + m' q^2 = \frac{1}{c} (y_0 + m q^2) \quad (\text{A.16})$$

bzw.

$$y'_0 - \frac{y_0}{c} + \left(m' - \frac{m}{c} \right) q^2 = 0. \quad (\text{A.17})$$

Da Gleichung (A.17) für alle q gültig ist, folgt daraus:

$$m' = \frac{m}{c} \quad y'_0 = \frac{y_0}{c}. \quad (\text{A.18})$$

Für den Kontrastfaktor K gilt nach (6.19) und (A.18):

$$K' = \frac{1}{y'_0} = \frac{c}{y_0} = c \cdot K. \quad (\text{A.19})$$

Für den Gyrationradius R_g erhält man nach (6.19) und (A.18):

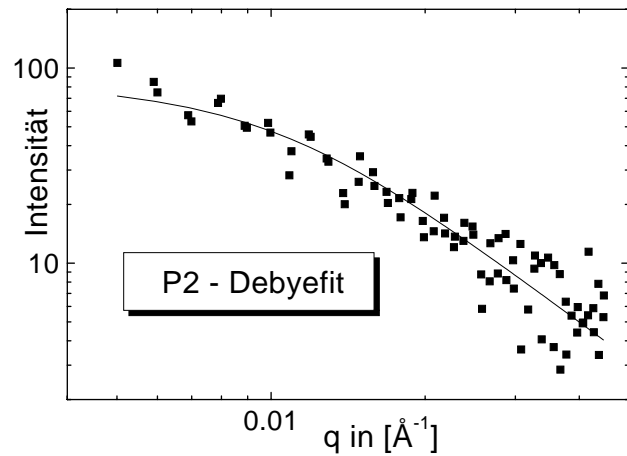
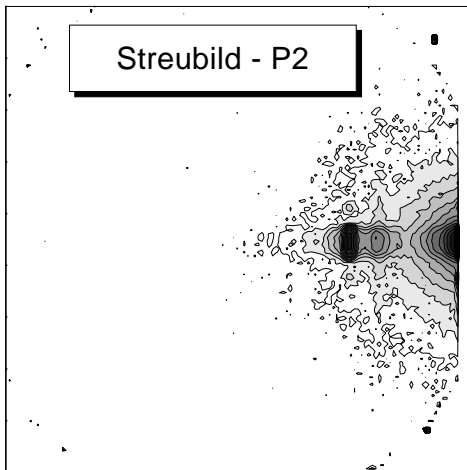
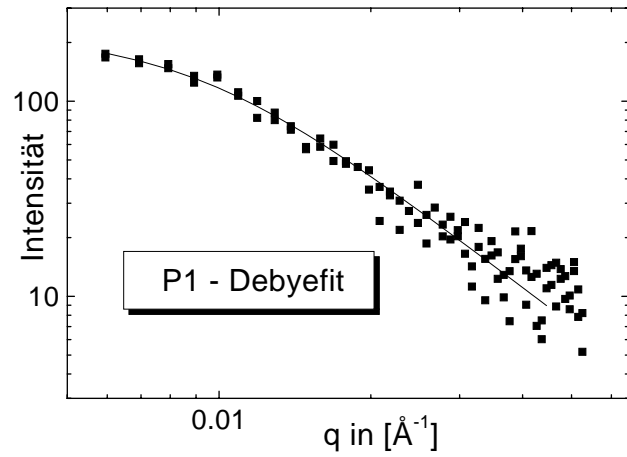
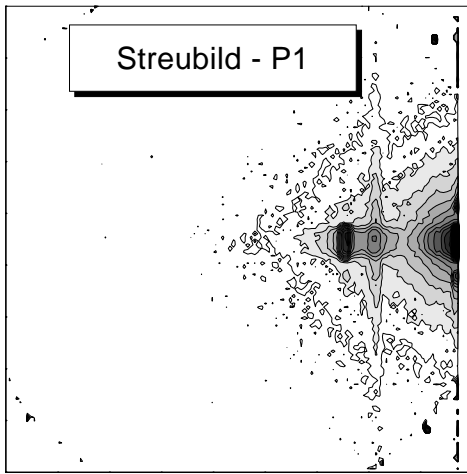
$$R_g' = \sqrt{3 \frac{m'}{y'_0}} = \sqrt{3 \frac{m}{y_0}} = R_g. \quad (\text{A.20})$$

