

Strukturbildung in dünnen Filmen aus Mischungen statistischer Copolymere

Dissertation zur Erlangung des Grades
“Doktor der Naturwissenschaften”

am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

Jochen Stefan Gutmann
geboren in Offenbach am Main

Mainz, Mai 2000

1. Gutachter:

2. Gutachter:

Datum der mündlichen Prüfung: 8. August 2000

Der Mensch braucht die Naturwissenschaften zum Erkennen
und den Glauben zum Handeln

Max Planck

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen zum Phasenverhalten dünner Polymermischungs- filme	3
2.1. Thermodynamik von Polymermischungen	3
2.1.1. Binäre Polymermischungen	3
2.1.2. Langreichweitige Fluktuationen - Gradiententerme	6
2.1.3. Molekulare Anisotropie - Wechselwirkungsoberflächen	7
2.2. Mischungen statistischer a,b-Copolymere	7
2.2.1. Binäre Mischungen	9
2.2.2. Ternäre Mischungen	10
2.3. Phasenseparation in Polymermischungen	11
2.3.1. Anfangsstadien der Phasenseparation - Mechanismen	14
2.3.1.1. Keimbildung und -wachstum	15
2.3.1.2. Spinodale Entmischung	16
2.3.2. Fortgeschrittene Stadien der Phasenseparation	17
2.3.3. Einfluss der Hydrodynamik auf die Phasenseparation	18
2.4. Entmischung in dünnen Polymerfilmen	20
2.4.1. Oberflächengerichtete spinodale Entmischung	20
2.4.2. Oberflächeninduzierte Keimbildung	23
2.4.3. Einfluss der Hydrodynamik auf die Phasenseparation in dünnen Filmen - Skaleninvarianz	24
3. Streuexperimente unter streifendem Einfall	27
3.1. Grundlagen und Streugeometrie	28
3.2. Streugeometrie	31
3.3. Die gestreute Amplitude in der DWBA	33
3.4. Diffuse Streuung	34

3.4.1.	Resonant diffuse Streuung an Multilayern	38
3.4.2.	Streuung in Transmissionsgeometrie durch den gebeugten Strahl	40
3.5.	Spekuläre Streuung	40
3.6.	Vergleichende Zusammenfassung der Oberflächenstreuung an dünnen Filmen	43
3.7.	Scans im reziproken Raum	44
3.7.1.	Scans in der Reflexionsebene	44
3.7.2.	Scans außerhalb der Reflexionsebene	46
4.	Statistische Beschreibung von Oberflächen	49
4.1.	Spektrale Leistungsdichten	49
4.1.1.	Multiple Grenzflächen	52
4.2.	Minkowski Maße	52
5.	Probenpräparation	57
5.1.	Verwendete Polymere	57
5.2.	Substrate und Substratreinigung	58
5.2.1.	Saures Oxidationsbad	59
5.3.	Basisches Ätzen der Oberfläche	59
5.4.	Präparation der dünnen Filme	60
5.4.1.	Diskussion des Schleuderbeschichtens	60
5.4.1.1.	Das Stufen Modell des Schleuderbeschichtens	61
5.4.1.1.1.	Stufe 1 - die Startphase:	62
5.4.1.1.2.	Stufe 2 - Massenverlust durch Konvektion:	62
5.4.1.1.3.	Stufe 3 - Verdunstung über die Filmoberfläche:	63
5.4.1.2.	Weiterführende Modelle	64
5.4.1.3.	Vergleich von ultradünnen Filmen mit Filmen mesoskopischer Dicke	65
6.	Experimentelle Durchführung	69
6.1.	Rasterkraftmikroskopie	69
6.2.	Röntgenreflexions-Messungen	74
6.3.	Synchrotronstrahlungsexperimente	75
6.3.1.	Die BW4 Messstrecke am HASYLAB	75
6.3.1.1.	Probenjustage	76
6.3.2.	ESRF Messstrecke ID10B	77
6.4.	Neutronen Streuexperimente	79
6.4.1.	Neutronen Kleinwinkelstreumessstrecke SANS-2	79

6.4.2. Die Messstrecke D22 am ILL	80
7. Einfluss der Mischbarkeit auf die Strukturbildung in dünnen Filmen	81
7.1. Zielsetzung	81
7.2. Probensystem	82
7.3. Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen der Oberfläche	83
7.3.1. RMS Rauigkeiten	88
7.3.2. Charakteristische Oberflächengrößen	90
7.3.3. Analyse der Topologie mittels Minkowski-Funktionalen	96
7.4. Untersuchungen durch Streumethoden	101
7.4.1. Röntgenreflexionsmessungen	101
7.4.2. Diffuse Röntgenstreuung	102
7.4.2.1. Modellfreie Auswertung	103
7.4.2.2. Out-of-plane Scans	106
7.4.3. Detektorscans	108
7.5. Diskussion und Zusammenfassung	110
8. Filmdickenabhängigkeit der Morphologie	115
8.1. Zielsetzung	115
8.2. Filmpräparation	115
8.3. Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen	116
8.4. Streuexperimente	121
8.4.1. Reflexionsmessungen	121
8.4.2. Streuung unter streifendem Einfall	121
8.4.2.1. $\text{PBr}_{0.91}/\text{PBr}_{0.07}\text{S}$ Mischungen	123
8.4.2.2. $\text{PBr}_{0.91}/\text{PBr}_{0.23}\text{S}$ Mischungen	126
8.4.2.3. $\text{PBr}_{0.91}/\text{PBr}_{0.67}\text{S}$ Mischungen	128
8.4.3. Neutronenstreuung durch das Substrat - Truncation rods	130
8.5. Diskussion und Zusammenfassung	130
9. Oberflächenkorrelationen in schwach unverträglichen Polymerfilmen	135
9.1. Zielsetzung	135
9.2. Probenpräparation	135
9.3. Bestimmung der Filmdicke	136
9.4. Abhängigkeit der unteren Cut-off-Länge von der Mischungszusammen- setzung	137
9.5. Einfluss der Substratraugigkeit auf die Cut-off Länge	139
9.6. Quellungskinetik der konformen Filme	141

9.7. Zusammenfassung und Diskussion	144
10. Zusammenfassung und Ausblick	147
A. Veröffentlichungen	151
A.1. Referierte Journale	151
A.2. Proceedings und nicht referierte Journale	152
A.3. Konferenzbeiträge, Fachvorträge	154
B. Anlagen zum Kapitel 7	159
B.1. Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen	159
B.2. RMS Rauigkeiten der RKM-Aufnahmen	172
B.3. Minkowski-Funktionale der RKM-Aufnahmen	174
B.4. Röntgenreflexionsexperimente	177
B.5. Out-of-plane Scans	182
C. Anhang zum Kapitel 8	193
C.1. Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen	193
C.2. Minkowski-Funktionale	199
C.3. Röntgenreflexionsexperimente	202
C.4. Out-of-plane Scans	202
D. Anhang zum Kapitel 9	213
E. Optische Konstanten der verwendeten Materialien	215
F. Verknüpfung von Orts- und Impulsraum	217
G. Abkürzungen und Symbole	219

1. Einleitung

Dünne Polymerfilme finden weite Anwendung in vielen High-Tech-Bereichen. Sie werden z.B. als Antireflex-Beschichtungen, Photoresists, Klebstoffe und Membranen eingesetzt. Da sich die Anwendungsprofile der einzelnen Anwendungen sehr stark voneinander unterscheiden, werden die Polymerfilme häufig aus Polymermischungen hergestellt, um die individuellen Eigenschaften der gemischten Polymere miteinander zu verbinden. Im Falle von Polymeren ist jedoch die Mischbarkeit der Komponenten aufgrund der verschwindend geringen Mischungsentropie oft sehr schlecht, und so neigen die Polymermischungen zur Phasenseparation, sofern diese nicht kinetisch behindert ist [1]. Bei makroskopisch dicken Proben sind die Mechanismen dieser Phasenseparation bereits gut untersucht. In dünnen Filmen wird die Phasenseparation zusätzlich durch die merklich vergrößerte Oberfläche des Films stark beeinflusst. So bildet sich im Falle der bevorzugten Anreicherung einer Mischungskomponente an der Filmoberfläche eine alternierende Anordnung von Anreicherungs- und Abreicherungsschichten, welche sich z.T. über mehrere Perioden senkrecht zur Oberfläche in den Mischungsfilm hinein erstreckt [2,3]. Dieses Verhalten wird als “oberflächengerichtete spinodale Entmischung” bezeichnet und stand im Mittelpunkt zahlreicher theoretischer und experimenteller Untersuchungen [4–6]. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden meist schwach unverträgliche Polymermischungen verwendet, welche über die Glas temperatur (T_g) der individuellen Komponenten erhitzt wurden, um die Phasenseparation zu ermöglichen. In weiteren Untersuchungen zeigte sich, dass die oberflächengerichtete spinodale Entmischung in sehr dünnen Filmen (Filmdicken typischerweise kleiner 200nm) unterdrückt werden kann. Ferner ist bei nicht vollständiger Benetzung des Substrates durch eine Mischungskomponente die Strukturierung parallel zur Oberfläche nur metastabil ist und bei längerem Tempern oberhalb T_g sich in eine laterale Entmischungsstruktur entwickelt [7].

Bei Filmen aus stark unverträglichen Polymermischungen hingegen tritt oftmals eine Phasenseparation bereits während der Filmpräparation auf [8–11]. Die laterale Entmischungsstruktur hängt dabei wesentlich von den Präparationsbedingungen, dem

1. Einleitung

Substrat und der Verträglichkeit der gemischtem Polymere ab. Die bisherigen Untersuchungen beschäftigten sich ausschließlich mit dem Zusammenhang der lateralen Strukturen von der Mischungszusammensetzungen und den Präparationsbedingungen, wobei die verwendeten Polymere, Substrate und Präparationsbedingungen unsystematisch variiert wurden. Eine quantitative Aussage über die Abhängigkeit der lateralen Entmischungsstrukturen von den Präparationsbedingungen konnte somit nicht getroffen werden.

An diesem Punkt knüpfen die Untersuchungen in der vorliegen Doktorarbeit an. Durch eine systematische Variation der Verträglichkeit der gemischten Polymere bei ansonsten gleichen Präparationsbedingungen soll geklärt werden, welchen Einfluss die Mischbarkeit auf die Größe und Form der lateralen Entmischungsstrukturen ausübt. Da bei der Phasenseparation neben Oberflächenstrukturen auch noch Entmischungsstrukturen im Inneren des Filmes auftreten können, wird die Morphologie der dünnen Mischungsfilme über eine Kombination aus Mikroskopiemethoden und Streumethoden charakterisiert. Die Mikroskopiemethoden gestatten es, ein hochaufgelöstes Bild der Probenoberfläche aufzunehmen und so die Entmischungsstrukturen an der Filmoberflächen zu untersuchen. Eine Aussage über innere Strukturen ist mit ihnen nicht möglich. Diese Aussage kann jedoch mit Streumethoden unter streifendem Einfall im Bereich der Totalreflexion erhalten werden. Neben einer Quantifizierung der laterale Strukturierung mit einer hohen statistischen Sicherheit können weiterhin laterale Entmischungsstrukturen sowie die mögliche Korrelation von Grenzflächen im Inneren des Filmes untersucht werden.

2. Theoretische Grundlagen zum Phasenverhalten dünner Polymermischungsfilme

2.1. Thermodynamik von Polymermischungen

Das thermodynamische Verhalten von Polymeren wird vor allem dadurch bestimmt, dass neben den Rotations- und Translationsfreiheitsgraden der Polymerketten jede einzelne Polymerkette aufgrund der großen Anzahl von Monomeren aus denen das Polymer aufgebaut ist, eine große Anzahl an inneren Freiheitsgraden besitzt. Bei der Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften von Polymeren und deren Mischungen handelt es sich daher um ein Vielteilchenproblem, so dass eine Beschreibung der Polymerketten im Rahmen der statistischen Thermodynamik nötig ist. Im Falle der statistischen Gleichgewichtsthermodynamik wird dann die Gibbs'sche Mischungsenthalpie ΔG_{mix} als zentrale Größe zur Beschreibung der Mischbarkeit von Polymeren und niedermolekularen Lösungsmitteln herangezogen.

2.1.1. Binäre Polymermischungen

Die am weitesten verbreitete statistisch mechanische Beschreibung vom Polymeren basiert auf den Arbeiten von Flory, Huggins und Staverman [1, 12–14] und stellt eine mittlere Feld-Theorie auf einem diskreten Gittermodell dar. Wie in Abbildung 2.1 dargestellt, wird das zu untersuchende System auf ein Gitter mit der Koordinationszahl z abgebildet, so dass die Konformationsentropie S der Polymerketten über die Beziehung $S = \ln W$ aus dem statistischen Gewicht W berechnet werden kann. Die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Teilchen wird durch eine Mittlere-Feld-Näherung beschrieben. In dieser Näherung wird davon ausgegangen, dass das lokale Feld an einem bestimmten Gitterplatz, durch das mittlere Feld aller umgebenden Gitterplätze an-

2. Theoretische Grundlagen zum Phasenverhalten dünner Polymermischungsfilme

genähert werden kann. Die Polymere werden als Aneinanderreihung von Gitterplätzen verstanden und ihre Länge N_i wird in Einheiten der elementaren Gitterplätze angegeben. Dies bedeutet einen Verzicht auf eine atomistische genaue Modellierung. Auf die detaillierte chemische Struktur der einzelnen Monomereinheiten wird nicht eingegangen [15–19]. Von Interesse ist einzig die Kontaktwechselwirkung zwischen zwei be-

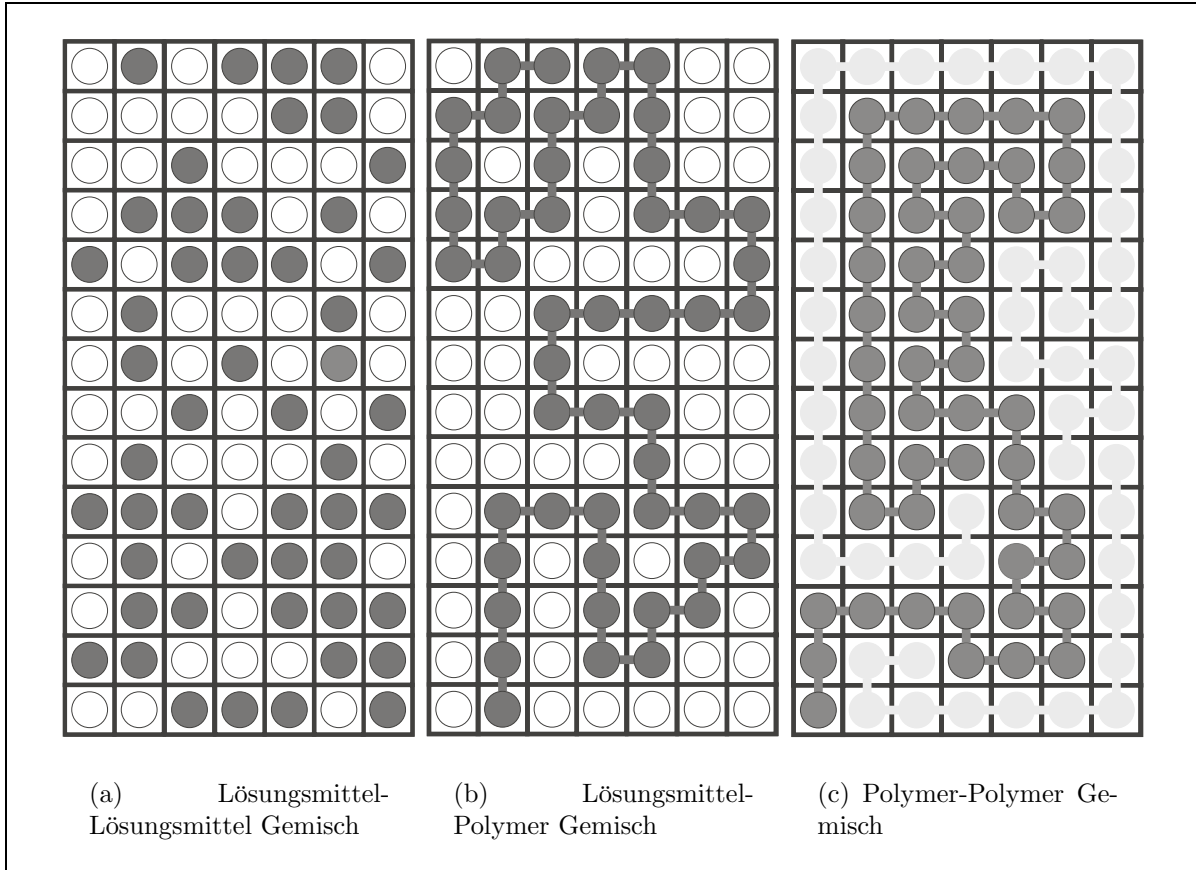


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung des Gittermodells ($z = 4$), das die Grundlage der Flory-Huggins-Staverman Theorie darstellt, für binäre Lösungsmittel- und Polymergemische. Zwei verschiedene Arten von Molekülen sind durch die Farben schwarz oder grau unterschieden

nachbarten Gitterplätzen, gegeben durch den dimensionslosen Parameter $\chi'_{i,j}$, der die Energieänderung beim Kontakt zweier, mit verschiedenen Teilchen i und j besetzten, Gitterplätzen beschreibt:

$$\chi'_{i,j} = w_{i,j} - \frac{1}{2} (w_{i,i} + w_{j,j}) \quad (2.1)$$

wobei $w_{i,j}$ die Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen i und j darstellt. Für eine binäre Mischung zweier Polymere A und B ergibt sich die freie Mischungsenthalpie zu:

$$\Delta G_{mix} = RT\tilde{v}_{ref} \left(\underbrace{\frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B}_{\text{Konformationsentropie}} + \underbrace{\chi \phi_A \phi_B}_{\text{Wechselwirkung}} \right). \quad (2.2)$$

Hierbei ist $\tilde{v}_{ref}$ das molare Volumen der Gitter(*referenz*)zelle, ϕ_i der Volumenbruch der Spezies i und N_i der Polymerisationsgrad (die Größe) der Spezies i (in Einheiten der Gitterzelle). χ ist der *effektive* Wechselwirkungsparameter, welcher über die Koordinationszahl z des verwendeten Gitters für ein lineares Polymer als

$$\chi = (z - 2)\chi'_{i,j} \quad (2.3)$$

definiert ist. Für symmetrische Mischungen ($N_A = N_B \stackrel{!}{=} N$) vereinfacht sich Gleichung 2.2 zu:

$$\Delta G_{mix} = RT(\tilde{n}_A + \tilde{n}_B)(\phi_A \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B + \chi N \phi_A \phi_B). \quad (2.4)$$

Eine genauere Betrachtung der freien Mischungsenthalpie $\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$ zeigt, dass der Wechselwirkungsparameter χ neben einem rein enthalpischen Anteil χ_H auch einen entropischen Anteil χ_S besitzen kann, so dass er durch eine Gleichung der Form

$$\chi = \chi_H \cdot T + \chi_S \quad (2.5)$$

funktional beschrieben werden kann. Bei der Beschreibung realer Experimente mittels des durch Gleichung 2.5 eingeführten temperaturabhängigen χ -Parameters, zeigt es sich oftmals, dass die Modellierung durch ein Gittermodell in der der Mittlere-Feld-Näherung eine zu starke Vereinfachung darstellt. Oftmals ist es jedoch erwünscht die Thermodynamik der betrachteten Mischung durch einen einzelnen Parameter zu charakterisieren. In diesem Fall ist es gängige Praxis den χ – Parameter nicht nur als eine Veränderliche der Temperatur zu betrachten, sondern ihn als abhängig von der Zusammensetzung zu betrachten. Formal entspricht dies der Reihenentwicklung von ΔG_{mix} nach ϕ , in der Gleichung 2.2 einen Abbruch nach den Gliedern erster Ordnung darstellt. Es muss jedoch betont werden, dass diese Erweiterung empirischer Natur ist. So kann sie die Fehler aufgrund der konzeptionellen Vereinfachungen des klassischen Flory-Huggins Modells nicht beseitigen. Neben einer empirischen Erweiterung der funktionellen Form des χ – Parameters gibt es in der Literatur zahlreiche Ansätze, dass vorgestellte einfache Gittermodell zu erweitern, um so die thermodynamischen Eigenschaften realer Polymersysteme besser zu erfassen [1, 13, 15–23]. Zwei dieser Ansätze

2. Theoretische Grundlagen zum Phasenverhalten dünner Polymermischungsfilme

sollen im Folgenden erläutert werden, da sie die Grundlage für weitergehende Spezialisierungen des Gittermodells darstellen.

2.1.2. Langreichweitige Fluktuationen - Gradiententerme

Das ursprüngliche Gittermodell von Flory, Huggins und Staverman basiert auf der Annahme, dass die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Mischungs-Komponenten Kontaktwechselwirkungen darstellen. Energetische Beiträge von Variationen in der Zusammensetzung werden daher nur erfasst, wenn diese Fluktuation auf sehr kleine, molekulare Längenskalen begrenzt sind, die in der Größenordnung der Gitterkonstante liegen. Der energetische Beitrag von langreichweitigen Fluktuationen oder nicht atomar scharfen Grenzflächen mit endlicher Ausdehnung, wird hingegen durch die Mittlere-Feld-Näherung vernachlässigt.

Eine Erweiterung dieser Beschreibung wurde von Binder und Helfand vorgestellt [12, 24, 25]. Sie relaxiert die Annahme einer räumlich homogenen Mischung und berücksichtigt Fluktuationen der lokalen Zusammensetzung durch einen Gradiententerm $\kappa(\phi)(\nabla\phi)^2$. Basierend auf der freien Enthalpiedichte $g_{FHS}(\phi)$ des Flory-Huggins-Staverman Modells, lässt sich die freie Mischungsenthalpie im Falle einer inkompressiblen binären Mischung als

$$\frac{\Delta G_{mix}}{kT} = \int [g_{FHS}(\phi) + \kappa(\phi)(\nabla\phi)^2] d\vec{r} \quad (2.6)$$

mit dem Gradiententerm

$$\kappa(\phi) = \frac{\chi r_0^2}{6} + \frac{a^2}{36\phi(1-\phi)} \quad (2.7)$$

formulieren. Der Gradiententerm wiederum, hängt neben der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Segmenten (gegeben durch den χ -Parameter) von der Reichweite r_0 der Wechselwirkungen sowie von der Länge a der einzelnen statistischen Segmente ab. Er schließt daher sowohl einen energetischen Anteil, als auch einen entropischen Anteil ein [26]. Der enthalpische Anteil erfasst, in wie weit das mittlere Feld durch die Wechselwirkung der lokalen Zusammensetzung am Ort $\vec{r}$ beeinflusst wird. Der entropische Anteil beschreibt die Abnahme der lokalen Entropie. Deren Abnahme ist eine Konsequenz der Verringerung der möglichen Molekülanordnungen in der Grenzschicht zwischen zwei Bereichen verschiedener Zusammensetzung mit einer zunehmenden Schärfe der Grenzflächenbreite. Die Mischungsenthalpie in einem System fluktuierender Zusammensetzung stellt somit eine Balance zwischen der Reichweite nichtlokaler Wechselwirkungen und dem Entropieverlust durch eine Einschränkung der möglichen Kettenkonformationen im Bereich der Phasengrenzflächen dar.

2.1.3. Molekulare Anisotropie - Wechselwirkungsoberflächen

Eine grundlegende Annahme des Flory-Huggins-Staverman Modells ist die Diskretisierung auf ein Gittermodell. Implizit wird im Rahmen dieser Annahme davon ausgegangen, dass alle Komponenten des Systems (wie Lösungsmittel und Polymere) sich aus kleinsten Teilen zusammensetzen, deren Volumen *genau* einem Gitterplatz entspricht. In der Regel wird die Dimension der Gitterzelle durch die Größe der einzelner Monomeren definiert, was impliziert, dass die Lösungsmittelmoleküle und alle Monomere ein identisches Volumen besitzen. Bezogen auf dieses Volumens und die Koordinationszahl des zugrundeliegenden Gitters wird dann der Wechselwirkungsparameter χ definiert. Konzeptionell gesehen, ist der Wechselwirkungsparameter χ aber über die Summe aller möglichen *Kontaktwechselwirkungen* definiert. Somit liegt es nahe, die freie Mischungsenthalpie nicht auf das Volumen der einzelnen Komponenten sondern auf deren Oberflächen zu beziehen.

Um dies zu erreichen wird für alle einzelnen Komponenten eine *empirische effektive Wechselwirkungsoberfläche* σ_i definiert, welche angibt, welcher Anteil der Gitteroberflächen tatsächlich zur Wechselwirkung beiträgt [27, 28]. Diese Einbeziehung der Teilchenoberflächen ermöglicht eine chemisch spezifische Beschreibung der Monomereinheiten. Damit gestattet sie es, die molekulare Anisotropie, d.h. die Unterschiede in der Gestalt der einzelnen Segmente, mit der Diskretisierung auf ein Gittermodell zu verbinden.

2.2. Mischungen statistischer a,b-Copolymere

Neben den bisher ausschließlich betrachteten Homopolymeren, bei denen jedes Polymer ausschließlich aus einer Sorte von Monomeren aufgebaut ist, finden sich auch Copolymere in vielen realen Systemen wieder. Mit Copolymeren werden Polymere bezeichnet, die aus mehr als einer Monomersorte aufgebaut sind. Wie in Abbildung 2.2 dargestellt kann die Klasse der Copolymere anhand der Monomerverteilung innerhalb des Polymers in zwei Gruppen aufgeteilt werden:

1. Blockcopolymere

Herausragendes Strukturmerkmal von Blockcopolymere ist ihr Aufbau aus einer Reihe von Untereinheiten (den Blöcken), die ausschließlich aus einer Monomerart aufgebaut sind. Die Größe und Abfolge der einzelnen Blöcke ist hierbei für alle Polymere identisch. Da Blockcopolymere in dieser Arbeit keine Verwendung finden, soll auf ihr Phasenverhalten im Weiteren nicht eingegangen werden

2. Theoretische Grundlagen zum Phasenverhalten dünner Polymermischungsfilme

2. “Statistische” Copolymere

Bei diesen Copolymeren setzt sich das gesamte Polymer aus einer Reihe verschiedener Monomereinheiten zusammen. Die Abfolge der Monomereinheiten ergibt sich alleinig aus den Präparationsbedingungen während der Polymersynthese.

Im einfachsten Fall werden alle Monomere gemeinsam Polymerisiert. Dies führt bei gleichen Geschwindigkeitskonstanten zu einer völlig regellosen Verteilung der verschiedenen Monomere im Polymer. Solche Polymere werden als *regellose* oder *statistische Copolymere* bezeichnet. Industriell ist diese Art von Copolymeren von großer Bedeutung, da ihre Synthese im großtechnischen Maßstab kostengünstig durch Batch-Polymerisation zu realisieren ist.

Reagieren die einzelnen Monomere mit stark unterschiedlichen Geschwindigkeiten oder wird ihre Absolutkonzentration während der Polymerisation gezielt kontrolliert, so lassen sich auch noch verschiedene andere Copolymere darstellen, bei denen die Statistik der Monomersequenz entlang der Polymerhauptkette genau definiert ist. Ein besonders anschauliches Beispiel für diese Gruppe der “statistischen” Copolymere sind die *Gradienten Copolymere* bei denen die Monomerdichte kontinuierlich über die Hauptkette des Polymers hinweg variiert wird [29–32].

Im Rahmen dieser Arbeit finden ausschließlich statistische Copolymere Verwendung, die aus zwei verschiedenen Monomeren a und b aufgebaut sind und deren Monomerabfolge entlang der Kette zufällig ist. Daher soll sich im Folgenden der Begriff *statistische Copolymere* auf solche regellosen a,b-Copolymere beziehen.

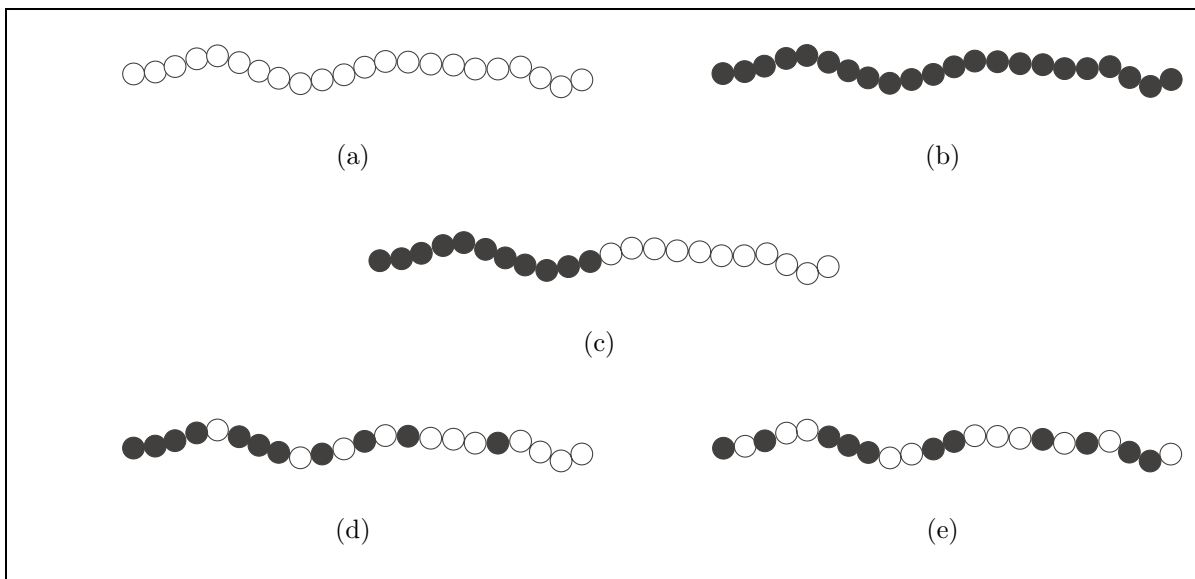


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung verschiedener Polymerarten: (a)+(b) Homopolymere, (c) Blockcopolymer, (d) Gradienten Copolymer, (e) statistisches Copolymer

2.2.1. Binäre Mischungen

Im allgemeinen Fall gibt es in einer Mischung statistischer Copolymere mehr als zwei verschiedene Monomereinheiten und somit auch mehr als nur einen χ - Parameter, der die möglichen Kontaktwechselwirkungen beschreibt. Daher muss Gleichung 2.2 erweitert werden, indem der Wechselwirkungsparameter als

$$\chi = \sum c_{ij} \chi_{ij} \quad (2.8)$$

neu definiert wird. Die Koeffizienten i und j geben alle möglichen verschiedenen Besetzungen zweier benachbarter Gitterzellen wieder und der Koeffizient $0 < c_{ij} < 1$ hängt von der Zusammensetzung der Copolymere ab. Für eine Mischung zweier statistischer Copolymere $A_x B_{1-x}$ und $C_y D_{1-y}$ ergeben sich insgesamt sechs verschiedene χ_{ij} Parameter [20, 33]. Für den eigentlichen Wechselwirkungsparameter der Mischung gilt dann:

$$\begin{aligned} \chi = & \ x y \chi_{AB} + (1-x) y \chi_{BC} + x (1-y) \chi_{AD} \\ & + (1-x) (1-y) \chi_{BD} - x (1-x) \chi_{AB} - y (1-y) \chi_{CD} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Besteht die Mischung jedoch aus zwei Copolymeren $A_x B_{1-x}$ und $A_y B_{1-y}$, die aus den gleichen Monomeren A und B bestehen und sich nur in ihrer Zusammensetzung unterscheiden, vereinfacht sie die Beschreibung der Energetik stark. Für eine solche Mischung reduziert sich der Wechselwirkungsparameter zu

$$\chi = (x - y)^2 \chi_{AB}. \quad (2.10)$$

Die Wechselwirkung zwischen den Copolymeren hängt somit nicht von deren absoluter Zusammensetzung sondern von der Differenz in der chemischen Zusammensetzung ab. Wie in Abschnitt 2.1.3 dargestellt, ist es in realen Systemen nötig, die Kontaktwechselwirkung auf die Oberfläche der wechselwirkenden Segmente zu beziehen. Unter Berücksichtigung der Wechselwirkungsflächen σ_i wurde von Konigsveld [34] das folgende Funktional für die freie Mischungsenthalpie einer Mischung zweier Copolymere

2. Theoretische Grundlagen zum Phasenverhalten dünner Polymermischungsfilme

A_xB_{1-x} und A_yB_{1-y} formuliert:

$$\Delta G_{mix} = RT \left[\frac{\phi_1}{N_1} \ln(\phi_1) + \frac{\phi_2}{N_2} \ln(\phi_2) + \phi_1 \phi_2 \chi_{AB} \frac{(1-\gamma)}{(1-(x\phi_1\gamma))^2 (1-(y\phi_2\gamma)) \left(1 + \frac{\gamma d_{12}}{(1-(x\phi_1\gamma))\phi_2}\right)} \right] \quad (2.11)$$

$$\text{mit} \quad \gamma = 1 - \frac{\sigma_A}{\sigma_B} \quad (2.12)$$

$$d_{12} = (x\phi_1 - y\phi_2) \quad (2.13)$$

Die Unterschiede in der Geometrie der Monomere wird durch die Wechselwirkungsflächen σ_A , σ_B und dem daraus abgeleiteten Faktor γ berücksichtigt, die Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der Copolymere 1 und 2 durch die Differenz $d_{12} = (x\phi_1 - y\phi_2)$.

2.2.2. Ternäre Mischungen

In den Polymermischungen, die im Rahmen dieser Arbeit behandelt werden, findet sich während der Filmbildung neben den zu mischenden Copolymeren auch noch ein niedermolekulares Lösungsmittel. Auch solche Systeme lassen sich im Rahmen der Flory-Huggins Theorie durch einen Ausdruck für die freie Mischungsenthalpie beschreiben.

Unter der Annahme, dass der effektive χ - Parameter einer lösungsmittelhaltigen Mischung von n AB - Copolymeren unterschiedlicher Zusammensetzung durch die Gleichung

$$\chi_{eff} = \chi_{0A}\phi_A + \chi_{0B}\phi_B + \chi_{AB}\phi_A\phi_B \quad (2.14)$$

mit den Volumenbrüchen der A und B Segmente in der Lösung verknüpft ist, leiteten Konigsveld und Kleintjens [21] den Ausdruck

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta G_{mix}}{N_\phi RT} &= \frac{\phi_0}{N_0} \ln \phi_0 + \sum_{i=1}^0 \frac{\phi_i}{N_i} \ln \phi_i \\
 &+ Q^{-1} \phi_0 \left\{ \chi_{0A} \sum \phi_{Ai} \phi_i + \chi_{0B} \sum \phi_{Bi} \phi_i - s_A s_B \chi_{AB} \sum \frac{\phi_{Ai} \phi_{Bi} \phi_i}{\delta_i} \right\} \\
 &+ s_A^2 s_B^2 Q^{-1} \chi_{AB} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \left\{ \frac{d_{ij}^2 \phi_i \phi_j}{\delta_i \delta_j} \right\}
 \end{aligned} \tag{2.15}$$

$$\text{mit} \quad d_{ij} = \phi_{Ai} - \phi_{Aj} \tag{2.16}$$

$$\delta_i = s_A \phi_{Ai} + s_B \phi_{Bi} \tag{2.17}$$

$$Q = \phi_0 + \sum \delta_i \phi_i \tag{2.18}$$

für die freie Mischungsenthalpie her. In diesem Ausdruck bezeichnet der Index 0 das Lösungsmittel, während die Indices $i, j > 0$ die in der Lösung vorhandenen AB Copolymere bezeichnen. Im Einzelnen bezeichnet ϕ_i den Volumenbruch der Komponenten, ϕ_{Ai} und ϕ_{Bi} den Volumenanteil der A/B Segmente im Copolymer i , und $s_A = \sigma_A/\sigma_0$ sowie $s_B = \sigma_B/\sigma_0$ die Wechselwirkungsflächen der A und B Segmente normiert auf die Oberfläche des Lösungsmittels.

Diese Formulierung umfasst sowohl niedermolekulare Lösungsmittel ($N_0 = 1$) als auch die Verwendung von Oligomeren ($N_0 > 1$) als Lösungsmittel. Der Fall einer lösungsmittelfreien Mischung wird durch $\phi_0 = 0$ realisiert, wobei sich eine zu Gleichung 2.11 analoge Gleichung für eine n – Komponenten Mischung ergibt.

2.3. Phasenseparation in Polymermischungen

Anhand des Funktionals der freien Mischungsenthalpie lässt sich voraussagen, ob für eine Polymermischung einer gegebenen Zusammensetzung $\{\phi_i\}$ der vollständig durchmischte oder ein phasenseparierter Zustand den thermodynamisch stabilen Zustand darstellt. $\{\phi_i\}$ bezeichnet im Folgenden die Gesamtheit aller Ordnungsparameter unserer Mischung. Da weiterhin davon ausgegangen wird, dass sowohl der Druck als auch die Temperatur in allen betrachteten Fällen konstant ist, sind die Ordnungsparameter der betrachteten Mischungen durch die Volumenbrüche ϕ_i der einzelnen Komponenten gegeben. Unter der Berücksichtigung der Inkompressibilitätsbedingung $\sum_i \phi_i = 1$ sind von den n Volumenbrüchen einer n – Komponenten Mischung in der Regel $n - 1$ Volumenbrüche unabhängig voneinander variierbar.

Die Neigung einer Mischung zur Phasenseparation lässt sich anhand der funktionellen Gestalt der freien Mischungsenthalpie in die folgenden Fälle unterteilen:

2. Theoretische Grundlagen zum Phasenverhalten dünner Polymermischungsfilme

$$\Delta G_{mix} < 0 \text{ und } \delta^2 \Delta G_{mix} / \delta^2 \{\phi_i\} > 0$$

Für die Mischung liegt vollständige Mischbarkeit vor. Dies lässt sich anhand von Abbildung 2.3 am Beispiel einer zweikomponenten-Mischung gut erkennen. Für eine gegebene Zusammensetzung ϕ_a ist die Mischungsenthalpie der homogenen Mischung immer geringer als Summe der Mischungsenthalpien zweier hypothetischer phasenseparierter Zustände mit den Zusammensetzungen ϕ'_a und ϕ''_a . Somit ist ein Zustand vollständiger Mischung immer thermodynamisch stabiler.

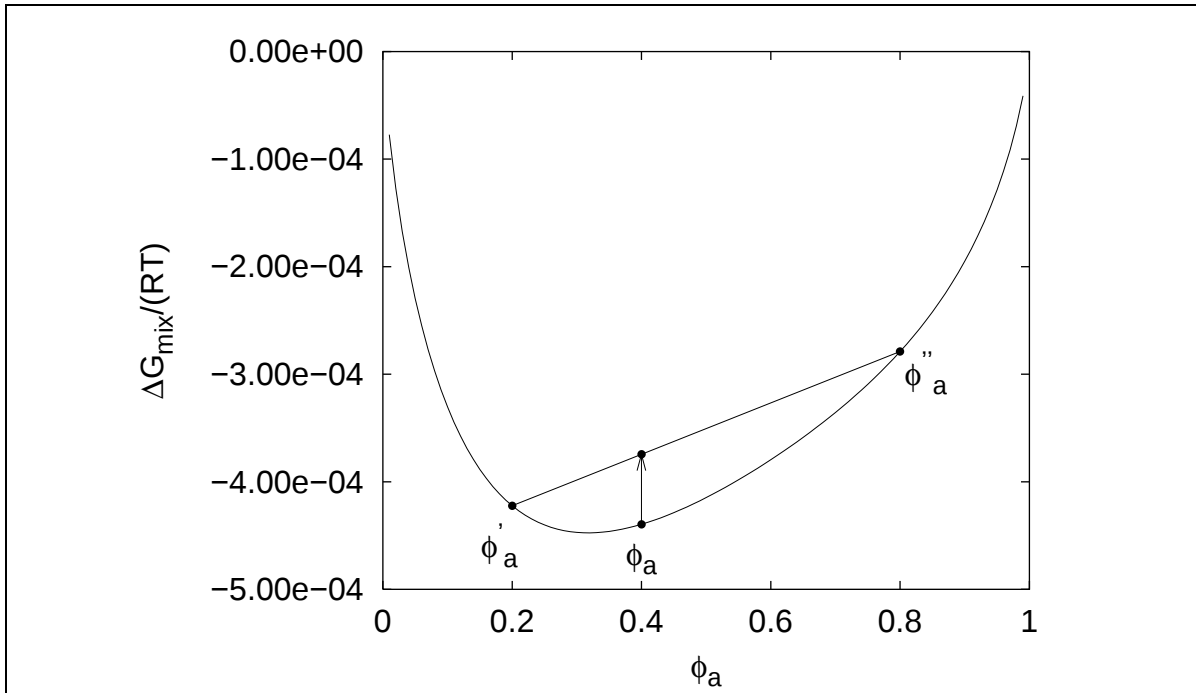


Abbildung 2.3.: Vollständig mischbare binäre Mischung: Eine Phasenseparation der Zusammensetzung ϕ_a in die Komponenten ϕ'_a und ϕ''_a führt automatisch zu einer Erhöhung der freien Mischungsenthalpie. Die freie Mischungsenthalpie wurde aus Gleichung 2.2 für $N_a = 500$, $N_b = 1000$ und $\chi = 1/400$ berechnet.

$$\Delta G_{mix} > 0 \text{ und } \delta^2 \Delta G_{mix} / \delta^2 \{\phi_i\} < 0$$

In diesem Fall liegt die Mischung vollständig phasensepariert vor. Wie in Abbildung 2.4 zu erkennen, liegt die freie Mischungsenthalpie einer homogenen Mischung ϕ_a immer höher als die mittlere freie Mischungsenthalpie der zwei phasenseparierten Zustände ϕ'_a und ϕ''_a . Die Mischung phasensepariert nun solange, bis ein Zustand erreicht ist, in dem die mittlere freie Enthalpie der Mischung auf ein Minimum reduziert wurde. In dem in Abbildung 2.4 dargestellten Fall einer binären Mischung ist dies für die Zusammensetzungen $\phi'_a \rightarrow 0$ und $\phi''_a \rightarrow 1$ der Fall.