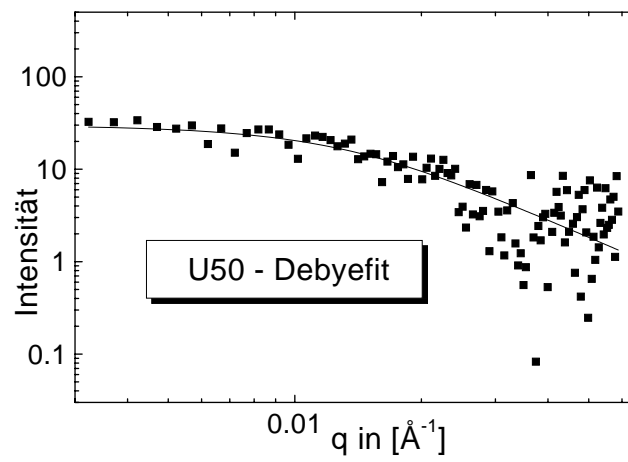
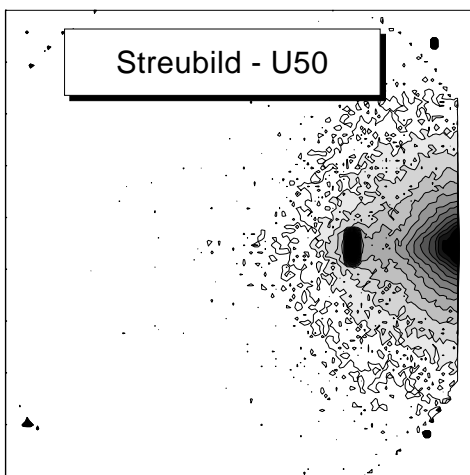
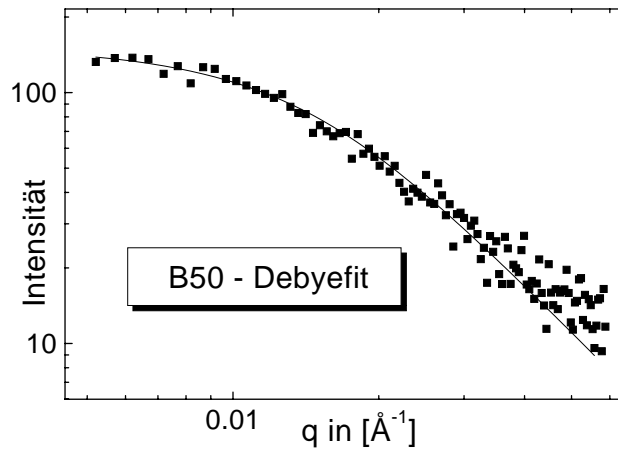
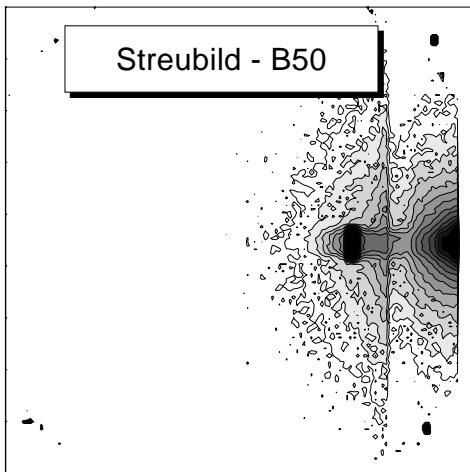
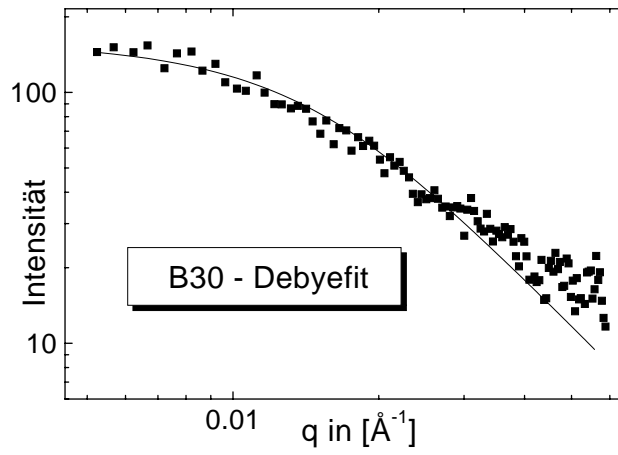
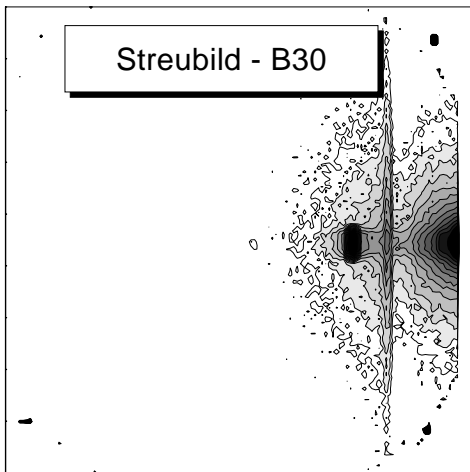
Analoges gilt für die Square-root-Auftragung. Der Fit mittels der Debye-Kurve liefert trotz relativem Kontrastfaktor K' und relativer Intensität I' die absolute Größe für $R_{g\parallel}$:

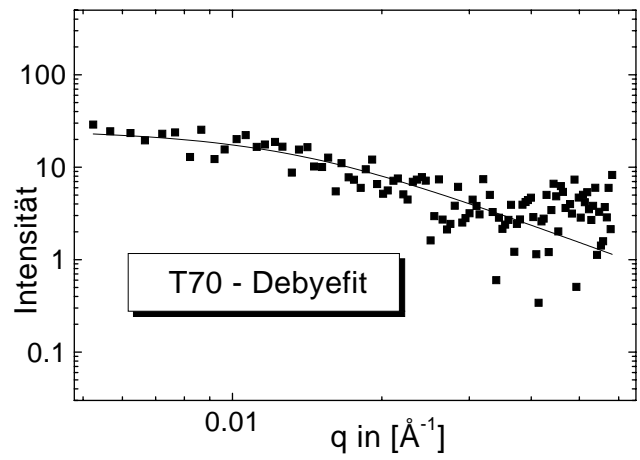
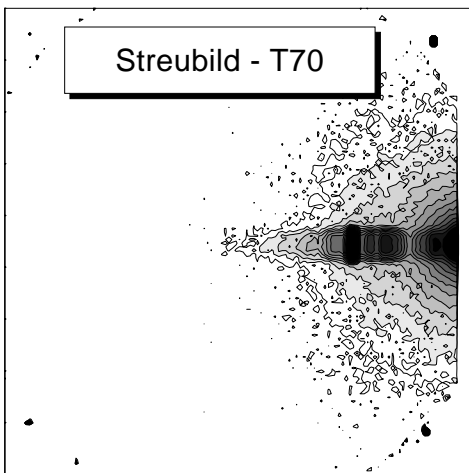
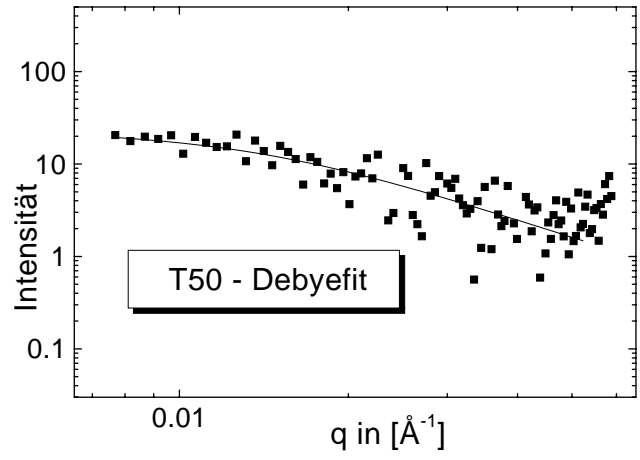
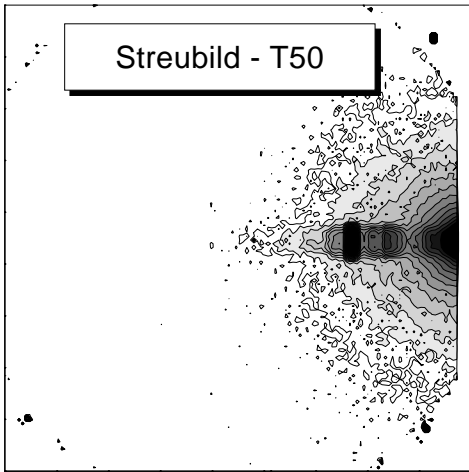
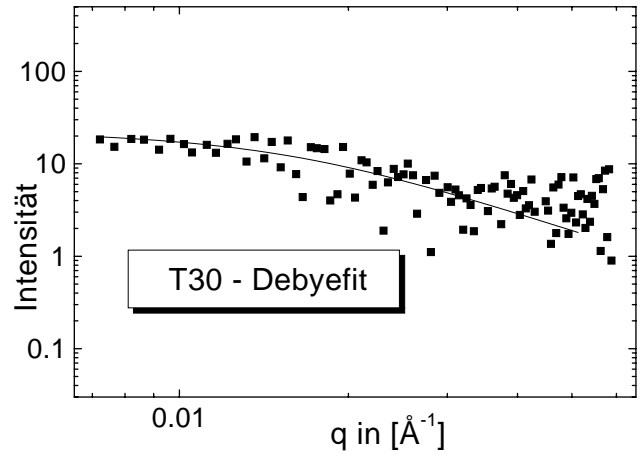
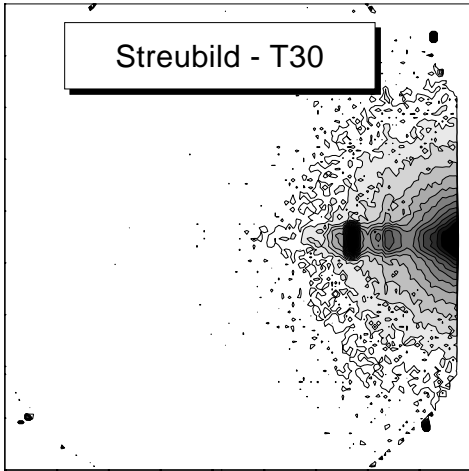
$$S'_{Debye}(q_{\parallel}) = \frac{I'(q_{\parallel})}{K'} = \frac{c \cdot I(q_{\parallel})}{c \cdot K} = \frac{I(q_{\parallel})}{K} = S_{Debye}(q_{\parallel}). \quad (\text{A.21})$$

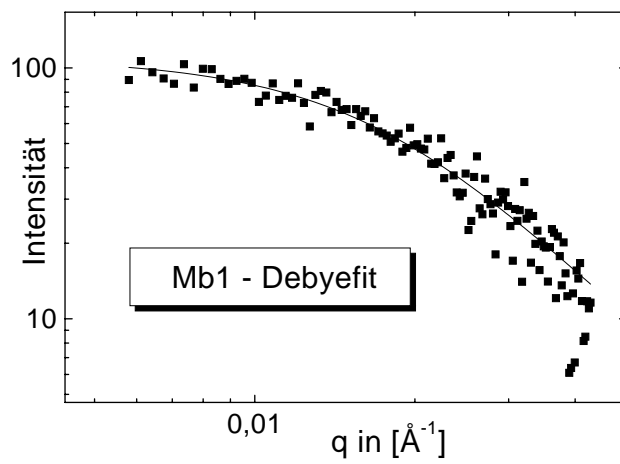
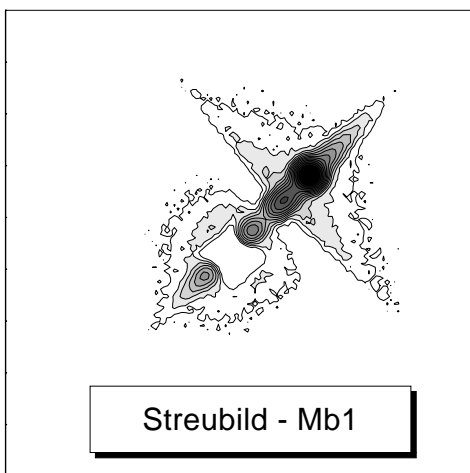
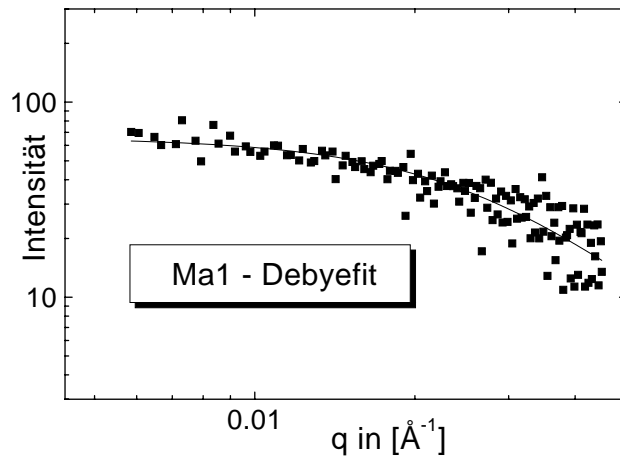
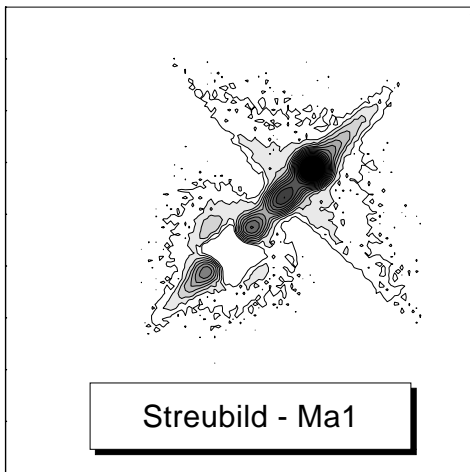
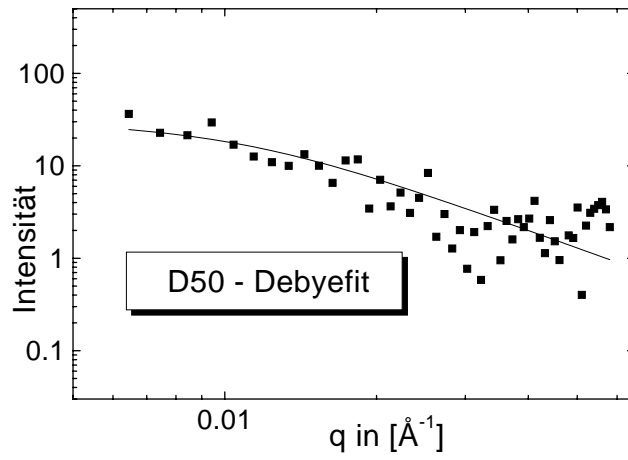
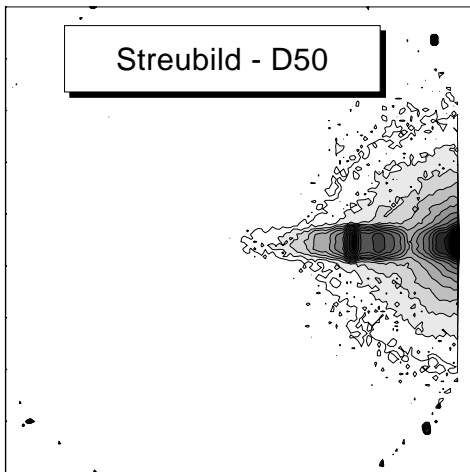
A.3 Streubilder zur Bestimmung der Kettenkonformation