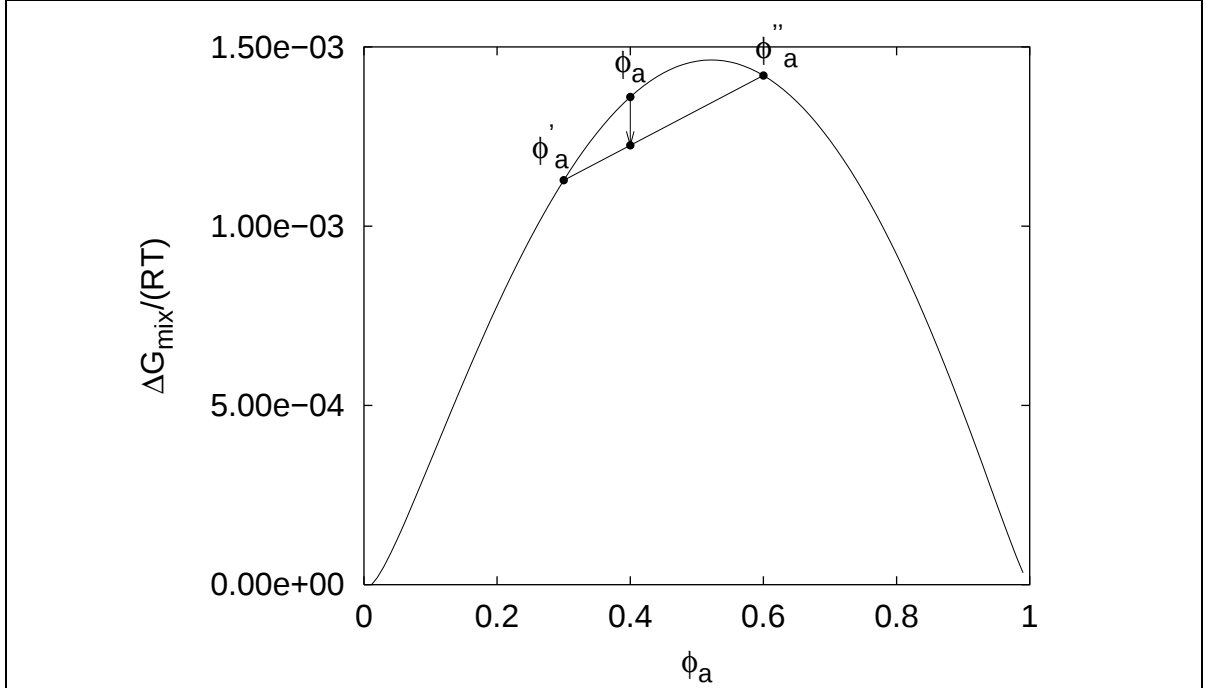


Abbildung 2.4.: Vollständig unmischbare binäre Mischung: Eine Phasenseparation der Zusammensetzung ϕ_a in die Komponenten ϕ'_a und ϕ''_a führt in allen Fällen zu einer Verringerung der freien Mischungsenthalpie. Die freie Mischungsenthalpie wurde aus Gleichung 2.2 für $N_a = 500$, $N_b = 1000$ und $\chi = 1/100$ berechnet.

$\delta^2 \Delta G_{mix} / \delta^2 \{\phi_i\}$ wechselt mehrmals das Vorzeichen

In diesem Falle besitzt die Mischung eine Mischungslücke. Dies ist ein eingeschränkter Zusammensetzungsbereich, in dem die Mischung in Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung zerfällt. Dies ist auch dann der Fall, wenn ΔG_{mix} für den gesamten betrachteten Konzentrationsbereich kleiner als 1 ist. Abbildung 2.5 verdeutlicht diesen Fall. Ob eine Entmischung energetisch günstig ist, hängt vom Vorzeichen der zweiten Ableitung von ΔG_{mix} ab.

Für $\delta^2 \Delta G_{mix} / \delta^2 \{\phi_i\} < 0$ ist die Phasenseparation immer energetisch favorisiert. Die mittlere Freie Enthalpie der phasenseparierten Zustände ist immer kleiner, als die des homogenen Zustandes ϕ_{a1} . Der Zustand der Mischung ist somit instabil gegenüber allen Konzentrationsfluktuationen. Die Bedingung $\delta^2 \Delta G_{mix} / \delta^2 \{\phi_i\} = 0$ markiert die Grenzlinie zwischen dem metastabilen und intrinsisch instabilen Bereichen des Phasendiagramms und wird als *Spinodale* bezeichnet.

Ist $\delta^2 \Delta G_{mix} / \delta^2 \{\phi_i\} > 0$, so ist der homogene Zustand ϕ_a im Falle kleiner Konzentrationsfluktuationen energetisch günstiger als die phasenseparierten Zustände ϕ' und ϕ'' . Werden die Konzentrationsfluktuationen jedoch

2. Theoretische Grundlagen zum Phasenverhalten dünner Polymermischungsfilme

größer, so ist eine Phasenseparation in die Zustände ϕ'_a und ϕ''_a energetisch günstig. Die Zusammensetzung ϕ_{a2} ist somit *metastabil*. Ihre korrespondierenden Zusammensetzungen ϕ'_a und ϕ''_a bestimmen die Stabilitätsgrenzen der Mischung. Zusammensetzungen ϕ_a mit $\phi_a < \phi'_a$ und $\phi_a > \phi''_a$ sind stabil, Zusammensetzungen innerhalb des Intervalls $[\phi'_a : \phi''_a]$ jedoch nicht. Der Entmischungszustand mit der geringsten Mischungsenthalpie kann durch die Hebelregel aus der gemeinsamen Tangente des Mischungsenthalpiefunktionals ermittelt werden. In einem Phasendiagramm wird die Gesamtheit aller Zusammensetzungen, für die dies der Fall ist, als *Binodale* bezeichnet. Die Verbindungslinie, die die zwei korrespondierenden Zusammensetzungen miteinander verbindet, wird *Konode* genannt.

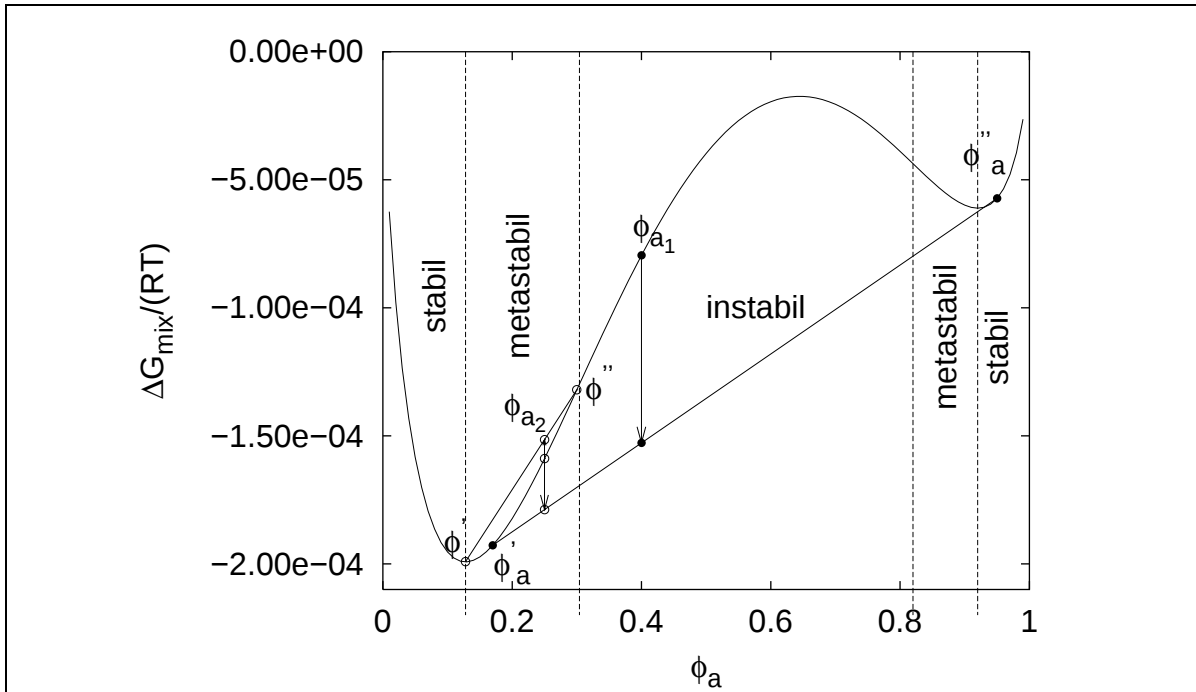


Abbildung 2.5.: Metastabile binäre Mischung: Die Zusammensetzung ϕ_{a1} ist instabil. Jede Konzentrationsfluktuation führt zu einer Phasenseparation in die Komponenten ϕ'_a und ϕ''_a . Die Zusammensetzung ϕ_{a2} ist metastabil. Sie ist stabil gegenüber den kleinen Fluktuationen in die Komponenten ϕ' und ϕ'' , jedoch instabil gegenüber einer Separation in ϕ'_a und ϕ''_a . Die Mischungsenthalpie wurde aus Gleichung 2.2 für $N_a = 500$, $N_b = 1000$ und $\chi = 1/250$ berechnet.

2.3.1. Anfangsstadien der Phasenseparation - Mechanismen

Bei der Phasenseparation kann, wie im vorangehenden Abschnitt gezeigt, zwischen zwei verschiedenen Stabilitätszuständen unterschieden werden. Abbildung 2.6 skizziert die beiden Wachstumsmechanismen, auf die im Folgendem genauer eingegangen werden

soll.

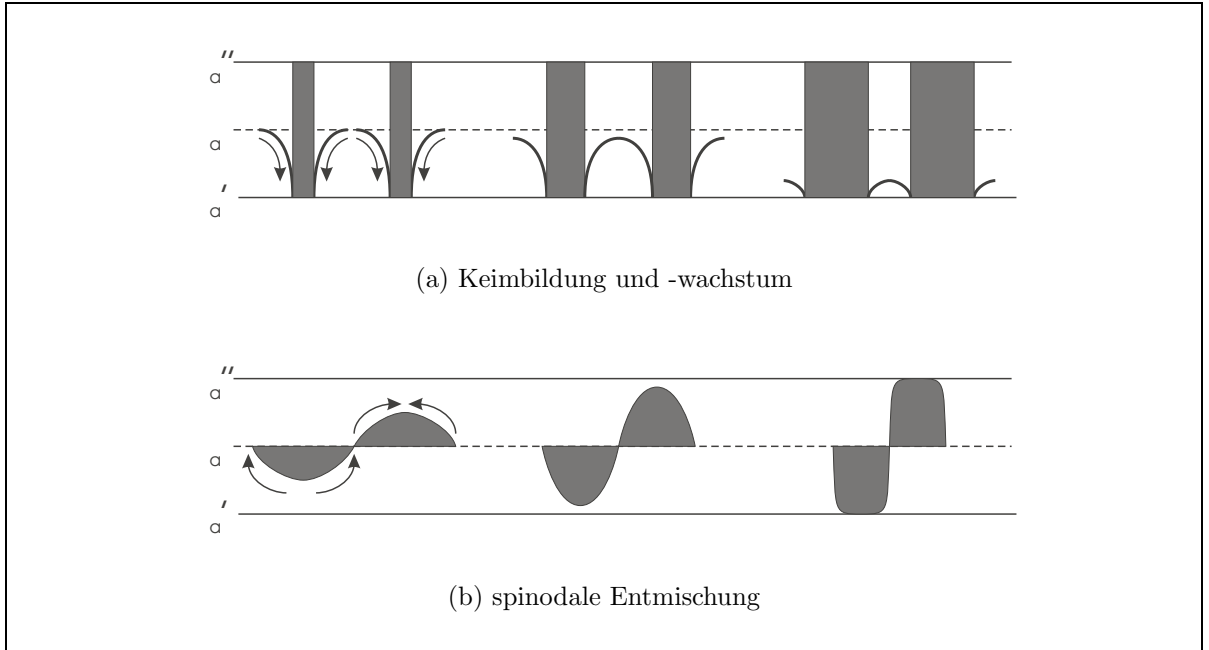


Abbildung 2.6.: Schematische Darstellung der des Massentransfers während einer Phasenseparation einer binären Mischung mit Ausgangskonzentration ϕ_a in die zwei Phasen mit der Zusammensetzung ϕ'_a und ϕ''_a . Die Pfeile geben die Diffusionsrichtung der Komponente ϕ'_a an. Bei der spinodalen Entmischung ändert sich neben der lokalen Konzentration auch noch die Wellenlänge.

2.3.1.1. Keimbildung und -wachstum

Im Konzentrationsbereich zwischen Binodale und Spinodale ist die Mischung metastabil. Eine Phasenseparation in diesem Bereich kann nur stattfinden, wenn eine genügend große Konzentrationsfluktuation auftritt, die den Phasenseparationsprozess einleitet. Eine Phasenseparation innerhalb dieses Konzentrationsbereiches findet typischerweise über einen Keimbildungs- und Wachstumsprozess statt. Bei diesem Prozess muss zuerst ein Keim mit einer kritischen Größe gebildet werden, welcher dann durch Diffusion der angereicherten Komponente in Richtung des Keims wächst (siehe Abbildung 2.6). Die Notwendigkeit einer kritischen Keimgröße ergibt sich aus der Änderung der freien Enthalpie beim Keimbildungsprozess

$$\Delta G(r_K) = \underbrace{-\frac{4\pi}{3}r_K^3(g(\phi_a) - g(\phi_K))}_{\text{Keimwachstum}} + \underbrace{4\pi r_K^2 \sigma_{Keim}}_{\text{Oberflächenenergie}} \quad (2.19)$$

Dabei ist r_K der Radius des Keims, $g(\phi)$ die freie Enthalpiedichte der einzelnen Phasen, ϕ_a die Zusammensetzung der Mischung und ϕ_K die Zusammensetzung im Inneren des

2. Theoretische Grundlagen zum Phasenverhalten dünner Polymermischungsfilme

Keims. σ_{Keim} gibt die freie Überschuss Enthalpie pro Einheitsfläche für die Grenzfläche Keim-Mischung an.

Wie in Gleichung 2.19 zu erkennen, stellt der Keimbildungsprozess eine Balance zwischen dem Energiegewinn durch das eigentliche Keimwachstum (proportional zum Volumen) und der bei der Ausbildung der Keimoberfläche benötigten Oberflächenenergie dar. Da in den frühen Stadien der Keimbildung mehr Oberfläche als Volumen gebildet wird, ist $\Delta G(r_k)$ positiv und es überwiegt der Oberflächenterm gegenüber dem Energiegewinn durch die Vergrößerung des Keimvolumens. Charakteristisch für eine Keimbildung ist weiterhin, dass sie als Prozess mit konstanter Aktivierungsenergie einen statistischen Vorgang darstellt. Dies bedeutet, dass sich während der zeitlichen Entwicklung der Phasenseparation immer wieder unabhängig voneinander neue, kleinste Keime bilden, die dann unabhängig voneinander wachsen. Demzufolge weist die Größenverteilung der ausgeschiedenen Keime im Allgemeinen eine breite Verteilung ohne eine wohldefinierte häufigste Größe auf.

2.3.1.2. Spinodale Entmischung

Innerhalb des durch die Spinodale begrenzten Konzentrationsbereiches führt jede noch so kleine örtliche Fluktuation der Zusammensetzung zu einer Phasenseparation ohne hemmende Aktivierungsenergie. Die Phasenseparation über einen kollektiven Mechanismus, wie er in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt ist, wurde zuerst von Cahn und Hillard für die Entmischung von Metall-Legierungen und von Binder für Polymermischungen diskutiert [24]. Beide Betrachtungen gehen von der "linearisierten" Gleichung 2.6 für die freien Enthalpie des Systems aus, welche Terme höherer Ordnung der Konzentrationsgradienten vernachlässigt. Die Konzentrationsfluktuationen im Medium werden durch die Superposition von Konzentrationswellen mit einem kontinuierlichen Spektrum an Wellenlängen beschrieben. Zentrales Ergebnis der Theorie der spinodalen Entmischung ist die Tatsache, dass das Wachstum der Wellenamplituden $\phi - \phi_a$ durch

$$\phi - \phi_a = \sum_q \exp \{ R(q) t \} (A(q) \cos(q \cdot \vec{r}) + B(q) \sin(q \cdot \vec{r})) \quad (2.20)$$

durch die exponentielle Zeitabhängigkeit und deren wellenlängenabhängigen Wachstumskoeffizienten $R(q)$, sowie $q = |\vec{q}|$ über

$$R(q) \propto q^2 \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \phi^2} + 2\kappa q^2 \right) \quad (2.21)$$

mit dem Koeffizienten κ des Gradiententerms verknüpft ist [1]. Eine genauere Betrachtung von Gleichung 2.21 zeigt, dass $R(q)$ und somit auch $\exp \{ R(q) t \}$ ein Maximum

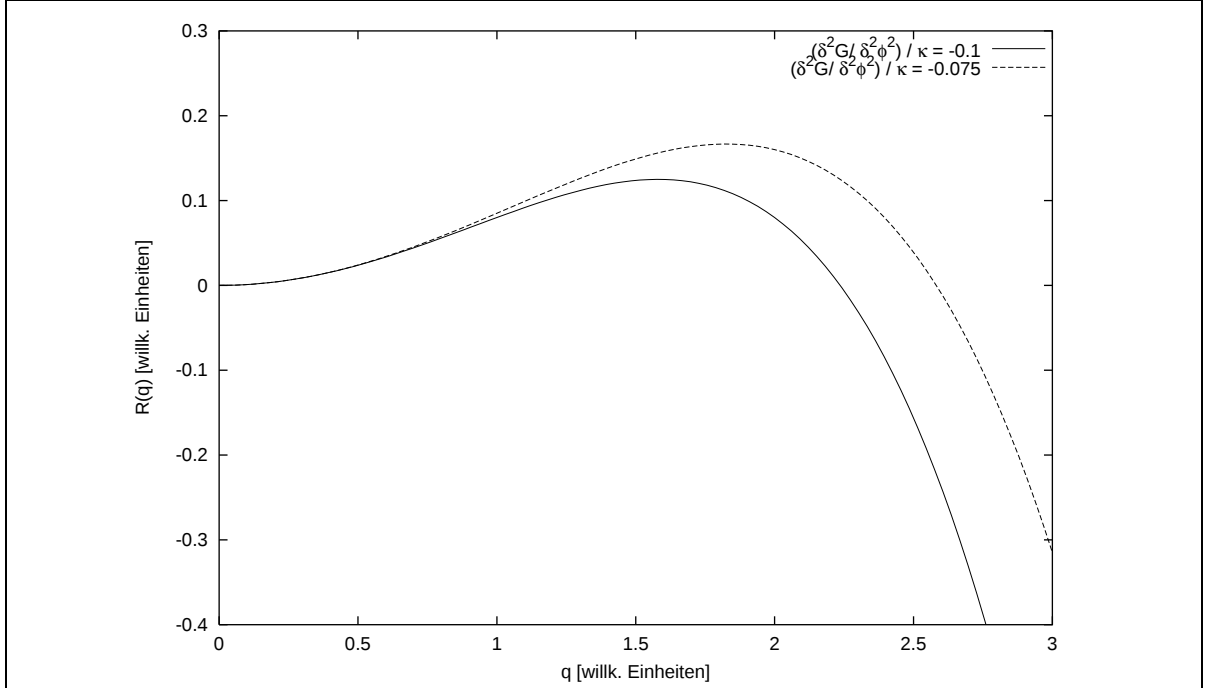


Abbildung 2.7.: Wachstumsgeschwindigkeit $R(q)$ der spinodalen Entmischung in Abhängigkeit vom Verhältnis $\frac{\partial^2 G}{\partial \phi^2} / \kappa$. Beide Kurven wurden für $\frac{\partial^2 G}{\partial \phi^2} = -0.1$ berechnet.

aufweist. Die Position des Maximums ist vom Verhältniss $\frac{\partial^2 G}{\partial \phi^2} / \kappa$ abhängig, was in Abbildung 2.7 für zwei verschiedene Verhältnisse dargestellt ist. Gleichzeitig wächst aber nicht für alle Wellen die Amplitude mit der Zeit an. Da immer $\frac{\partial^2 G}{\partial \phi^2} > 0$ und $\kappa < 0$ gilt, wird für q – Werte größer q_c der Wachstumskoeffizient $R(q)$ negativ. Somit wachsen nur Wellen mit einer Wellenlänge größer $\lambda_c = 2\pi/q_c$ an, Wellen mit einer kleineren Wellenlänge werden hingegen ausgedämpft. Dabei wird das Amplitudenwachstum der verbleibenden Wellen durch die exponentielle Abhängigkeit der Amplitude vom Wachstumskoeffizienten $R(q)$ (s. Gleichung 2.20) durch die am schnellsten wachsende Wellenlänge dominiert, so dass sich Strukturen mit einer dominanten Größe herausbilden.

2.3.2. Fortgeschrittene Stadien der Phasenseparation

Bei der Unterscheidung der Wachstumsmechanismen muss aber berücksichtigt werden, dass beide Modelle nur für die Anfangsstadien, in denen der Stofftransport diffusionskontrolliert ist, gültig sind. Bei Keimbildung und Wachstum ist dies nicht mehr gegeben, wenn keine Matrix mit der Konzentration ϕ_a vorhanden ist. Im Falle der spinodalen Entmischung endet das (spinodale) Wachstum, wenn die Amplitude der Konzentrationsfluktuationen die Grenzwerte ϕ'_a und ϕ''_a erreicht hat. Sobald diese Endzustände erreicht sind, ist die verbleibende thermodynamische Kraft die Erniedrigung der gemeinsamen Phasengrenzfläche. Um dies zu erreichen, bedarf es sekundärer Wachstumsme-

2. Theoretische Grundlagen zum Phasenverhalten dünner Polymermischungsfilme

chanismen, wie der Oswald-Reifung oder der Kollision zweier Volumina der gleichen Phase.

Die Oswald-Reifung stellt einen diffusionskontrollierten Prozess dar, bei dem eine geringe Löslichkeit beider Phasen gegeben sein muss. Für die Koaleszenz einzelner Phasen durch Kollision ist eine makroskopische Bewegung der phasenseparierten Gebiete notwendig. Gerade an diesem Beispiel wird deutlich, dass bei Fortschreiten der Phasenseparation die separierten Volumina so groß werden, dass ein kollektiver Fluss der zusammenhängenden Phasen nicht mehr vernachlässigt werden kann.

Für solche im Fluss befindlichen Systeme ist eine Kopplung von Hydrodynamik und Thermodynamik bei der Betrachtung der Phasenseparationsphänomene unerlässlich.

2.3.3. Einfluss der Hydrodynamik auf die Phasenseparation

Im Gegensatz zu Festkörpern, in denen die Phasenseparation ausschließlich über diffusionskontrollierte Platzwechselprozesse erfolgt, ist in fluiden Systemen eine Phasenseparation immer mit der Hydrodynamik des Systems gekoppelt. Eine Vernachlässigung hydrodynamischer Effekte ist nur dann gerechtfertigt, wenn die Flussgeschwindigkeiten beider Phasen gegenüber ihrer Ausdehnung vernachlässigbar klein sind oder Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Faktor ist.

Die einfachste Beschreibung der Kopplung von Fluid- und Thermodynamik bedient sich der Modellierung der Hydrodynamik anhand eines einfachen Modells zweier viskoser Flüssigkeiten. Die molekularen Unterschiede finden somit nur in der Beschreibung der Thermodynamik Eingang [35].

Für eine binäre Flüssigkeit ist die Bewegung der einzelnen Komponenten durch die Geschwindigkeiten der Massendichten ρ_K

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_K = -\nabla \cdot (\rho_K \vec{v}_K) \quad (2.22)$$

sowie die Kontinuitätsgleichung der Gesamtdichte

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho = -\nabla \cdot (\rho \vec{v}) \quad (2.23)$$

gegeben. Die Impulse der einzelnen Flüssigkeitsphasen sind durch

$$\rho_K \frac{\partial \vec{v}_K}{\partial t} = -\rho_K \nabla \mu_K - \zeta (\vec{v}_{rel}) + \vec{F}_k \quad (2.24)$$

in Abhängigkeit von den chemischen Potentialen μ_K , der Relativgeschwindigkeit $\vec{v}_{rel}$ der beiden Phasen, dem Reibungskoeffizienten ζ sowie der Kraftdichte $\vec{F}_K$ durch innere Spannung und viskoelastische Kräfte gegeben. Anhand dieser Gleichung lässt sich die

konstitutive Gleichung

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} = -\nabla \cdot \Pi = -\sum_K \rho_K \nabla \mu_K + \sum_K \vec{F}_K \quad (2.25)$$

formulieren, welche die Änderung der Impulsdichte mit der Divergenz des Spannungstensors Π verbindet. Die viskoelastischen Eigenschaften der einzelnen Phasen beeinflussen dabei im Wesentlichen die funktionelle Form der Kraftdichten $\vec{F}_K$. Die Kopplung von Hydrodynamik und Thermodynamik während des Entmischungsvorgangs bedingt die Formulierung einer weiteren konstitutiven Gleichung, die die zeitliche Änderung der lokalen Konzentration erfasst:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla \cdot \frac{\phi^2 (1 - \phi)^2}{\zeta} \left[\nabla \frac{\delta G_{mix}}{\delta \phi} - \alpha \nabla \sum_K \vec{F}_K \right] - \nabla \cdot (\phi v) \quad (2.26)$$

Hierbei ist ζ der Reigungskoeffizient und α eine daraus abgeleitete Größe. Weiterhin beinhaltet die Gleichung sowohl den Beitrag $-\nabla \cdot (\phi v)$ der Strömung zur Phasenseparation als auch einen Beitrag der Mischungsenthalpie G_{mix} zur Kinetik der Phasenseparation. Aus Gleichung 2.26 folgt implizit, dass die hydrodynamische Kopplung des Systems zu einer Rückmischung durch Konvektionsphänomene wie hydrodynamische Instabilitäten führen kann. Außerdem können große Kraftdichten, wie sie im Falle von Systemen mit einer stark unterschiedlichen Dynamik gegeben sind, eine zusätzliche Triebkraft bei der Phasenseparation, auch bereits in ihren Anfangsstadien, darstellen.

Gerade in polymeren Systemen sind die Unterschiede in der Dynamik der einzelnen Komponenten oftmals sehr groß. So kann eine Phasenseparation in einer Polymerlösung zum Beispiel zur Ausbildung einer lösungsmittelreichen Phase mit niedriger Viskosität und einer lösungsmittelarmen Phase mit hoher Viskosität führen. In einem lösemittelfreien Polymergemisch können sich die dynamischen Eigenschaften ebenfalls stark unterscheiden, falls die Temperatur oberhalb der Glas temperatur einer der Komponenten liegt.

Bei den Untersuchungen von Tanaka an Oligo- und Polymerlösungen [36–41] führte die Asymmetrie der molekularen Dynamik zu einer Vergrößerung der Wachstumsgeschwindigkeit am Beginn der Entmischung und zu einer nachfolgenden sekundären Entmischung innerhalb der makroskopisch phasenseparierten Domänen. Der Einfluss eines dominanten, externen Scherfeldes zeigt sich deutlich in der Untersuchung von Wu et al. [42] in der sich die Struktur der spinodal entmischten Domänen mit fortschreitender Phasenseparation entlang des Scherfeldes ausrichtet.

2.4. Entmischung in dünnen Polymerfilmen

Die Entmischung in dünnen Polymerfilmen erfolgt in Analogie zur Entmischung in Volumenproben ebenfalls über Keimbildungsprozesse, oder über kollektive Phänomene wie die spinodale Entmischung [3, 5, 7–11, 22, 25, 43–52]. Daher gelten die bisher gemachten Aussagen ebenfalls für dünne Filme mit einer entscheidenden Ausnahme: Die in Vergleich zu Volumenproben deutlich vergrößerte Oberfläche bricht die Symmetrie des Gesamtsystems und hat somit einen nicht vernachlässigbaren Einfluss auf die Phasenseparation [3]. Um den Einfluss der Oberflächen auf die Energetik des Systems zu berücksichtigen, wird das Funktional der freien Enthalpie um einen Oberflächenpotentialterm erweitert [25, 53]. Unter Verwendung des in Gleichung 2.6 eingeführten Funktionals wird der folgende Ansatz für die freie Enthalpie eines dünnen Polymermischungsfilms erhalten [25]

$$\frac{\Delta G_{mix}}{kT} = \int [g_{FHS}(\phi) + \kappa(\phi)(\nabla\phi)^2 + g_s(\phi_{O_1}) + g_s(\phi_{O_2})] d^3r, \quad (2.27)$$

wobei $g_s(\phi_{O_1})$ und $g_s(\phi_{O_2})$ Terme einer zusätzlichen freien Enthalpiedichte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung an den beiden Oberflächen darstellen. Die Einführung dieser zusätzlichen Potentiale verkompliziert die Berechnung von Phasendiagrammen, derart, dass sie in der Regel nicht mehr analytisch gelöst werden können. Dies gilt in gleicher Weise für die Beschreibung des Strukturbildungsprozesses während der Phasenseparation und dessen Kinetik. Aus diesem Grund sind in der Regel numerische Verfahren wie Monte Carlo Modelle auf der Basis von Cahn-Hilliard Modellen, Molekulardynamik Simulationen oder selbstkonsistenten-Feld Berechnungen nötig, um die Phasenseparation in dünnen Polymermischungsfilmen zu modellieren.

2.4.1. Oberflächengerichtete spinodale Entmischung

Bei Untersuchungen an Filmen aus schwach unverträglichen Polymermischungen wurde von Jones et al. [2] erstmals ein oszillierendes Konzentrationsprofil beobachtet, welches sich von der Oberfläche aus in den Film hinein ausbreitete. Dieser in Abbildung 2.8 dargestellte Effekt beruht auf der präferentiellen Anreicherung einer Mischungskomponente an der Oberfläche des Filmes, welche ihrerseits eine Abreicherungszone in den angrenzenden Bereichen des Filmes nach sich zieht.

Die erste theoretische Analyse dieses Phänomens gelang Binder und Puri [53] und belegte, dass es sich bei der Entmischung um einen kollektiven Prozess handelte. Diese Entmischung, entlang des durch die Oberflächen induzierten Potentials, wird als *oberflächengerichtete spinodale Entmischung* bezeichnet, um sie von der spinodalen Entmi-

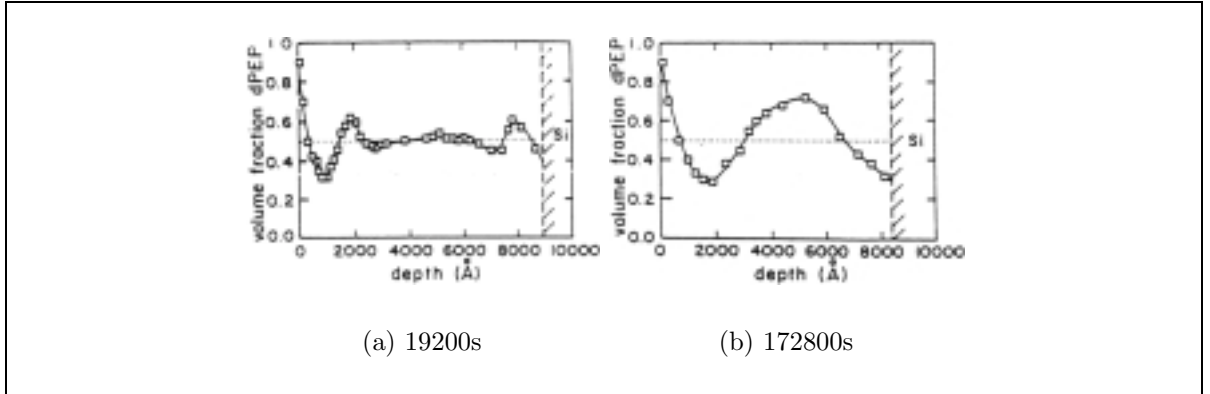


Abbildung 2.8.: Oberflächengerichtete spinodale Entmischung einer PEP/d-PEP Mischung (aus [2]).

scheidung in Volumenproben abzugrenzen. Das zeitliche Verhalten dieser Fluktuationen, wurde von Brown und Chakrabarti durch Computersimulationen untersucht, wobei ein Wachstumsgesetz $L(t) \propto t^\alpha$ mit $\alpha = 1/3$ gefunden wurde. Dieses Verhalten wurde experimentell von Krausch [5] für verschiedene Molekulargewichte bestätigt (s. Abbildung 2.9). Detaillierte Simulationen von Marko zeigten weiterhin, dass sowohl die

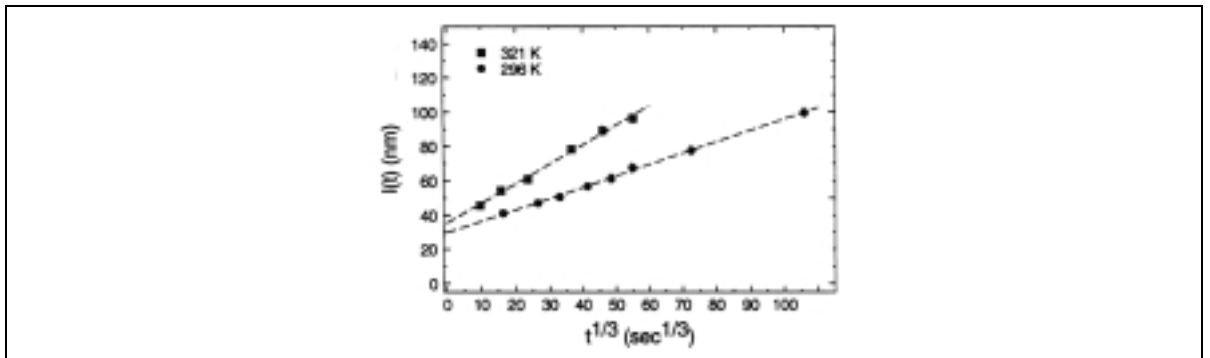


Abbildung 2.9.: Zeitabhängigkeit der Amplitude der spinodalen Entmischung für verschiedene Molekulargewichte (aus [5]).

oberflächengerichtete spinodale Entmischung, als auch die spinodale Entmischung im inneren des Filmes einen Wachstumsexponenten $\alpha = 1/3$ besitzen. Dies ist durch eine Diffusionskontrolle des Wachstumsprozesses zu erklären.

Die ersten betrachteten Fälle der oberflächengerichteten Entmischung beschäftigten sich nur mit Filmen, in denen die Filmdicke groß genug ist, um Oberflächenpotentiale beider Flächen voneinander zu entkoppeln. Mit zunehmender Verringerung der Filmdicke beginnen die spinodalen Wellen beider Oberflächen zu überlappen und es kommt zu einer Interferenz beider Wellenfelder. Diese Interferenz untersuchte Krausch [3] am schwach unverträglichen PEP/d-PEP System. Wie in Abbildung 2.10 zu sehen, stimmt die Superposition der beiden Wellenfelder für Filmdicken 240nm gut mit der realen Phasenseparationsstruktur überein. Bei kleineren Filmdicken, können sich die spinodalen

2. Theoretische Grundlagen zum Phasenverhalten dünner Polymermischungsfilme

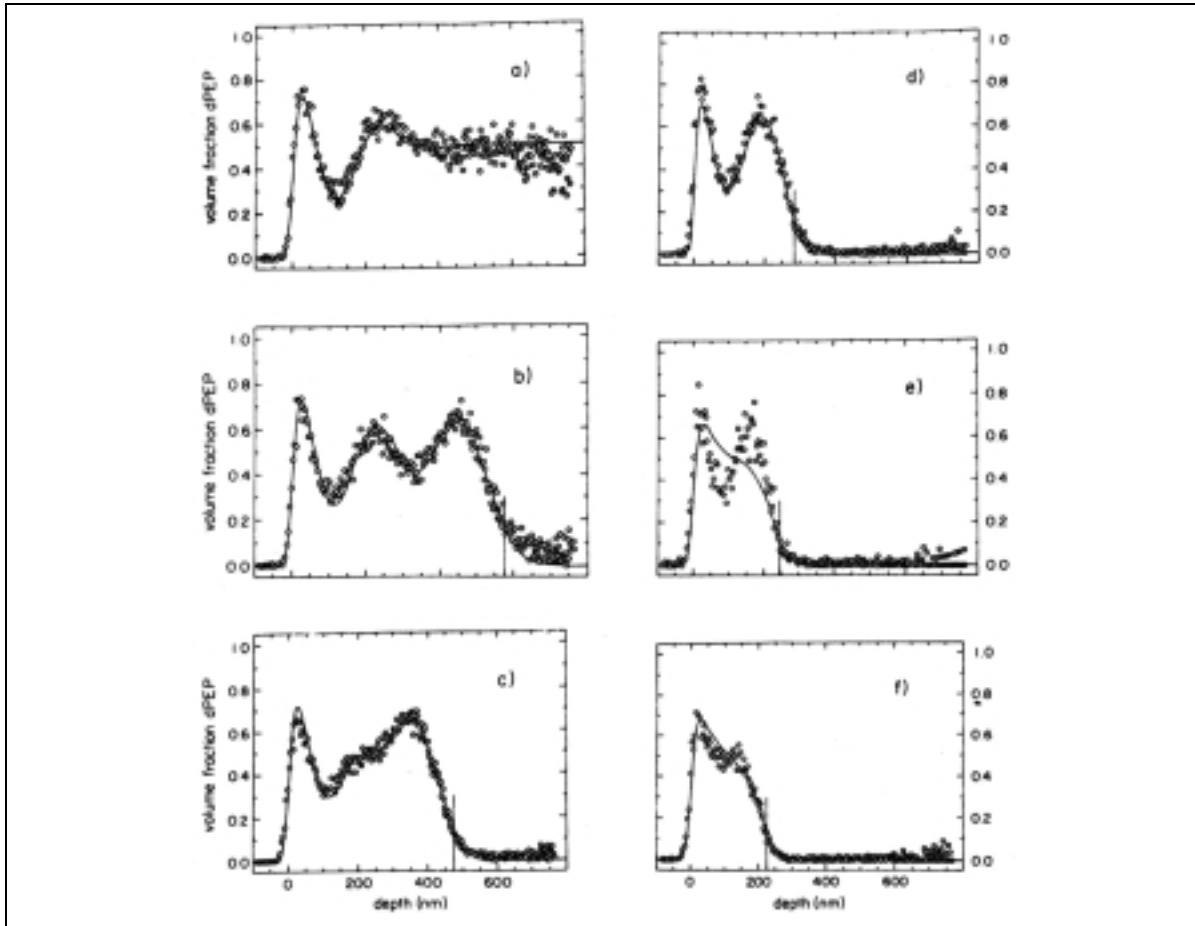


Abbildung 2.10.: Überlagerung der oberflächengerichteten Spinodalen Wellen von beiden Grenzflächen in einem PEP/d-PEP Film. Die durchgezogene Linie entspricht der berechneten Superposition der Wellenfelder. Die einzelnen Filmdicken sind wie folgt: (a) 1000nm, (b) 574nm, (c) 474nm, (d) 282nm, (e) 240nm und (f) 220nm (aus [3]).

Wellenfelder nicht mehr ausbilden und werden unterdrückt.

Die oberflächengerichtete spinodale Entmischung führt jedoch nicht in allen Fällen in einen stabilen thermodynamischen Endzustand. Für die Langzeitentwicklung der spinodalen Welle berechnete Marko [6] eine sprunghafte Verdopplung der Wellenlänge für spinodale Wellen in Systemen ohne allzugroße Fluktuationen. Diese theoretische Vorhersage konnte von Krausch [49] experimentell bestätigt werden. Für dünnere Filme beobachteten Straub et al. [54] die Umwandlung der Entmischungsstruktur von einer Strukturierung parallel zur Substratoberfläche zu einer lateralen Strukturierung in der Probenebene unter Verlust der parallelen Struktur. Sowohl die parallele als auch die laterale Strukturierung zeigten hierbei einen Wachstumsexponenten von $\alpha = 1/3$ und sind somit zu den diffusionskontrollierten Wachstumsprozessen zu rechnen.

Die meisten experimentellen Untersuchungen beschäftigen sich mit Mischungen einer Zusammensetzung, die der kritischen Zusammensetzung entspricht. Die resultieren-

den lateralen Strukturen sind daher durch eine hohe Konnektivität gekennzeichnet und entsprechen dem gängigen Bild der spinodalen Entmischung, die zu einer lateral bikontinuierlichen Struktur führt. Für nicht kritische Zusammensetzungen existieren nur wenige Untersuchungen. In ihnen wurde die in diesen phasenseparierten Filmen vorherrschende tröpfchenartige Struktur auf einen Keimbildungs- und -wachstumsmechanismus zurückgeführt [13,22], ungeachtet der Tiefe des Sprunges in das Zweiphasengebiet. Binder, Puri und Frisch modellierten die Phasenseparation in dünnen Filmen mit asymmetrischen Grenzflächen [55]. Hierbei beschränkten sie sich ausschließlich auf spinodale Phasenseparationsmechanismen. Die Möglichkeit einer Phasenseparation über Keimbildung wurde dabei explizit aus der Simulation ausgeschlossen. Für kritische Zusammensetzungen resultierte eine bikontinuierliche Struktur mit einem Wachstumsexponenten von $\alpha = 1/3$ und Anreicherungsschichten an den Grenzflächen. Für nicht kritische Zusammensetzungen bildeten sich jedoch diskrete, tröpfchenartige Strukturen, die im Verlauf der Simulation anwachsen. Da die Simulation explizit keinerlei Keimbildungsprozesse zulässt, lässt sich die tröpfchenartige Struktur einzig auf eine Nichtlinearität der spinodalen Welle parallel zur Substratoberfläche zurückführen.

2.4.2. Oberflächeninduzierte Keimbildung

Für nicht allzutiefe Sprünge in das Zweiphasengebiet konkurriert die Entmischung durch Keimbildungs- und -wachstumsmechanismen mit der spinodalen Entmischung in dünnen Filmen mit asymmetrischen Grenzflächen. Der Einfluss der Grenzfläche auf die Keimbildung in dünnen Filmen wurde mittels Computersimulationen vom Brown, Chakrabati und Marko untersucht [56]. Es stellte sich heraus, dass die Wechselwirkung mit der Oberfläche die Aktivierungsenergie des Keimbildungsprozesses in Oberflächennähe herabsetzt. Abbildung 2.11 zeigt die Ergebnisse der Computersimulationen an Filmen mit niedrigen und starken Konzentrationsfluktuationen. Die hohe Lokalität dieses Wechselwirkungspotentials führte weiterhin zu einer recht engen Größenverteilung der durch Keimbildung induzierten, phasenseparierten Strukturen.

Eine Analyse des Wachstumsverhaltens der oberflächennahen Anreicherungsschicht und der Größe der nukleierten Tropfen ergab für beide Fälle einen Wachstumsexponenten von $\alpha = 1/3$. Das Wachstumsverhalten von Strukturen die durch Oberflächeninduzierte Nukleation gebildet wurden folgt damit dem selben zeitlichen Verlauf, wie die Strukturbildung durch Oberflächengerichtete spinodale Entmischung, was eine experimentelle Unterscheidung der beiden Wachstumsmechanismen anhand ihres Skalengesetzes verhindert.

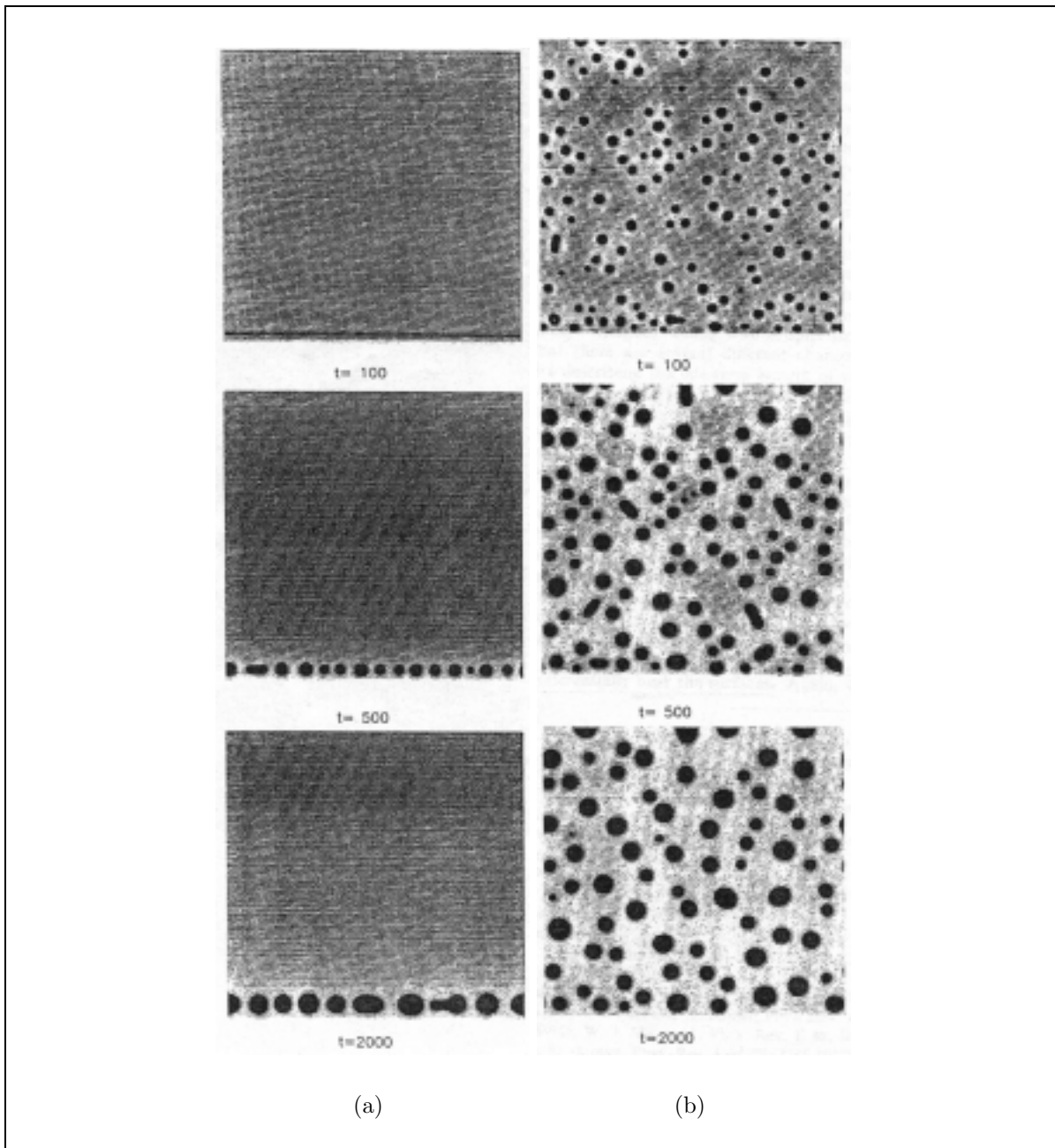


Abbildung 2.11.: Computersimulation der oberflächeninduzierten Nukleation in dünnen Filmen: Die Simulationsreihen unterscheiden sich in der Stärke der Konzentrationsfluktuationen zu Beginn der Simulation. (a) schwache Fluktuationen, (b) starke Fluktuationen (aus [56]).

2.4.3. Einfluss der Hydrodynamik auf die Phasenseparation in dünnen Filmen - Skaleninvarianz

Zusätzlich zu den bisher diskutierten Entmischungsprozessen kann, wie im Falle von Volumenproben, eine Kopplung der Entmischungsvorgänge mit der Hydrodynamik im Allgemeinen nicht vernachlässigt werden. Dies gilt insbesondere für die lateralen Ent-

mischungsstrukturen, die im Verlauf der Phasenseparation signifikant größer als die Filmdicke werden können, so dass eine zweidimensionale Phasenseparation vorliegt. Mit dem Langzeitverhalten des Wachstums solcher lateralen Entmischungsstrukturen beschäftigten sich die Computersimulationen von Wagner und Yeomans [57]. In ihnen wurde das Wachstum der phasenseparierten Domänen in Abhängigkeit von der Viskosität studiert.

Mischungen mit hoher Viskosität zeigten wie erwartet eine Diffusionskontrolle des Phasenwachstums, mit dem dafür charakteristischen Wachstumsexponenten $\alpha = 1/3$. Dies gilt insbesondere sowohl für die dominante Fourierkomponente der Größenverteilung wie auch für die auf die Anzahl der Strukturen bezogene Durchschnittsgröße.

Mischungen mit mittlerer Viskosität zeigten in den Anfangsstadien ebenfalls diffusionskontrolliertes Wachstum mit einem Wachstumsexponent von $\alpha = 1/3$. Nach einer kurzen Anfangsphase bildeten sich jedoch einzelne Domänen in der ansonsten bikontinuierlichen Struktur der phasenseparierten Bereiche. Dies ging einher mit einer Skaleninvarianz des Wachstumsexponenten der auf die Anzahl der Strukturen bezogenen Durchschnittsgröße von $\alpha = 1/3$ auf $\alpha = 2/3$. Der Wachstumsexponent der dominanten Fourierkomponente behielt jedoch seinen Anfangswert von $\alpha = 1/3$ über den gesamten Simulationszeitraum.

Für niedrige Viskositäten zeigte sich ein durch die Hydrodynamik bestimmtes Wachstumsverhalten mit einem Wachstumsexponenten von $\alpha = 2/3$ für die dominierende Fourierkomponente. Für das Langzeitverhalten der anzahlbezogenen Durchschnittsgröße hingegen wurde ein Wachstumsexponent von $\alpha = 1/2$ gefunden, der auf das Zusammenwirken von hydrodynamischem Wachstum ($\alpha = 2/3$) und diffusionsverstärkter Koaleszenz ($\alpha = 1/2$) zurückzuführen ist.

Grundlage all dieser Simulationen war eine hohe Diffusivität der fluiden Phase, so dass Nichtgleichgewichte in Folge von hydrodynamischen Störungen durch Diffusion schnell ausgeglichen wurden. Ein weiteres Computerexperiment beschäftigte sich mit der Simulation von Mischungen geringer Diffusivität und mittlerer Viskosität. Diese zeigten einen dualen Phasenseparationsmechanismus, wie er von Tanaka für Systeme mit einer starken Asymmetrie der Dynamik vorgeschlagen wurde [36,39]. Hier dominiert die Hydrodynamik die anfängliche Phasenseparation, was zu einem schnellen Wachstum einzelner phasenseparierter Bereiche führt, welche aber aufgrund der eingeschränkten Diffusion noch nicht die Gleichgewichtszusammensetzung erreicht haben. Diese lokale Abweichung des Ordnungsparameters führt dann zu einer zweiten, zeitlich verzögerten Phasenseparation, die, wie in Abbildung 2.12 zu sehen, zu einer sekundären Struktur innerhalb der übergeordneten Domänen führt.

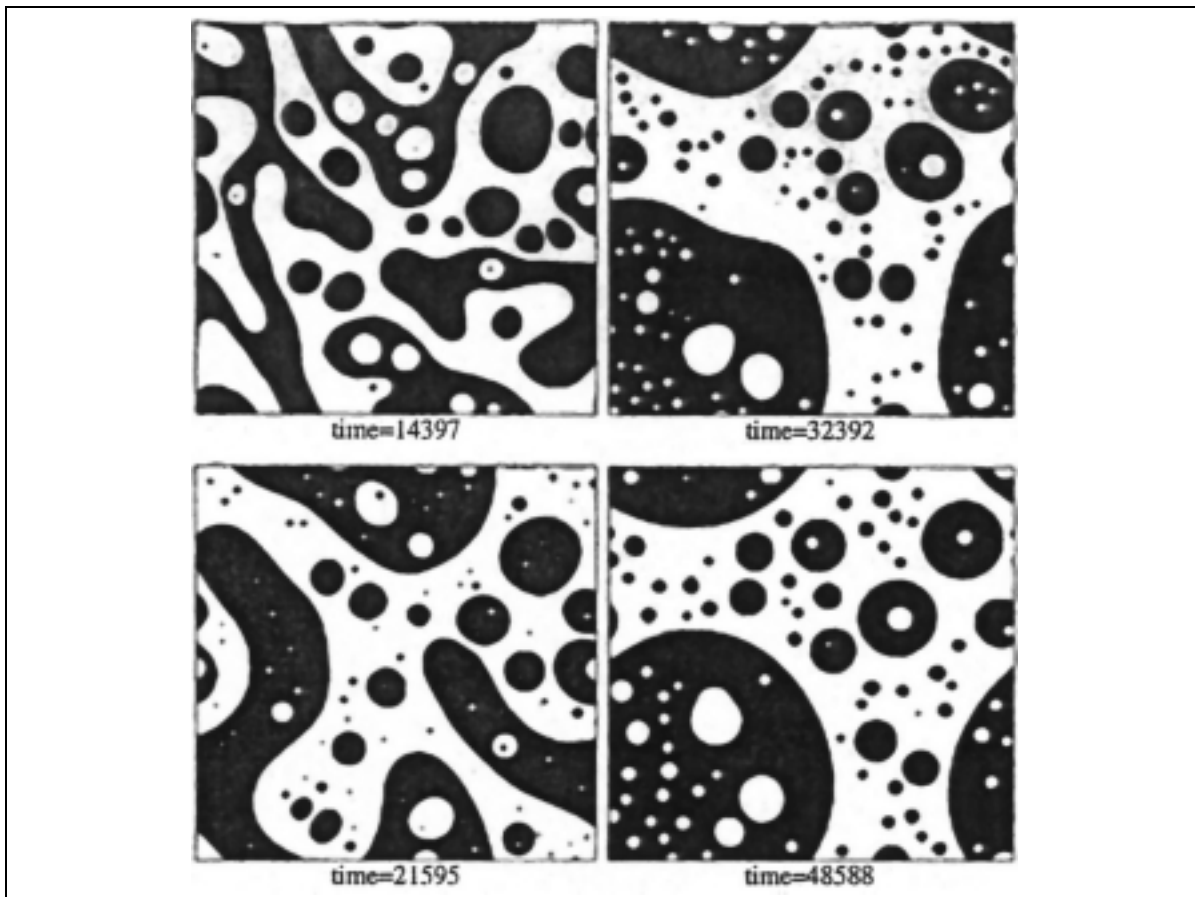


Abbildung 2.12.: Simulation der zweidimensionalen Phasenseparation einer binären Mischung mittlerer Viskosität und geringer Diffusivität: Die starke Asymmetrie in der Dynamik führt zu einem doppelten Phasenseparationsmechanismus, wie er von Tanaka [36, 39] vorgeschlagen wurde (aus [57]).

3. Streuexperimente unter streifendem Einfall

Eine Entmischung in dünnen Polymerfilmen verschiedener Polymere kann sowohl senkrecht als auch parallel zur Substratebene erfolgen [3, 22–25, 50]. Aus diesem Grund ist eine möglichst genaue Aufklärung der Morphologie (d. h. Topologie und inneren Struktur des Filmes) von zentralem Interesse in der Untersuchung dünner Filme.

Die zur Untersuchung der Morphologie eingesetzten Methoden müssen somit eine laterale Auflösung im Bereich der zu untersuchenden Strukturen bieten. Ferner dürfen sie sich nicht alleine auf eine Untersuchung der Oberfläche beschränken, sondern müssen auch die Möglichkeit aufweisen, in den Film hineinzublicken. Aus diesem Grund eignen sich neben Methoden wie dynamischer Sekundärionen Massenspektroskopie (DSIMS) und Röntgentransmissionsmikroskopie (XTM) [58] Streumethoden zur Ermittlung der Morphologie dünner Schichten. Zusätzlich bieten sie den Vorteil tief in das Material eindringen und weitestgehend zerstörungsfrei zu arbeiten. Allen Methoden ist jedoch gemein, dass sie nicht alle Strukturmerkmale dünner Filme, wie Oberflächentopologie, die innere Struktur des Filmes oder Grenzflächenkorrelationen gleichzeitig oder nicht uneindeutig erfassen. Eine umfassende Charakterisierung dünner Filme macht somit im allgemeinen eine Kombination verschiedener experimenteller Methoden notwendig.

Zur Untersuchung von Polymermischungen in Systemen mit makroskopischer Ausdehnung (Volumenproben) sind Röntgen- bzw. Neutronenkleinwinkelstreuexperimente in Transmissionsgeometrie bereits seit längerer Zeit etablierte Techniken [59, 60]. Für Messungen an dünnen Filmen eignen sich Transmissionsmessungen aufgrund des geringen Streuvolumens (die streuende Polymermenge liegt typischerweise deutlich unter $1\mu\text{g}$ Gesamtmasse) oder der Absorption der Strahlung durch das Substrat des Films im Allgemeinen nicht. Mittels Neutronenstreuung in Transmissionsgeometrie lassen sich einzig unter Verwendung einer großen Anzahl präzise ausgerichteter Filme [61] Steuintensitäten erreichen, die über der Dunkelzählrate des Detektors liegen.

Eine Möglichkeit, das Problem des geringen Streuvolumens zu überwinden, bietet

3. Streuexperimente unter streifendem Einfall

die Reflexionsgeometrie, in der die Probenoberfläche nicht senkrecht sondern nahezu parallel zum Strahl ausgerichtet wird. Durch diese veränderte Messgeometrie wird die beleuchtete Probenoberfläche, und somit auch das beleuchtete Volumen, stark vergrößert und die Streuung durch das feste Substrat gleichzeitig minimiert. Die Entwicklung dieser Streugeometrie fand ihre Anwendung zuerst in der Beugung an Kristalloberflächen [62–64]. Bei der Untersuchung amorpher Oberflächenstrukturen in den Arbeiten von Sinha [65–67] wurde erstmals der Zusammenhang zwischen Oberflächenrauigkeit und diffuser Streuung im Rahmen eines fraktalen Oberflächenmodells gezeigt. Diese frühen Arbeiten basierten weitgehend auf der Bornschen Näherung (‘‘Born approximation’’, BA). Es zeigte sich jedoch, dass in der BA wesentliche Aspekte der Streuung an Grenzflächen, wie der Brechungseffekt beim Eindringen in eine optisch dichtere Schicht, vernachlässigt wurden. Eine Berücksichtigung dieser Effekte bedingt eine Behandlung des Streuvorgangs im Rahmen der ‘‘distorted wave Born approximation’’ (DWBA), die einer Störungstheorie erster Ordnung entspricht. Da in der Literatur bereits einige Übersichtsartikel zur Streutheorie an Oberflächen existieren [68–71], sollen im Folgenden die für das Verständnis der Experimente wesentlichen Grundzüge der Streutheorie in einer einheitlichen Notation dargestellt werden. Nach einer allgemeinen Einführung in die Streutheorie (Kapitel 3.1-3.2) wird in Abschnitt 3.3 auf die Streuung Oberflächen zunächst anhand des Spezialfalls der Streuung an einer einzigen halbdimensional unendlichen Schicht eingegangen. Mit Abschnitt 3.4 beginnend werden die für die Einzelschicht gewonnenen Ergebnisse auf Multilayersysteme erweitert, um so die Streuung durch die Oberfläche, sowie durch Dichtefluktuationen im Filmminneren zu beschreiben.

3.1. Grundlagen und Streugeometrie

Zur Beschreibung der Streuprozesse wird die Zusammensetzung unseres Systems am Ort $\vec{r}$ durch den ortsabhängigen Brechungsindex $n(\vec{r})$ charakterisiert.

Für harte Röntgenstrahlung ist n am Ort $\vec{r}$ definiert als [72]

$$n = 1 - \delta_x + i\beta_x \quad (3.1)$$

mit dem Dispersionsanteil

$$\delta_x(\vec{q}, \lambda) = \frac{e^2 \lambda^2}{8\pi^2 m_e c^2 \epsilon_0} \varrho \frac{\sum [f_k^0(\vec{q}, \lambda) + f'_k(\lambda)]}{\sum M_k} \quad (3.2)$$

und dem Absorptionsanteil

$$\beta_x(\lambda) = \frac{e^2 \lambda^2}{8\pi^2 m_e c^2 \epsilon_0} \varrho \frac{\sum f_k''(\lambda)}{\sum M_k} \quad (3.3)$$

wobei über die gesamte Elementarzelle Z_k aufsummiert wird. Hierbei bezeichnet c die Lichtgeschwindigkeit, e die Elementarladung, m_e die Ruhemasse des Elektrons, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante, ϱ die Massendichte, λ die Wellenlänge und M_k das Atomgewicht des k -ten Atoms in der Elementarzelle. $f_k'(\lambda)$ und $f_k''(\lambda)$ stellen die Dispersionskorrekturen in der Dipolnäherung des Atomformfaktors dar. Für kleine Einfallswinkel beziehungsweise kleine Streuvektoren $\vec{q}$ kann $f_k^0(\vec{q}, \lambda)$ durch die Anzahl der Elektronen des Atoms k angenähert werden.

Die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle $\Psi(\vec{r}) = \Psi_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$ innerhalb eines durch $n(\vec{r})$ charakterisiertem Raumes wird durch die Helmholtzgleichung

$$\nabla^2 \Psi(\vec{r}) + k^2 n^2 \Psi(\vec{r}) = 0 \quad (3.4)$$

beschrieben.

Neben Röntgenstrahlen werden Neutronen häufig zur Untersuchung kondensierter Materie verwendet. Bei Neutronenstrahlung handelt es sich jedoch nicht um elektromagnetische Wellen sondern um eine Teilchenstrahlung, die durch die Schrödingergleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \Psi_{\sigma_N}(\vec{r}) = E \Psi_{\sigma_N}(\vec{r}) \quad (3.5)$$

für die Wellenfunktion $\Psi_{\sigma_N}(\vec{r})$ eines Neutrons mit Masse m und Spin σ_N beschrieben wird [71]. Eine zur Röntgenstrahlung analoge Beschreibung durch einen Brechungsindex $n(\vec{r})$ kann durch Überführung von Gleichung 3.5 in die zu Gleichung 3.4 homologe Form

$$(\nabla^2 + n^2(\vec{r}) k^2) \Psi_{\sigma_N}(\vec{r}) = 0 \quad (3.6)$$

mit dem Neutronenbrechungsindex

$$n^2(\vec{r}) = 1 - \frac{V(\vec{r})}{E} \quad (3.7)$$

mit

$$n(\vec{r}) = 1 - \delta_N + i\beta \quad (3.8)$$

erreicht werden. Analog zur Röntgenstrahlung setzt sich dieser Brechungsindex wiederum aus einem Dispersionsanteil δ_N und einem Absorptionsanteil β_N zusammen. Beim Streuprozess interagieren Neutronen sowohl mit den Atomkernen, als auch mit eventuell vorhandenen magnetischen Momenten der Atome. Daher besteht der Disper-

3. Streuexperimente unter streifendem Einfall

sionsanteil

$$\delta_N = \frac{\lambda^2}{2\pi} (N_n \langle b_c \rangle \mp N_m \langle b_m \rangle) \quad (3.9)$$

aus einen Anteil von N_n Atomkernen mit einer durchschnittlichen (Kern-) Streulängendichte $\langle b_c \rangle$ und einem weiteren Teil von N_m Atomkernen mit magnetischen Streulängendichte $\langle b_m \rangle$. Der Absorptionsanteil

$$\beta_N = \frac{\lambda}{4\pi} N_n (\sigma_{inc} + \sigma_a) \quad (3.10)$$

ergibt sich aus dem inkohärenten Streuquerschnitt σ_{inc} und einem Streuquerschnitt σ_a , welcher Kernreaktionen zwischen Neutron und Atomkern berücksichtigt. Da die im Rahmen dieser Doktorarbeit verwendeten Polymere und Substrate weder ein magnetisches Moment besitzen, noch Neutronen nennenswert absorbieren (den größten incohärenten Streuquerschnitt besitzt der Wasserstoff mit 79.9 barn) , vereinfachen sich δ_N und β_N zu

$$\delta_N = \frac{\lambda^2}{2\pi} (N_n \langle b_c \rangle) \quad (3.11)$$

und in guter Näherung

$$\beta_N \approx 0. \quad (3.12)$$

Sowohl im Falle von Röntgenstrahlen, als auch bei Neutronen ist der Brechungsindex kleiner als eins, so dass totale externe Reflexion beim Übergang vom Vakuum ($n = 1$) in den dünnen Polymerfilm für einen eingeschränkten Winkelbereich möglich ist. Für den kritischen Winkel α_c der Totalreflexion gilt hierbei

$$2\delta = \sin^2(\alpha_c) \text{ bzw. } \alpha_c \approx \sqrt{2\delta} \quad (3.13)$$

wobei für die verwendeten Wellenlängen die entsprechenden Winkel typischerweise im Bereich von 0.2° liegen.

Da die Streuexperimente mit Neutronen den gleichen Gesetzmäßigkeiten wie die Röntgenexperimente folgen, beschränkt sich die folgende Darstellung auf die Beschreibung der Röntgenstreuung. Ein Übergang zur Neutronenstreuung ist durch Verwendung des entsprechenden Brechungsindex für Neutronen möglich. Experimentell ist dabei allerdings zu beachten, dass im Falle der Neutronenstreuung eine Kontrastierung durch den Austausch von Wasserstoffatomen (H) durch Deuteriumatomen (D) erfolgen muss.

3.2. Streugeometrie

Streuexperimente unter streifendem Einfall sind Streuexperimente in einer wesentlich veränderten Probengeometrie. Die allen Streuexperimenten zugrundeliegende experimentelle Geometrie ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Probenoberfläche

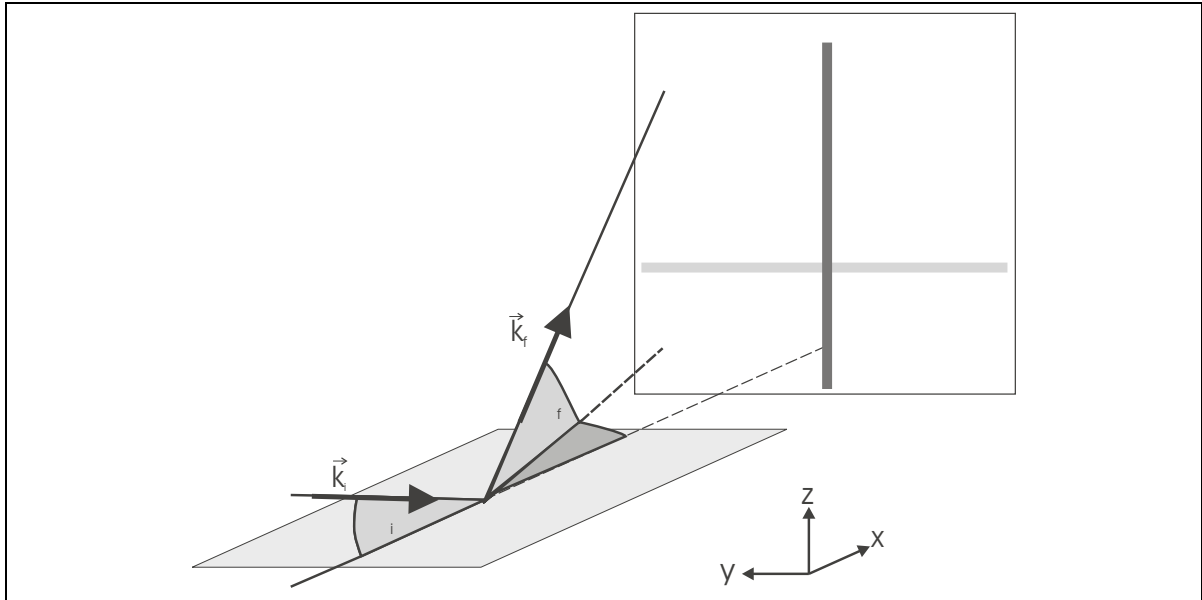


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung der Probengeometrie bei Streuung unter streifendem Einfall: Die Probenoberfläche befindet sich in der xy Ebene. Die einfallende Strahlung wird durch den Wellenvektor $\vec{k}_i$ beschrieben, der auf die Probe unter dem Winkel α_i auftrifft. Die elastisch gestreute Welle ist durch den Wellenvektor $\vec{k}_f$ gegeben, welcher die Probenoberfläche unter den Ausfallswinkeln α_f und Φ verlässt.

befindet sich in der xy -Ebene des Koordinatensystems. Ihre Kontur wird durch die Funktion $h(\vec{r})$ beschrieben, welche ihre mittlere Lage bei $z = 0$ hat. Die Probe selbst erstreckt sich in den Halbraum $z < h(\vec{r})$. Die einfallende Strahlung, gegeben durch den Wellenvektor $k_0 = 2\pi/\lambda$, trifft unter dem Einfallswinkel α_i auf die Probenoberfläche. In der Detektionsebene wird dann die elastisch gestreute Strahlung als Funktion der Ausfallwinkel α_f und Φ detektiert. In Folge dieser gegenüber der klassischen Kleinwinkelstreuung in Transmissionsgeometrie stark veränderten Geometrie, unterscheidet sich die Streuung unter streifendem Einfall von Messungen in Transmissionsgeometrie in den folgenden Punkten:

- Sowohl die Oberflächenstruktur, als auch Dichtefluktuationen im Filminneren tragen gleichermaßen zum Streubild bei.
- Die Probe besitzt eine intrinsische Asymmetrie entlang einer Vorzugsebene, der Oberfläche. Aus diesem Grund findet im Streubild nicht eine Mittelung über alle

3. Streuexperimente unter streifendem Einfall

Orientierungen zum Strahl statt, wie in vielen Fällen der Kleinwinkelstreuung üblich ist. Andererseits ist es daher immer möglich, in geeigneten Scans des reziproken Raumes die Komponenten q_x , q_y und q_z des Streuvektors $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i = (q_x, q_y, q_z)$ entlang der Achsen des Koordinatensystems weitestgehend unabhängig voneinander zu messen.

- Da die Einfallswinkel mit Winkeln kleiner 2° sehr klein sind und der Brechungsindex $n(\vec{r})$ kleiner 1 ist, treten sowohl Reflexions- als auch Beugungseffekte bei dem Übergang zwischen zwei Medien verschiedener optischer Dichte auf.
- Falls α_i oder α_f dem kritischen Winkel α_c entsprechen, wird eine Intensitätserhöhung beobachtet. Diese Intensitätszunahme wird in der Literatur auch als “Yoneda Peaks” (bzw. “Vineyard-Erhöhung”) [73, 74] bezeichnet.

Eine theoretische Beschreibung der Streuung muss nun diese oben genannten Effekte berücksichtigen. Dies ist für die kinematische Beschreibung (“Born approximation”, BA) des Streuprozesses, welche den gesamten Streukörper als Störung eines umgebenden Vakuums betrachtet, nicht der Fall. So vernachlässigt die kinematische Näherung Beugungseffekte nahe dem kritischen Winkel der Totalreflexion völlig. Aus diesem Grund wurde von Vineyard [74] die “distorted wave Born approximation” (DWBA) zur theoretischen Beschreibung der Oberflächenstreuung vorgeschlagen.

Die DWBA stelle eine Erweiterung der kinematischen Streutheorie in Form einer Störungsrechnung erster Ordnung dar und unterscheidet sich von der, in Transmissionsgeometrie verwendeten, Bornschen Näherung (BA) des Streuprozesses in den in Tabelle 3.1 zusammengefassten Ansätzen:

Ansatz	BA	DWBA
ungestörter Zustand	Vakuum	homogenes, ideal glattes Schichtsystem
Störpotential	gesamter Streukörper	Grenzflächenrauigkeit und laterale Inhomogenitäten
auslaufende Welle	gestreute Kugelwellen	Superposition aus reflektierter, ebener Welle und gestreuten Kugelwellen

Tabelle 3.1.: Vergleich der Ansätze in der Bornschen Näherung (BA) und der “distorted wave Born approximation” (DWBA)

Während die Streuung im Realraum durch die Größen α_i , α_f , Ψ und n beschrieben wird, ist es im Rahmen der Streutheorie zweckmäßig sie durch die Wellenvektoren $\vec{k}_i$, $\vec{k}_f$, deren Impulsübertrag $q = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ sowie den kritischen Impuls $k_c^2 =$

$k_0(1 - n^2)$ zu beschreiben. In Rahmen der DWBA sind außerdem noch die Wellenvektoren bzw. Impulsüberträge im Medium von Bedeutung, die durch eine Tilde “~” indiziert werden. Weiterhin ist es zweckmäßig, die Wellenvektoren und Impulsüberträge nicht in ihre kartesischen Komponenten zu zerlegen, sondern sie in einen Vektor $\vec{k}_{\parallel}, \vec{q}_{\parallel}$ parallel zur Probenoberfläche und eine Komponente $k_{\perp}, q_{\perp}$ senkrecht zur Probenoberfläche aufzuspalten. Eine Umrechnung der Realraumgrößen in Wellenvektoren und Impulsüberträge ist durch die Beziehungen in Anhang F jederzeit möglich.

3.3. Die gestreute Amplitude in der DWBA

In der DWBA werden Grenzflächenrauigkeiten und Materialinhomogenitäten als Störung nullter Ordnung eines ideal planen Mediums angesehen. Für den Fall eines halbbunendlichen Mediums vereinfacht sich die Beschreibung stark. Der Brechungsindex

$$n(\vec{r}) = n(z) + \delta n(\vec{r}) \quad (3.14)$$

lässt sich in einen Anteil $n(z)$, der das ungestörte Medium beschreibt, und einen Teil $\delta n(\vec{r})$, der laterale Inhomogenitäten sowie Rauigkeiten beinhaltet, zerlegen. Das ungestörte System wird dann durch die stationäre Wellengleichung

$$(\nabla^2 + k_0^2 - V(z)) \Psi^{(0)}(\vec{r}) = 0 \quad (3.15)$$

beschrieben. Deren Lösung

$$\Psi^{(0)}(k_i, \vec{r}) = e^{i\vec{k}_{i,\parallel} \cdot \vec{r}_{\parallel}} \begin{cases} e^{ik_{i,\perp}z} + \mathcal{R}e^{-ik_{i,\perp}z} & \text{für } z > 0 \\ \mathcal{T}e^{ik_{i,\perp}z} & \text{für } z < 0 \end{cases} \quad (3.16)$$

enthält die Fresnelschen Reflexions- und Transmissionskoeffizienten:

$$\mathcal{R} = \frac{k_{\perp} - \tilde{k}_{\perp}}{k_{\perp} + \tilde{k}_{\perp}} \text{ und } \mathcal{T} = \frac{2k_{\perp}}{k_{\perp} + \tilde{k}_{\perp}}. \quad (3.17)$$

Hierbei bezeichnet $\perp$ die Komponente entlang der z-Achse, $\tilde{k}$ den Wellenvektor im Medium und $\Psi^{(0)}$ die einfallende, ungestörte Welle. Die Störung des Systems wird durch das Potential $W(\vec{r})$ beschrieben, so dass sich für das gestörte System die Wellengleichung

$$(\nabla^2 + k_0^2 - V(z) - W(\vec{r})) \Psi(\vec{r}) = 0 \quad (3.18)$$

ergibt. Das Störpotential setzt sich einerseits wiederum aus der Rauigkeit der Grenzflächen (beschrieben durch die Konturfunktion $h(\vec{r})$) sowie Dichtefluktuationen im Me-

3. Streuexperimente unter streifendem Einfall

dium zusammen, die durch die auf k_c^2 normierte Schwankung $w(\vec{r})$ des lokalen kritischen Impulses

$$w(\vec{r}) = \frac{k_0^2 (n^2 - n(\vec{r})^2)}{k_c^2} \quad (3.19)$$

gegeben ist. Die Lösung dieser Differentialgleichung erfolgt über eine Greensche Funktion und eine Lippmann-Schwinger-Gleichung [68] und ergibt für die gestreute Amplitude

$$\Psi^{sc}(\vec{r}) = -\frac{e^{ik_0 r}}{4\pi r} k_c^2 \mathcal{T}^i \mathcal{T}^f \int d^2 r'_{\parallel} e^{-i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{r}'_{\parallel}} \left(\frac{e^{-i\vec{q}_{\perp} h(\vec{r}'_{\parallel})} - 1}{-i\tilde{q}_{\perp}} + \int_{-\infty}^{h(\vec{r}'_{\parallel})} dz' e^{-i\vec{q}_{\perp} z'} w(r') \right). \quad (3.20)$$

Unter der Voraussetzung, dass die Dichtefluktuationen des Mediums nicht auf die Grenzschicht beschränkt sind, kann die obere Integrationsgrenze in der z' Integration durch 0 ersetzt werden. Die gestreute Amplitude $\Psi^{sc}(\vec{r})$ lässt sich dann in einen Anteil aus Oberflächenrauigkeit $\Psi_O(\vec{r})$ und einen Anteil aus Dichtefluktuationen im Filminneren $\Psi_D(\vec{r})$ aufspalten:

$$\Psi^{sc}(\vec{r}) = \Psi_O(\vec{r}) + \Psi_D(\vec{r}) \quad (3.21)$$

$$\Psi_O(\vec{r}) = -\frac{e^{ik_0 r}}{4\pi r} k_c^2 \mathcal{T}^i \mathcal{T}^f \int d^2 r'_{\parallel} e^{-i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{r}'_{\parallel}} \left(\frac{e^{-i\vec{q}_{\perp} h(\vec{r}'_{\parallel})} - 1}{-i\tilde{q}_{\perp}} \right) \quad (3.22)$$

$$\Psi_D(\vec{r}) = -\frac{e^{ik_0 r}}{4\pi r} k_c^2 \mathcal{T}^i \mathcal{T}^f \int d^2 r'_{\parallel} e^{-i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{r}'_{\parallel}} \left(\int_{-\infty}^0 dz' e^{-i\vec{q}_{\perp} z'} w(r') \right) \quad (3.23)$$

3.4. Diffuse Streuung

Während die DWBA einen Ausdruck für die gestreute Amplitude liefert, ist diese experimentell nicht direkt messbar. In einem Streuexperiment ist die Intensität, also das Amplitudenquadrat

$$|\Psi^2| = |\Psi^{(0)} + \Psi^{sc}|^2, \quad (3.24)$$

die Observable. Diese Beziehung gilt jedoch nur für Bereiche, welche kohärent beleuchtet werden. Die Ausdehnung l_{cor} dieser kohärent beleuchteten Bereiche ist durch die Projektion der transversalen Kohärenzlänge ξ_{trans} des Strahls auf die Probenoberflächen

gegeben [71] .

$$l_{cor} = \cot \alpha_i \cdot \xi_{trans} \quad (3.25)$$

$$= \cot \alpha_i \cdot \frac{\lambda R_s}{\Delta d_s} \quad (3.26)$$

mit $R_s = \text{Abstand Quelle} \leftrightarrow \text{Probe}$
 $\Delta d_s = \text{Ausdehnung der Quelle}$

Für moderne Synchrotronquellen liegt ξ_{trans} typischerweise im Bereich von $10\mu\text{m} - 20\mu\text{m}$ [71]. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Neutronstreuexperimente kann ξ_{trans} zu $6\mu\text{m} - 12\mu\text{m}$ abgeschätzt werden.

Bei Streuung an Fluktuationen kleiner als l_{cor} werden die Amplituden phasenrichtig aufsummiert und somit als Rauigkeit erfasst. Größere Strukturen treten als *Welligkeit* auf. Über diese Bereiche wird dann nicht mehr über die Amplitude sondern über die gestreute Intensität gemittelt. Unter der Annahme, dass die beleuchtete Fläche größer als die kohärent beleuchtete Fläche ist und dass es sich bei $h(\vec{r})$ und $w(\vec{r})$ um ergodische Zufallsvariablen handelt, folgt für die mittlere gestreute Intensität:

$$\begin{aligned} \langle |\Psi^2| \rangle &= |\Psi^{(0)} + \langle \Psi_O \rangle + \langle \Psi_D \rangle|^2 \\ &+ \langle |\Psi_O|^2 \rangle - |\langle \Psi_O \rangle|^2 + \langle |\Psi_D|^2 \rangle - |\langle \Psi_D \rangle|^2 \\ &+ 2\text{Re}(\langle \Psi_O \Psi_D^* \rangle - \langle \Psi_O \rangle \langle \Psi_D^* \rangle) \end{aligned} \quad (3.27)$$

Wie bei der gestreuten Amplitude lässt sich dieser Ausdruck in einen Anteil der spekulär gestreuten Intensität $|\Psi^{(0)} + \langle \Psi_O \rangle + \langle \Psi_D \rangle|^2$, einen durch Oberflächenrauigkeit diffus gestreuten Anteil $\langle |\Psi_O|^2 \rangle - |\langle \Psi_O \rangle|^2$ sowie einen durch Dichtefluktuationen diffus gestreuten Anteil $\langle |\Psi_D|^2 \rangle - |\langle \Psi_D \rangle|^2$ zerlegen. Der Term $2\text{Re}(\langle \Psi_O \Psi_D^* \rangle - \langle \Psi_O \rangle \langle \Psi_D^* \rangle)$ beinhaltet mögliche Korrelationen zwischen der Oberflächenkontur und den Dichtefluktuationen im Filminneren. Da es für diese Korrelationen in den zu untersuchenden Polymerfilmen keine experimentellen Indizien oder theoretischen Rechtfertigung gibt, werden diese im Folgenden als im statistischen Sinne unkorreliert angenommen, so dass sie als vernachlässigbar angesehen werden.

Nach [65] lässt sich der differentielle Wirkungsquerschnitt der diffusen Streuung $d\sigma/d\Omega = r^2 |\Psi_{diffus}(\vec{r})|^2$ über einen Strukturfaktor $S(\vec{q})$ als

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{Ak_c^2}{(4\pi)^2} |\mathcal{T}^i \mathcal{T}^f|^2 S(\vec{q}) \quad (3.28)$$

definieren (A ist die beleuchtete Probenoberfläche).

3. Streuexperimente unter streifendem Einfall

Für die Oberflächenstreuung wird aus der DWBA der Ausdruck

$$\langle |\Psi_O|^2 \rangle - |\langle \Psi_O \rangle|^2 = \frac{Ak_c^2}{(4\pi r |\tilde{q}_\perp|)^2} |\mathcal{T}^i \mathcal{T}^f|^2 e^{-\text{Re}(\tilde{q}_\perp^2)\sigma^2} \int d^2 R_\parallel e^{-i\tilde{q}_\parallel \cdot \vec{R}_\parallel} \left(e^{|\tilde{q}_\perp|^2 C_h(\vec{R}_\parallel)} - 1 \right) \quad (3.29)$$

erhalten. Daraus folgt der Strukturfaktor $S_O(\vec{q})$ der Oberflächenstreuung zu:

$$S_O(\vec{q}) = \frac{e^{-\text{Re}(\tilde{q}_\perp^2)\sigma^2}}{(r |\tilde{q}_\perp|)^2} \int d^2 R_\parallel e^{-i\tilde{q}_\parallel \cdot \vec{R}_\parallel} \left(e^{|\tilde{q}_\perp|^2 C_h(\vec{R}_\parallel)} - 1 \right). \quad (3.30)$$

Im Falle rotationssymmetrischer Oberflächen kann der Strukturfaktor zur weiteren Vereinfachung in Zylinderkoordinaten transformiert werden:

$$S_O(\vec{q}) = \frac{2\pi e^{-\text{Re}(\tilde{q}_\perp^2)\sigma^2}}{|\tilde{q}_\perp|^2} \int dR R J_0(|\vec{q}_\parallel| R) \left(e^{|\tilde{q}_\perp|^2 C_h(R)} - 1 \right) \quad (3.31)$$

Als letzte Vereinfachung kann die Exponentialfunktion noch in eine Reihe entwickelt werden. Wird diese Entwicklung nach dem Term erster Ordnung abgebrochen, so folgt schließlich

$$S_O(\vec{q}) \approx \frac{2\pi e^{-\text{Re}(\tilde{q}_\perp^2)\sigma^2}}{|\tilde{q}_\perp|^2} \int dR R J_0(|\vec{q}_\parallel| R) C_h(R). \quad (3.32)$$

Die Oberflächenstreuung ist somit proportional zur Fouriertransformierten der Höhen-Autokorrelationsfunktion $C_h(R)$. Um die so beschriebene Entwicklung des Terms $e^{|\tilde{q}_\perp|^2 C_h(R)}$ durchzuführen, muss das Argument $|\tilde{q}_\perp|^2 C_h(R)$ klein gegen 1 sein. Ist die hinreichende Bedingung $|\tilde{q}_\perp|^2 \sigma^2 < 1$ erfüllt, so ist dies immer der Fall. Ist diese Bedingung jedoch nicht erfüllt, so muss die Gültigkeit der Näherung für jeden einzelnen Fall verifiziert werden.

Der Anteil der diffusen Streuung durch Dichtefluktuationen $\langle |\Psi_D|^2 \rangle - |\langle \Psi_D \rangle|^2$ wird in der DWBA durch den Strukturfaktor

$$S_D(\vec{q}) = \int d^2 R_\parallel e^{-i\tilde{q}_\parallel \cdot \vec{R}_\parallel} \int_{-\infty}^0 dz' \int_{-\infty}^0 dz'' e^{-i\tilde{q}_\perp z' + i\tilde{q}_\perp^* z''} C_w(|\vec{r}_\parallel' - \vec{r}_\parallel''|, z', z'') \quad (3.33)$$

beschrieben. Der Strukturfaktor hängt also vom komplexen Impulsübertrag $\tilde{q}_\perp$ im Medium ab. Aus diesem Grund ist der Strukturfaktor nicht einfach proportional zu der Fouriertransformierten $\hat{C}_w(|\vec{q}_\parallel|, p)$ der Dichtekorrelationsfunktion $C_w(|\vec{R}_\parallel|, Z)$ mit $Z = |z' - z''|$ sondern zu

$$S_D = \max \left\{ L_x, \frac{1}{2 \text{Im } \tilde{q}_\perp} \right\} \int dp \hat{C}_w(|\vec{q}_\parallel|, p) \frac{1}{\pi} \frac{\text{Im } \tilde{q}_\perp}{\text{Im } \tilde{q}_\perp^2 + (\text{Re } \tilde{q}_\perp - p)^2} \quad (3.34)$$

also zu einer Faltung von $\hat{C}_w(|\vec{q}_{\parallel}|, p)$ mit einer Lorenzkurve der Breite $2 \operatorname{Im} \tilde{q}_{\perp}$. Diese Faltung dämpft vorhandene Strukturen von $\hat{C}_w$ in $\operatorname{Re} \tilde{q}_{\perp}$ im Falle großer Absorption oder aber falls α_i beziehungsweise α_f kleiner als der kritische Winkel α_c ist. In der Nähe des kritischen Winkels nimmt $\operatorname{Im} \tilde{q}_{\perp}$ jedoch rasch ab, so dass die Strahlung immer weniger tief in das Medium eindringt. Um dieses unterschiedlich tiefe Eindringen zu charakterisieren wird die Streutiefe Λ als

$$\Lambda = \frac{1}{\operatorname{Im} \tilde{q}_{\perp}}, \quad (3.35)$$

definiert [62, 63], die angibt, bis zu welcher Tiefe das Medium zur diffusen Streuung beiträgt. Wie in Abbildung 3.2 zu sehen, steigt die Streutiefe am kritischen Winkel schlagartig an und erreicht für die beiden Polymere schnell Werte größer $1\mu\text{m}$, wobei letztlich erreichbare Eindringtiefe mit zunehmender Absorption geringer wird. Falls die vertikale Korrelationslänge ξ der Dichtekorrelationsfunktion klein gegenüber der Streutiefe Λ ist vereinfacht sich Gleichung 3.34 zu:

$$S_D(\vec{q}) = \frac{1}{2} \Lambda \hat{C}_w(|\vec{q}_{\parallel}|, \tilde{q}_{\perp}). \quad (3.36)$$

Dann ist die Streuung an den Dichtefluktuationen wiederum proportional zur Fourier-transformierten der Dichtekorrelationsfunktion $C_w(|\vec{R}_{\parallel}|, Z)$.