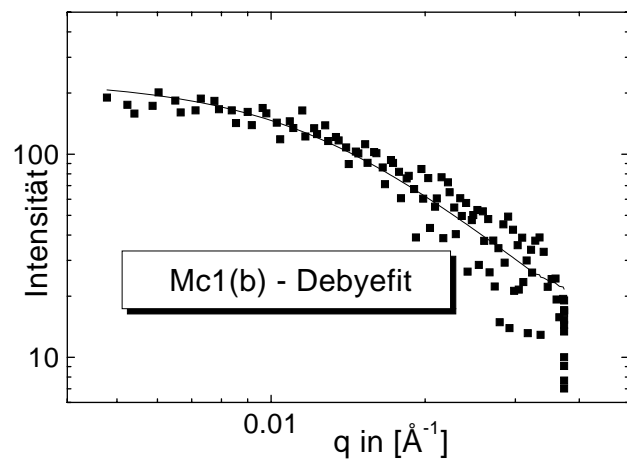
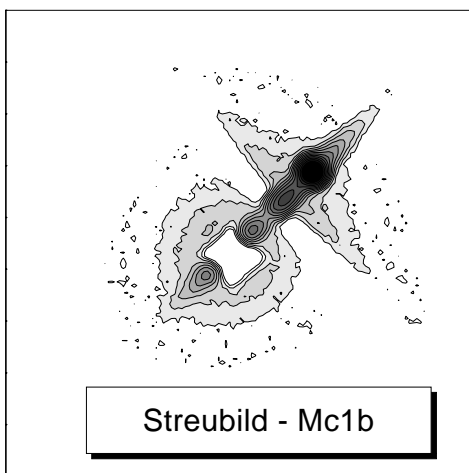
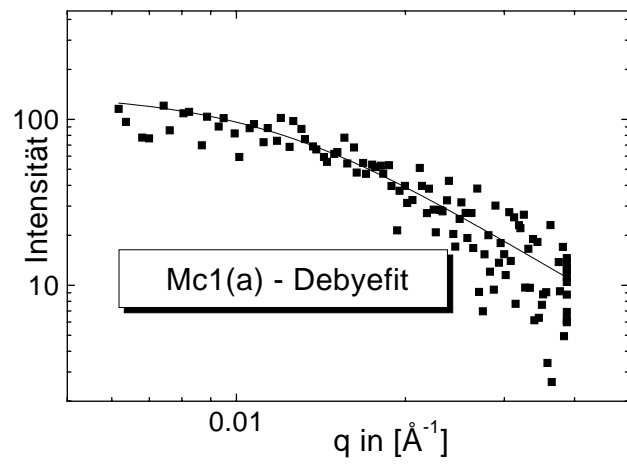
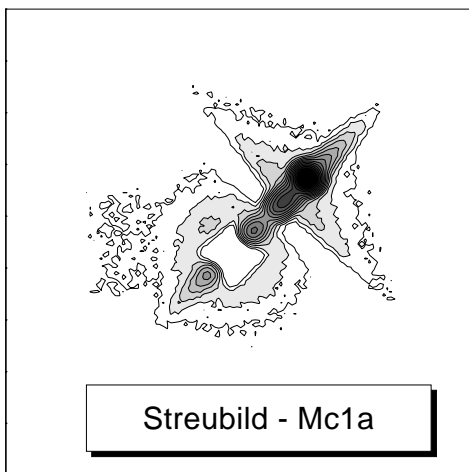
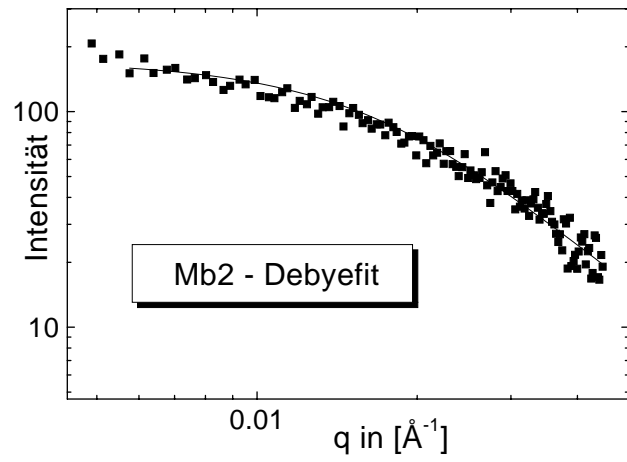
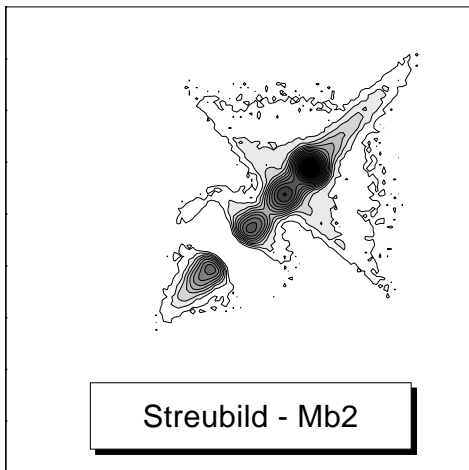
Im folgenden sind die zweidimensionalen Detektorbilder der verschiedenen Proben dargestellt (links), die sich auf die wesentlichen Details beschränken. Direkt daneben sind die Out-of-plane-Scans gezeigt (rechts). Die durchgezogenen Linien stellen dabei die entsprechenden Debye-Kurven dar.