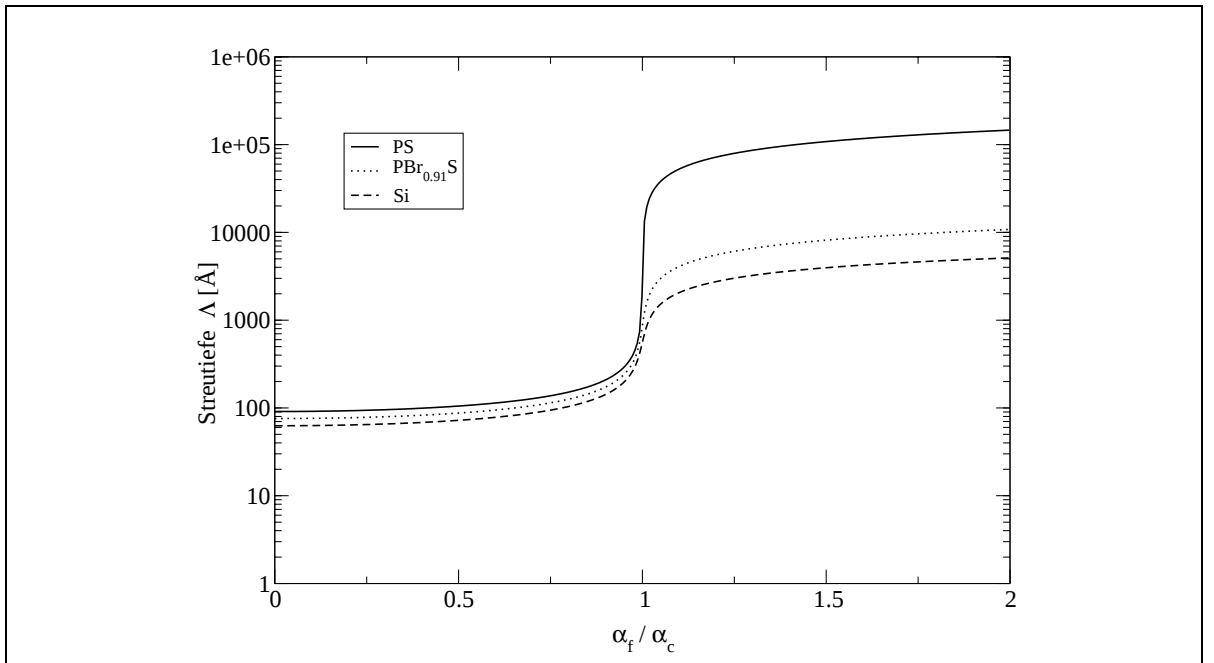


Abbildung 3.2.: Vergleich der Streutiefen Λ für Polystyrol (PS), Poly-para-Bromstyrol mit 91% Bromierungsgrad (PBr_{0.91}S) und Silizium: Der Einfallswinkel α_i beträgt in allen Fällen 0.5° (und ist somit größer als α_c).

3.4.1. Resonant diffuse Streuung an Multilayern

Die bisherige Beschreibung ging von einem Modell System aus einer halbdimensional unendlichen Schicht aus. Eine einfache Erweiterung auf Polymerfilme auf einem festen Substrat ist in erster Näherung nur möglich, wenn die folgenden Punkte erfüllt sind:

1. Die Rauigkeit der Film-Substrat Grenzfläche trägt nicht wesentlich zur Streuung bei.
2. Die Film-Luft und Film-Substrat Grenzflächen sind zueinander unkorreliert.
3. Das Substrat ist chemisch homogen und verursacht somit keine diffuse Streuung aufgrund von Dichtefluktuationen.

Eine Erweiterung der DWBA auf Mehrschichtsysteme mit chemisch homogenen Schichten wurde in [75–77] entwickelt. In dieser Erweiterung wird zusätzlich die Streuung durch die Korrelationen zwischen den einzelnen *chemisch homogenen* Schichten eines Multilayers berücksichtigt.

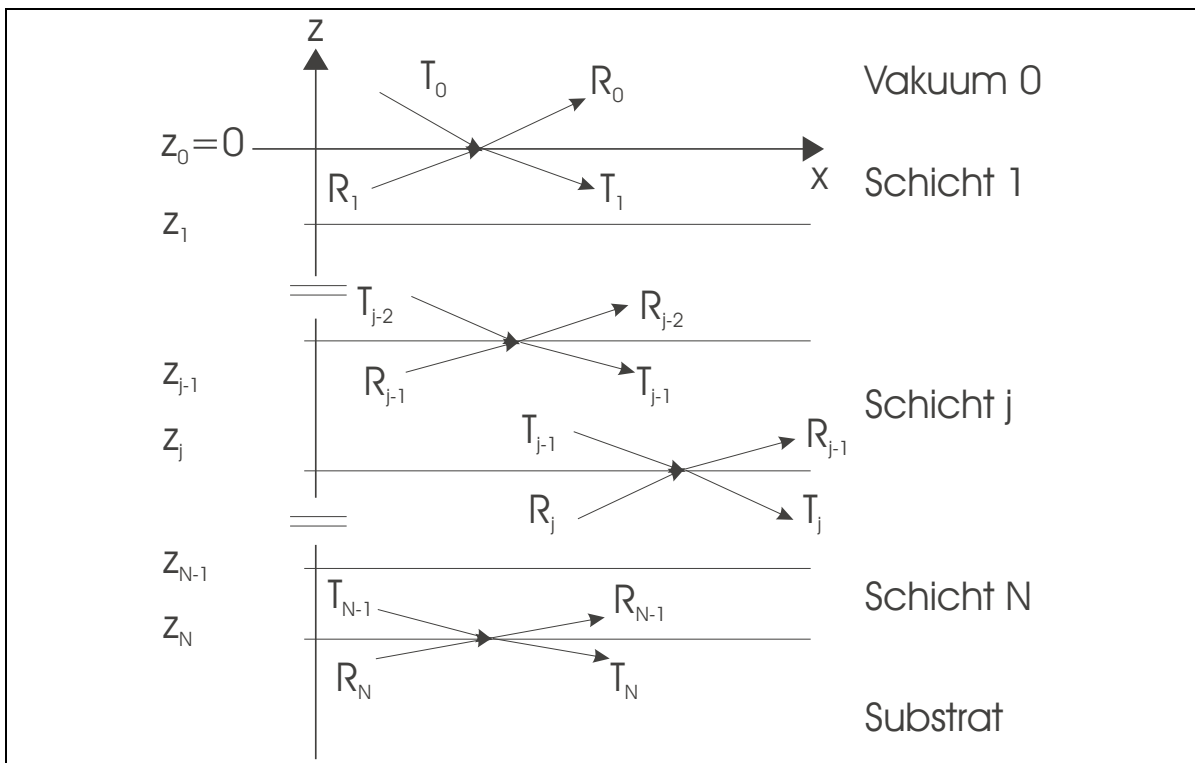


Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung der Streuung an einem Mehrschichtsystem aus N Schichten: T_i bezeichnet die Amplitude der an der Grenzfläche i transmittierten Welle, R_i die an i reflektierte Welle. Rauigkeiten der einzelnen Schichten wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Eine schematische Darstellung des Modells ist in Abbildung 3.3 zu sehen. Die Lösung des Streuproblems erfolgt rekursiv unter Berücksichtigung der Stetigkeit der

Wellenfelder an den einzelnen Grenzflächen. Sie führt zu folgendem Wirkungsquerschnitt der diffusen Streuung

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \frac{Ak_0^2}{8\pi^2} \sum_{j,k=0}^N (n_j^2 - n_{j+1}^2) (n_k^2 - n_{k+1}^2)^* \\ &\times \sum_{m,n=0}^3 \tilde{G}_j^m \tilde{G}_k^{m*} e^{-\frac{1}{2}[(q_{\perp,j}^m \sigma_j)^2 + (q_{\perp,k}^{n*} \sigma_k)^2]} S_{j,k}^{m,n}(\vec{q}_{\parallel}) \end{aligned} \quad (3.37)$$

mit dem Strukturfaktor

$$S_{j,k}^{m,n}(\vec{q}_{\parallel}) = \frac{1}{q_{\perp,j}^m q_{\perp,k}^{n*}} \int_0^\infty d^2 \vec{R}_{\parallel} e^{-i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{R}_{\parallel}} \left(e^{-iq_{\perp,j}^m q_{\perp,k}^{n*} C_{h_{j,k}}(\vec{R}_{\parallel})} - 1 \right). \quad (3.38)$$

Die geforderte Stetigkeit der Wellenfelder wird dabei durch die Faktoren $\tilde{G}_j^m = G_j^m e^{-iq_{\perp,j}^m z_j}$ sichergestellt. Tabelle 3.2 enthält die Ausdrücke für G_j^m .

I		II	
$G_j^0 = \mathcal{T}_{i;j+1} \mathcal{T}_{f;j+1}$	$\vec{q}_j^0 = \vec{k}_{i;j+1} + \vec{k}_{f;j+1}$	$G_j^0 = \mathcal{T}_{i;j} \mathcal{T}_{f;j}$	$\vec{q}_j^0 = \vec{k}_{i;j} + \vec{k}_{f;j}$
$G_j^0 = \mathcal{T}_{i;j+1} \mathcal{R}_{f;j+1}$	$\vec{q}_j^1 = \vec{k}_{i;j+1} - \vec{k}_{f;j+1}$	$G_j^0 = \mathcal{T}_{i;j} \mathcal{R}_{f;j}$	$\vec{q}_j^1 = \vec{k}_{i;j} - \vec{k}_{f;j}$
$G_j^0 = \mathcal{R}_{i;j+1} \mathcal{T}_{f;j+1}$	$\vec{q}_j^2 = -\vec{q}_j^1$	$G_j^0 = \mathcal{R}_{i;j} \mathcal{T}_{f;j}$	$\vec{q}_j^2 = -\vec{q}_j^1$
$G_j^0 = \mathcal{R}_{i;j+1} \mathcal{R}_{f;j+1}$	$\vec{q}_j^3 = -\vec{q}_j^0$	$G_j^0 = \mathcal{R}_{i;j} \mathcal{R}_{f;j}$	$\vec{q}_j^3 = -\vec{q}_j^0$

Tabelle 3.2.: Möglich stetige Kombinationen von Transmittivität $\mathcal{T}$ und Reflektivität $\mathcal{R}$, sowie der zugehörigen Impulsüberträge, die dem Reziprozitätstheorem der Optik genügen. $\vec{k}_{i;j}$ und $\vec{k}_{f;j}$ bezeichnen den Wellenvektor der einfallenden bzw. auslaufenden Welle aus Medium j . (Aus [77])

Der Strukturfaktor umfasst sowohl die Autokorrelationsfunktionen $C_{h_{j,j}}(\vec{R}_{\parallel})$ der einzelnen Grenzflächen als auch die Kreuzkorrelationsfunktionen $C_{h_{j,k}}(\vec{R}_{\parallel})$ zwischen den Grenzflächen j und k . Ist die Kreuzkorrelationsfunktion $C_{h_{j,k}}(\vec{R}_{\parallel})$ zweier Grenzflächen von Null verschieden, so führt dies zu einer resonant diffusen Streuung, durch welche die gestreute Intensität in durch $\vec{R}_{\parallel}$ aufgespannte Ebenen konzentriert wird. Entlang $q_{\perp}$ ist der Abstand $\Delta q_{\perp}$ dieser Ebenen durch

$$\Delta q_{\perp} = \frac{2\pi}{d_{corr}} \quad (3.39)$$

mit dem Abstand d_{corr} zwischen den korrelierten Ebenen verknüpft. Im Falle eines Einfachfilms mit korrelierten Grenzflächen ist die diffus gestreute Intensität somit in

3. Streuexperimente unter streifendem Einfall

Phase mit den Kiessig-Fringes in der spekulären Streuung [77].

3.4.2. Streuung in Transmissionsgeometrie durch den gebeugten Strahl

Im Rahmen der DWBA wird, wie bisher beschrieben, die Streuung an Schichtsystemen als grundlegender Mechanismus angenommen. Wird hingegen berücksichtigt, dass der Primärstrahl beim Eintreten in den dünnen Film gebeugt wird, so lässt sich auch ein weiterer Mechanismus der diffusen Streuung beschreiben. Dabei wird im wesentlichen davon ausgegangen, dass bei sehr kleinen Einfallswinkeln der gebeugte Primärstrahl im dünnen Film nahezu parallel zum Substrat verläuft und die optische Weglänge im Film stark vergrößert wird. Der gebeugte Primärstrahl wird dann als eigentlicher Primärstrahl angesehen, an dem klassische Kleinwinkelstreuung in Transmissionsgeometrie stattfindet [78–80]. Um eine Streuung durch diesen Mechanismus zu erhalten, müssen die folgenden experimentellen Kriterien erfüllt sein:

1. Die Probe ist hinreichend dick verglichen mit dem Durchmesser des gebrochenen Primärstrahles.
2. Der gebrochene Primärstrahl verläuft möglichst parallel zur Oberfläche des Substrats, um das Streuvolumen zu vergrößern.
3. Die Probe schattet die im Kleinwinkelbereich gestreute Intensität nicht ab.

Die aus diesem Streumechanismus resultierenden Intensitätsverteilungen lassen sich durch ihr Symmetrieverhalten leicht von der Streuung in Reflexionsgeometrie unterscheiden. Besitzt das Streubild Punktsymmetrie bezüglich des Primärstrahles, so ist es durch den beschriebenen Mechanismus der Kleinwinkelstreuung in Transmissionsgeometrie am gebrochenen Primärstrahl hervorgegangen. Besitzt das Streubild dagegen nur Spiegelsymmetrie bezogen auf die Reflexionsebene, so ist es auf Streuung unter streifendem Einfall in Reflexionsgeometrie zurückzuführen.

3.5. Spekuläre Streuung

Bei der Diskussion der Streuprozesse wurde bisher davon ausgegangen, dass die Winkel α_i , α_f und Φ unabhängig voneinander variiert werden können. Im dem Spezialfall der spekulären Streuung gilt: $\alpha_i = \alpha_f$ bei $\Phi = 0$. Aus diesen Kriterien ergibt sich, dass bei der spekulären Streuung nur die $\vec{q}_\perp$ Komponente des Streuvektors variiert wird, während die $\vec{q}_\parallel$ Komponente null ist. Die spekuläre Streuung ist somit ausschließlich

sensitiv auf die Struktur des dünnen Filmes senkrecht zur Oberfläche. Laterale Strukturen gehen nur indirekt und gemittelt in das Streulängendichteprofil ein und werden nicht aufgelöst.

Ein Ansatz zur Berechnung der spekulär gestreuten Intensität geht von der Unterteilung des zu untersuchenden Films in ein Schichtsystem aus N -Schichten mit perfekt glatten Grenzflächen und unterschiedlichen Brechungsindices aus [81] (s. Abbildung 3.3). Dieser Ansatz ist äquivalent zum rekursiven Ansatz von Parratt [82]. Unter Berücksichtigung der Stetigkeit der Amplitude an den jeweiligen Grenzflächen wird eine Transfermatrix definiert, welche die Amplitude in der Schicht j mit der Amplitude in der Schicht $j + 1$ verknüpft [83–86]. Die Amplitude der reflektierten Welle R_0 ergibt sich dann aus einer Matrixmultiplikation aller N Transfermatrizen. In diesem ist das Verhältnis X_i von reflektierter R_j und transmittierter Amplitude T_j im Falle perfekt glatter Oberflächen gegeben durch:

$$X_j = \frac{R_j}{T_j} = e^{(-2ik_{\perp,j}z_j)} \frac{r_{j,j+1} + X_{j+1}e^{(-2ik_{\perp,j+1}z_j)}}{1 + r_{j,j+1} + X_{j+1}e^{(-2ik_{\perp,j+1}z_j)}} \quad (3.40)$$

$r_{j,j+1} = \frac{k_{\perp,j} - k_{\perp,j+1}}{k_{\perp,j} + k_{\perp,j+1}}$ ist hierbei der Fresnel Koeffizient der Grenzfläche j . Ausgehend von einem halb unendlichen Substrat ergibt sich die Randbedingung $R_N = T_N = 0$, welche den Ansatzpunkt zur rekursiven Lösung darstellt.

Im Allgemeinen sind Grenzflächen jedoch nicht perfekt glatt. Geringe Rauigkeiten lassen sich durch eine Verschmierung der Grenzfläche um eine mittlere Lage darstellen. Diese Verschmierung wird durch die Wahrscheinlichkeitsdichte der Elektronendichte $P_j(z)$ ausgedrückt, welche die Wahrscheinlichkeit angibt, eine Schicht j mit einer gegebenen Elektronendichte am Ort $z_j + z$ anzutreffen. Eine oft getroffene Annahme ist hierbei eine gaussförmige Form der Wahrscheinlichkeitsdichte

$$P_j(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} e^{\left(-\frac{z^2}{2\sigma_j^2}\right)} \quad (3.41)$$

die zu dem modifizierten Fresnelkoeffizienten

$$\tilde{r}_{j,j+1} = r_{j,j+1} e^{(-2k_{z,j}k_{z,j+1}\sigma_j^2)} \quad (3.42)$$

führt. Die Annahme eines gaussförmigen Profils ist für geringe Rauigkeiten, d.h. $\vec{q}_z\sigma_j < 1$ gut erfüllt. Diese Verschmierung der Grenzflächen führt zu einer Dämpfung der Kiessig-Fringes nicht aber zu einer Änderung deren Periode, die für eine Schichtdicke

3. Streuexperimente unter streifendem Einfall

$d_{Schicht}$ gemäß

$$\Delta q_{\perp} = \frac{2\pi}{d_{Schicht}} \quad (3.43)$$

gegeben ist.

Bei großen Rauigkeiten bricht die Beschreibung der Reflektivität durch den Parratt-Formalismus zusammen [70, 87]. Für solch raue Oberflächen ist eine Berechnung der Reflektivität dennoch möglich. Zu diesem Zweck wird die Oberfläche in eine Schar von Schichten mit einer "effektiven"-Elektronendichte $\rho_{eff}(z)$ unterteilt. Im Rahmen der Bornschen Näherung ist die reflektierte Intensität durch die Fouriertransformierte der Elektronendichte $\rho_{eff}(z)$ als

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 \left| \frac{\rho_{Substrat} - \rho_{Film}}{iq_z} e^{-\frac{1}{2}q_z^2 \sigma_{Substrat}^2} + \frac{\rho_{Film}}{iq_z} \int z \rho_{eff}(z) e^{-iq_z z} dz \right|^2 \quad (3.44)$$

gegeben [81, 87]. Eine Beschreibung der Reflexionskurve hängt somit vorrangig von der Form des Elektronendichteprofiles $\rho_{eff}(z)$ ab. Bei an der Oberfläche lateral strukturierten Filmen aus einem Material mit homogener Elektronendichte ρ_{Film} ist die Bestimmung von $\rho_{eff}(z)$ durch höhenauflösende Mikroskopiemethoden, wie z.B. durch Rasterkraftmikroskopie, prinzipiell möglich. $\rho_{eff}(z)$ ist dann durch das Produkt $\rho_{eff}(z) = P(z) \rho_{Film}$ mit der durch die Mikroskopiemethoden bestimmten Höhenwahrscheinlichkeitsverteilung $P(z)$ verknüpft. Bereits in diesen einfachen Systemen zeigt sich jedoch, dass die Information aus den Mikroskopiemethoden nicht eindeutig genug ist, um die Dämpfung der Kiessig-Fringes in der Reflexionskurve exakt zu beschreiben [87]. Im Falle von Mehrkomponentensystemen mit deutlich unterschiedlicher Elektronendichte, wie sie im Rahmen dieser Arbeit von Interesse sind, ist die Charakterisierung der Oberfläche durch Rasterkraftmikroskopie kaum möglich. In diesen lateral strukturierten Mehrkomponentensystemen kann die Elektronendichte aufgrund von Entmischung im dünnen Film nicht mehr als konstant über die gesamte Filmdicke angesehen werden [11]. So ist es für diese Systeme nur noch möglich, eventuelle Oszillationen in der Reflexionskurve über Gleichung 3.43 mit einer effektiven Schichtdicke zu verknüpfen, was zumindest Rückschlüsse auf eine vertikale Entmischungsstruktur oder Schichtstruktur des Filmes zulässt.

Eine zusätzliche Komplikation ergibt sich durch die oft vorliegende diffus gestreute Intensität, welche für $\vec{q}_{\parallel} \rightarrow 0$ nicht automatisch gegen null geht. Gerade bei glatten, homogenen Filmen mit korrelierten Grenzflächen ist dies nicht gegeben. Eine detaillierte Auswertung muss somit zusätzlich die diffuse Streuung für $\alpha_i = \alpha_f$ berücksichtigen. Ansonsten führt eine Anpassung der Reflexionskurve eines Multilayers durch ein Modell, das auf dem simplen Parratt Formalismus basiert, zu einer systematisch zu gering

bestimmten Grenzflächenrauigkeit [77]. Ist eine geschlossene Beschreibung der diffusen Streuung, beispielsweise aufgrund des Mangels eines geeigneten Modells für die Höhen-Autokorrelationsfunktion der einzelnen Schichten nicht möglich, bleibt auch in diesem Falle nur die qualitative Information über die Schichtdicke als modellunabhängige Größe erhalten.

3.6. Vergleichende Zusammenfassung der Oberflächenstreuung an dünnen Filmen

Im Vergleich zur Volumenstreuung in Transmissionsgeometrie trägt in dünnen Polymerfilmen eine wesentlich größere Zahl von Effekten zur Streuung bei. Die dünnen Polymerfilme lassen sich ja nach ihrer Struktur dabei in drei Gruppen unterteilen:

1. Dünne Filme mit einer geringen Oberflächenrauigkeit

Diese Filme lassen sich gut mit Reflexionsmethoden untersuchen. Insbesondere ist es auf diese Weise möglich die Struktur des Filmes senkrecht zur Oberfläche, sowie die Rauigkeiten der Grenzflächen sehr präzise zu bestimmen. Besteht der Film aus mehr als einer Polymerkomponente, so ist es möglich Anreicherungsphänomene an den jeweiligen Grenzflächen [88–90] oder auch die Verbreiterung von Grenzflächen bei Interdiffusion [86, 91–94]. Eine Laterale Struktur des Films geht dabei jedoch nur gemittelt in die Reflexionsmessungen ein. Diese Limitation kann durch Untersuchungen der inneren Filmstruktur durch Streuung unterstreifendem Einfall überwunden werden [95]. So ist es im Falle geringer Oberflächenrauigkeiten mittels geeigneter Referenzproben möglich, die Streuung aus dem “Volumen” des dünnen Films von der Streuung durch die Rauigkeit der Oberfläche zu separieren.

2. Homogene Filme mit großer Oberflächenrauigkeit

In diesen Systemen ist die diffus gestreute Intensität einzig eine Folge der Oberflächenstruktur, da keine Streulängendichteunterschiede in “Volumen” der Probe existieren. In Reflexionsmessungen hat die stark vergrößerte Oberflächenrauigkeit in der Regel eine Dämpfung der Oszillationen zur Folge. Das laterale Rauigkeitsspektrum lässt seinerseits sich entweder unter Annahme einer bestimmten Höhenkorrelationsfunktion [66, 67, 77, 96, 97] oder Modell frei zu bestimmen [98].

3. Lateral inhomogene Filme mit großen Oberflächenrauigkeiten

In diesen Systemen ist es ohne weiteres nicht möglich die einzelnen Beiträge zum Streubild von einander zu separieren, da sie mit Streumethoden nicht unabhängig voneinander gemessen werden können. Eine Unterscheidung der Ober-

3. Streuexperimente unter streifendem Einfall

flächenstreuung von der Volumenstreuung ist jedoch immer dann möglich, wenn es gelingt, durch andere komplementäre Experimente die Höhen Autokorrelationsfunktion, Bzw. die spektrale Leistungsdichte der Oberfläche zu bestimmen [99, 100].

Zusätzlich wird diese Beschreibung der Oberflächenstreuung noch dadurch verkompliziert, dass Korrelationen zwischen den einzelnen Grenzflächen des dünnen Films gemäß Gleichung 3.38 zusätzlich zur Streuung beitragen [101].

3.7. Scans im reziproken Raum

Streuung an dünnen Filmen führt im Allgemeinen zu einer anisotropen Intensitätsverteilung im reziproken Raum. Aus diesem Grund hat bei einer Messung die geeignete Auswahl von Schnitten durch den reziproken Raum eine besondere Bedeutung. Der gewählte Schnitt bestimmt, welcher Mechanismus der diffusen Streuung (Streulängendichtefluktuationsen oder Grenzflächenkorrelationen) einen wesentlichen Beitrag zum Streubild liefert. Im Folgenden sollen die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten sowie andere häufig verwendete Schnitte im reziproken Raum mit den zugehörigen *Scans* im Realraum einzeln vorgestellt werden.

Experimentell bietet es sich an, die verschiedenen Schnitte im reziproken Raum anhand der Scans im Realraum in zwei Gruppen zu unterteilen. (Die im folgenden gewählte Bezeichnung der Winkel folgt der in Abbildung 3.1 eingeführten Notation.)

3.7.1. Scans in der Reflexionsebene

Bei allen Scans in der Reflexionsebene ist der “out-of-plane” Winkel Φ null. Daraus ergibt sich für alle Scans in der Reflexionsebene, dass die q_y -Komponente des Streuvektors ebenfalls null ist. Die damit zugänglichen Scans enthalten die spekuläre Streuung und die konventionelle diffuse Streuung. Im Falle von Röntgenstrahlen ist allen Scans in der Reflexionsebene weiterhin gemein, dass der zur Verfügung stehende Winkelbereich aufgrund der Abschattung durch die Probe limitiert ist. Durch diese Probenabschattung ist der experimentell zugängliche Winkelbereich für den Einfallswinkel α_i und den Ausfallswinkel α_f auf Werte ≥ 0 beschränkt.

1. Reflektivität

Bei Messungen der Reflektivität werden simultan α_i und α_f unter der Nebenbedingung $\alpha_i = \alpha_f$ variiert. Aus der Nebenbedingung folgt, dass die laterale

Komponente q_x des Streuvektors über den gesamten Scanbereich null ist. Somit variiert während einer Reflektivitätsmessung nur die $q_{\perp}$ -Komponente, wie in Abbildung 3.4 zu sehen ist. Eine Reflektivitätsmessung enthält daher nur eine lateral gemittelte Information über die Struktur des dünnen Films senkrecht zur Oberfläche.

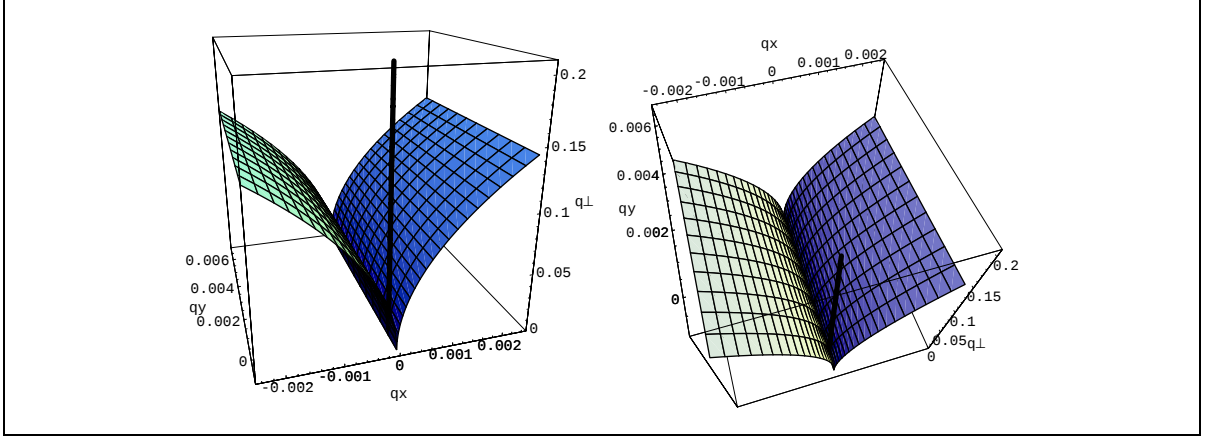


Abbildung 3.4.: Darstellung einer Reflektivitätsmessung im q -Raum: Der Schnitt ist auf eine Variation von $q_{\perp}$ (bei q_x und $q_y = 0$) beschränkt. Die beiden gekrümmten Flächen stellen die durch Abschattung der Proben unzugänglichen Bereiche dar. Die zur Berechnung der Schnitte verwendeten Parameter sind: $\lambda = 1.54\text{\AA}$, $\alpha_f = [0.0 : 2.0]^{\circ}$

2. *Rockingscan* Im Falle eines Rockingscans werden ebenfalls α_i und α_f mit der Ne-

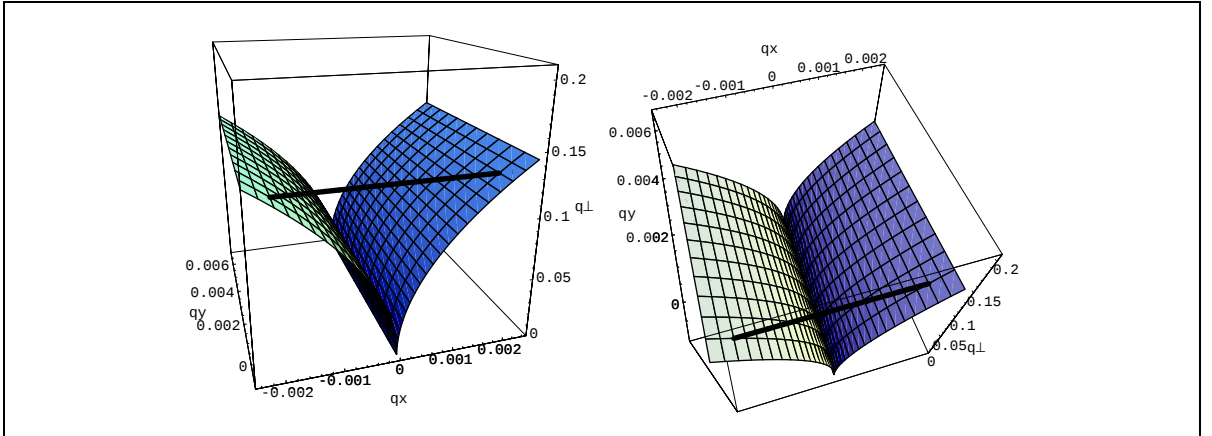


Abbildung 3.5.: Rockingscan mit $\lambda = 1.54\text{\AA}$, $\alpha_i = [0.0 : 2.0]^{\circ}$ und $\alpha_i + \alpha_f = 1.8^{\circ}$: Die beiden gekrümmten Flächen stellen die durch Abschattung der Proben unzugänglichen Bereiche dar.

benbedingung $\alpha_i + \alpha_f = \text{konstant}$ gemeinsam variiert. Während eines Rockingscans wird somit hauptsächlich q_x aber auch $q_{\perp}$ variiert (s. Abbildung 3.5). Ein Rockingscan ist daher geeignet um die laterale Struktur der Probe zu untersuchen. Die Datenanalyse gestaltet sich im Falle eines Rockingscans jedoch schwierig

3. Streuexperimente unter streifendem Einfall

da die gestreute Intensität zum einen eine Faltung des Strukturfaktors mit den von $q_{\perp}$ abhängigen Transmissionsfunktionen $\mathcal{T}_{i,f}$ der einfallenden und ausfallenden Welle sowie der q -abhängigen Auflösungsfunktion ist (Gleichung 3.17). Zusätzlich ist die Streutiefe Λ (s. Gleichung 3.35) während der Messung nicht konstant.

3. *Detektorscan* Während eines Detektorscans wird der Einfallswinkel α_i konstant

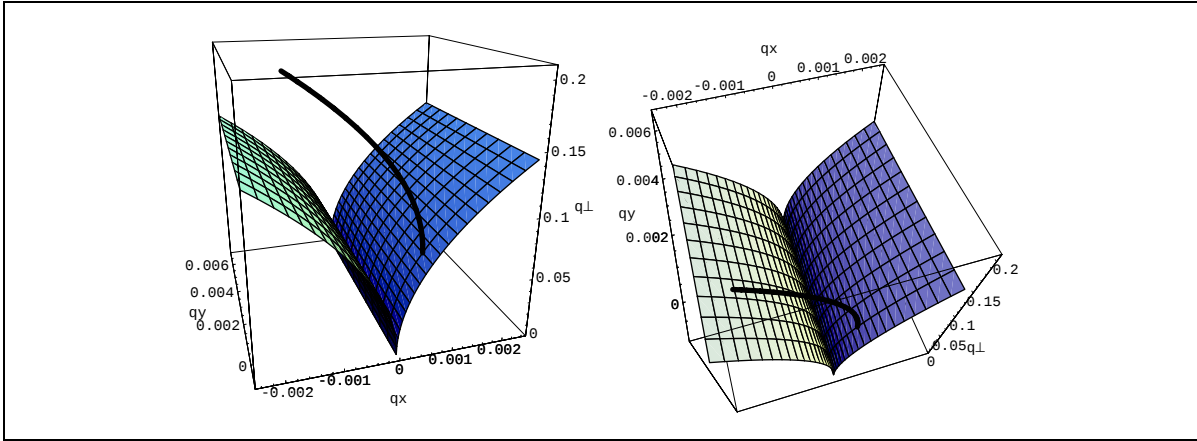


Abbildung 3.6.: Detektorscan mit $\lambda = 1.54\text{\AA}$, $\alpha_i = 1.0^\circ$ und $\alpha_f = [0.0 : 2.0]^\circ$. Die beiden gekrümmten Flächen stellen die durch Abschattung der Proben unzugänglichen Bereiche dar.

gehalten und nur der Ausfallswinkel α_f verändert (wobei $\alpha_f \geq 0$). In Abbildung 3.1 ist ein Detektorscan durch einen senkrechten Schnitt bei $\Phi = 0$ in der Detektionsebene gegeben (dunkelgraue Linie). Bei einem Detektorscan werden sowohl $q_{\perp}$ als auch q_x variiert. Im Gegensatz zu einem Rockingscan gilt bei einem Detektorscan jedoch $\Delta q_{\perp} \gg \Delta q_x$ (s. Abbildung 3.6). Aus diesem Grund eignet sich der Detektorscan besonders, um Korrelationen zwischen einzelnen Grenzflächen zu erfassen. Gegenüber dem Rockingscan und dem Braggscan ist die Streutiefe Λ (Gleichung 3.35) über die gesamte Messung hinweg konstant, da der Einfallswinkel α_i konstant ist. Dennoch ist eine Analyse der Streukurve schwierig, da in der Streukurve der Strukturfaktor, wie im Falle des Rockingscans, mit den $q_{\perp}$ abhängigen Transmissionsfunktionen $\mathcal{T}_{i,f}$ gefaltet ist

3.7.2. Scans außerhalb der Reflexionsebene

Allen bisher vorgestellten Scans im Realraum war gemein, dass der durch den Scan abgedeckte q -Raum durch die Abschattung der Probe eingeschränkt ist. Um diese Limitierung zu überwinden, wurde von Salditt [98, 102, 103] die Adaption einer Messgeometrie aus der Beugung an Oberflächen [62, 63] an die Geometrie von Kleinwinkelstreuexperimenten eingeführt. Erste Messungen an Polymerproben [104], die Erweiterung in

den Ultra-Kleinwinkelbereich [105] und die Verwendung von Neutronen [99, 100, 106] erfolgen von Müller-Buschbaum und Mitarbeitern/Mitarbeiterinnen sowie im Rahmen dieser Arbeit. Diese Messgeometrie beruht im Wesentlichen auf der Variation des Winkels Φ während eines Scans. Auf diese Weise wird die laterale q_y Komponente des Streuvektors unabhängig von möglichen Abschattungseffekten der Probe erfasst.

1. Out-of-plane Scans

In einem “out-of-plane” Scan (OOP Scan) werden α_i und α_f konstant gehalten. Einzig der Winkel Φ wird variiert (dargestellt durch die hellgraue, horizontale Linie in Abbildung 3.1), wobei er sowohl positive, als auch negative Werte annehmen kann. Somit wird die gestreute Intensität im q -Raum im wesentlichen entlang q_y und in vernachlässigbarer Weise entlang q_x geschnitten. Der OOP Scan (s. Abbildung 3.7) ist mit dem Rockingscan in der Reflexionsebene vergleichbar. Er unterscheidet sich von diesem jedoch in den folgenden Punkten:

- Da die $q_{\perp}$ Komponente im OOP Scan konstant bleibt, sind die Transmissionsfunktionen $\mathcal{T}_{i,f}$ Skalierungsfaktoren und gehen in die gestreute Intensität nicht als Faltung, sondern nur als Multiplikation mit einer Konstanten ein.
- Weiterhin folgt aus der Konstanz von $q_{\perp}$, dass die Streutiefe innerhalb eines OOP Scans gleichfalls konstant ist und über die Winkel α_i und α_f gezielt eingestellt werden kann.

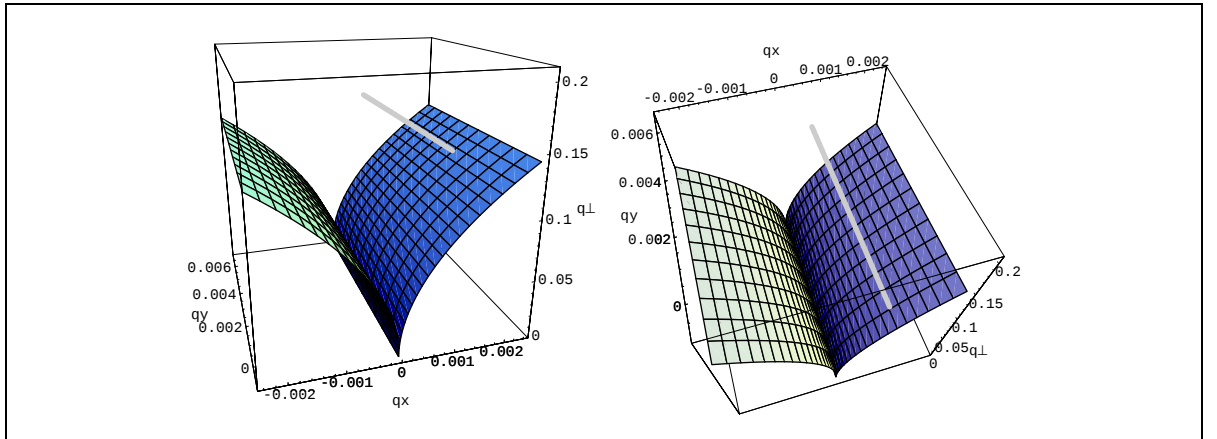


Abbildung 3.7.: Out-of-Plans Scan für $\lambda = 1.54\text{\AA}$, $\alpha_i = 1.4^\circ$, $\alpha_f = 0.8^\circ$ und $\Phi = [-0.01 : 0.01]^\circ$. Der OOP Scan verläuft parallel zum Abschattungsbereich der Probe und wird somit nicht durch diesen beeinflusst.

1. Off-Detektorscans

3. Streuexperimente unter streifendem Einfall

Prinzipiell lassen sich alle in 3.7.1 vorgestellten Scans bei von null verschiedenen Winkeln Φ durchführen. Sinnvoll ist dies im Falle der Detektorscans wie in Abbildung 3.8 dargestellt. Für Winkel $\Phi \neq 0$ werden diese als Off-Detektorscans bezeichnet. Die über Φ gezielt einstellbare q_y Komponente des Streuvektors gestattet es, die $\vec{R}_{\parallel}$ Abhängigkeit der Grenzflächenkreuzkorrelationsfunktion $C_{h_{j,j}}(\vec{R}_{\parallel})$ (Gleichung 3.38) experimentell direkt zu erfassen.

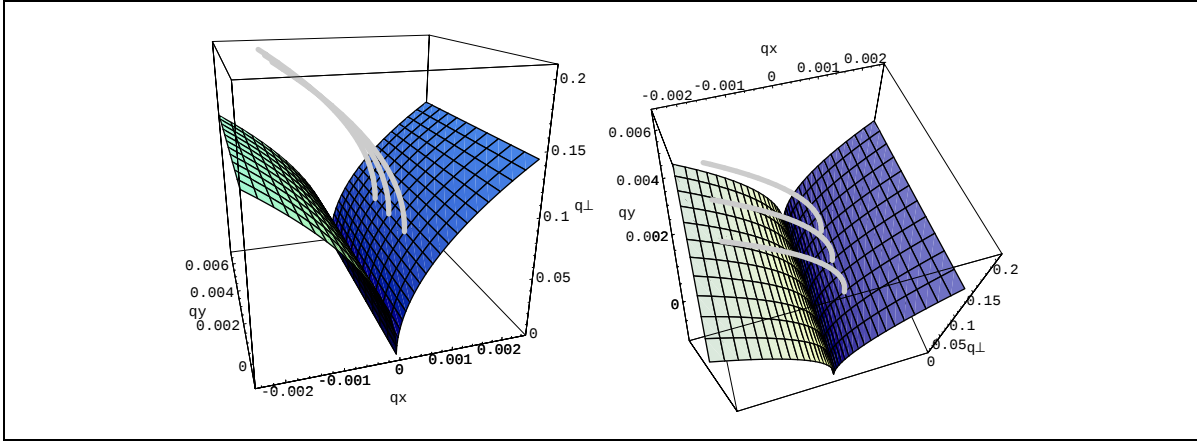


Abbildung 3.8.: Drei Off-Detektorscans für $\lambda = 1.54\text{\AA}$, $\alpha_i = 1.0^\circ$, $\alpha_f = [0.0 : 2.0]^\circ$ und $\Phi = 0.2; 0.4; 0.6^\circ$: Die im Off-Detektorscan gemessene Intensitätsverteilung wird durch die $\vec{R}_{\parallel}$ Abhängigkeit der Grenzflächenkreuzkorrelationsfunktion $C_{h_{j,j}}(\vec{R}_{\parallel})$ bestimmt.