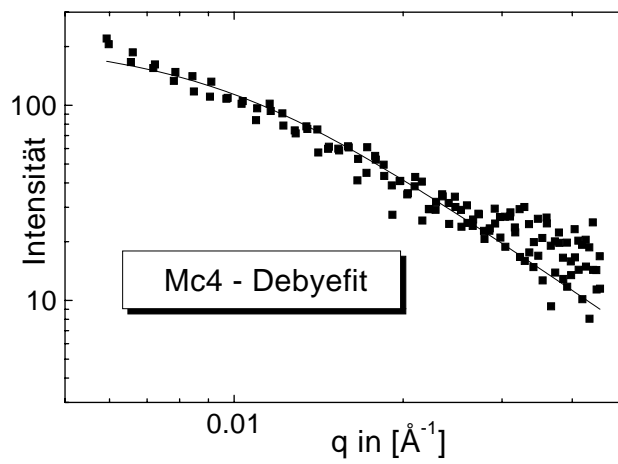
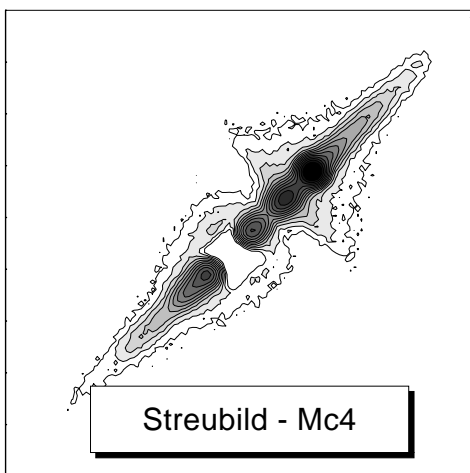
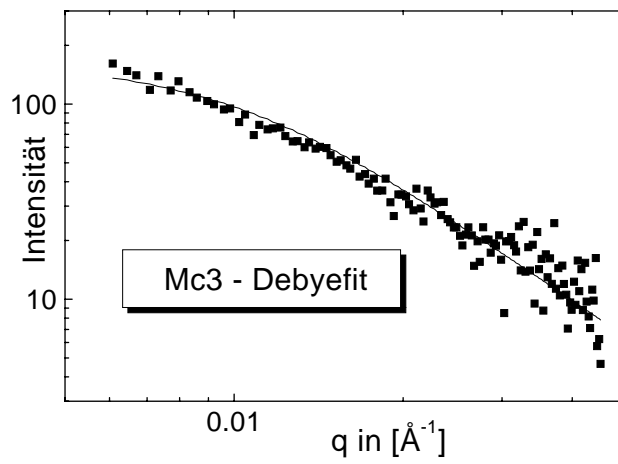
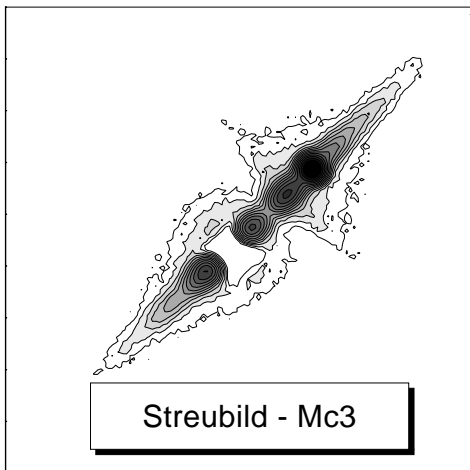
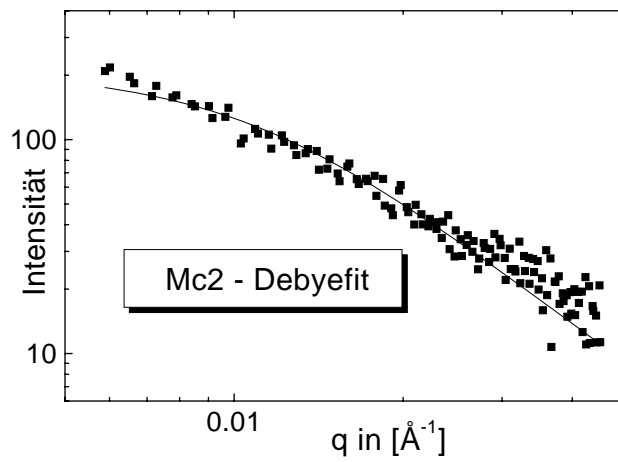
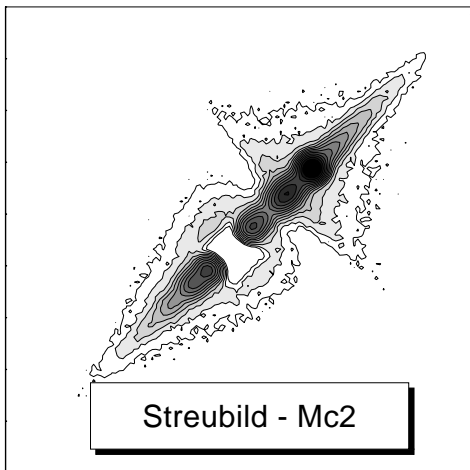