4. Statistische Beschreibung von Oberflächen

Oberflächen lassen sich mit Hilfe moderner Mikroskopiemethoden wie der Rasterkraftmikroskopie (RKM) oder der Phaseninterferenzmikroskopie höhenaufgelöst untersuchen. Ein großer Vorteil der Mikroskopiemethoden ist hierbei die direkte Darstellung der Probenoberfläche im Ortsraum. Aber gerade diese Eingängigkeit der bildlichen Darstellung erschwert eine vergleichende Beurteilung von Messungen verschiedener Oberflächen. Um einen systematischen Vergleich verschiedener Oberflächen zu ermöglichen, bietet sich eine statistische Analyse der Oberflächen an. Die gängigste Art der statistischen Beschreibung stellt die Zerlegung der Oberflächen in ihre Fourierkomponenten dar [107]. Eine weitere Möglichkeit bedient sich eines Satzes von Kenngrößen aus der Integralgeometrie, um die Oberfläche zu beschreiben [108–112].

Beide Beschreibungen charakterisieren die Oberflächen in sich vollständig, büßen aber im Vergleich zu den Bildern im Ortsraum an Anschaulichkeit ein. Jede Methode für sich genommen betont jedoch unterschiedliche Aspekte der Topologie. Aus diesem Grund sind die gewonnenen Beschreibungen komplementär zueinander und ergeben in ihrer Kombination ein umfassendes statistisches Bild der Oberfläche.

4.1. Spektrale Leistungsdichten

Zur statistischen Beschreibung der Oberfläche über ihre Fourierkomponenten wird zunächst von der vereinfachenden Annahme ausgegangen, dass die Konturfunktion $h(\vec{r})$ der Oberfläche das zu charakterisierende System eindeutig beschreibt. Das Medium unterhalb des Filmes wird somit als homogen und halbdimensional unendlich angenommen. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass $h(\vec{r})$ eine ergodische Zufallsvariable ist, denn in diesem Fall kann die Ensemble-Mittelung durch eine Mittelung über die Oberfläche ersetzt werden. Unter diesen Voraussetzungen lässt sich die Höhen-Höhen

4. Statistische Beschreibung von Oberflächen

Autokorrelationsfunktion

$$C_h(\vec{R}_{\parallel}) = \frac{1}{A} \int_A h(\vec{r}_{\parallel}) h(\vec{r}_{\parallel} + \vec{R}_{\parallel}) d\vec{r}_{\parallel} \quad (4.1)$$

$$= \left\langle h(\vec{r}_{\parallel}) h(\vec{r}_{\parallel} + \vec{R}_{\parallel}) \right\rangle_{\vec{r}_{\parallel}} \quad (4.2)$$

definieren (s. Kapitel 3.4). Anschaulich beschreibt $C_h(\vec{R}_{\parallel})$ die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Punkte im Abstand $\vec{R}_{\parallel}$ auf gleicher Höhe liegen [70, 75, 113]. Aus Gleichung 4.2 folgt weiterhin, dass die RMS-Rauigkeit der Oberfläche durch

$$\sigma^2 = C_h(\vec{0}) = \left\langle h(\vec{r}_{\parallel}) h(\vec{r}_{\parallel}) \right\rangle_{\vec{r}_{\parallel}} \quad (4.3)$$

gegeben ist. Die RMS-Rauigkeit lässt sich jedoch auch über die Höhenverteilung $P(z)$ als

$$\sigma^2 = \int z^2 P(z) dz \quad (4.4)$$

darstellen (s. Kapitel 3.5). Eine eindeutige statistische Beschreibung der Oberfläche bedingt somit eine Kenntnis von sowohl $C_h(\vec{R}_{\parallel})$ als auch $P(z)$. Aus diesem Grund wird daher häufig von der Annahme ausgegangen, dass $P(z)$ einer Gaussverteilung folgt. Dann sind automatisch alle höheren Momente der Höhenverteilung bestimmt und die Korrelationsfunktion $C_h(\vec{R}_{\parallel})$ beschreibt die Oberflächen eindeutig.

Alternativ zur statistischen Beschreibung der Oberflächen im Realraum ist es im Zusammenhang mit Streuexperimenten oftmals zweckmäßig, die Oberfläche im reziproken Raum der Ortsfrequenzen über ihre spektrale Leistungsdichte $\tilde{C}(\vec{q}_{\parallel})$ zu beschreiben. Mit den Fourierkomponenten

$$\tilde{h}(\vec{q}_{\parallel}) = \int h(\vec{r}_{\parallel}) e^{-i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{r}_{\parallel}} d\vec{r}_{\parallel} \quad (4.5)$$

$$= \left| \tilde{h}(\vec{q}_{\parallel}) \right| e^{i\varphi(\vec{q}_{\parallel})} \quad (4.6)$$

der Kontourfunktion $h(\vec{r}_{\parallel})$ ist die spektrale Leistungsdichte durch

$$\tilde{C}(\vec{q}_{\parallel}) = \left\langle \tilde{h}(\vec{q}_{\parallel}) \right\rangle_{\vec{r}_{\parallel}}^2 = \left| \tilde{h}(\vec{q}_{\parallel}) \right|^2 \quad (4.7)$$

gegeben. Die Unabhängigkeit der spektralen Leistungsdichte von der Phase der Fourierkomponenten ist das Analogon im q-Raum zur Ortsunabhängigkeit der Korrelationsfunktion $C_h(\vec{R}_{\parallel})$, die im Realraum nur von den Relativkoordinaten $\vec{R}_{\parallel}$ der zu korrelierenden Punkte, nicht aber von deren exakten Position abhängig ist. Weiterhin gilt, dass die spektrale Leistungsdichte mit der Autokorrelationsfunktion $C_h(\vec{R}_{\parallel})$ über

das Wiener-Khinchin Theorem

$$\tilde{C}(\vec{q}_{\parallel}) = \int_0^{\infty} C_h(\vec{R}_{\parallel}) e^{-i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{r}_{\parallel}} d\vec{r}_{\parallel} \quad (4.8)$$

durch eine Fourier-Transformation verknüpft ist.

Im Gegensatz zur in Gleichung 4.8 gegebenen Definition der spektralen Leistungsdichte, ist in realen Systemen die Autokorrelationsfunktion $C_h(\vec{R}_{\parallel})$ oftmals auf einen Bereich experimentell zugänglicher lateraler Abstände $\vec{R}_{\parallel}$ zwischen einem kleinsten Abstand $\vec{R}_{min}$ und einem größten Abstand $\vec{R}_{max}$ beschränkt. In diesem Fall ist die korrespondierende spektrale Leistungsdichtefunktion ihrerseits auf einen Bereich von q -Werten zwischen $\vec{q}_{min} = 2\pi/\vec{R}_{max}$ und $\vec{q}_{max} = 2\pi/\vec{R}_{min}$ eingeschränkt und durch die angepasste Form der Gleichung 4.8 als

$$\tilde{C}(\vec{q}_{\parallel}) \Big|_{\vec{q}_{min}}^{\vec{q}_{max}} = \int_{\vec{R}_{min}}^{\vec{R}_{max}} C_h(\vec{R}_{\parallel}) e^{-i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{r}_{\parallel}} d\vec{r}_{\parallel} \quad (4.9)$$

gegeben [70, 75, 113]. Die Einschränkung des experimentell betrachteten q -Raumes kann jedoch überwunden werden, wenn es möglich ist, innerhalb eines Experimentes, verschiedene Messungen mit unterschiedlich beschränkten Realraumintervallen vorzunehmen [107]. Dann können die einzelnen spektralen Leistungsdichtefunktionen zu einer gemeinsamen Masterkurve zusammengefügt werden, die sich über einen wesentlich vergrößerten q -Bereich erstreckt. Neben der Vergrößerung des betrachteten q -Bereiches hat die Konstruktion der Masterkurve noch einen weiteren Vorteil. Überlappen die aufgelösten Realraum-Intervalle der einzelnen Messungen miteinander, müssen gleichfalls Teile der spektralen Leistungsdichten überlappen. Ist dies der Fall, so ist sichergestellt, dass die Autokorrelationsfunktion beider Messungen innerhalb des Überlappungsbereiches übereinstimmt. Daraus folgt im Umkehrschluss, dass beide Messungen im Bezug auf ihre statistischen Eigenschaften übereinstimmen, und somit davon ausgegangen werden kann, dass die einzelnen Messungen sowie ihre Kombination ein statistisch korrektes Bild der Oberfläche darstellen.

Bei der statistischen Betrachtung darf jedoch nicht vernachlässigt werden, dass sowohl die Höhen-Autokorrelationsfunktion als auch die spektrale Leistungsdichte zwei-Punkt Korrelationsfunktionen sind. Daher eignet sich eine Beschreibung der Oberfläche über ihre Fourierkomponenten besonders, um laterale Ausdehnung und Abstände auf der Oberfläche zu charakterisieren. Sie eignet sich weniger gut, um die Form der Oberfläche zu charakterisieren, welche durch mehr-Punkt Korrelationsfunktionen gegeben ist.

4.1.1. Multiple Grenzflächen

Im Gegensatz zu den bisherigen Annahmen besitzen reale Systeme oft mehr als nur eine Grenzfläche. In einem System mit N Grenzflächen ist die vorgestellte Beschreibung über die Autokorrelationsfunktion $C_{h_{i,i}}(\vec{R}_{\parallel})$ und die Höhenverteilung $P_i(z)$ der Grenzschicht i nicht ausreichend. Zusätzlich zu den Autokorrelationsfunktionen müssen auch noch eventuelle Korrelationen zwischen den einzelnen Grenzflächen durch die Kreuzkorrelationsfunktionen

$$C_{h_{i,j}}(\vec{R}_{\parallel}) = \left\langle \left\langle h_i(\vec{r}_{\parallel}) h_j(\vec{r}_{\parallel} + \vec{R}_{\parallel}) \right\rangle_{\vec{r}_{\parallel}} \right\rangle_{\varphi(\vec{q}_{\parallel})} \quad (4.10)$$

berücksichtigt werden. Eine Übertragung in den reziproken Raum ist analog zu den Autokorrelationsfunktionen über eine Generalisierung des Wiener-Khinchin Theorems möglich. Die spektrale Kreuzleistungsdichtefunktion ergibt sich daraus zu:

$$\tilde{C}_{i,j}(\vec{q}_{\parallel}) = \int C_{h_{i,j}}(\vec{R}_{\parallel}) e^{-i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{R}_{\parallel}} d\vec{R}_{\parallel}. \quad (4.11)$$

4.2. Minkowski Maße

Angesichts der vielfältigen bekannten Entmischungsstrukturen in polymeren Systemen ist es oftmals von großem Interesse, eine statistisch fundierte Beschreibung der Oberflächentopologie, d.h. der Form und Verknüpfung der Oberflächenstrukturen, zu erhalten. Eine Zerlegung in Fourierkomponenten kann dies nicht leisten, da sie sich ausschließlich auf zwei-Punkt Korrelationen und somit auf eine Beschreibung der Oberflächen anhand charakteristischer Längen beschränkt.

Eine statistische Beschreibung der Oberflächentopologie ist mit den Mitteln der Integralgeometrie möglich [109–112]. Ziel der Beschreibung ist es, geeignete Maße zu finden, welche die Morphologie einer homogenen Domäne A innerhalb des d -dimensionalen Raumes $\mathbb{R}^d$ beschreiben. Diese morphologischen Maße werden in Form von Funktionalen $\mathcal{W} : \mathbb{R}$ auf der Domäne $A \in \mathbb{R}$ definiert. Um ein Maß für die Morphologie darzustellen, müssen diese Funktionale die folgenden drei Eigenschaften aufweisen:

1. Additivität

Für das Funktional auf der Vereinigung $A \cup B$ gilt:

$$\mathcal{W}(A \cup B) = \mathcal{W}(A) + \mathcal{W}(B) - \mathcal{W}(A \cap B), \quad (4.12)$$

so dass die Schnittmenge bei der Vereinigung nur einfach berücksichtigt wird.

2. Bewegungsinvarianz

Das morphologische Maß muss unabhängig von Ort und Orientierung der Domäne sein. Sei g eine beliebige Translation oder Rotation so muss für das Funktional $\mathcal{W}$ gelten:

$$\mathcal{W}(gA) = \mathcal{W}(A). \quad (4.13)$$

3. Kontinuität

Sei K_n eine Serie konvexer Polyeder, die für $\lim n \rightarrow \infty$ in die Domäne K übergeht, so gelte für die Funktionale:

$$\mathcal{W}(K_n) \rightarrow \mathcal{W}(K). \quad (4.14)$$

Gerade die Eigenschaft der Kontinuität ist hierbei von zentraler Bedeutung, da Messdaten in der Regel als gerasterte Größen in einem kartesischen Koordinatensystem vorliegen. Daher kann das zu untersuchende System als durch eine Reihe kleinster, elementarer, konvexer Grundkörper aufgebaut verstanden werden. Die Kontinuitätsbedingung gestattet es dann, das morphologische Maß für eine Domäne direkt aus dem Maß der gerasterten Serie zu bestimmen.

Einen Basissatz solcher morphologischen Maße stellen die Minkowski-Funktionale W_v dar. Aus der Integralgeometrie folgt, dass sich jedes morphologische Maß $\mathcal{W}(A)$ auf $\mathbb{R}^d$ als Linearkombination der $d + 1$ Minkowski-Funktionale $\mathcal{W}(A) = \sum_{v=0}^d c_v W_v$ darstellen lässt. In zweidimensionalen Räumen sind die Minkowski-Funktionale durch bekannte Größen gegeben, genauer durch:

- die bedeckte Fläche $\mathbf{F}$
- den Umfang $\mathbf{U}$
- die Euler-Charakteristik χ_{Mink} , (integrale Krümmung der Grenzlinien)

welche sämtlich auf die Gesamtflächen normiert angegeben werden, um eine Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Bildgrößen zu gewährleisten. Bei einer Darstellung der Oberfläche auf einem quadratischen Raster lässt sich die Euler-Charakteristik χ_{Mink} genauso wie die bedeckte Fläche und der Umfang durch einfaches Abzählen bestimmen. Hierzu wird als kleinste Einheit eine Zelle mit der Größe (2×2) betrachtet. Schließt die Grenzlinie zwischen schwarzen und weißen Rasterpunkten genau ein schwarzes Kästchen ein, so ist $\chi_{Mink} = -1$. Werden genau drei schwarze Rasterpunkte eingeschlossen so ist $\chi_{Mink} = +1$. In allen anderen Fällen gilt $\chi_{Mink} = 0$. Ist die Grundvoraussetzung aller rasternden Mikroskopieverfahren, dass die Rastergöße klein im Vergleich zur

4. Statistische Beschreibung von Oberflächen

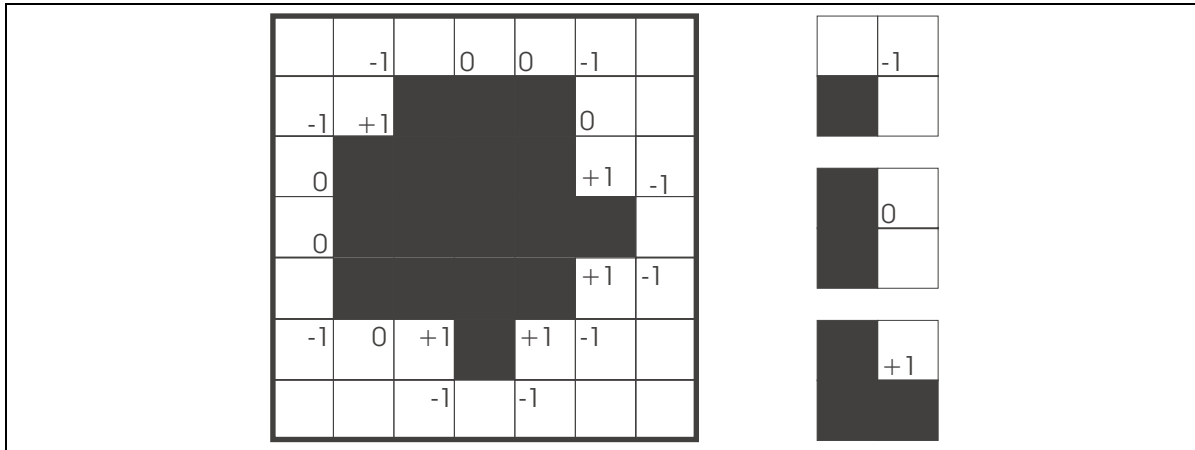


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung der Berechnung des χ_{Mink} Parameters für ein Kartesisches Koordinatensystem: Die Euler-Charakteristik ergibt sich aus der Summe über alle Euler-Charakteristiken der 2×2 großen Bereiche, die eine Grenzfläche zwischen schwarzen und weißen Rasterpunkten enthalten. Im Dargestellten Beispiel ergibt sich $\chi_{Mink} = -4$. Zur Verdeutlichung der Zuordnung von $\chi_{Mink} = -1, 0, +1$ zu den verschiedenen 2×2 Bereichen sind diese separat dargestellt.

zu untersuchenden Strukturgröße sein muss, erfüllt, so spielt bei der Berechnung der Minkowski-Funktionale auf der Basis eines Raster die eigentliche Rastergröße nur eine untergeordnete Rolle. Um eine direkte Vergleichbarkeit zu gewährleisten, sollte die Rastergröße jedoch bei allen Messungen konstant gehalten werden. In allen Fällen lassen sich die Minkowski-Funktionale auf Mathematisch eindeutige und robuste Weise, d.h. ohne numerische Fehlerquellen, ermitteln.

Zur Beschreibung einer dreidimensionalen Oberfläche bietet sich eine Variante des in [110] dargestellten Wasserscheidenalgorithmus an. Dieser Algorithmus basiert auf der Reduzierung der dreidimensionalen Oberfläche auf ein zweidimensionales Binärmuster mittels einer Schwellenhöhe. Abbildung 4.2 stellt die Vorgehensweise schematisch dar. In der Projektion der Oberfläche auf ihre Basisfläche werden alle Oberflächenpunkte mit einer Höhe größer als der Schwellenwert schwarz dargestellt, die restlichen weiß. Um die Vergleichbarkeit der Analyse nicht durch eine schlechte Wahl der Schrittweite des Wasserscheidenalgorithmuses zu gefährden, wurde die Schrittweite individuell an die unterschiedliche Höhendynamik der zu untersuchenden Oberflächen angepasst. Hierzu wurde wie folgt vorgegangen:

- Der niedrigste Punkt wurde als Nullpunkt der z-Achse gewählt.
- Die mittlere Höhe des Bildes wurde berechnet und in 128 Intervalle unterteilt. Hierdurch wurde sichergestellt, dass sich die Analyse immer über mindestens 256 Intervalle erstreckte.
- Die Minkowski-Funktionale wurden immer über den vollen Höhenumfang der

Oberfläche berechnet, auch wenn dieser mehr als 256 Schrittweiten betrug (was für vereinzelte sehr hohe Strukturen möglich war).

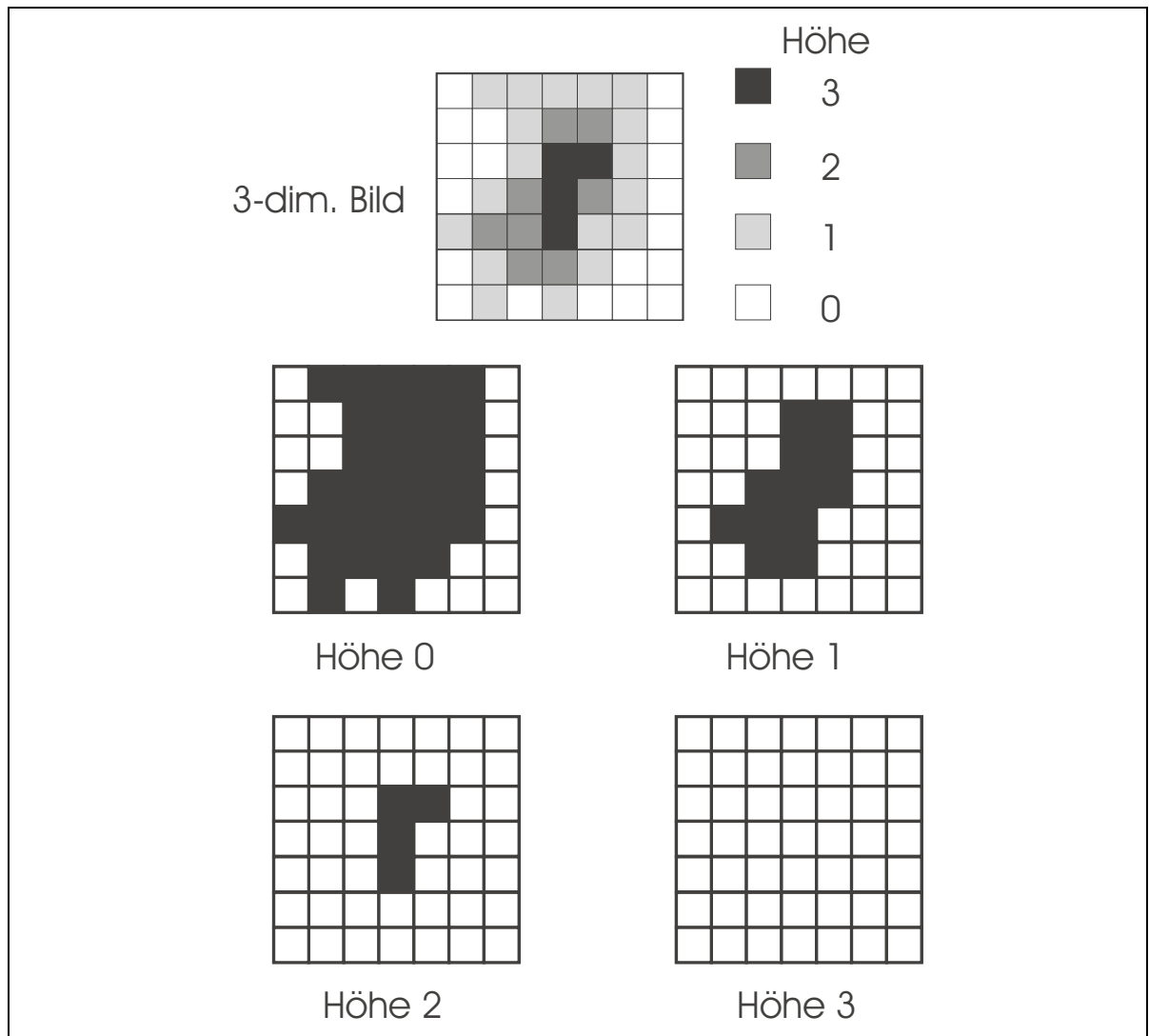


Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung des Wasserscheidenalgorithmus, zur Berechnung der Minkowski-Funktionale: Alle Bildpunkte mit einer Höhe größer als der Schwellenwertes werden schwarz eingefärbt, die restlichen weiß. Die Minkowski Maße jeder schwarz/weiß Darstellung werden dann anhand des in Abbildung 4.1 dargestellten Abzählverfahrens berechnet.

4. *Statistische Beschreibung von Oberflächen*

5. Probenpräparation

5.1. Verwendete Polymere

Im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Polymere sind zum einen Polystyrol-Homopolymere und zum anderen Poly-styrol-stat-para-brom-styrol-Copolymere. Ihre chemische Struktur ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Die Polystyrol-Homopolymere (PS) wurden am MPI für Polymerforschung mittels anionischer Polymerisation synthetisiert. Ausgehend von deuteriertem und protoniertem Styrol wurden so zwei isotopensubstituierte Polystyrole mit enger Molekulargewichtsverteilung und nahezu identischem Molekulargewicht dargestellt. Das Molekulargewicht sowie die Molekulargewichtsverteilung wurden mittels GPC unter Verwendung eines PS-Standards bestimmt. Zur Bestimmung der Glasstemperatur der Polymere dienten DSC Messungen mit einem Heiz-Kühl-Heiz-Zyklus und Temperaturrampen von 20K/min in denen die Glasstemperatur während des zweiten Aufheizens bestimmt wurde.

Unter Verwendung dieser Polystyrol-Homopolymere als Precursor wurden durch direkte elektrophile Bromierung nach der Methode von Kambour [22, 47] verschiedene Poly-styrol-stat-para-brom-styrol (PBr_xS)-Copolymere synthetisiert. Durch vorsichtige Reaktionsführung und den Verzicht auf einen Katalysator verläuft die elektrophile Substitution bevorzugt in der para-Position der Phenylgruppe. Der Bromierungsgrad x , welcher den relativen Anteil der bromierten para-Positionen angibt, wurde durch die Menge des bei der Reaktion eingesetzten Broms variiert. Der exakte Bromierungsgrad der einzelnen Copolymere wurde nach Aufarbeitung durch Elementaranalyse bestimmt. Das Molekulargewicht wurde aus dem Bromierungsgrad und dem Molekulargewicht des PS-Precursors berechnet. Die Glasstemperatur wurde durch DSC mit einem 10K/min Heiz-Kühl-Heiz-Zyklus während des zweiten Aufheizens bestimmt. Eine Zusammenfassung der Kenngrößen der verwendeten Polymeren findet sich in Tabelle 5.1.

5. Probenpräparation

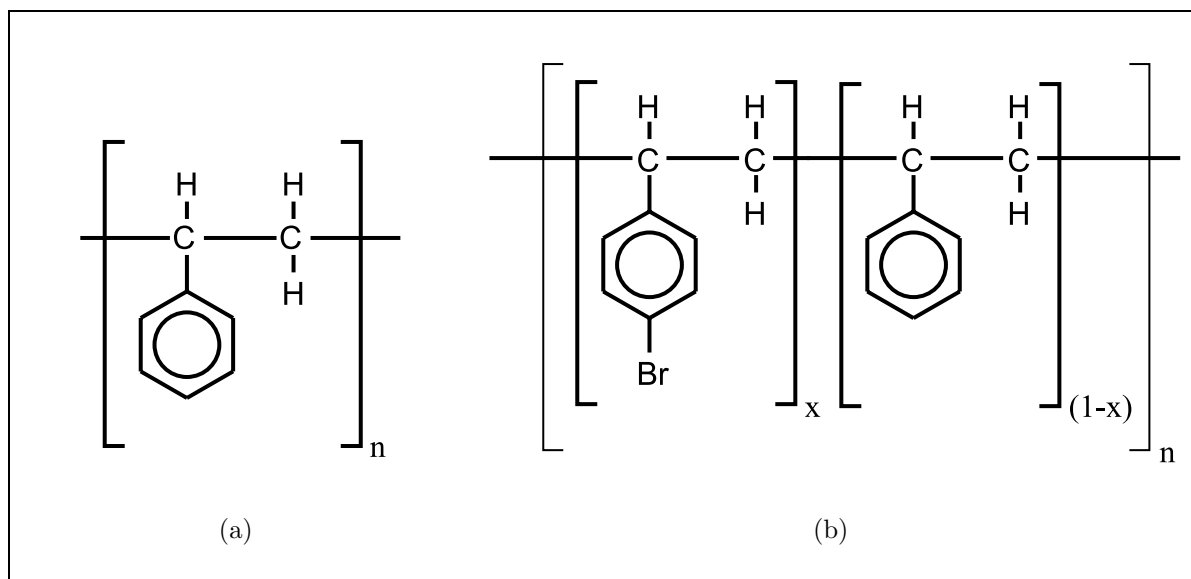


Abbildung 5.1.: Strukturformel der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Polymere. a) Polystyrol b) Poly-styrol-stat-para-brom-styrol-Copolymer mit dem Bromierungsgrad x . Im Falle der Copolymere wechseln die Styrol und para-Brom-Styrol Untereinheiten ohne definierte Abfolge entlang der Polymerkette.

Polymer	$M_w / (\text{kg mol}^{-1})$	M_w/M_n	$T_g / ^\circ\text{C}$	R_g / nm
PS(H)	233	1.03	$99,8 \pm 3$	10.9
PS(D)	240	1.04	$105,5 \pm 3$	10.7
PBr _{0.91} S(H)	393	1.03	143.1 ± 3	16.5
PBr _{0.69} S(H)	354	1.03	135.7 ± 3	15.3
PBr _{0.07} S(D)	253	1.04	110.2 ± 3	11.4
PBr _{0.23} S(D)	283	1.04	117.6 ± 3	12.6
PBr _{0.67} S(D)	364	1.04	135.3 ± 3	15.4

Tabelle 5.1.: Physikalische Eigenschaften der, in dieser Arbeit verwendeten, Polymere: Die Isotopensubstitution ist in Klammern gegeben: (H) protoniert, (D) deuteriert. Die Gyrationsradien R_g wurden auf der Basis der Experimente von Koch et al. [114] aus den Molekulargewichten berechnet.

5.2. Substrate und Substratreinigung

Als Substrate für die Präparation der dünnen Filme wurden Silizium (100) Wafer (Hersteller: MEMC Electronic Materials, Crystech und Aurel) mit natürlicher Oxidschicht verwendet.

Zur Reinigung und Oberflächenbehandlung der Wafer kam eines der folgenden zwei Verfahren zum Einsatz:

5.2.1. Saures Oxidationsbad

Zum Reinigen der Waferoberflächen von eventuell vorhandenen organischen Verunreinigungen kam ein saures Oxidationsbad bestehend aus 100ml 80% H_2SO_4 (p.a., Riedel de Haen oder Merk), 35ml H_2O_2 (p.a., Merk), sowie 15ml Milli-Q-Wasser zum Einsatz. Beim Ansetzen des Oxidationsbades wurden das Wasserstoffperoxid und das Milli-Q-Wasser auf einem Eisbad vorgelegt und langsam mit der konzentrierten Schwefelsäure vermischt. Dabei wurde ständig kontrolliert, dass die Temperatur der Mischung 90°C nicht überschritt, da die Lösung bei höheren Temperaturen zu explosionsartiger Zersetzung neigt. Während der Reinigung der Wafer wurde das Oxidationsbad durch ein Wasserbad auf einer Temperatur von 80°C gehalten. Die einzelnen Waferstücke wurden für 15 Minuten im Oxidationsbad gereinigt, anschließend gründlich mit Milli-Q-Wasser und mit trockenem Stickstoff getrocknet. Durch die relativ kurze Reinigungszeit änderte sich die Oxidschichtdicke und Oberflächenrauigkeit praktisch nicht und lag typischerweise in einem Bereich von 5-8Å (Schichtdicke) und 3-5Å (Oberflächenrauigkeit).

Unmittelbar vor der Beschichtung der Substrate wurden diese nochmals mit einem Reinigungszyklus aus Milli-Q-Wasser, Isopropanol (p.a.), Aceton (p.a.) und Toluol (p.a.) auf dem Spincoater gereinigt.

5.3. Basisches Ätzen der Oberfläche

Neben der sauren Reinigung der Substratoberflächen wurde eine Entfernung der Oxidschicht mit anschließendem Wiederaufwachsen verwendet, um Oxidoberflächen mit vergrößerter Rauigkeit zu erhalten. Hierzu wurde der Si-Wafer zuerst bei Raumtemperatur durch 30 minütiges Eintauchen in eine 10%ige Fluorwasserstoffsäure (p.a., Riedel de Haen) von der Oxidschicht befreit [115,116]. Kontrollmessungen mit einem Phasenmodulierenden Interferenzmikroskop zeigten, dass sich die RMS-Rauigkeit der Oberfläche (typischerweise 5Å) hierbei nicht ändert.

Sofort nach der Entnahme aus den HF-Bad wurden die Wafer gründlich mit Milli-Q-Wasser gewaschen und in ein Oxidationsbad aus einer Lösung von 1600g KOH (p.a., Merk) und 1200g Milli-Q-Wasser (57% KOH Gehalt) transferiert. Die Temperatur des Oxidationsbades wurde über ein Wasserbad eingestellt. Durch die Variation der Oxidationsbadtemperatur und der Verweilzeit im Bad konnte der Ätzgrad variiert werden, was die Einstellung verschiedener Oberflächenrauigkeiten zwischen 25Å und 145Å ermöglicht [117, 118]. Die Temperaturen und Verweildauern, sowie die resultierende Oberflächenrauigkeit sind in Tabelle 5.2 dargestellt.

5. Probenpräparation

Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	Verweildauer (min.)	$\sigma_{rms}(\text{\AA})$
50	30	25
66	175	46
75	15	140

Tabelle 5.2.: Ätzparameter und Oberflächenrauigkeiten für das Wiederaufwachsen der Oxidschicht auf den mit HF gestripten Si (100) Wafern

5.4. Präparation der dünnen Filme

Die dünnen Polymerfilme wurden durch Schleuderbeschichten der Siliziumsubstrate aus homogener Lösung präpariert. Zum Aufbringen der dünnen Filme diente ein Spincoater der Firma CONVAC Typ 501G/ST147. Der Spincoater war mit einem kreisrunden Probenteller von 15cm Durchmesser versehen, welcher schwingungsentkoppelt an den Motor und ein Vakuumsystem angeschlossen wurde. Das Vakuumsystem diente zur Fixierung der Proben durch einen leichten Unterdruck.

Vor dem Schleuderbeschichten der Filme wurden die gereinigten und getrockneten Substrate auf dem Spincoater noch einmal mit einer Milli-Q-Wasser, Isopropanol, Aceton, und dem Lösungsmittel, das zum Ansetzen der homogenen Lösung diente, gewaschen. Hierzu wurden die Substrate auf dem Spincoater vollständig mit Flüssigkeit bedeckt und anschließend durch Schleudern von der Flüssigkeit befreit, wobei die gleichen Betriebsparameter wie für das Spincoaten der Polymerlösung verwendet wurden. Die Proben wurden innerhalb einer Anfahrrampe von 3 Sekunden auf Rotationsgeschwindigkeiten von 2000min^{-1} bis 4000min^{-1} beschleunigt, wobei die Rotationsgeschwindigkeit innerhalb einer Probenserie konstant war. Die Gesamtzeit des Beschichtungsvorganges betrug 30 Sekunden.

Da die Untersuchung der Strukturbildung während der Filmbildung ein zentraler Bestandteil dieser Arbeit ist, kommt dem Filmbildungsprozess während des Spincoatens eine besondere Bedeutung zu. Aus diesem Grund soll auf die theoretischen Grundlagen des Schleuderbeschichtens im Folgenden vertiefend eingegangen werden.

5.4.1. Diskussion des Schleuderbeschichtens

Schleuderbeschichten dünner Filme auf festen Substraten spielt industriell eine bedeutende Rolle. Es findet Anwendung in verschiedenen Fertigungsprozessen, wie der Applikation von Phosphorschichten auf Bildschirmen [119–121], der Präparation von anorganischen Antireflexbeschichtungen über Sol-Gel Prozesse [122, 123], dem Aufbringen dünner Schichten mit magnetischen Partikeln bei der Herstellung von Datenspeichern [124] und der Beschichtung von Halbleitern mit dielektrischen Lackschich-

ten [125–129]. Die verwendeten Lösungen können dabei homogen oder auch partikulär sein. Ihre möglichen Konzentrationen decken den gesamten Bereich von verdünnten bis zu stark konzentrierten Lösungen ab. Daher deckt ihr rheologisches Verhalten den gesamten Bereich von newtonschem Fliesen bis hin zu stark ausgeprägten Scherrateabhängigkeiten ab. Ungeachtet dieser Vielzahl von Effekten ist es in fast allen Fällen möglich, Betriebsparameter für die Schleuderbeschichtung zu finden, die eine homogene Beschichtung des Substrates ermöglichen.

Die breiten Anwendungsbasis des Schleuderbeschichtens führte zu einem gestiegenen Interesse, den Beschichtungsprozess theoretisch zu verstehen, um so die zentralen Einflussgrößen der Filmbildung gezielt variieren zu können. Ergebnis dieser Bemühungen ist ein Stufenmodell des Schleuderbeschichtens, welches, unter vereinfachenden Annahmen, geschlossen analytisch lösbar ist. Dieses Modell soll im folgenden dargestellt werden, um seine Anwendbarkeit auf die Präparation der dünnen Filme in dieser Arbeit zu untersuchen. Ferner soll auf weiterführende Entwicklungen in der Modellierung des Schleuderbeschichtens eingegangen werden.

5.4.1.1. Das Stufen Modell des Schleuderbeschichtens

Grundlage des Stufenmodells sind die frühen Arbeiten von Emslie und Archivos [119, 120], die sich mit dem Flussverhalten nichtflüchtiger Flüssigkeiten auf einer rotierenden Scheibe befassten. Zentrales Ergebnis dieser theoretischen Modelle ist, das newtonsche und nicht newtonsche Flüssigkeiten nach einer Einschwingphase einen radial homogenen Film bilden, der im Verlauf des Beschichtungs Vorganges immer weiter durch Ausfluss am Rand gleichmäßig ausgedünnt wird. Eine entscheidende Erweiterung des Modells, stellt die Berücksichtigung der Verdampfung des Lösungsmittel durch die Filmoberfläche dar. Allerdings bedarf es der folgenden Modellannahmen, um eine analytische Beschreibung der Filmbildung zu ermöglichen:

1. Das System ist radial-symmetrisch.
2. Die Filmdicke ist uniform entlang des Radius.
3. Die Zusammensetzung ist innerhalb des Filmes konstant. Insbesondere tritt kein Konzentrationsgradient zur Oberfläche hin auf.
4. Konvektion im Film und Verdampfung des Lösungsmittels sind voneinander unabhängige, sequentielle Prozesse.

Unter diesen Annahmen, lässt sich das Filmbildungsverhalten durch ein eindimensionales Modell beschreiben, welches alleinig von der Dicke des zu untersuchenden Filmes

5. Probenpräparation

(entlang der z -Achse) abhängt [119, 120, 130, 131]. Charakteristisch für das Filmbildungsverhalten sind die folgenden individuellen Abschnitte, in denen jeweils ein Effekt maßgeblich zur Filmbildung beiträgt, und die weitestgehend voneinander entkoppelt sind.

5.4.1.1.1. Stufe 1 - die Startphase:

In der Startphase wird zunächst das Lösungsmittel/Polymergemisch auf das zu beschichtende Substrat aufgebracht. Zumeist wird die Lösung in großem Überschuss auf die Mitte des ruhenden Substrats gegeben aber auch eine definierte radiale Verteilung über einem langsam rotierenden Substrat ist möglich. Hierbei bildet sich durch die Schwerkraft ein Film, der eine recht uneinheitliche Dicke im mm Bereich aufweist. Nach der vollständigen Applikation der Lösung wird das Substrat innerhalb kurzer Zeit auf hohe Drehzahlen beschleunigt. Hierbei werden typischerweise innerhalb einiger Sekunden Umdrehungsgeschwindigkeiten von einigen 1000min^{-1} erreicht.

Wie Daughton et al. und Gu et.al. [125, 132] zeigen konnten, wird hierbei ein Großteil der Lösung während der ersten Umdrehungen vom Substrat geschleudert. Übrig bleibt ein Film, mit einer Dicke in der Größenordnung von $100\mu\text{m}$. Höhenfluktuationen des Filmes durch den Einschwingvorgang des radialen Flusses werden schnell ausgedämpft [132], was den Vorhersagen für newtonsche und nicht newtonsche Flüssigkeiten von Emslie und Archivos [119, 120] entspricht.

5.4.1.1.2. Stufe 2 - Massenverlust durch Konvektion:

An Ende der Startphase steht ein homogener Film der Dicke h_0 mit einer Zusammensetzung C_0 , die der Konzentration der ursprünglichen Lösung entspricht.

Die zentrale Annahme des analytische 1-D Modells ist nun die vollständige Entkopplung von radialem Fluss und Verdampfung.

Nach Ausbildung des Films mit Dicke h_0 ist der Massenverlust durch Ausfluss von Lösung am Substratrand um einige Größenordnungen größer als die Evaporation von Lösungsmittel. Es wird daher davon ausgegangen, dass der Massenverlust durch Verdampfung des Lösungsmittels, so lange vernachlässigt werden kann, bis der Massenverlust durch Konvektion zum Rand auf ein vergleichbares Maß abgesunken ist. Die radialen Ausflussgeschwindigkeiten sind hierbei so gering, dass die Abweichungen von Newtonschen Fließverhalten selbst für konzentrierte Lösungen vernachlässigbar klein sind [124].

Während der Ausdünnung durch Konvektion folgt daher die Änderung der Filmdicke der Beschreibung durch Emslie et al. für Newtonsche Flüssigkeiten:

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{1\rho\omega^2 h^3}{3\eta_0}. \quad (5.1)$$

Sie hängt also nur von der Viskosität η_0 und der Dichte ρ der anfänglich eingesetzten Lösung ab. Da die Konzentration als uniform und zeitlich konstant angesehen wird, ergibt sich für die Zeitabhängigkeit der Filmdicke:

$$h(t) = h_0 \left(1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0^2}{3\eta_0} t \right)^{-1/2}. \quad (5.2)$$

5.4.1.1.3. Stufe 3 - Verdunstung über die Filmoberfläche:

Wird die Verdunstungsrate des Lösungsmittels größer als die Ausdünnung durch Konvektion, so beginnt der eigentliche Filmbildungsprozess. Ab diesem Zeitpunkt beruht der Massenverlust nicht mehr auf einem konvektiven Verlust von Lösungsmittel und Polymeren, sondern in erster Näherung ausschließlich auf dem Verlust des Lösungsmittels durch Verdampfung. Bornside et al. [127, 130, 133–135] beschäftigten sich intensiv mit der Modellierung des Spincoat Prozesses und schlugen vor, die Verdampfungsrate E über einen Massentransferkoeffizienten k_{ev} als

$$E = k_{ev} (\phi_{s,0} - \phi_{s,g}) \quad (5.3)$$

abhängig vom Ausgangsvolumenbruch $\phi_{s,0}$ des Lösungsmittels und des Gleichgewichtsvolumenbruchs $\phi_{s,g}$ des Lösungsmittels in der Gasphase zu formulieren. Der Massentransferkoeffizient ist in dieser Darstellung

$$k_{ev} = \left(\frac{cD_g}{v_g^{1/2}\rho} \right) \left(\frac{p_s^0 M_s}{RT} \right) \omega^{1/2} \quad (5.4)$$

wobei c eine Konstante, p_s^0 der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels, M_g das Molekulargewicht des Lösungsmittels, D_g die Diffusivität des Lösungsmittels in der Gasphase und v_g die kinematische Viskosität der Gasphase angibt.

Die Filmdicke h_w , bei der Massenverlust durch Konvektion gleich der Verdampfungsrate ist, ergibt sich dann zu

$$h_w = \left[\left(\frac{3\eta_0}{2\rho\omega^2} \right) k_{ev} (\phi_{s,0} - \phi_{s,g}) \right]^{1/3}. \quad (5.5)$$

Ab Erreichen dieser Filmdicke beginnt der Film signifikant einzutrocknen, so dass die

5. Probenpräparation

Dicke h_f des festen, trocknen Filmes über h_w und $\phi_{s,0}$ als

$$h_f = h_w (1 - \phi_{s,0}) \quad (5.6)$$

gegeben ist.

5.4.1.2. Weiterführende Modelle

Das vorgestellte Modell ist in seinen Annahmen stark vereinfachend, beschreibt eine große Anzahl von Lösungsmittel-Polymer System aber quantitativ richtig. Ausnahmen sind insbesondere Systeme mit Lösungsmitteln, die eine sehr große Verdunstungsrate aufweisen, oder Systeme, in denen der Film nicht linear von der Gasphase umspült wird. In diesem Fall bricht die Näherung einer konstanten Lösungsmittelkonzentration im Film zusammen. Im ersteren Fall kommt es typischerweise zur Ausbildung einer angetrockneten Haut auf der Oberfläche des Filmes [131]. Bei einer Störung in der Strömung der Gasphase hingegen, ist der Massentransferkoeffizient nicht länger eine Konstante entlang des Radius und es kommt zu radialen Variationen der Filmdicke.

Dennoch bleiben die vorgestellten Grundlagen des Modells gültig. Eine wesentlich detailliertere Modellierung des Schleuderbeschichtens ist möglich, wenn auf eine analytische Lösung der zugrundeliegenden gekoppelten Differentialgleichungen verzichtet wird. Bornside et al. untersuchten das Verhalten des Systems während des Schleuderbeschichtens, indem sie die gekoppelten Differentialgleichungen mittels Finite-Element-Methoden lösten [127, 130, 134].

Für die verwendeten Präparationsbedingungen ergeben sich aus den FEM Rechnungen die folgenden Konsequenzen:

- Das Flussfeld über den Wafern ist laminar [134, 135]. Dies gilt sowohl für die größten verwendeten Wafer (10cm) als auch für die höchsten verwendeten Umdrehungszahlen (4000min^{-1}). Aus diesem Grunde ist mit einer radialen Höhenvariation aufgrund von Instabilitäten in der Gasphase nicht zu rechnen.
- Die Verdunstungswärme des Lösungsmittels ist vernachlässigbar klein, so dass die Proben temperatur durch die Kopplung an das Wärmebad 'Probenhalter' in guter Näherung konstant bleibt. Die größte Temperaturänderung kann zu 2.5°C abgeschätzt werden [130].
- Größere Rotationsgeschwindigkeiten während des Spincoatens führen zu einer verstärkten Nachbildung von Oberflächenstrukturen [127].

- In Filmen mit leicht flüchtigen Lösungsmitteln bildet sich eine trockene Oberflächenschicht (Haut) bereits während Stufe 2. Diese Hautbildung kann dann zu hydrodynamischen Instabilitäten und damit zu Modulationen im Oberflächenprofil des trocknen Films führen [130].

5.4.1.3. Vergleich von ultradünnen Filmen mit Filmen mesoskopischer Dicke

Die vorgestellten Modelle basieren in ihrer Beschreibung auf hydrodynamischen Kontinuumsmodellen und vernachlässigen den Teilchencharakter der gelösten Polymere. Mit abnehmender Filmdicke tritt dieser jedoch immer mehr in den Vordergrund und es ist deshalb a priori unklar, ob die Modellbeschreibung für sehr geringe Filmdicken um den Bereich des Trägheitsradius zusammenbricht. Hall et al [136] untersuchten deshalb, inwieweit die Gleichungen 5.5 und 5.6 für dünne Filme ihre Gültigkeit verlieren. Hierzu untersuchten sie Polystyrol- und PMMA-Filme in Toluol, Chloroform und Xylol als Lösungsmittel. Die Filmdicken wurden zwischen 10nm und $33\mu\text{m}$ variiert und wichen für die dünnsten Filme maximal 10% von den Vorhersagen des einfachen Stufenmodells ab. Das Stufenmodell kann daher als gute Beschreibung für die Filmbildung von ultradünnen Polymerfilmen angesehen werden.

Ein weiterer Punkt, der beim Vergleich von dünnen und ultra dünnen Filmen beachtet werden muss, ist der Quellungszustand der Filme. Bei der Präparation von mesoskopisch dicken Filmen (ca. $1\mu\text{m}$ Dicke), wie sie häufig in der Halbleiterindustrie Verwendung finden, ist es gängige Praxis, die Filme nicht bis in einen Gleichgewichtszustand zu schleudern. Die noch feuchten Filme werden dann unter Vakuum bis zur Trockne getempert, was als *soft baking* bezeichnet wird. Selbst wenn die mesoskopisch dicken Filme bis in einen Gleichgewichtszustand durch schleudern eingetrocknet werden, so enthalten diese oftmals noch deutliche Mengen an Lösungsmittel. Im Falle von $2\mu\text{m}$ dicken Polystyrolfilmen und Toluol als Lösungsmittel beträgt der Restlösungsmittelgehalt nach Gu et al. noch ungefähr 20% [132]. Dies entspricht dem Lösungsmittelgehalt, bei der die Glasstemperatur auf Raumtemperatur abgesenkt ist.

Hall et al. [136] fanden für dünne PS/Toluol Filme jedoch keinen Restlösungsmittelgehalt. Dies steht aber nicht unbedingt in Widerspruch zu den Beobachtungen von Gu. Basierend auf den dort angegebenen Daten, lässt sich abschätzen, dass ein Polystyrolfilm, der 30 Sekunden bei 2000min^{-1} schleuderbeschichtet wird, die Marke von 20% Toluolanteil nach ungefähr 15 Sekunden erreicht. Bei einer Dicke des gequollenen Films von 50nm und einem gleichbleibenden Massentransferkoeffizienten von $1.97989 \times 10^{-4} \frac{\text{g}}{\text{cm}^2\text{s}}$ kann dann in den restlichen 15 Sekunden noch ca. $3000\times$ die verbliebene Toluolmenge abdampfen. Somit kann selbst bei einer möglichen Verringerung des Massentransferkoeffizienten beim Überschreiten der Glasstemperatur davon ausge-

5. Probenpräparation

gangen werden, dass ultradünne Filme, die nach der in Abschnitt 5.4 vorgestellten Verfahrensweise präpariert wurden, nahezu lösungsmittelfrei vorliegen. Im Allgemeinen ist aber nicht gänzlich auszuschließen, dass ein Restgehalt von ca. 1-2% Toluol im Film zurückbleibt, welcher sich nur sehr schwer durch langes Trocknen des Filmes im Hochvakuum entfernen lässt.

Zusammenfassend lassen sich bei der Präparation von Polymerfilmen durch Schleuderbeschichten zwei Arbeitsbereiche unterscheiden.

1. Geringe Verdampfungsraten respektive geringe Viskositäten

Innerhalb dieses Arbeitsbereiches ist die Konvektion der Lösung zum Rand hin klar von der langsameren Evaporation des Lösungsmittels getrennt. Daher beschreibt das vorgestellte Stufenmodell den Filmbildungsprozess sehr gut. In Folge der Entkoppelung von Konvektion und Evaporation bilden sich aus einem definierten Ausgangszustand dünne Filme mit einer sehr glatten Oberfläche, deren Rauigkeit im wesentlichen durch die Rauigkeit des Substrats vorgegeben ist. Die Filmdicke des resultierenden Films ist dabei gemäß Gleichung 5.5 und 5.6 proportional zu

$$h_e \propto \eta_0^{1/3} \quad (5.7)$$

wodurch sich in Kombination mit der Mark-Houwkin Beziehung [137]

$$\eta_0 = KM^{3/4} \quad (5.8)$$

eine Molekulargewichtsabhängigkeit von

$$h_e \propto M^{1/4} \quad (5.9)$$

ergibt, die sehr gut mit den experimentellen Befunden übereinstimmt [33, 138].

- ### 2. Zu Hohe Verdampfungsraten lassen eine klare Trennung von Konvektion und Evaporation während des Spincoatprozesses nicht zu.
- In Folge dessen ergeben sich Filme mit stark ausgeprägten lateralen Strukturen. Eine zu große Verdampfungsrate führt im Allgemeinen zur Ausbildung einer angetrockneten "Haut" auf der Filmoberfläche, die sich in Ihren mechanischen Eigenschaften stark von denen der Polymerlösung unterscheidet. Mit der Ausbildung einer solchen elastischen Filmoberfläche wird dann das Fließverhalten der eingeschlossenen Polymerlösung stark beeinflusst, so dass es leicht zu hydrodynamischen Instabilitäten kommt, die sich ihrerseits in der Struktur der Filmoberflächen niederschlagen ([139], s. Abb. 7.5). Im etwas günstigeren Falle erfolgt keine deutliche Hautbildung an der Oberfläche, sondern es bildet sich lediglich ein Lösungsmittel-Konzentrationsgradient

der bis weit in das innere des Filmes reicht. In diesem Falle wird die bereits leicht angetrocknete Oberfläche immer wieder vom verbleibenden verdampfenden Lösungsmittel angelöst, so dass sich eine raue Oberflächenstruktur (“Orangenhaut”) ausbildet. Deren Struktur stark von den Präparationsbedingungen wie Spincoatgeschwindigkeit, Temperatur, Dampfdruck, Lösungsmittel und Konzentration abhängt [140]. Insbesondere der Dampfdruck des verwendeten Lösungsmittels beeinflusst systematisch die Rauigkeit des getrockneten Films [141].

5. Probenpräparation

6. Experimentelle Durchführung

6.1. Rasterkraftmikroskopie

Im Rahmen dieser Dissertation wurde Rasterkraftmikroskopie als hochauflösende und höhensensitive Mikroskopiemethode zur Charakterisierung der dreidimensionalen Oberflächenstruktur eingesetzt [142–145]. Bei der Rasterkraftmikroskopie wird die Oberfläche der Probe mit einer atomar spitzen Silizium oder Siliziumnitrid (Si_3N_4) Spitze abgetastet, die an einer Blattfeder mit geringer Federkonstante angebracht ist. Die Probe ist auf einer röhrenförmigen Piezokeramik angebracht und wird durch diese in allen drei Raumrichtungen relativ zur Spitze verfahren. Ein Laser, der über die Rückseite der Blattfeder in eine geteilte Photodiode reflektiert wird, erlaubt eine präzise Bestimmung der Auslenkung der Spitze während des Messvorganges. Abbildung 6.1 stellt den Aufbau eines Rasterkraftmikroskops schematisch dar. In der ursprünglichen Form

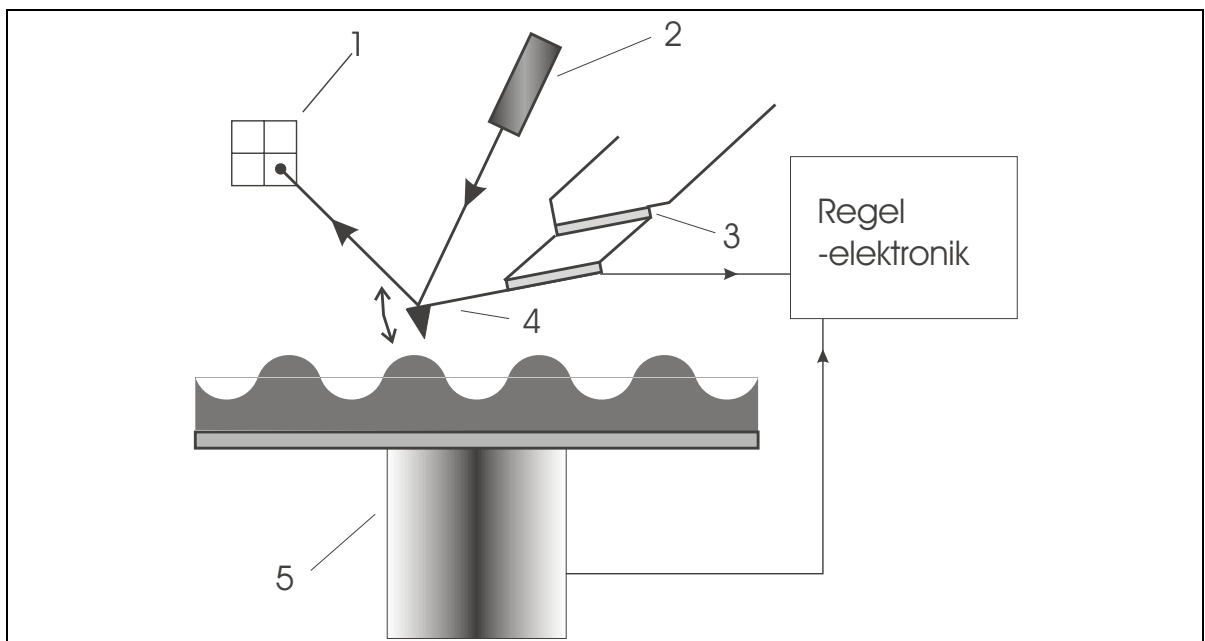


Abbildung 6.1.: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops: (1) geteilte Photodiode, (2) Laser, (3) Piezoresonator, (4) Blattfeder mit Spitze, (5) Piezo Scanner

6. Experimentelle Durchführung

der Rasterkraftmikroskopie, dem so genannten “contact mode”, berührt die Spitze die Oberfläche und wird durch die kurzreichweitige Born’sche Abstoßung zwischen Probe und Spitze ausgelenkt. Während einer Messung wird dann entweder die Auslenkung der Blattfeder (und damit die Andruckkraft) oder die mittlere Höhe über der Oberfläche konstant gehalten. Obwohl die Andruckkräfte im “contact mode” kleiner als 10^{-9}N sind, sind sie damit mit van-der-Waals Kräften vergleichbar, die in der Größenordnung von 10^{-11}N liegen. Die im “contact mode” auftretenden Kräfte können daher Kohäsion in amorphen organischen Festkörpern übertreffen und somit zu irreversiblen Schädigungen der Oberfläche sowie zu Artefakten im Mikroskopiebild führen [142].

Eine Möglichkeit die auf die Oberfläche einwirkenden Kräfte zu minimieren, ist die Verwendung von Messmodi in denen die Probenspitze in oszillierende Bewegungen versetzt wird und nur kurzzeitig mit der Probe in Wechselwirkung tritt. Dabei wird der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche in Abhängigkeit von der Schwingungsamplitude so gewählt, dass die Wechselwirkung nur im Bereich der maximalen Annäherung stattfindet. Als Regelgröße dient nicht die eigentliche Wechselwirkung sondern Änderungen im Gradienten des Wechselwirkungspotentials, die eine Verschiebung in der Eigenfrequenz der Blattfeder hervorrufen.

Je nach Art der Wechselwirkung lassen sich wiederum zwei verschiedene Messmodi unterscheiden:

“Tapping mode”

Im “tapping mode” (auch als “intermittend-contact mode” bezeichnet) wird die Blattfeder knapp unterhalb ihrer Eigenfrequenz zu Schwingungen mit einer großen Amplitude angeregt. Bei Annäherung an die Probenoberfläche wird die Eigenfrequenz der Blattfeder in Folge der Wechselwirkung verkleinert. Damit nähert sich die Anregungsfrequenz der Eigenfrequenz und die Amplitude der Blattfeder vergrößert sich (siehe Abbildung 6.2). Somit wird der repulsive Bereich der in Abbildung 6.3 dargestellten Kraft-Abstand Kurve erreicht und die Probenspitze berührt die Oberfläche kurzzeitig. Aufgrund der hohen Anregungsfrequenzen zeigen die meisten organischen Materialien ein elastisches Verhalten während der Berührung, wodurch die Spitze nur geringfügig in die Probe eindringt. Außerdem treten keine lateralen Kräfte bei der Einwirkung auf die Oberfläche auf, so dass Schäden an der Probenoberfläche weitestgehend minimiert werden.

“Non-contact mode”

Im “non-contact mode” wird die Blattfeder bei einer Frequenz oberhalb der

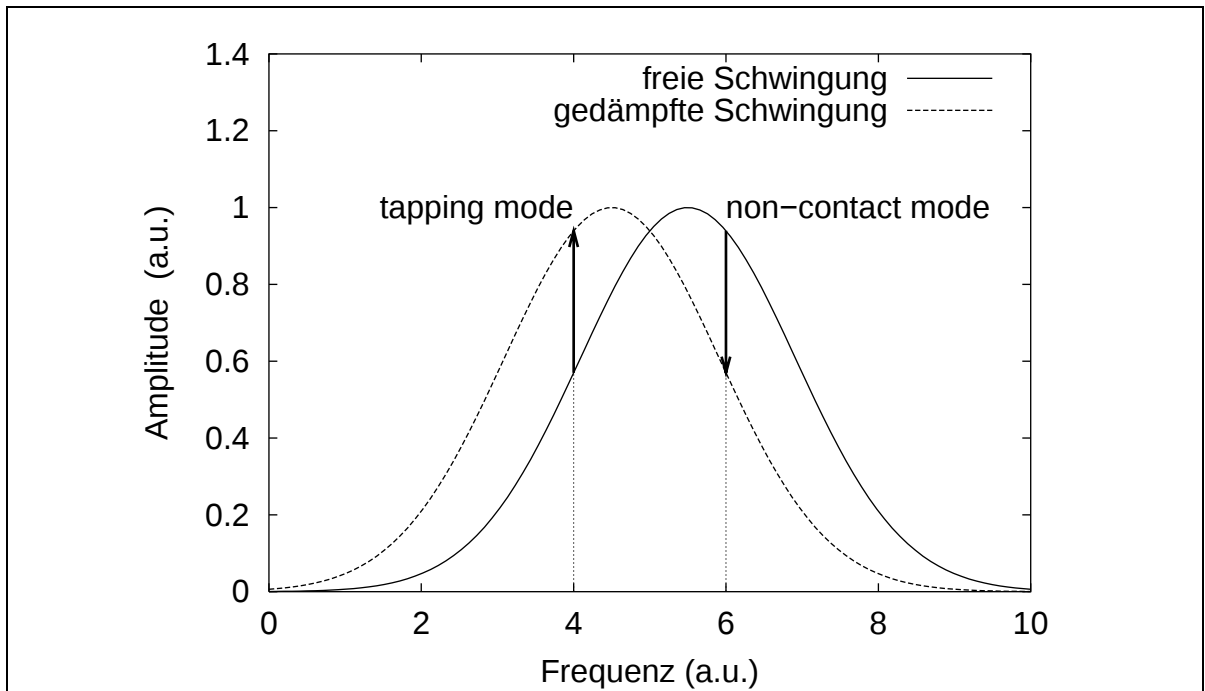


Abbildung 6.2.: Frequenzverschiebung bei Annäherung an die Probenoberfläche. Die Wechselwirkung mit der Oberfläche bewirkt eine Verschiebung der Eigenfrequenz. Dies führt in Falle des “tapping mode” zu einer Vergrößerung und beim “non-contact mode” zu einer Verringerung der Schwingungsamplitude.

Eigenfrequenz mit einer kleinen Amplitude betrieben. Bei einer Annäherung an die Probenoberfläche wird bereits im Bereich der attraktiven Wechselwirkung die Amplitude der Eigenschwingung verkleinert (siehe Abbildungen 6.2+ 6.3). Aufgrund der geringen Schwingungsamplitude reicht diese Dämpfung aus, um zu verhindern, dass die Spitze die Oberfläche berührt.

In beiden Messmodi wird der mittlere Abstand zwischen Spitze und Oberfläche so nachgeregelt, dass der Gradient der Kraft-Abstand Kurve im Umkehrpunkt der Spitze konstant ist.

Da die zu untersuchenden amorphen Polymere relativ weich sind, wurden sie im “non-contact mode” vermessen. Hierzu diente ein Park Auto-Probe CP Rasterkraftmikroskop ausgestattet mit einem Scankopf, der eine laterale Bewegung der Probe über einen Bereich von $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ gestattet. Als Sonden wurden “Ultralever”-Spitzen mit einem Öffnungswinkel von 12° verwendet. Die Spitzen waren an einer V-förmigen Blattfeder mit einer typischen Resonanzfrequenz von 70kHz bzw. 380kHz befestigt. Zur Entkoppelung des Rasterkraftmikroskops von Umgebungsschwingungen diente eine schwingungsgedämpfter Tisch der Firma Halcyonics, der Schwingungen im Bereich von 0.6Hz bis 100Hz aktiv dämpft. Schwingungen mit geringerer Frequenz wurden durch die Verwendung einer schweren Marmorplatte als Unterlage des aktiven Dämpfungstischs

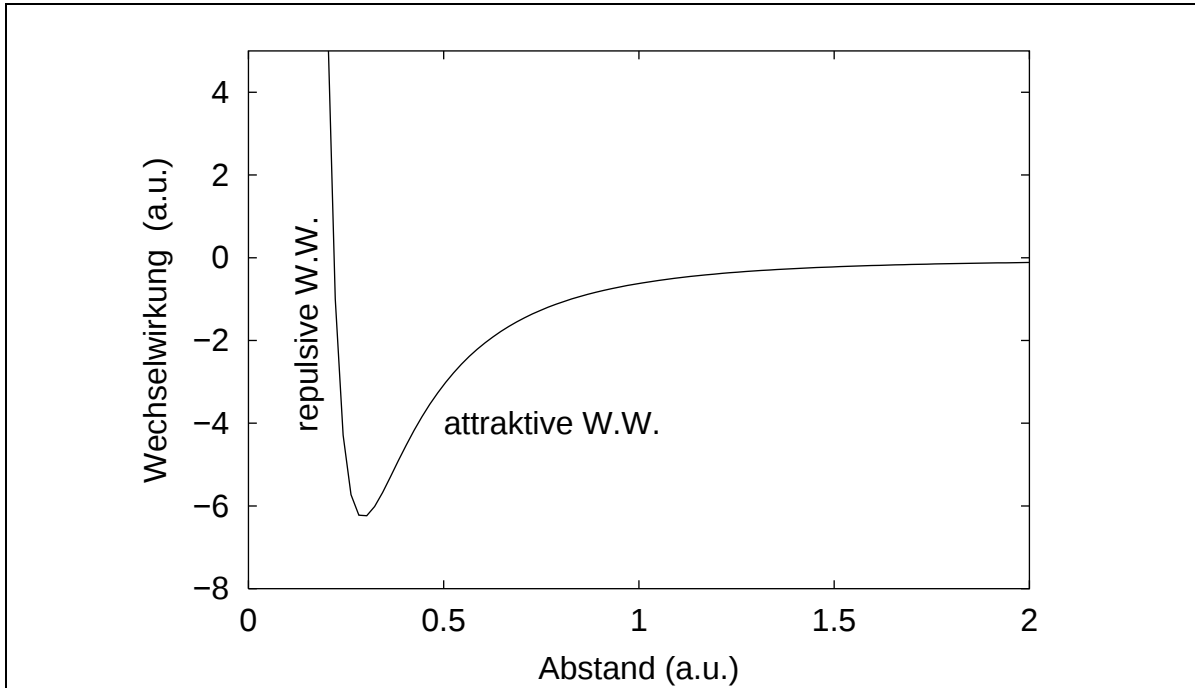


Abbildung 6.3.: Schematische Darstellung des Wechselwirkungspotentials als Funktion des Abstands von der Oberfläche: “Contact-” und “tapping-mode” arbeiten im Bereich repulsiver Wechselwirkung, “non-contact mode” im Bereich attraktiver Wechselwirkung.

zusätzlich minimiert.

Die Rasterkraftmikroskopie im “non-contact mode” ermöglicht eine schnelle, zerstörungsfreie Untersuchung der Probenoberfläche. Sie benötigt jedoch eine sehr sorgfältige Wahl der Betriebsparameter, um die Ergebnisse der Mikroskopieaufnahmen nicht durch Artefakte zu verfälschen. Um die Vermeidung falscher Betriebsparameter sicherzustellen, wurde beim Untersuchen der Proben im Allgemeinen nach dem in Abbildung 6.4 gezeigten Schema vorgegangen. Die grundlegenden Betriebsparameter wurden bei einem lateralen Scanbereich ermittelt, der in seiner Größe so gewählt wurde, dass eine große Anzahl der zu untersuchenden Strukturen gut aufgelöst wurde (typischerweise $5\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$). Hierbei wurde das Topographiesignal sowohl bei der Hin- als Rückbewegung der Spitze aufgenommen. Dies diente zur Optimierung der Regelparameter für die Nachführung der z-Position, so dass Artefakte in Scanrichtung (das so genannten “Ghosting”) vermieden wurden. Nach Ermittlung der optimalen Betriebsparameter wurde der Scanbereich auf den kleinsten Ausschnitt reduziert und von da aus kontinuierlich vergrößert. Auf diese Weise konnten Berührungen der Probenoberfläche und daraus resultierenden Schäden auf einfachen Weg festgestellt werden. Im Falle einer Berührung wurde die Qualität der Spitze verifiziert und die Messung anschließend wiederholt. Als letzter Test auf das Fehlen von Artefakten diente die Berechnung der spektralen Lei-

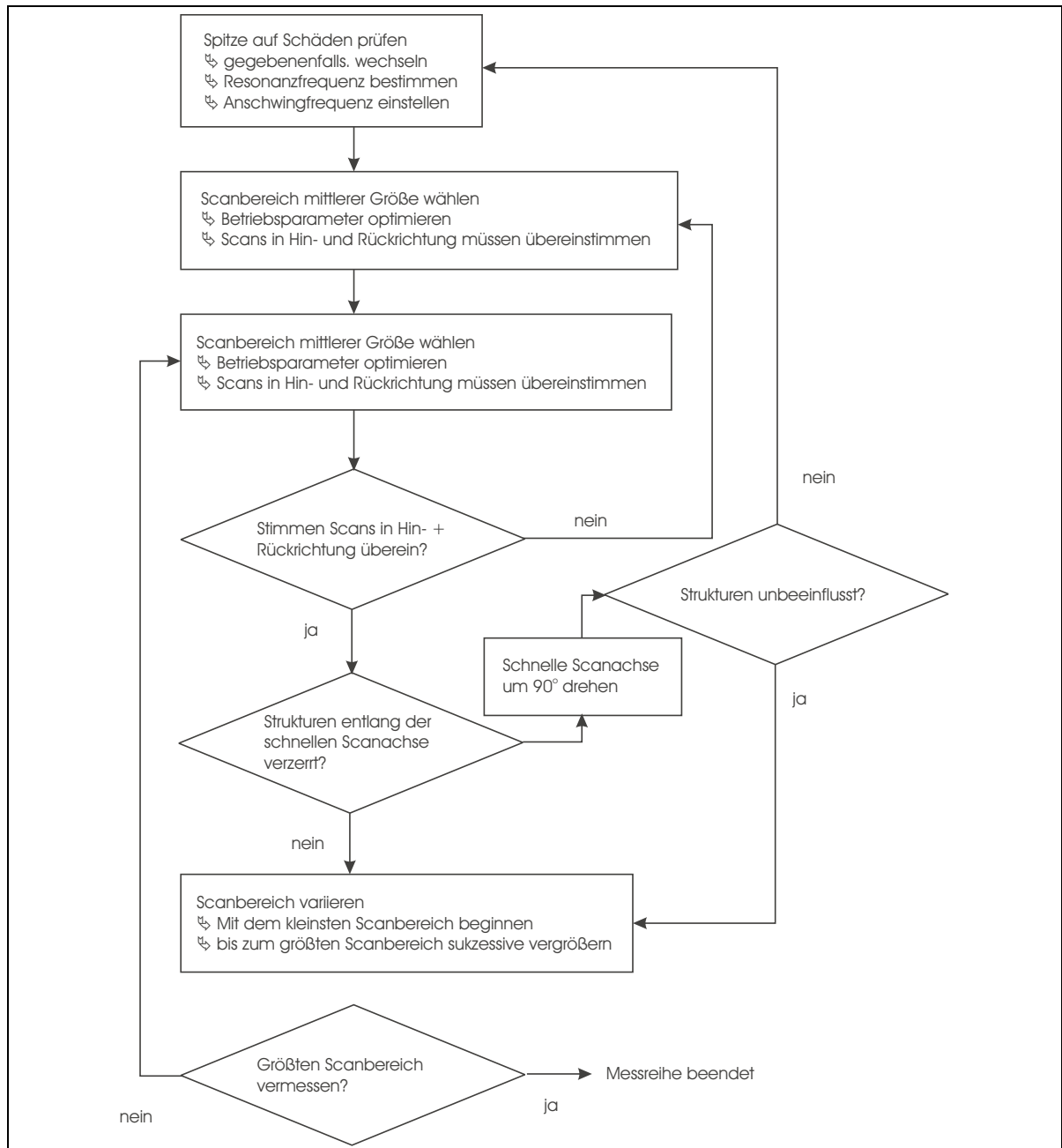


Abbildung 6.4.: Schematische Darstellung der Vorgehensweise bei der Aufnahme einer Serie von SFM Bildern mit verschiedenen Auflösungen: Durch die Variation der Bildgröße von klein zu groß und die permanente Kontrolle der Arbeitsparameter wird eine Qualitätskontrolle erreicht.

stungsdichtefunktion der einzelnen Auflösungsseries. Sind die Aufnahmen bei verschiedenen Auflösungen frei von Artefakten, so lassen sich die einzelnen Leistungsdichten zu einer gemeinsamen Masterkurve kombinieren. War dies für eine Messserie der Fall, so wurde davon ausgegangen, dass sie ein statistisch repräsentatives Bild der Oberfläche darstellt. Generell ist in allen Variationen der Rasterkraftmikroskopie zu beachten, dass das aufgezeichnete Topographiesignal eine Faltung der realen Topographie mit der

Form der zum Abtasten verwendeten Spitze darstellt und daher in Detailaussagen kritisch verifiziert werden muss. Das vorgestellte Schema zur Qualitätssicherung gestattet es daher, auf einfache Weise starke Veränderungen in der Form der abtastenden Spitze zu erkennen.

6.2. Röntgenreflexions-Messungen

Messungen der Röntgenreflexion wurden an zwei Laborgeräten am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz durchgeführt.

Das erste Gerät ist ein am MPI für Polymerforschung eigens für diesen Zweck gebautes Röntgenreflektometer. Als Röntgenquelle dient eine RIGAKU RV-300 Drehanode mit einem Kupfertarget. Diese Drehanode hat eine maximale Leistung von 18kW, wurde jedoch typischerweise mit einer Leistung von 10kW (wahlweise in Strich- oder Punktfokussierung) betrieben. Ein Nickelfilter unterdrückt die vom Target ausgehende $\text{Cu} - \text{K}_\beta$ Linie und Bremsstrahlung gegenüber der $\text{Cu} - \text{K}_\alpha$ Linie. Durch die Verwendung von Aluminium Absorbern unterschiedlicher Dicke kann die Strahlungsintensität soweit abgeschwächt werden, dass Messungen im Bereich der Totalreflektionskante möglich sind. Ein hinter den Absorbern installierter Strahlungsmonitor ermöglicht eine Normierung auf den realen Fluss am Probenort und somit die problemlose Kombination von Messungen mit verschiedenen Absorberstärken. Zur Kollimation dienen zwei Spaltblenden mit einer Breite von $50\mu\text{m}$ und $100\mu\text{m}$. Ein NaI-Szintillationszähler, dem ein Graphit-Kristall zur Monochromatisierung der $\text{Cu} - \text{K}_\alpha$ Linie und eine Spaltblende zur Unterdrückung des Untergrundes vorgeschaltet sind, dient zur Detektion der reflektierten Strahlung. Die hierdurch erreichte Wellenlängenunschärfe beträgt $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx 0.014$. Typische Messzeiten liegen im Bereich von 2 - 24h und variieren je nach Probendicke und gewünschter Statistik. Die durch die Divergenz des Primärstrahles begrenzte maximale Filmdicke liegt bei ca. 200nm. Das Reflektometer arbeitet mit einer vertikalen Probenanordnung in $\theta - 2\theta$ Geometrie, in welcher der Einfallswinkel θ durch Drehen der Probe variiert wird und der Detektor dabei in 2θ Schritten nachgeführt wird. Eine detailliertere Darstellung des Versuchsaufbaus findet sich bei Foster et al. [146].

Als zweites Röntgenreflektometer wurde ein $\theta - \theta$ XTD 3003 Diffraktometer der Firma Seifert im Reflexionsmodus verwendet. Dieses Diffraktometer zeichnet sich durch eine horizontale Probenposition aus, bei der der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung durch gegenseitiges Verfahren der Röntgenquelle und des Detektors variiert wird. Zur Monochromatisierung der $\text{Cu} - \text{K}_\alpha$ - Linie ($\lambda = 1.54\text{\AA}$) und Kollimation des Strahls dient ein Ge(100)-Doppelkristallmonochromator. Durch die Kristalloptik wird mit der feststehenden Röntgenröhre ein Fluss am Probenort erreicht, der den Werten des

Röntgenreflektometers an der Drehanode übertrifft. Weiterhin erniedrigt die Kristalloptik in Kombination mit einer Schneidblende über der Probe den Untergrund erheblich, so dass es bei genügend glatten Filmen möglich ist, Reflektivitäten deutlich kleiner als 10^{-7} zu messen. Typische Messzeiten hierfür liegen zwischen 2h und 12h, wobei die maximale Filmdicke ebenfalls bei ungefähr 200nm liegt.

6.3. Synchrotronstrahlungsexperimente

Die Synchrotronexperimente zur Oberflächenstreuung im Bereich der Totalreflexion wurden an der BW4 Messstrecke des “Hamburger Synchrotron Labor” (HASYLAB) beim “Deutschen Elektronen Synchrotron” (DESY) in Hamburg, sowie an der ID10B Messstrecke der “European Synchrotron Radiation Facility” (ESRF) in Grenoble durchgeführt. Da neben der diffusen Streuung in der Reflexionsebene auch die Untersuchung der Streuung aus der Reflexionsebene hinaus im Mittelpunkt des Interesses stand, war es notwendig die Streuexperimente aus Intensitätsgründen an Wiggler- bzw. Undulatormessstrecken durchzuführen.

6.3.1. Die BW4 Messstrecke am HASYLAB

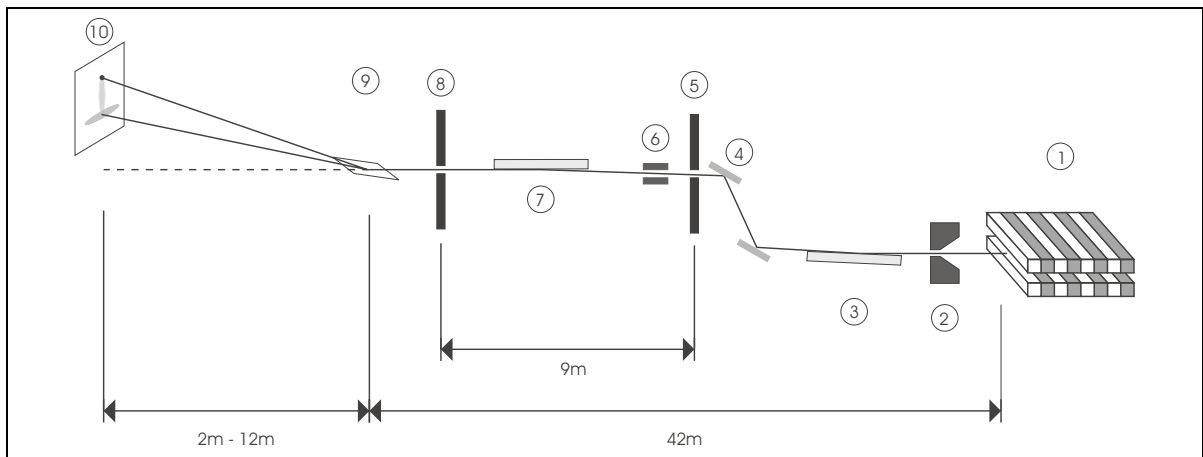


Abbildung 6.5.: Schematischer Aufbau der BW4 Messstrecke in Reflektionsgeometrie. Die einzelnen Komponenten werden im Text im Detail beschrieben.

Die BW4 Messstrecke ist schematisch in Abbildung 6.5 dargestellt. Sie befindet sich an einem 38 poligen Wiggler (1) des DORIS Speicherrings, der mit einem Gap von 30mm betrieben wird. Aufgrund der Auslegung der Messstrecke als Ultra-Kleinwinkelstreuungsstrecke und den damit verbundenen Anforderungen an die Kollimation des Strahls, ist die Messhütte ca. 42m vom Wiggler entfernt. Der weiße Strahl passiert zunächst einen Kippabsorber (2), der zur Reduzierung der Primärstrahlintensität bei

6. Experimentelle Durchführung

stark streuenden Proben dient. Anschließend fokussiert ein erster Toroidspiegel (3) den Strahl in der Horizontalen. Der fokussierte Strahl wird im Folgenden durch einen wassergekühlten Si(111) Doppelkristallmonochromator (4) auf die gewünschte Wellenlänge monochromatisiert und durch einen ersten Präzisionskreuzschlitz (5) auf die gewünschte Größe und Divergenz kollimiert. Gleich hinter dem ersten Kreuzschlitz ist eine Ionisationskammer (6) zur Messung der Primärstrahlintensität angebracht. Typischerweise liegt der Photonenfluss in einer Größenordnung von 10^{12} ph/s bei einer Energie von 8keV. Nach der Ionisationskammer passiert der monochromatische Strahl noch einen weiteren Kreuzschlitz (8), der zur Beseitigung eventueller Blendenstreuung des 9m entfernten ersten Kreuzschlitzes dient. Im Laufe der Dissertation wurde der Aufbau der Messstrecke um einen weiteren fokussierenden Spiegel (7) erweitert. Dieser Spiegel befindet sich zwischen der Ionisationskammer und dem zweiten Kreuzschlitzpaar. Er fokussiert den Strahl in der Vertikalen und lenkt ihn ferner in eine Richtung parallel zur optischen Bank, was die Ausrichtung der experimentellen Aufbauten wesentlich erleichtert. Zur Positionierung der Probe im Strahl diente ein Zweikreis-Goniometer in Verbindung mit einem x,y,z-Tisch (9). Das gesamte Goniometer ist in einem Vakuumrezipienten montiert, der von der restlichen Messstrecke durch ein Kaptonfenster getrennt ist. Um einen erhöhten Untergrund durch Luftstreuung zu vermeiden, wird die gesamte Messstrecke während der Messung durch mehrere Turbomolekularpumpen evakuiert. Eine aktuelle Beschreibung der Messstrecke findet sich in [147].

Zur Detektion der gestreuten Strahlung dient ein 2D-Flachenzähler (10) mit einer aktiven Flächen von $185\text{mm} \times 185\text{mm}$ und einer Auflösung von 512×512 Pixel. Je nach gewünschter Auflösung befand sich der Detektor in einem Abstand von 2.9m bis 12 m von der Probe in Kombination mit Wellenlängen von $1.13\text{\AA}$, $1.38\text{\AA}$ und $1.54\text{\AA}$. Da die Messung der Oberflächenstreuung in Reflexionsgeometrie erfolgten, ist der kleinste auflösbare Impulsübertrag Δq_y nur noch durch die Detektorauflösung und das Primärstrahlprofil begrenzt. Dies ermöglicht es, die Auflösung gegenüber der Ultra-Kleinwinkelstreuung in Transmissionsgeometrie um mehr als eine Größenordnung auf $3 \times 10^{-4} \text{\AA}^{-1}$ zu erhöhen [105]. Die im Vergleich zur klassischen Kleinwinkelstreuung geringen gestreuten Intensitäten bedingen jedoch eine deutliche Verlängerung, der Messzeit, welche mit dem beschriebenen Aufbau im Bereich von 3h - 4h pro 2D-Detektorbild liegt.

6.3.1.1. Probenjustage

Da die Messungen in Reflexionsgeometrie in Bezug auf die Lage des Primärstrahls stark asymmetrisch sind, bietet es sich an, den Detektor soweit als möglich in Richtung des spekulären Reflexes zu verschieben, um so die nutzbare Detektorfläche zu maximie-

ren. Hierzu wurde ein asymmetrischer Flansch am Ende des Detektorrohres verwendet. Bei Experimenten im Kleinwinkelabstand von 2.9m verdeckte ein Beamstop den Primärstrahl, um eine irreversible Schädigung des Detektors zu verhindern. Aus der damit bekannten Kanallage des Primärstrahles ($\#_{prim}$), der Pixelgröße (Δ_{pix}) und dem Abstand Probe-Detektor (d_{PD}) kann dann der Einfallswinkel α_i anhand der Kanallage des spekulären Reflexes ($\#_{spek}$) durch

$$\alpha_i = \arctan \left(\frac{\Delta_{pix} (\#_{spek} - \#_{prim})}{d_{PD}} \right) \quad (6.1)$$

berechnet werden.

Bei Experimenten im Ultrakleinwinkelabstand von 12m trifft der Primärstrahl die aktive Detektorfläche nicht mehr. Eine genaue Bestimmung der Primärstrahllage aus dem Streubild ist dadurch unmöglich. Es ist daher nötig, die Primärstrahllage auf indirektem Weg zu bestimmen. Hierbei wird die Tatsache ausgenutzt, dass die Lage des spekulären Peaks durch die Beziehung

$$\#_{spek} = \alpha_i + \alpha_f \equiv 2\alpha_i \quad (6.2)$$

und die Lage des Yoneda-Peaks durch

$$\#_{yon} = \alpha_i + \alpha_c \quad (6.3)$$

gegeben ist. Zunächst wird eine Reihe von Detektorscans (siehe Abschnitt 3.7.1) als Funktion des Einfallswinkels aufgenommen und in jedem dieser Detektorscans jeweils die Position des spekulären und Yoneda-Peaks bestimmt. An die so ermittelten Peak Positionen werden zwei Regressionsgeraden angepasst, die sich am kritischen Winkel α_c der Totalreflektion schneiden (dargestellt in Abbildung 6.6). Ist der kritische Winkel des Streuers, wie im Falle eines gereinigten Siliziumwafers eindeutig bekannt, so kann nun die Primärstrahllage, sowie der Winkeloffset des Goniometers. aus den Regressionsgeraden bestimmt werden.