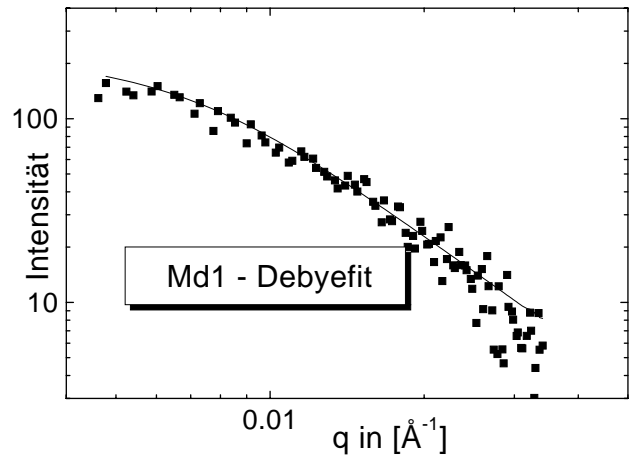
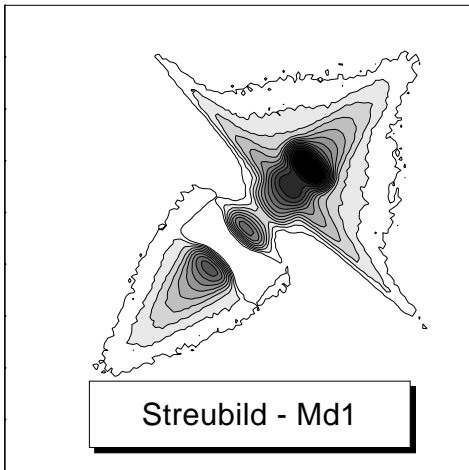
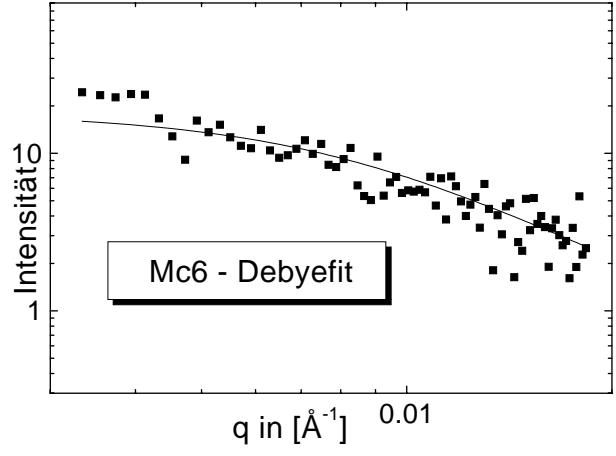
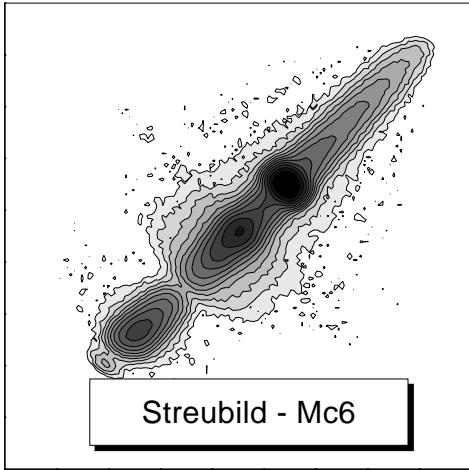
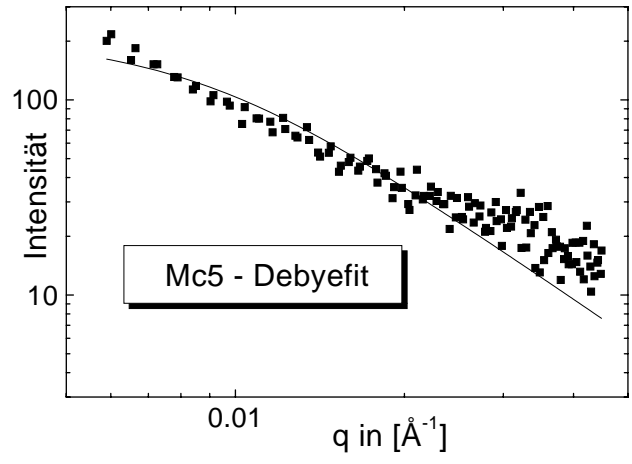
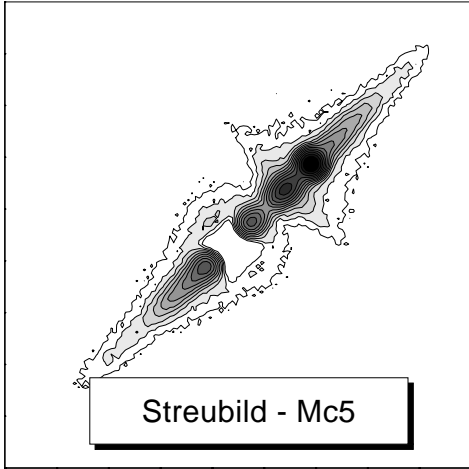


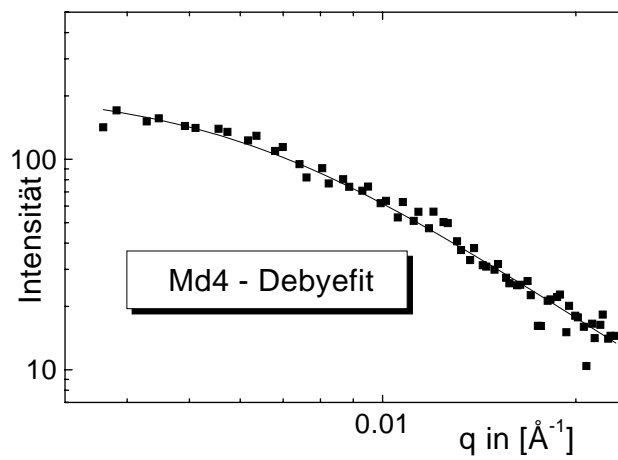
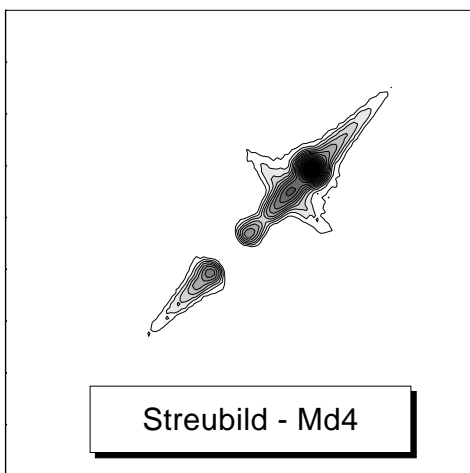
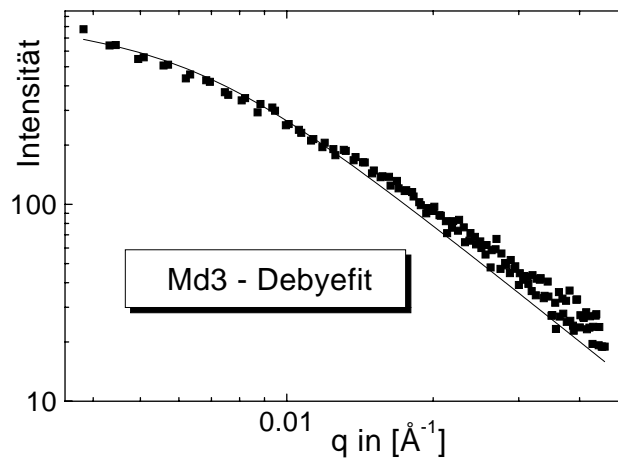
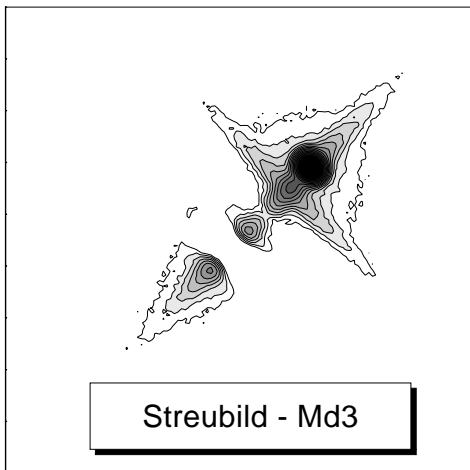
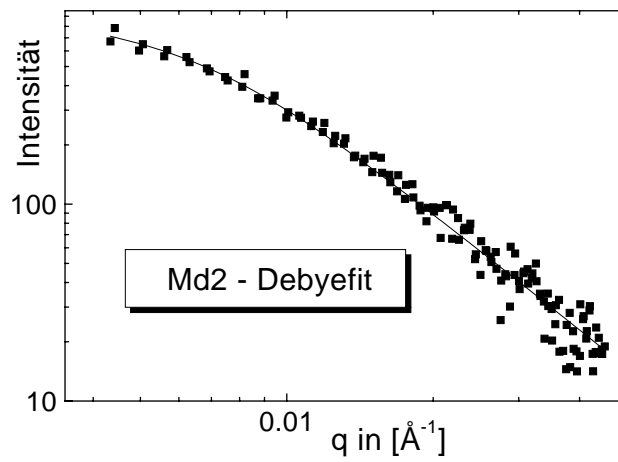
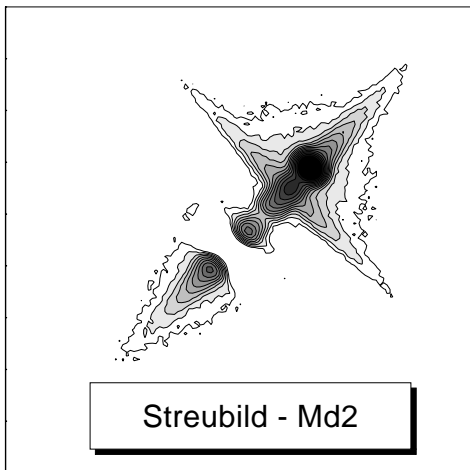


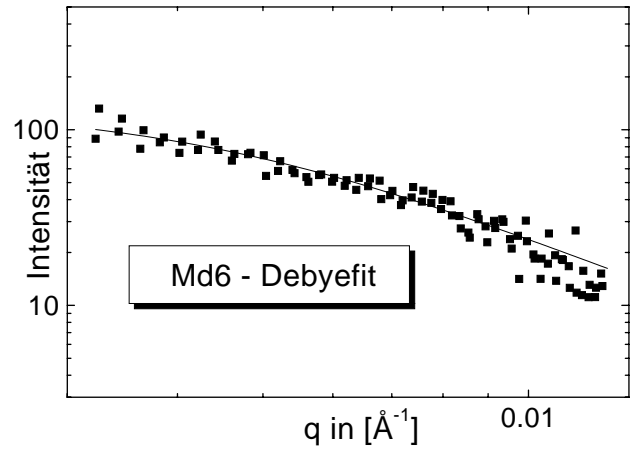
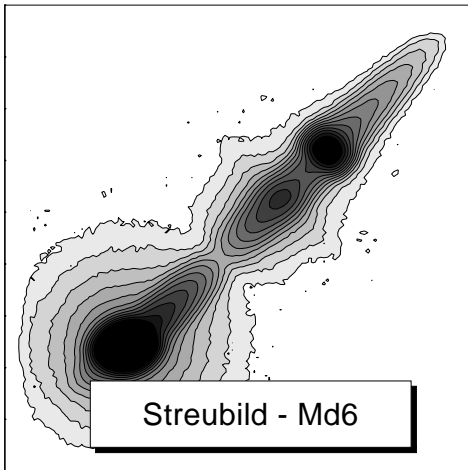
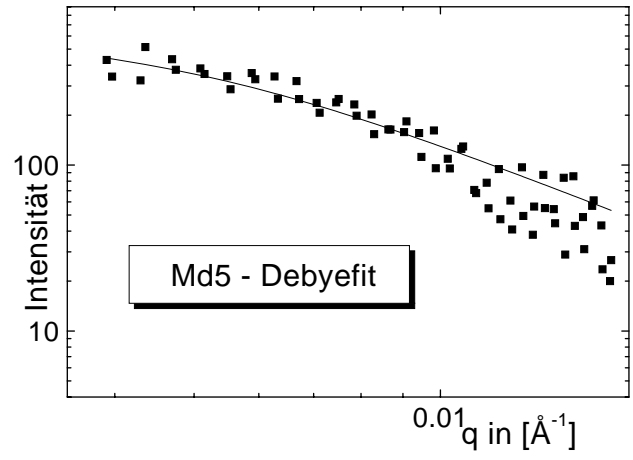
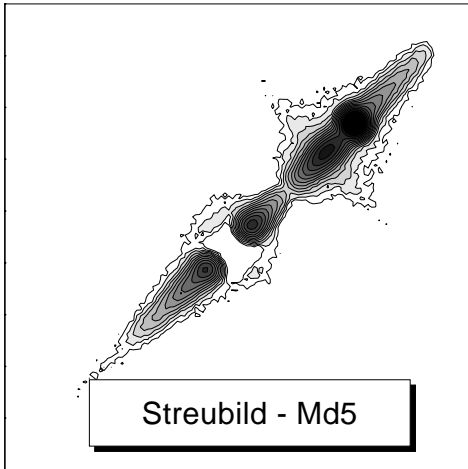