6.3.2. ESRF Messstrecke ID10B

Die ID10B Messstrecke wurde speziell zur Untersuchung von Oberflächenstreuung an weicher kondensierter Materie konzipiert und zeichnet sich vor allem durch ihre hohe Brillanz und geringe Strahldivergenz aus. Sie teilt sich zwei U42 Undulatoren des ESRF Speicherringes mit der ID10A Messstrecke. Ein Teil des weißen Strahls aus den Undulatoren wird über einen Diamant (111) Kristall als Strahlteiler in die Optik der

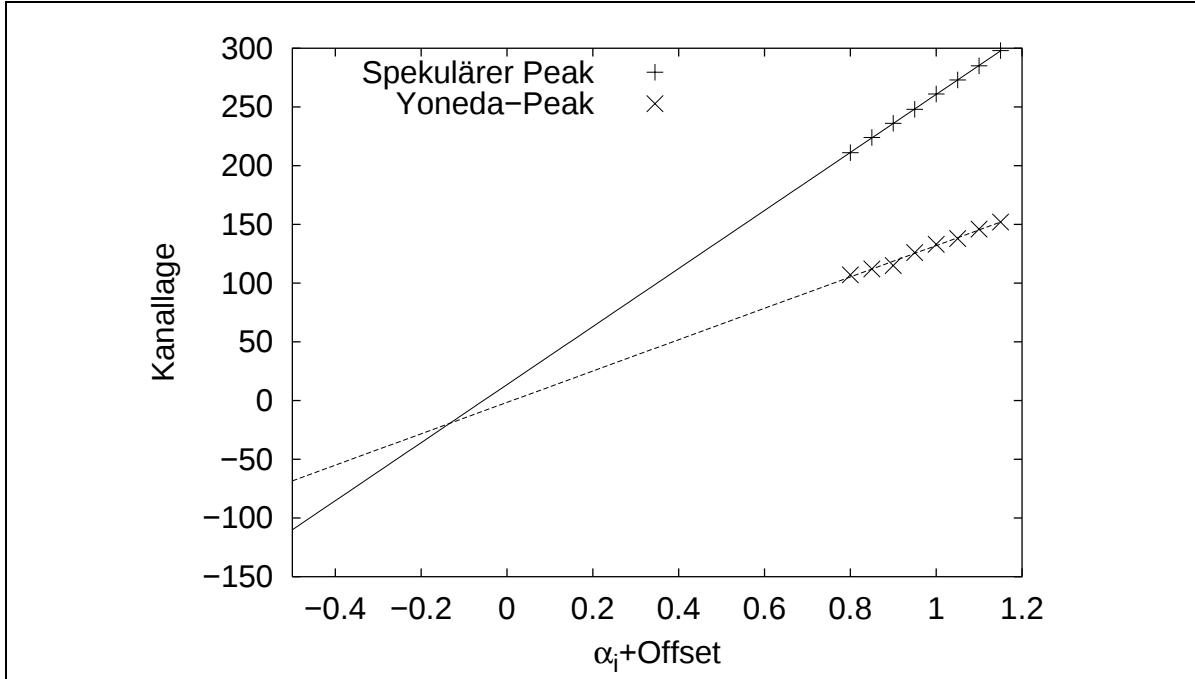


Abbildung 6.6.: Kanallage des spekulären und des Yoneda-Peaks im Abhängigkeit vom Einfallswinkel α_i : Die Regressionsgeraden treffen sich am kritischen Winkel α_c der Totalreflektion und erlauben somit eine Bestimmung des Goniometeroffsets und der Primärstrahlage.

ID10B Messstrecke geleitet. Die Optik besteht aus einem Diamant(111) Doppelkristallmonochromator, der die gewünschte Wellenlänge herausfiltert. Bei einer Wellenlänge von $1.55\text{\AA}$ beträgt die Energieunschärfe $\frac{\Delta E}{E} \approx 6 \times 10^{-5}$. Der Strahl hat eine typische Dimension von $1.0 \times 0.5\text{mm}^2$ bei einer Divergenz von $28 \times 17\mu\text{rad}^2$ ($H \times V$; FWHM) und einer Intensität von 10^{11}ph/s . Die Probe wurde in einem evakuierten Rezipienten in horizontaler Ausrichtung auf einem Zweikreis Goniometer mit z-Tisch fixiert. Zur Erfassung der Messwerte diente ein eindimensionaler, 150mm langer Detektor mit einem Si(111) Analysatorkristall, der senkrecht zur Probenebene ausgerichtet war. Der Detektor ist auf einem Goniometerarm 671mm von der Probe entfernt angebracht und verfügt über ein mit Helium gefülltes Strahlrohr zur Unterdrückung der Luftstreuung. Das Goniometer ermöglichte eine Rotation des Detektors um die z-Achse der Probe, so dass es möglich ist, sowohl Detektor-Scans als auch Off-Detektorscan aufzunehmen. Die Auflösung in q_y wurde in diesem Aufbau durch die Güte des Si-Analysatorkristalls sowie dem Abstand zur Probe bestimmt und betrug $\Delta q_y = 4.96 \times 10^{-4}\text{\AA}^{-1}$. Die Lage des Primärstrahls wurde mit Abschwächern direkt auf dem Detektor bestimmt. Im weiteren Verlauf des Experiments wurde der Primärstrahl durch einen Beamstop vom Detektor ferngehalten. Selbst mit vollständig luftleeren Strahlengang erwies sich der Strahlungsuntergrund als zu hoch, so dass er die Messwerte verfälschte. Aus diesem Grund wurde eine Schneidblende oberhalb der Probe in den Strahlengang gebracht,

welche den Untergrund sehr effektiv vom Detektor fernhielt, so dass er im Bereich des Messsignals als vernachlässigbar klein angesehen werden kann.

6.4. Neutronen Streuexperimente

Neben der Verwendung von Röntgenstrahlen ist die Verwendung von Neutronenstrahlung gerade bei der Untersuchung von Polymeren von besonderem Wert. Sie gestattet es, in Polymersystemen, welche aufgrund ähnlicher Elektronendichten keinen starken Kontrast in Röntgenuntersuchungen bieten, durch selektive Deuterierung einen Streukontrast zu erzeugen.

Im Gegensatz zu Röntgenexperimenten ist der Neutronenfluss vergleichsweise gering. Es erwies sich daher nicht als praktikabel vorhandene Reflektometer für Out-of-plane Messungen zu verwenden, da sie aus Flussgründen bezüglich ihrer Kollimation auf eine Schlitzkollimation und somit auf eine Integration über q_y festgelegt sind. Daher wurden die Oberflächenstreuungsexperimente mit Neutronen an klassischen Kleinwinkelmessplätzen durchgeführt, die einen akzeptablen Kompromiss zwischen Fluss und Kollimation boten.

6.4.1. Neutronen Kleinwinkelstreumessstrecke SANS-2

Die Kleinwinkelstreumessstrecke SANS-2 befindet sich am 5MW Forschungsreaktor FRGII des GKSS Forschungszentrums in Geesthacht. Sie stellt eine klassische Kleinwinkelstreumessstrecke mit einer variablen Kollimationsstrecke von 2-15.5m und einem Proben-Detektor Abstand von 1.5-18m dar. Ein 20%-Geschwindigkeitsselektor dient zur Wahl der experimentellen Wellenlänge. Die Kollimationsstrecke besteht aus Blendenrädern im Abstand von 2m, die mit einer Reihe von vorgefertigten kreisförmigen oder quadratischen Blenden mit Abmessungen von 10mm bis 40mm bestückt sind. Eine zur Erhöhung der Auflösung in q_y nötige Schlitzblende mit einer Spaltbreite 5mm steht auf diesen Blendenrädern nicht zur Verfügung, kann jedoch an der Spitze eines Vakuumrohres variabler Länge befestigt werden. Die Probe ist vertikal in einem Probenhalter eingespannt, der über einen Translations- und einen Rotationsfreiheitsgrad zur Justage der Probe verfügt. Zur Datenaquisition steht ein BF_3 gefüllter, zweidimensionaler Detektor mit einer Pixelgröße von 4.4mm und einer Auflösung von 128×128 Pixel zur Verfügung. Der Detektor ist um 45° gedreht und steht somit rauteförmig auf einer Ecke. Er besitzt einen mit Cadmium ausgekleideten Beamstop, der in seiner Position auf die Mitte des Detektors festgelegt ist aber gänzlich entfernt werden kann.

Für die Messungen in Reflexionsgeometrie wurde die maximale Kollimationslänge

6. Experimentelle Durchführung

von 15.5m und ein Proben-Detektor Abstand von 18m gewählt. Da die aktive Fläche des halben Detektors unter diesen Bedingungen zu klein ist, um ein Streubild mit separiertem spekulären- und Yoneda-Peak aufzunehmen, wurde der Beamstop entfernt und das gesamte 20m Detektorrohr aus dem Strahlengang hinausgeschwenkt. Dadurch wurde der Primärstrahl in einer Ecke des Detektors platziert. Eine Schädigung des Detektors durch den Primärstrahl war durch die hohe Kollimation in Kombination mit der verwendeten Wellenlänge von $7\text{\AA}$ (die abseits des Wellenlängenmaximums der kalten Quelle von $4\text{\AA}$ liegt) nicht zu befürchten. Bedingt durch den geringen Gesamtfluss betrugen die Messzeiten pro Detektorbild 48h - 72h, so dass sich eine Durchführung größerer experimenteller Serien an der SANS-2 Messstrecke als unpraktikabel erwies, und zu diesem Zweck auf Messstrecken mit höherem Fluss am Forschungsreaktor des ILL ausgewichen wurde.

6.4.2. Die Messstrecke D22 am ILL

Um hohen experimentellen Anforderungen an die Kollimation und den damit verbundenen geringen Fluss gerecht zu werden, wurden die Oberflächenstreuungsexperimente mit Neutronen an der D22 Messstrecke des 50MW Forschungsreaktor am ILL in Grenoble [148] durchgeführt.

Wie bei der SANS-2 Messstrecke in Geesthacht diente ein Geschwindigkeitsselektor zur Monochromatisierung der Neutronen. Seine Wellenlängenauflösung betrug $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 10\%$. Die Länge der Kollimationsstrecke betrug 17.60m. Auf der Seite der kalten Quelle wurde eine runde Blende mit einem Durchmesser von 20mm verwendet. Probenseitig wurde eine eigens für diese Messungen gefertigte $10\text{mm} \times 2.5\text{mm}$ Schlitzblende an einem Vakuumrohr angebracht und durch Ausziehen des Vakkumrohrs möglichst nahe an der vertikal fixierten Probe platziert. Als Detektor diente ein ^3He gefüllter 2D-Detektor mit einer Pixelgröße von $7.5 \times 7.5\text{mm}^2$ und 128×128 Pixel. Der Detektor wurde in einem Abstand von 17.655m von der Probe platziert und innerhalb des Detektorrohres 50cm aus dem Strahl gefahren. Hierdurch befand sich der Primärstrahl am Rande des aktiven Detektorfensters, wo er durch einen freibeweglichen Strahlenfänger vom Detektor abgeschirmt wurde. Als Probenort diente ein vertikaler Probenhalter mit Cadmiumschürze, der auf einem x,y,z-Tisch mit Goniometer befestigt war.

Die einzelnen Messungen wurden mit Wellenlängen von $7\text{\AA}$ und $14\text{\AA}$ bei fixem Einfallswinkel durchgeführt, womit eine Auflösung in out-of-plane Richtung von $\Delta q_y = 3.82 \times 10^{-4}\text{\AA}^{-1}$ bzw. $1.41 \times 10^{-4}\text{\AA}^{-1}$ realisiert wurde. Unter diesen Betriebsbedingungen lagen typische Messzeiten im Bereich von 1h - 3h. Vor Auswertung der Ergebnisse wurden die Rohdaten weiterhin noch bezüglich der Detektoreffizienz korrigiert.

7. Einfluss der Mischbarkeit auf die Strukturbildung in dünnen Filmen

7.1. Zielsetzung

Aufgrund der breiten Anwendungsbasis dünner Polymerfilme im Bereich der “High-Tech”-Applikationen wie optischen Vergütungen, dielektrischen Isolationsschichten oder biokompatiblen Beschichtungen im Medizinbereich, ist ein Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in dünnen Filmen von großem Interesse. Neben Filmen aus einer einzigen Komponente sind Mehrkomponentensysteme von großer Bedeutung, da sie eine Möglichkeit eröffnen das geforderte Eigenschaftsprofil durch Synergieeffekte der einzelnen Komponenten auf möglichst ökonomische Weise zu erreichen.

Hierbei ist neben den physikalischen Eigenschaften der Schichten, wie beispielsweise den dielektrischen Konstanten, den Brechungsindices oder der Oberflächenladung, auch die Struktur und Topologie der Oberfläche eine Einflussgröße, die über die Funktionalität der dünnen Schicht entscheidet. So sind zum Beispiel laterale Strukturen mit Ausdehnungen im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts aufgrund von Streuverlusten für optische Vergütungen ungeeignet, für eine Anti-Reflex Beschichtung jedoch durchaus erwünscht.

In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele der Strukturbildung in dünnen Mischungsfilmen aus unverträglichen Polymeren. Diese Studien beschäftigen sich jedoch ausschließlich mit dem Einfluss verschiedener Oberflächen auf die Strukturbildung [3, 5, 10, 11, 48–51, 54], der Strukturbildungskinetik [149–152] oder dem Einfluss der Zusammensetzung und des Lösungsmittels auf die Morphologie der dünnen Filme [8, 9, 11, 45, 46]. Bei der Betrachtung der Strukturbildung wurden dabei die Verträglichkeit der gemischten Polymere sowie die Umgebungsbedingungen während der Filmbildung zumeist gar nicht oder nur unsystematisch variiert.

Eine systematische Untersuchung des Einflusses der Verträglichkeit auf die Strukturbildung bot sich somit an, um einen Beitrag zum Verständnis der Entmischungsphäno-

7. Einfluss der Mischbarkeit auf die Strukturbildung in dünnen Filmen

mene in dünnen Filmen zu leisten. Bei der im Folgenden beschriebenen Untersuchung wird ausschließlich die Verträglichkeit der gemischten Polymere variiert. Weitere Einflussgrößen wie die verwendeten Substrate und die Präparationsbedingungen wurden dabei nicht verändert, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Weiterhin wurde die Filmdicke der resultierenden Filme bewusst kleiner als 100nm gewählt, so dass eine oberflächengerichtete spinodale Entmischung im Falle stark unverträglicher Polymermischungen unterdrückt wird [3].

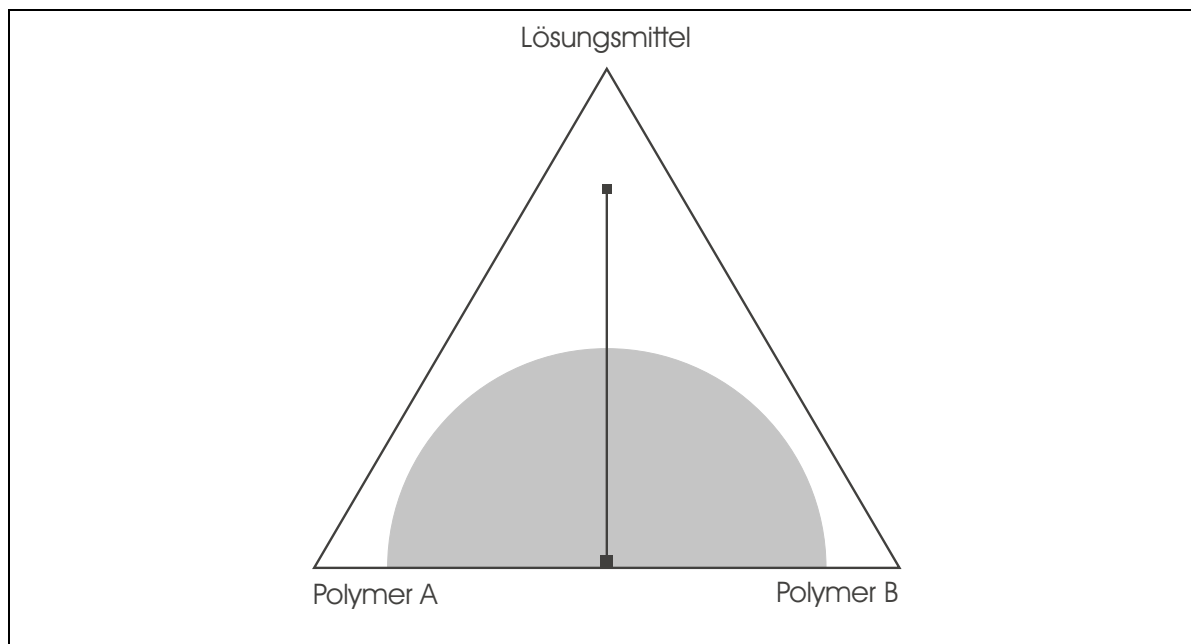


Abbildung 7.1.: Schematische Darstellung des Weges durch das Phasendiagramm während des Schleuderbeschichtens für eine Mischung mit $\phi = 0.5$: Der graue Bereich bezeichnet das Zweiphasengebiet.

7.2. Probensystem

Zur systematischen Untersuchung der Strukturbildung in dünnen Polymer dienen die in Kapitel 5.1 eingeführten Poly-styrol-stat-para-brom-styrol Copolymere, bei denen die Mischbarkeit über die Differenz im Bromierungsgrad eingestellt werden kann (s. Gleichung 2.10). Insgesamt wurden drei Probenserien präpariert, in denen das $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$ Copolymer mit je einem $\text{PBr}_{0.07}\text{S}$, $\text{PBr}_{0.23}\text{S}$ oder $\text{PBr}_{0.67}\text{S}$ Copolymer gemischt wurde. Hierbei variiert je Probenserie der Volumenbruch ϕ des $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$ Copolymers von 0.9 bis 0.1 mit einer Schrittweite von 0.1. Die gesamte Polymerkonzentration der einzelnen Lösungen betrug jeweils 8.75mg/ml. Als Substrate dienten Siliziumwafer mit einer natürlichen Oxidschicht (Dicke $\approx 8\text{\AA}$), die nach der in Kapitel 5.2 beschriebenen Vorgehensweise gereinigt wurden. Die individuellen Filme wurden durch Schleuderbe-

schichten für 30s bei einer Umdrehungszahl von 2000min^{-1} präpariert (siehe Kapitel 5.4 für eine detaillierte Diskussion der Präparationsbedingungen und des Spincoat Prozesses). Die Gesamtdicke der so präparierten Filme lag im Bereich von 2-4 R_g , bezogen auf den Gyrationradius R_g der verwendeten Polymere (s. Tabelle 5.1).

Wie in Abbildung 7.1 schematisch dargestellt wurde die Polymerlösung während des Spincoat Prozesses durch ein schnelles Verdampfen des Lösungsmittels in ein Zweiphasengebiet gebracht. Diese Art des Sprunges in das Zweiphasengebiet wird auch als “solvent-quench” bezeichnet [46]. Sie stellt eine alternative Art der Präparation phasen-separierter Strukturen dar, die es insbesondere ermöglicht, Phasenseparationsphänomene aus einem wohldefinierten Ausgangszustand in Systemen zu untersuchen, bei denen eine Komponente oder auch das Substrat derart temperaturempfindlich sind, dass ein isotrop durchmischter Ausgangszustand durch Aufheizen nicht erreicht werden kann. Dies ist insbesondere in untersuchten System der Fall, in dem die kritische Temperatur auf über 1000K abgeschätzt werden kann [3, 47] und somit weit über der Zersetzungstemperatur der einzelnen Polymere liegt. Andererseits kann abhängig vom Lösungsmittel eine stark verschiedene Morphologie erreicht werden [11]. Im allgemeinen stellen die Entmischungsstrukturen somit einen durch metastabilen Nicht-Gleichgewichtszustand dar, welcher durch das glasartige Erstarren eingefroren wurde.

7.3. Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen der Oberfläche

Die Oberflächenstruktur, welche sich während des Spincoat Prozesses einstellte, wurde durch Rasterkraftmikroskopie (RKM) im “non-contact mode” (vergleiche Kapitel 6.1) untersucht. Hierzu wurden Aufnahmen mit einem Scanbereich von $80\mu\text{m}$, $20\mu\text{m}$, $5\mu\text{m}$ und $1.25\mu\text{m}$ aufgenommen, um sowohl eine Übersicht über die gesamte Topologie, als auch einen detaillierten Einblick in die Struktur der Oberfläche zu erhalten. Die Abbildungen 7.2, 7.3 und 7.4 zeigen die $20\mu\text{m}$ Aufnahmen der jeweiligen Mischungsreihen. Die Vollständige Darstellung der Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen finden sich im Anhang B.1 in Abbildung B.1 bis Abbildung B.12.

Für die beiden stark unverträglichen $\text{PBr}_{0.91}\text{S} / \text{PBr}_{0.07}\text{S}$ ($\chi = 0.323$) und $\text{PBr}_{0.91}\text{S} / \text{PBr}_{0.23}\text{S}$ ($\chi = 0.217$) Mischungsserien ergibt sich qualitativ das gleiche Bild wie in den Untersuchungen von Affrossman et al. [8, 9]. Die Topologie der Strukturen ändert sich von Löchern bei hohen PBr_xS Volumenbrüchen ($\phi = 0.9 \dots 0.7$) in eine inselartige Struktur bei geringeren PBr_xS Volumenbrüchen ($\phi \leq 0.6$), welche ihrerseits mit abnehmenden Volumenbruch ϕ beständig kleiner wird. Bei der nur schwach unver-

7. Einfluss der Mischbarkeit auf die Strukturbildung in dünnen Filmen

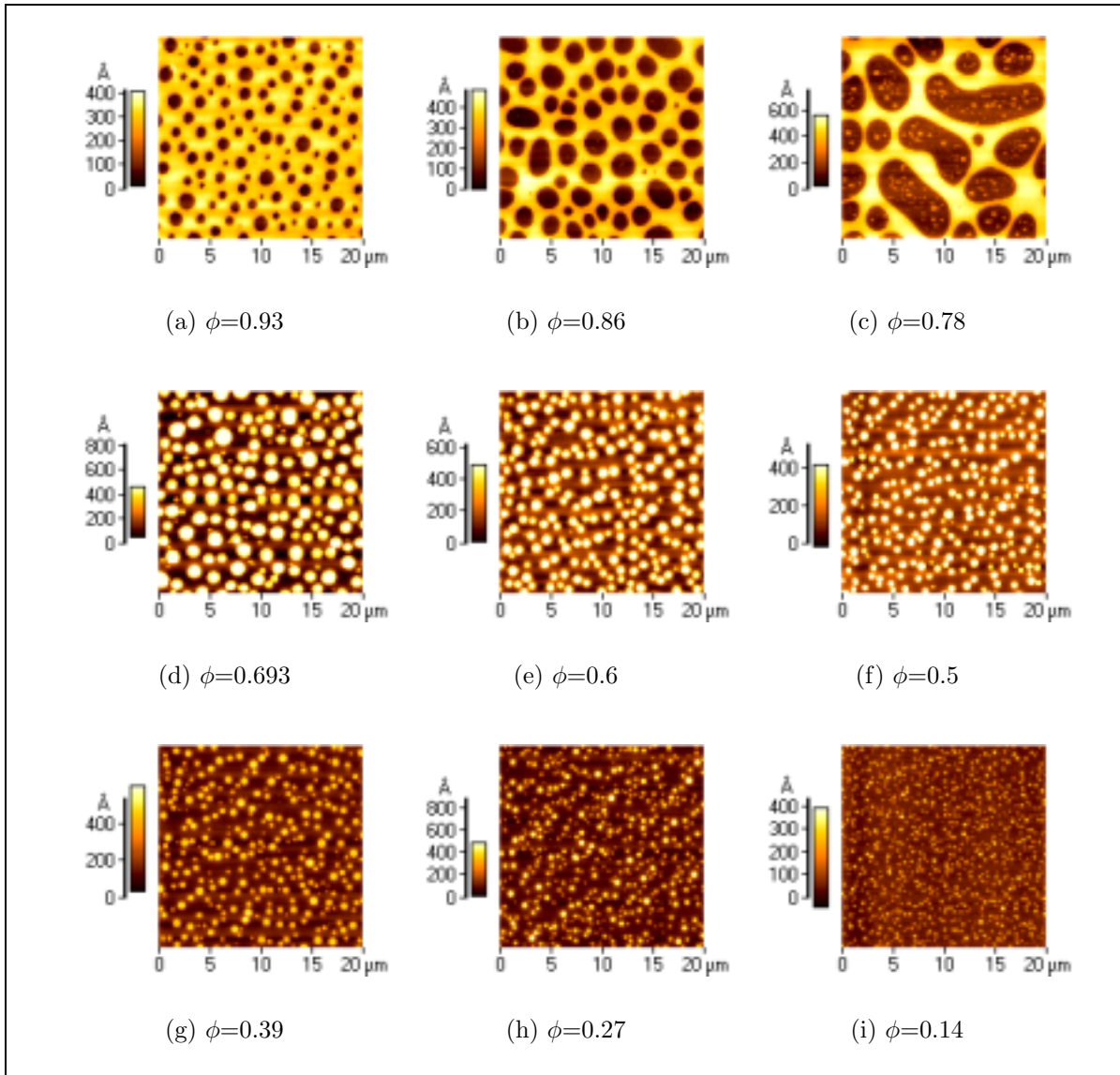


Abbildung 7.2.: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen der PBr_{0.91}S/PBr_{0.07}S Mischungsreihe präpariert durch Spincoating aus Toluollösung (30s, 2000min⁻¹): Die Kantenlänge der einzelnen Bilder beträgt 20 μm . ϕ gibt den Massenbruch der PBr_{0.91}S Komponente im trocknen Film an.

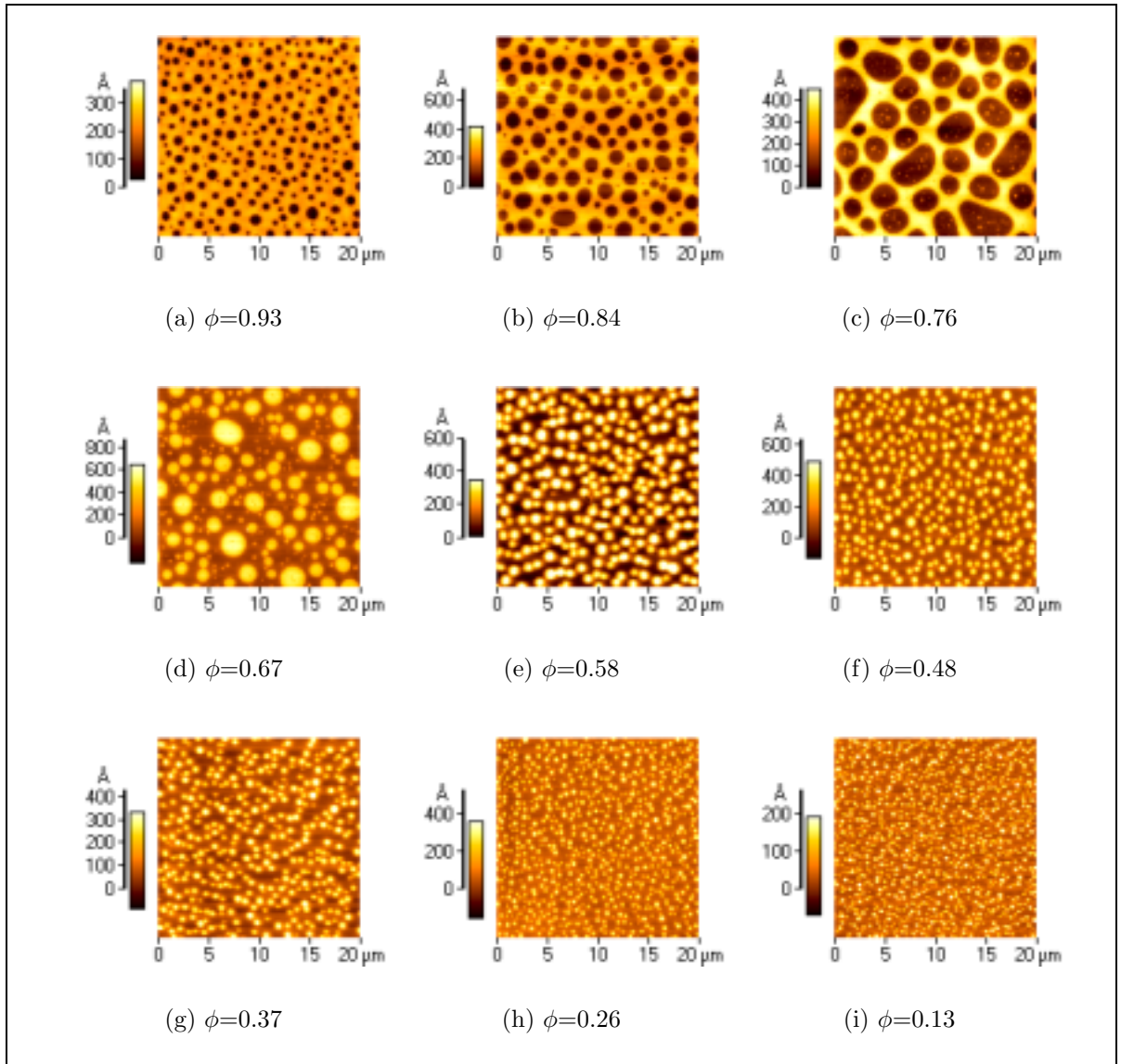


Abbildung 7.3.: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.23}\text{S}$ Mischungsreihe präpariert durch Spincoating aus Toluollösung (30s , 2000min^{-1}): Die Kantenlänge der einzelnen Bilder beträgt $20\mu\text{m}$. ϕ gibt den Massenbruch der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$ Komponente im trocknen Film an.

7. Einfluss der Mischbarkeit auf die Strukturbildung in dünnen Filmen

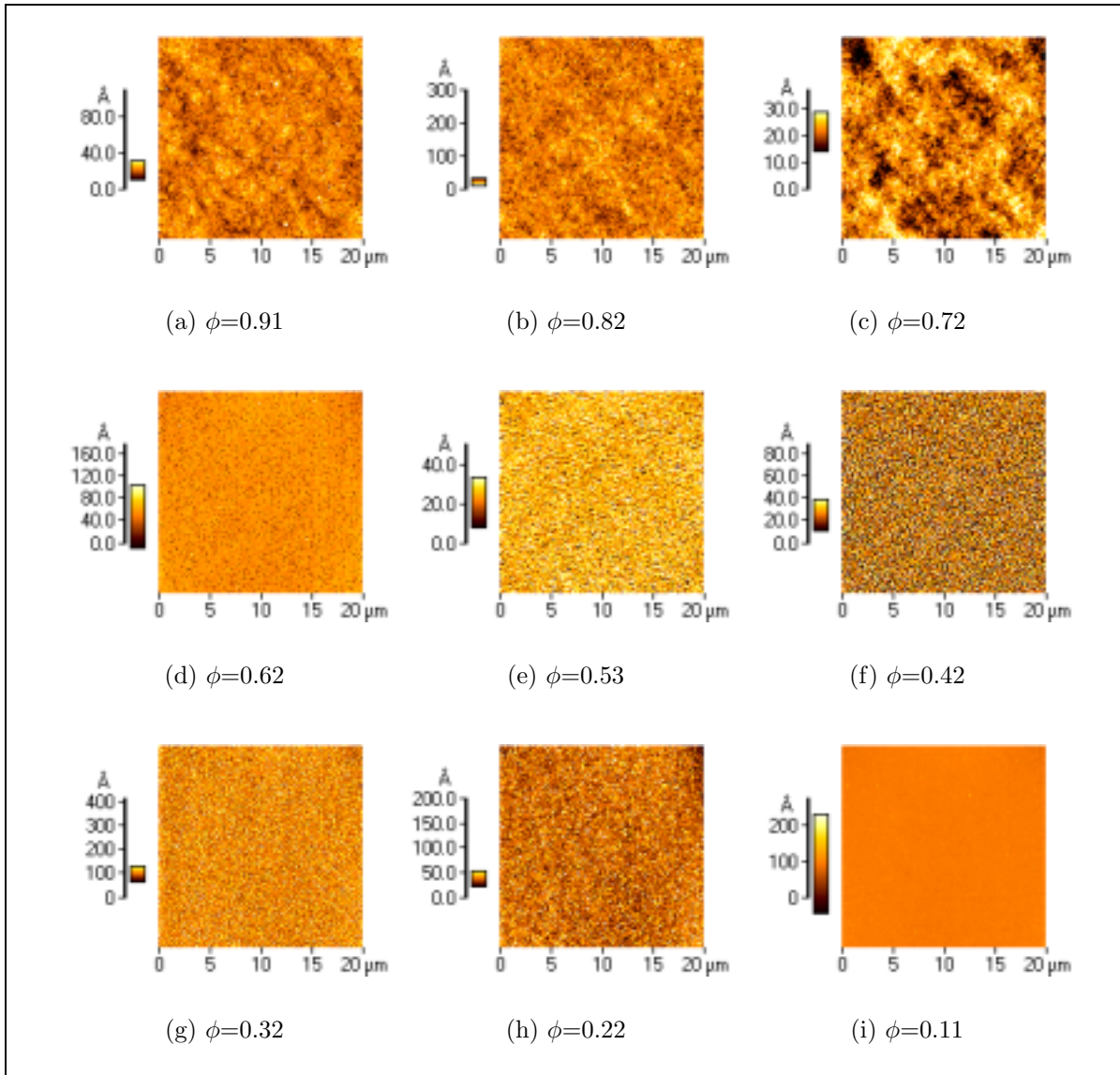


Abbildung 7.4.: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.67}\text{S}$ Mischungsreihe präpariert durch Spincoating aus Toluollösung (30s , 2000min^{-1}): Die Kantenlänge der einzelnen Bilder beträgt $20\mu\text{m}$. ϕ gibt den Massenbruch der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$ Komponente im trocknen Film an.

träglischen $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.67}\text{S}$ Mischungsserie ($\chi = 0.0286$) ist das Entmischungsverhalten deutlich anders, ähnelt aber wiederum dem Entmischungsverhalten schwach unverträglicher Polystyrol/Poly-para-methylstyrol Mischungen [139]. Sowohl bei großen ($\phi = 0.9 \dots 0.7$), als auch bei sehr kleinen ($\phi = 0.11$) Volumenbrüchen wird ein Film mit einer homogenen Oberfläche erhalten. Zwischen diesen homogenen Zusammensetzungen liegt jedoch ebenfalls ein Bereich, der eine Mischungslücke aufweist und bei $\phi = 0.4$ eine bikontinuierliche Struktur zeigt, wie sie nahe der kritischen Zusammensetzung erwartet wird.

Wie an den einzelnen Bildern deutlich zu erkennen ist, besitzen die einzelnen Strukturen keine generelle Vorzugsrichtung entlang der Oberfläche. Dies zeigt sich auch in der 2D-Fouriertransformierten der Topologie, welche in allen Fällen ringförmig ist. Hierzu ist anzumerken, dass alle RKM-Aufnahmen außerhalb der Drehachse beim Spincoaten aufgezeichnet wurden. Strukturen, die bezüglich der Drehachse radialsymmetrisch sind, würden somit wie in Abbildung 7.5 dargestellt ein sternförmiges Streifenmuster

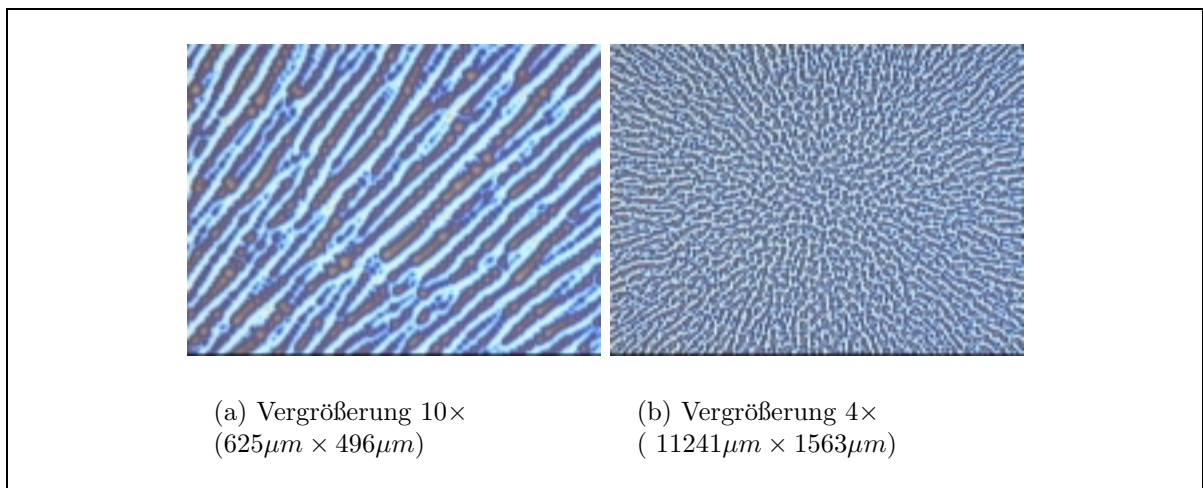


Abbildung 7.5.: Hydrodynamische Instabilitäten auf der Oberfläche eines Polystyrol-Homopolymer-Films. Der Film wurde aus einer Cyclohexan-Lösung bei 35°C schleuderbeschichtet (aus [139]).

ergeben. Das Fehlen dieser sternförmigen Streifen ist somit ein Hinweis darauf, dass die Strukturbildung während der Stufe 3 des Schleuderbeschichtungsprozesses geschieht (vergleiche Kapitel 5.4.1.1.3). In dieser Stufe findet keine Konvektion zum Rand der Scheibe hin statt. Die Phasenseparation findet demnach in einer Lösung mit deutlich vergrößerter Viskosität statt. Diese Folgerung wird durch die in Abbildung 7.6 gezeigte Oberflächenstruktur gestärkt. Die dargestellten RKM-Bilder zeigen die Topologie der Probenoberfläche. Versuche in den Rasterkraftmikroskopiebildern neben der Tiefeninformation einen Materialkontrast darzustellen, waren insgesamt erfolglos. Bemerkenswert an den dargestellten Strukturen ist das Auftreten einer lochartigen Überstruktur mit einer

7. Einfluss der Mischbarkeit auf die Strukturbildung in dünnen Filmen

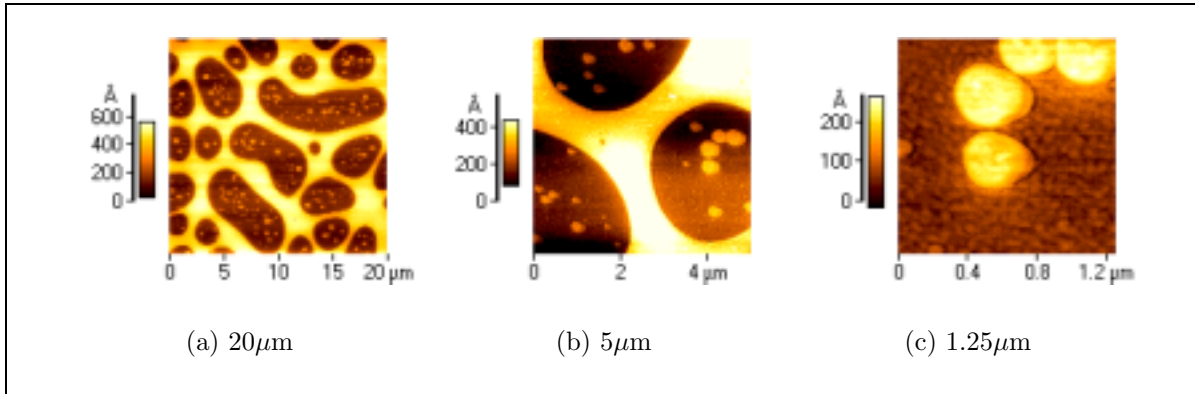


Abbildung 7.6.: Oberflächenstruktur der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.07}\text{S}$ Mischung bei einer Zusammensetzung von $\phi = 0.7$. Die Scangröße der einzelnen Aufnahmen ist in der Bildunterschrift angegeben.

kleineren inselartigen Substruktur innerhalb der Vertiefungen. Diese Topologie ist qualitativ identisch mit der Struktur aus den Simulationen von Wagner et al. ([57], siehe auch Abbildung 2.12) die im Falle einer viskosen Lösung mit vergleichsweise geringer Diffusivität durch einen sekundären Nukleationsprozess entstehen. Weiterhin ist in der Abbildung 7.6 mit einem Scanbereich von $1.25\mu\text{m}$ deutlich eine Struktur auf dem Boden der Vertiefung zu erkennen. Dies legt nahe, dass die Entmischungsstrukturen auf einem geschlossenen Polymerfilm ausgebildet werden und somit nicht bis auf das Substrat hinab reichen, was durch die Messungen der Röntgenreflektivität (siehe Abschnitt 7.4.1) gestützt wird.

Um die Strukturen der einzelnen Mischungsreihen besser miteinander vergleichen zu können, ist jedoch eine weiterführende statistische Analyse nötig.

7.3.1. RMS Rauigkeiten

Als erste statistische Größe wurde die RMS-Rauigkeit der Filmoberflächen aus den RKM-Aufnahmen berechnet. Abbildung 7.7 und 7.8 zeigen die Abhängigkeit der Oberflächenrauigkeit von der Mischungszusammensetzung. Die dargestellten Messwerte sind Mittelungen aus den Aufnahmen mit einem Scanbereich von $20\mu\text{m}$ und $5\mu\text{m}$. Diese Mittelung stellt einen guten Kompromiss zwischen der Detailauflösung der einzelnen Strukturen und einer Vermeidung der Verfälschung einzelner Messwerte durch eine zu geringe Anzahl charakteristischer Strukturen im Gesichtsfeld dar. Im Anhang B.2 finden sich die σ_{rms} -Werte der einzelnen Scanbereiche aller drei Probenreihen.