A.4 Fitparameter der verschiedenen Proben

Im folgenden sind die Ergebnisse der Kontrastbestimmung an den Streukurven der verschiedenen Proben dargestellt.

Probe	B30	B50	U50	T30	T50	T70	D50
$y_0^{Zimm}[10^{-3}]$	5.87	6.07	33.29	40.6	40.63	37.68	26.48
$\Delta y_0^{Zimm}[10^{-3}]$	0.30	0.275	3.6	12.9	8.07	8.7	10.19
K^{Zimm}	170.36	164.74	30.04	24.64	24.61	26.54	37.76
ΔK^{Zimm}	8.72	7.46	3.25	7.84	4.89	6.13	14.53
$y_0^{Sqr}[10^{-2}]$	8.074	8.215	18.35	21.25	20.59	19.82	18.045
$\Delta y_0^{Sqr}[10^{-2}]$	0.151	0.117	0.777	2.28	1.79	1.234	1.725
K^{Sqr}	153.40	148.18	29.71	22.15	23.58	25.46	30.71
ΔK^{Sqr}	5.74	4.22	2.52	4.76	4.10	3.17	5.87
\overline{K}	158.52	152.2	29.83	22.82	24.01	25.69	31.70
$\Delta \overline{K}$	4.79	3.67	1.99	4.07	3.14	2.82	5.44

Probe	Ma1	Mb1	Mb2	Mc1	Mc1	Md1
$y_0^{Zimm}[10^{-4}]$	156.0	88.2	57.0	61.4	42.5	44.7
$\Delta y_0^{Zimm}[10^{-4}]$	5.43	3.54	2.08	12.00	3.20	5.29
K^{Zimm}	64.10	113.38	175.44	162.87	235.29	223.71
ΔK^{Zimm}	2.33	4.55	6.41	31.83	17.70	26.45
$y_0^{Sqr}[10^{-3}]$	121.7	96.2	76.8	85.1	65.8	67.5
$\Delta y_0^{Sqr}[10^{-3}]$	2.0	1.44	0.95	5.44	2.37	2.52
K^{Sqr}	67.52	108.15	169.45	138.08	230.90	219.80
ΔK^{Sqr}	2.22	3.24	4.19	17.65	16.63	16.42
\overline{K}	65.82	109.90	171.24	143.91	232.96	220.89
$\Delta \overline{K}$	1.57	2.64	3.51	15.44	12.12	13.95

Probe	Md2	Md3	Md4	Md5	Md6
$y_0^{Zimm}[10^{-4}]$	9.5	11.0	36.2	15.5	62.2
$\Delta y_0^{Zimm}[10^{-4}]$	0.60	0.54	5.24	2.27	6.35
K^{Zimm}	1050.98	909.09	276.24	645.16	160.77
ΔK^{Zimm}	66.31	44.70	39.99	94.31	16.41
$y_0^{Sqr}[10^{-3}]$	33.05	34.06	68.03	38.26	85.56
$\Delta y_0^{Sqr}[10^{-3}]$	0.69	0.73	1.96	2.00	2.55
K^{Sqr}	915.50	862.01	216.07	683.14	136.60
ΔK^{Sqr}	38.36	37.02	12.45	71.42	8.14
\overline{K}	949.46	881.17	221.45	669.30	141.38
$\Delta \overline{K}$	33.20	28.51	11.89	56.94	7.29

Probe	Mc2	Mc3	Mc4	Mc5	Mc6
$y_0^{Zimm}[10^{-4}]$	42.3	50.4	38.6	43.2	553.7
$\Delta y_0^{Zimm}[10^{-4}]$	3.62	3.59	4.24	5.35	91.4
K^{Zimm}	236.41	198.41	259.07	231.48	18.06
ΔK^{Zimm}	20.24	14.13	28.43	28.65	2.98
$y_0^{Sqr}[10^{-3}]$	69.3	78.3	69.3	68.2	234.6
$\Delta y_0^{Sqr}[10^{-3}]$	1.89	1.72	2.23	2.49	12.99
K^{Sqr}	208.46	163.03	208.05	214.81	18.16
ΔK^{Sqr}	11.38	7.16	13.38	15.68	2.01
\overline{K}	215.17	170.25	217.30	218.65	18.13
$\Delta \overline{K}$	9.92	6.39	12.11	13.75	1.67

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben, insbesondere den Mitgliedern der Arbeitsgruppe und den Betreuern der verschiedenen Meßapparaturen, herzlich bedanken. Auf eine namentliche Aufzählung wird aus Gründen des Datenschutzes verzichtet.

Mein besonderer Dank gilt meiner Frau Birgit, die mir während der gesamten Dauer der Promotion tatkräftig zur Seite stand und einen unermüdlichen Einsatz beim Korrekturlesen zeigte.

Diese Arbeit wurde unterstützt aus dem SFB 262: „Glaszustand und Glasübergang nichtmetallischer amorpher Materialien“.