Deutlich ist zu erkennen, dass die RMS-Rauigkeit der Filmoberfläche sowohl eine Funktion der Verträglichkeit, als auch eine Funktion der Mischungszusammensetzung ist. So sind die RMS Rauigkeiten der $\text{PBr}_{0.23}\text{S}$ Filme in allen Fällen geringer als die der $\text{PBr}_{0.07}\text{S}$ Filme. Im Gegensatz dazu erreichen die Rauigkeiten der schwach un-

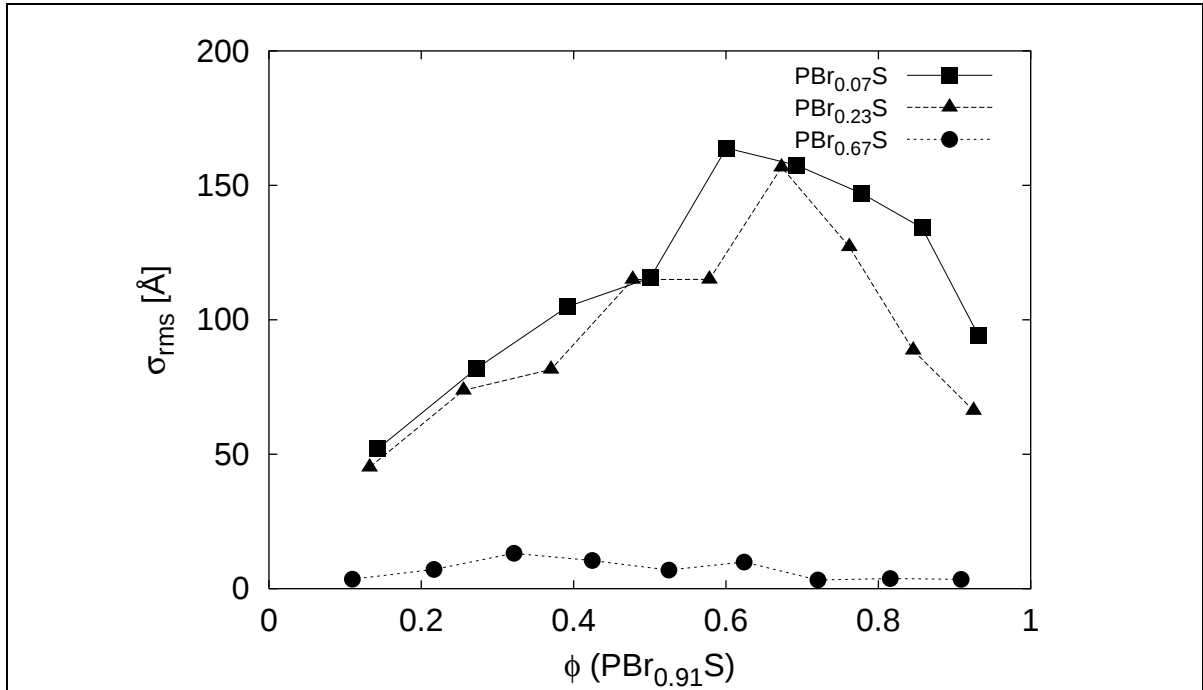


Abbildung 7.7.: RMS Rauigkeiten σ_{rms} der PBr_{0.91}S/PBr_xS Probenreihen als Funktion der Mischungszusammensetzung.

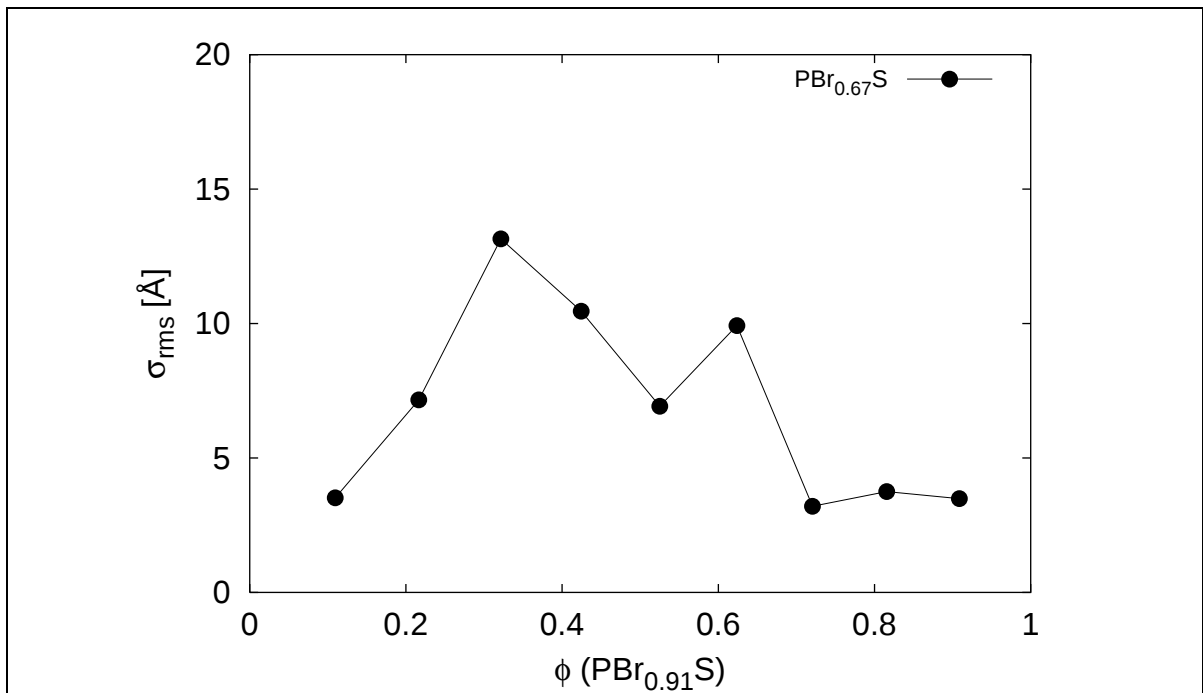


Abbildung 7.8.: Einzeldarstellung der RMS Rauigkeiten σ_{rms} der PBr_{0.91}S/PBr_{0.67}S Probenreihen als Funktion der Mischungszusammensetzung.

verträglichen PBr_{0.67}S Filme nur Werte, die mit maximal 10% der RMS-Rauigkeiten der stärker unverträglichen Filme relativ gering sind. Die strukturlosen, geschlossenen PBr_{0.67}S Filme ($\phi = 0.11, 0.72, 0.82$ und 0.91) erreichen mit $3 - 4 \text{ Å}$ Rauigkeitswerte,

7. Einfluss der Mischbarkeit auf die Strukturbildung in dünnen Filmen

wie sie für die verwendeten polierten Siliziumsubstrate typisch sind. Dies spricht dafür, dass sie als homogene Filme vorliegen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass sich die Mischungslücke auf einen Konzentrationsbereich von $\phi = 0.2$ bis $\phi = 0.6$ verkleinert hat. Das steht in deutlichem Kontrast zu den stärker unverträglichen Polymermischungen, bei denen sich eine Mischungslücke im gesamten betrachteten Konzentrationsbereich findet.

7.3.2. Charakteristische Oberflächengrößen

Neben der Untersuchung der Oberflächenrauigkeiten, stellt die in Kapitel 4.1 vorgestellte Analyse der Oberflächen anhand ihres Fourierpektrums eine weitergehende Möglichkeit zur Beschreibung der Oberfläche anhand einer dominierenden Längenskala dar. In der Darstellung der spektralen Leistungsdichtefunktion, die in Abbildung 7.9

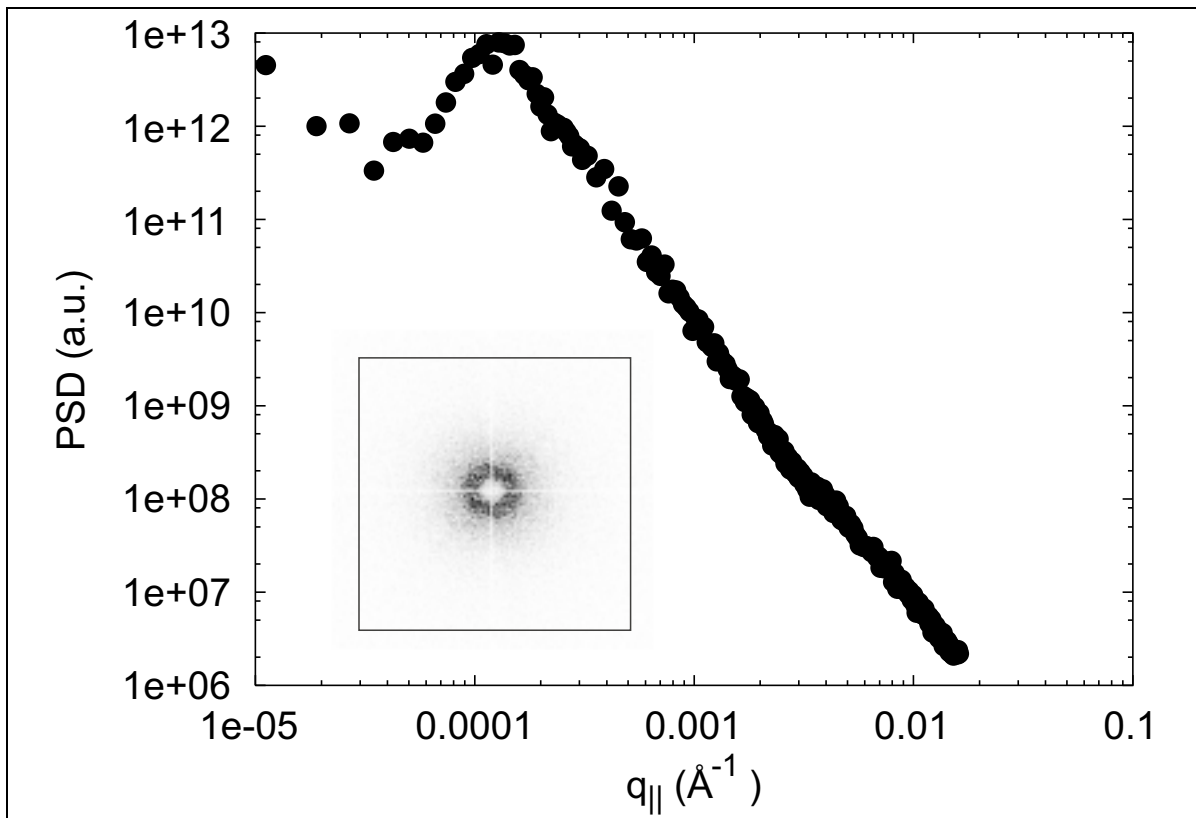


Abbildung 7.9.: Masterkurve der spektralen Leistungsdichtefunktion (PSD) aus den Rasterkraftmikroskopieaufnahmen der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.07}\text{S}$ Mischung mit $\phi = 0.7$: Die Einfügung zeigt eine der 2D-Fouriertransformierten, aus der die spektrale Leistungsdichte berechnet wurde.

zu sehen ist, sticht das Maximum bei einem $q_{||}$ -Wert von $q_{||,max} = 2 \cdot 10^{-5} \text{\AA}^{-1}$ deutlich hervor. Die Präsenz dieses Maximum zeigt, dass in der Struktur der Oberfläche eine

dominante Länge vorhanden ist, deren Größe Λ sich über

$$\Lambda = \frac{2\pi}{q_{||,max}} \quad (7.1)$$

zu $\Lambda \approx 5\mu\text{m}$ ergibt. Die exakte Position des Maximums wurde durch die Anpassung einer Gaußkurve an die PSD Masterkurve im Bereich des Extremums ermittelt. Auf diese Weise wurde die größte charakteristische Länge Λ auf der Oberfläche für alle Zusammensetzungen der drei Probenreihen ermittelt. Zeigte eine Masterkurve kein Maximum im betrachteten q -Bereich, so wurde $\Lambda \equiv 0$ gesetzt. Abbildung 7.10 zeigt die

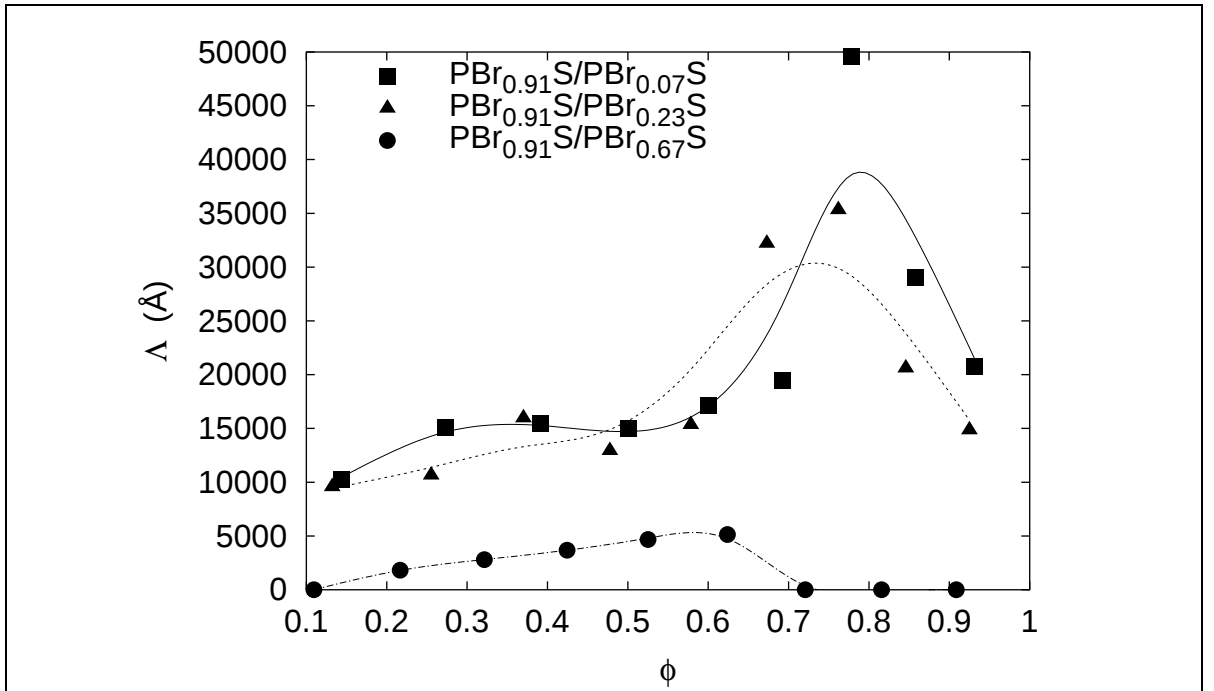


Abbildung 7.10.: Variation der größten charakteristischen in-plane Länge Λ mit der Mischungszusammensetzung: Die durchgezogenen Linien sind kubische Splines, die an die Messwerte angepasst wurden und sollen zum Verdeutlichen der jeweiligen Trends dienen. Der Messfehler ist durch die Größe der Symbole angedeutet

Abhängigkeit der größten charakteristischen in-plane Länge Λ von Volumenbruch ϕ der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$ Komponente in den drei untersuchten Mischungen. Auch hier ist deutlich zu erkennen, dass die Verträglichkeit der gemischten Polymere einen starken Einfluss auf die Oberflächenstrukturen ausübt, die während des Schleuderbeschichtens entstehen. Dabei folgt die größte charakteristische Länge dem Trend der Oberflächenrauigkeit. So wird mit abnehmender Verträglichkeit der gemischten Polymere die charakteristische Größe der Oberflächenstrukturen immer größer, während die Asymmetrie der Größenverteilung deutlich zunimmt.

Aufbauend auf diesem qualitativen Befund gilt es nun zu klären, ob sich dieser Trend

7. Einfluss der Mischbarkeit auf die Strukturbildung in dünnen Filmen

anhand von thermodynamische Größen quantifizieren lässt und inwieweit die daraus gewonnene Beschreibung von allgemeiner Gültigkeit ist. Nach Gleichung 2.4 ist nicht alleine der Kontaktwechselwirkungsparameter χ , sondern das Produkt χN aus Wechselwirkungsparameter und der Kettenlänge das eigentliche thermodynamische Maß für die Verträglichkeit der Mischung. Insbesondere für das Auftreten einer Mischungslücke muss gelten $\chi N \geq 2$. Daher lässt sich das Produkt χN als *effektiver* Wechselwirkungsparameter χ_{eff} begreifen.

$$\chi_{eff}(T) = N \chi(T) \quad (7.2)$$

Der *effektive* Wechselwirkungsparameter der statistischen Poly-styrol-stat-para-bromstyrol Copolymere wurde anhand des temperaturabhängigen Styrol/para-Bromstyrol Kontaktwechselwirkungsparameters $\chi_{S/BrS}(T)$ aus [22, 33, 47, 114] und der Differenz in den Bromierungsgraden x und y (Gleichung 2.10) über

$$\chi_{eff}(T) = (x - y)^2 N \chi_{S/BrS}(T) \quad (7.3)$$

berechnet. Hierbei wurde der Wechselwirkungsparameter als alleinig temperaturabhängige Größe angesehen. Die Konzentrationsabhängigkeit von $\chi_{S/BrS}(T)$ ist nach Koch et al. [114] über den gesamten Zusammensetzungsbereich der betrachteten Mischungen vernachlässigbar.

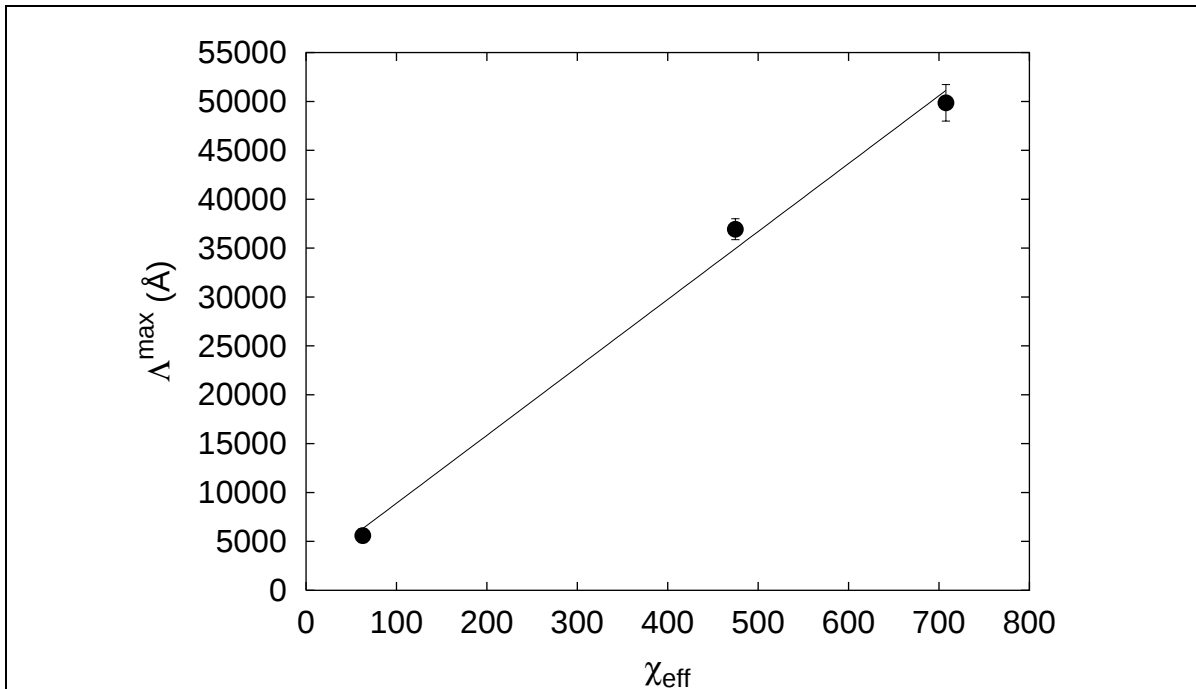


Abbildung 7.11.: Abhängigkeit der größten charakteristischen in-plane Länge Λ^{max} vom effektiven Wechselwirkungsparameter χ_{eff} der jeweiligen $PBr_{0.91}S/PBr_xS$ Mischung

In Abhängigkeit von diesem effektiven Wechselwirkungsparameter wurden nun so-

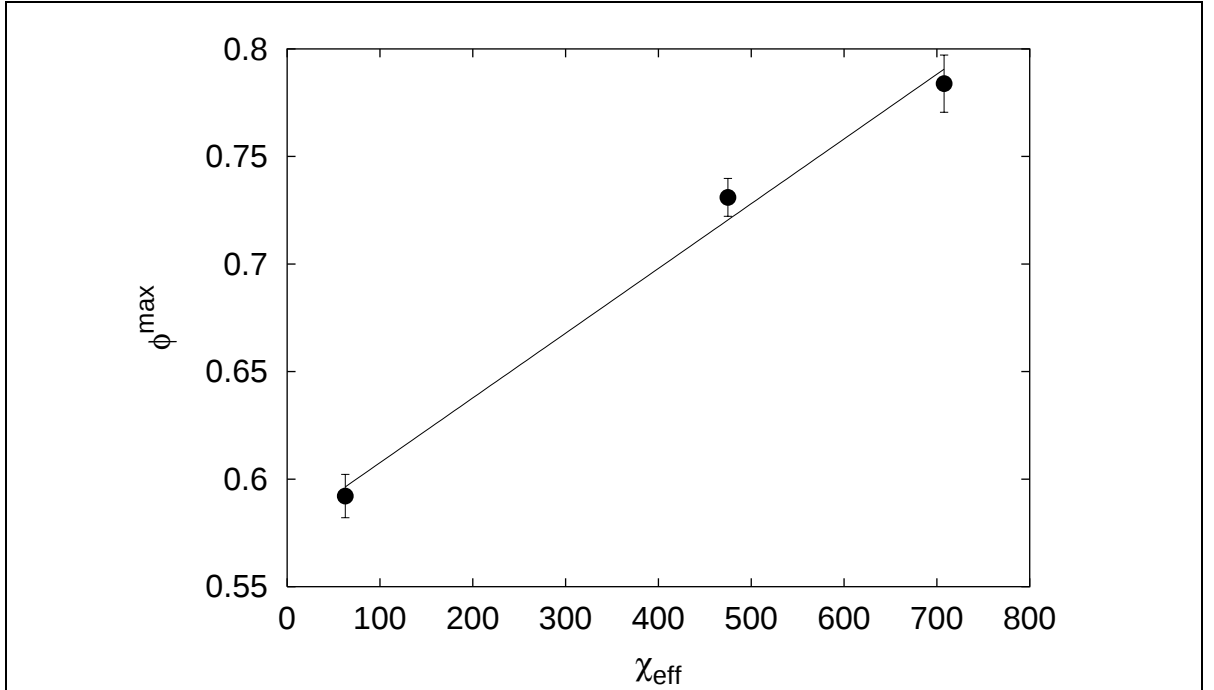


Abbildung 7.12.: Abhängigkeit der Zusammensetzung ϕ^{max} mit größten charakteristischen in-plane Länge Λ^{max} vom effektiven Wechselwirkungsparameter χ_{eff} der jeweiligen $PBr_{0.91}S/PBr_xS$ Mischung

wohl die größte charakteristische in-plane Länge Λ^{max} als auch die zur größten in-plane Länge korrespondierende Zusammensetzung ϕ^{max} untersucht. Für die untersuchten Systeme konnte, wie in Abbildung 7.11 und 7.12 dargestellt, eine näherungsweise lineare Abhängigkeit von Λ^{max} und ϕ^{max} vom effektiven Wechselwirkungsparameter χ_{eff} gefunden werden.

Dieser lineare Zusammenhang zeigt, dass die Beschreibung der Strukturbildung in dünnen Filmen anhand von thermodynamische Größen möglich ist, die aus der Beschreibung von Volumenproben erhalten werden. Dabei kann die Wechselwirkung der einzelnen Polymere mit dem Substrat als konstant angesehen, und somit vernachlässigt werden, da die Substrate und Präparationsbedingungen in allen Serien konstant gehalten wurden und die Filmdicke so gering eingestellt wurde, dass das Wechselwirkungspotential der Oberfläche über die gesamte Filmdicke konstant ist.

Um zu untersuchen, ob sich diese Betrachtungsweise auch auf andere Probensysteme übertragen lässt, wurde, in Zusammenarbeit mit Dr. Müller-Buschbaum am MPI für Polymerforschung, als Vergleich eine weitere Probenserie von dünnen Filmen aus Polystyrol (PS) und Poly-para-methyl-styrol (PpMS) Homopolymeren ($M_w = 157 \text{ kg/mol}$) in der gleicher Weise wie die $PBr_{0.91}S/PBr_xS$ Mischungsserien untersucht [139]. Dabei wurden die Präparationsbedingungen (Substrat, Reinigung, Filmdicke, 1950 min^{-1} Rotationsgeschwindigkeit beim Spincoaten) analog zu denen der $PBr_{0.91}S/PBr_xS$ Mi-

7. Einfluss der Mischbarkeit auf die Strukturbildung in dünnen Filmen

sung gewählt, um eine Vergleichbarkeit der Experimente zu gewährleisten.

Ebenso wie die $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.67}\text{S}$ Mischung ist die PS/PpMS Mischung schwach unverträglich und zeigt ein Maximum der charakteristischen Oberflächenstrukturen bei einem Polystyrol Volumenbruch von $\phi = 0.57$. Der Anteil der Polystyrol Komponente wurde hierbei als Bezugsgröße für die Zusammensetzung gewählt, da die PS-Fraktion in der PS/PpMS Mischung wie die $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$ Komponente in den $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_x\text{S}$ Mischung die größere Oberflächenspannung aufweist.

Auch für diese chemisch verschiedene Mischungssystem ist, wie in den Abbildung 7.13 und 7.14 dargestellt, die lineare Abhängigkeit vom effektiven Wechselwirkungsparameter gut erfüllt. Somit kann geschlossen werden, dass die Anwendung von thermodynamischen Einflussgrößen, die als Gleichgewichtswerte in Volumenproben bestimmt wurden, einen wesentlichen Einfluss auf die Strukturbildung in dünnen Filmen haben. Ferner erscheint eine Parametrisierung der Strukturbildung anhand dieser Gleichgewichtswerte sinnvoll ist. Eine gezielte Einstellung von Oberflächenstrukturen mit einer bestimmten Größe und Zusammensetzung anhand thermodynamischer Kenngrößen ist somit möglich.

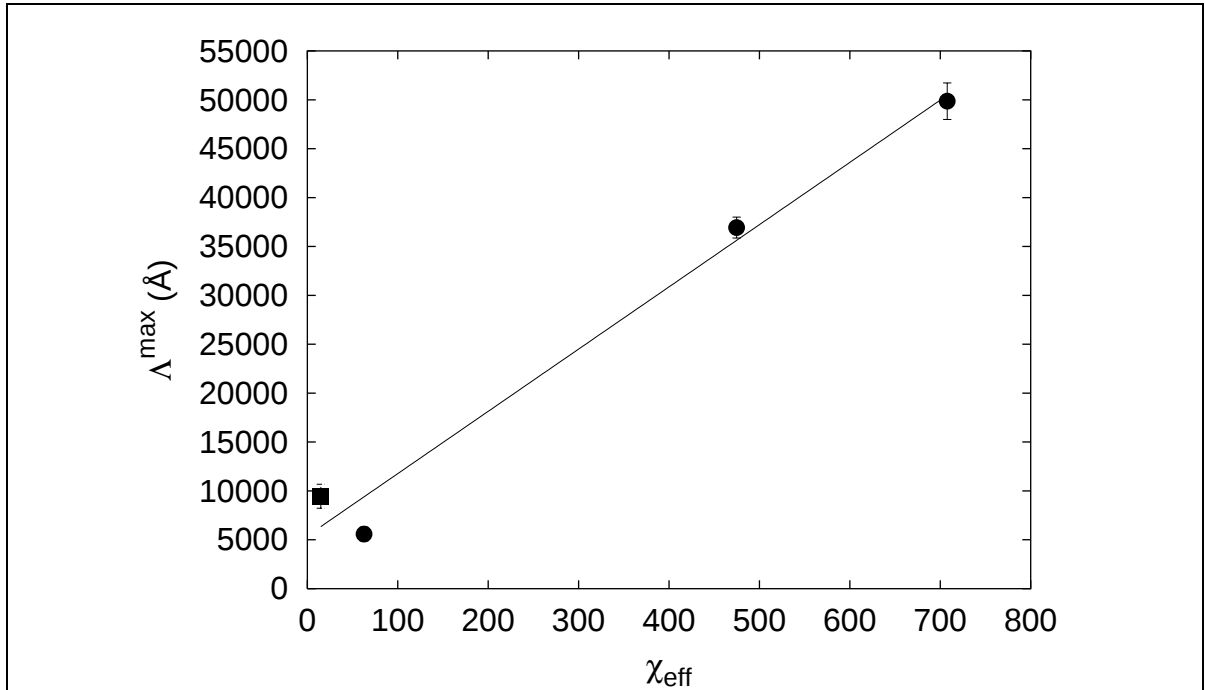


Abbildung 7.13.: Abhängigkeit der größten charakteristischen in-plane Länge Λ^{max} vom effektiven Wechselwirkungsparameter χ_{eff} der jeweiligen Mischung: (○)PBr_{0.91}S/PBr_xS, (□)PS/PpMS

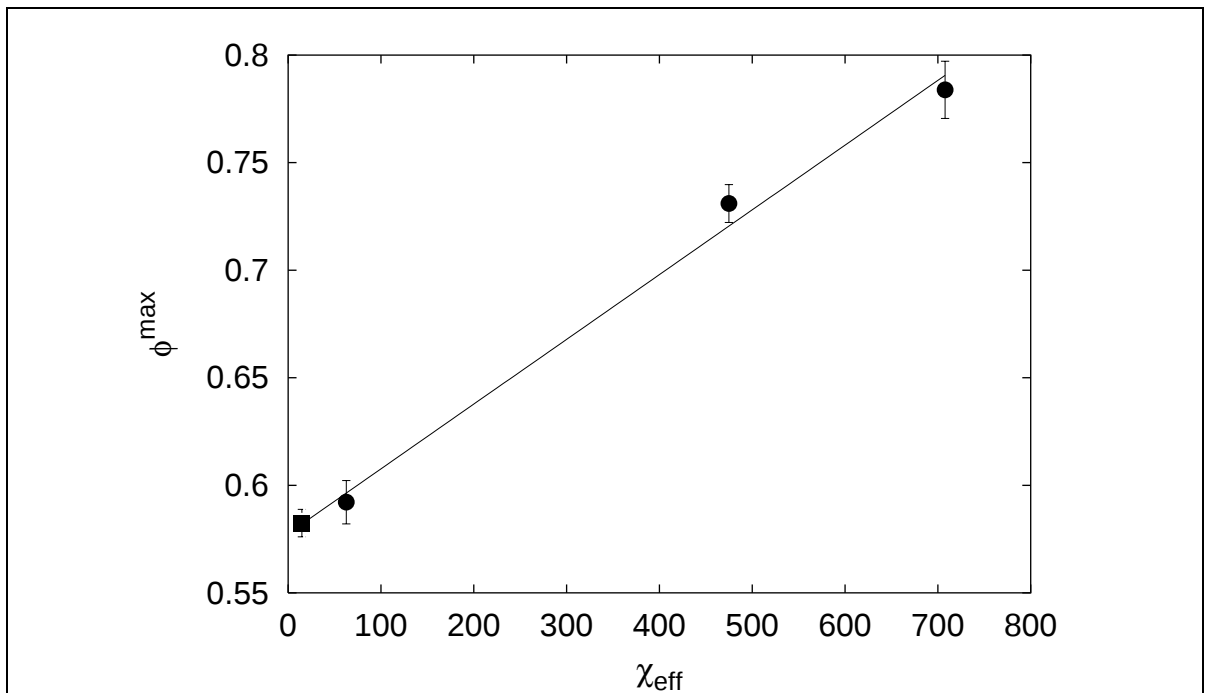


Abbildung 7.14.: Abhängigkeit der Zusammensetzung ϕ^{max} mit größten charakteristischen in-plane Länge Λ^{max} vom effektiven Wechselwirkungsparameter χ_{eff} der jeweiligen Mischung: (○)PBr_{0.91}S/PBr_xS, (□)PS/PpMS

7.3.3. Analyse der Topologie mittels Minkowski-Funktionalen

Neben einer Analyse der Größe der Oberflächenstrukturen ist es oftmals wünschenswert auch noch einen Aussage über die Form der Oberflächenstrukturen zu erhalten, die statistisch und mathematisch wohl definiert ist. Wie in Kapitel 4.2 dargelegt, eignet sich eine Analyse der Oberfläche über ihre Fourierkomponenten weniger, um die Form der Strukturen zu beschreiben. Deshalb stellen die Minkowski-Funktionale eine komplementäre Beschreibung der Oberflächenmorphologie dar, die einen besonderen Schwerpunkt auf die Form und Verknüpfung der Oberflächenstrukturen legt.

Hierzu wurden die Minkowski-Funktionale F , U und χ_{Mink} aus den RKM-Aufnahmen berechnet. Für die $PBr_{0.91}S/PBr_{0.07}S$ und $PBr_{0.91}S/PBr_{0.07}S$ Mischungen wurden die Aufnahmen mit einem Scanbereich von $20\mu m$, für die $PBr_{0.91}S/PBr_{0.67}S$ Mischungen die Aufnahmen mit einem Scanbereich von $5\mu m$ verwendet, um eine optimale Detailauflösung der Topologie zu gewährleisten. Die Minkowski-Funktionale der drei Mischungsserien sind in den Abbildungen 7.15, 7.16 sowie 7.17 zu sehen. Sie wurden nach dem in Kapitel 4.2 vorgestellten Wasserscheiden-Algorithmus berechnet. Hierbei sind aus Gründen der Übersichtlichkeit die Minkowski-Funktionale für nur je vier Zusammensetzungen dargestellt. Die einzelnen Zusammensetzungen wurden dabei so gewählt, dass sie alle innerhalb der Mischungsreihe auftretenden Zusammensetzungen umfassen. Eine Übersicht der gesamten Minkowski-Funktionale findet sich im Anhang B.3.

Bei der Betrachtung der Minkowski-Funktionale ist es notwendig, den Verlauf aller drei Funktionale parallel zu verfolgen, um ein Gesamtbild der Topologie zu erhalten. Hierbei ist es jedoch zweckmäßig zuerst mit der bedeckten Fläche F zu beginnen. Der Gang der Betrachtung soll nun im Folgenden am Beispiel der $PBr_{0.91}S/PBr_{0.07}S$ Mischung (siehe Abbildung 7.15) im Detail beschrieben werden.

Die bedeckte Fläche F liefert eine kumulative Höhenverteilung der Oberfläche. Im Falle aller vier Zusammensetzungen zeigt F drei Wendepunkte, von denen je zwei eine maximale negative Steigung aufweisen und einer nahezu ein Plateau darstellt. Dies entspricht dem Vorhandensein von zwei Strukturen mit deutlich unterschiedlichen Höhen. Aus einer alleinigen Betrachtung der Höhenverteilung kann jedoch nicht auf die Form der Strukturen geschlossen werden, die den einzelnen Höhenniveaus zugeordnet werden können. Dies ist durch eine parallele Betrachtung der Euler-Charakteristik χ_{Mink} möglich. Generell gilt hierbei: Ist die Euler-Charakteristik negativ, so handelt es sich um eine Struktur mit vielen Verbindungen. Dies bedeutet, dass Stege Löcher in der Oberfläche umschließen, so dass die integrale Krümmung der Grenzlinie negativ ist. Ist χ_{Mink} positiv, so ist die integrale Krümmung der Grenzlinie ebenfalls positiv. Im diesem Falle liegen somit viele vereinzelte Strukturen (Inseln) auf der Oberfläche vor.

Die genauere Betrachtung von F und χ_{Mink} der Mischung mit $\phi = 0.93$ zeigt nun,

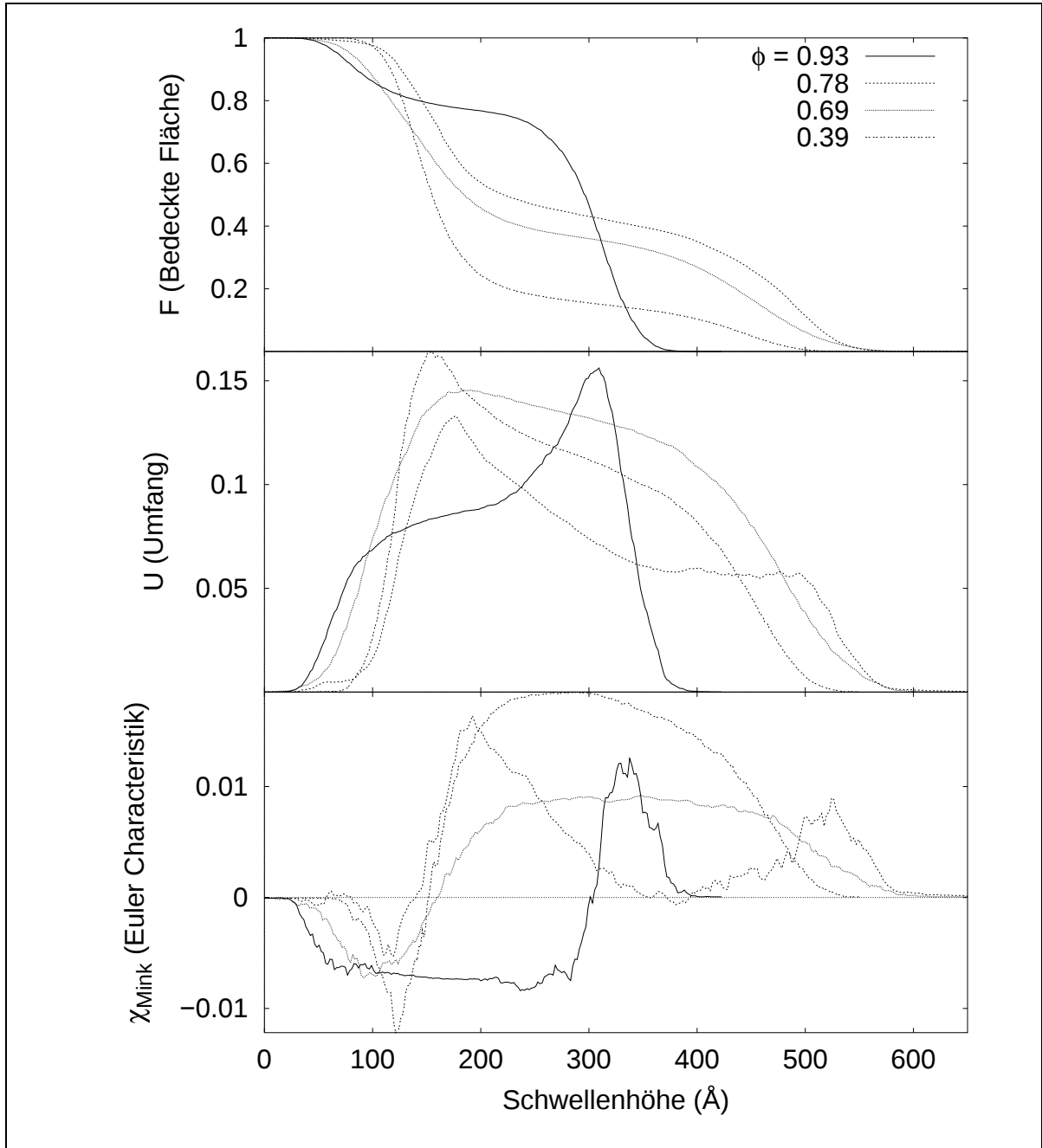


Abbildung 7.15.: Minkowski-Funktionale der $20\mu\text{m}$ RKM-Aufnahmen der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.07}\text{S}$ Mischung

dass die Struktur mit einer Höhe von ca. $50\text{-}300\text{\AA}$ aus Löchern gebildet wird, da χ_{Mink} in diesem Bereich negativ ist. Bei einer Höhe größer $300\text{\AA}$ dominieren einzelne Inseln die Oberfläche (zu erkennen am positiven χ_{Mink}). Dass der Umfang U in diesem Bereich gleichfalls zunimmt, bedeutet, dass die Stege, die die Löcher umgeben, nach oben hin abgerundet sind und somit mit zunehmender Schwellenhöhe in zahlreiche kleine Inseln zerfallen, die ebenfalls abgerundet sind.

Die Mischungen mit $\phi = 0.39$ und 0.69 besitzen ebenfalls zwei charakteristische

7. Einfluss der Mischbarkeit auf die Strukturbildung in dünnen Filmen

Höhen, zeigen aber ein entgegengesetztes Verhalten von χ_{Mink} . Der Höhenbereich bis 150Å wird dominiert von Löchern ($\chi_{Mink} < 0$). Oberhalb von 150Å wird die Topologie durch Inseln ($\chi_{Mink} > 0$) dominiert. Ein Vergleich des Verlaufs von χ_{Mink} zeigt weiterhin, dass die Strukturen der Zusammensetzung $\phi = 0.39$ kleiner als die der $\phi = 0.69$ Zusammensetzung sind, so dass ihre Grenzflächenkrümmung stärker positiv ist. Auch der funktionelle Verlauf des Umfangs bestätigt dies, da der Umfang der kleineren Inseln ($\phi = 0.39$) unter dem der größeren liegt, nachdem χ_{Mink} auf den Maximalwert angewachsen ist.

Die Mischung mit der Zusammensetzung $\phi = 0.78$ verbindet nun die beiden bisher diskutierten Fälle. Auch sie besitzt zwei wohlseparierte Höhenniveaus bei 150Å und 450Å. Bei geringen Schwellenhöhen ist $\chi_{Mink} < 0$ und die Topologie somit von Löchern dominiert. Die ändert sich bei ungefähr 150Å wo die Oberfläche über einen kurzen Höhenbereich hinweg von Inseln dominiert wird. Noch bevor das zweite Höhenniveau von 450Å erreicht wird, nimmt χ_{Mink} wieder ab und wird sogar leicht negativ. Parallel hierzu nimmt der Umfang ebenfalls zu und wieder ab. Dies kann als ein Auftauchen inselartiger Strukturen innerhalb umgebender Löcher mit einer größeren Höhe verstanden werden. Die Löcher sind über den gesamten Höhenbereich hinweg vorhanden und tragen somit permanent einen negativen Anteil zu χ_{Mink} bei. Solange aber die Schwellenhöhe kleiner als die Höhe der Stege und Inseln ist, wird χ_{Mink} vom positiven Anteil der Inseln dominiert. Erreicht die Schwellenhöhe die Höhe der Löcher, so nimmt χ_{Mink} wieder ab, bis nur noch Löcher mit Stegen die Oberfläche dominieren. In diesem Stadium bleibt dann auch der Umfang der Grenzlinie konstant. Schließlich erreicht die Schwellenhöhe die Höhe der Löcher und die Stege werden zu einzelnen, großen Inseln aufgelöst, so dass der Umfang abnimmt, während χ_{Mink} wieder positiv wird.

Die, in Abbildung 7.16 dargestellten, Minkowski-Funktionale der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.23}\text{S}$ Mischungen zeigen Strukturen, die denen der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.07}\text{S}$ Mischungen sehr ähnlich sind. So findet sich in der $\phi = 0.97$ Zusammensetzung ebenfalls eine von Löchern dominierte Topologie, die eindeutig über die negative Euler-Charakteristik zu identifizieren ist. Die $\phi = 0.67$ und $\phi = 0.37$ Mischungen werden wiederum von inselartigen Strukturen dominiert ($\chi_{mink} > 0$), wobei die $\phi = 0.37$ Mischung gegenüber der $\phi = 0.67$ Mischung jedoch eine deutlichere Polydispersität in der Höhenverteilung bei nur einer dominanten Höhe aufweist (F zeigt nur einen Wendepunkt). Die $\phi = 0.76$ Mischung zeigt eine Morphologie die sowohl Inseln als auch Löcher aufweist. Im Gegensatz zur $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.07}\text{S}$ Mischungen mit $\phi = 0.78$ dominieren hierbei jedoch die Löcher die Inseln, so dass die integrale Krümmung im Bereich von 150Å bis 300Å zwar weniger negativ wird, aber dabei nie das Vorzeichen wechselt.

Unter Zuhilfenahme der bisherigen Betrachtungen gestaltet sich eine Analyse der

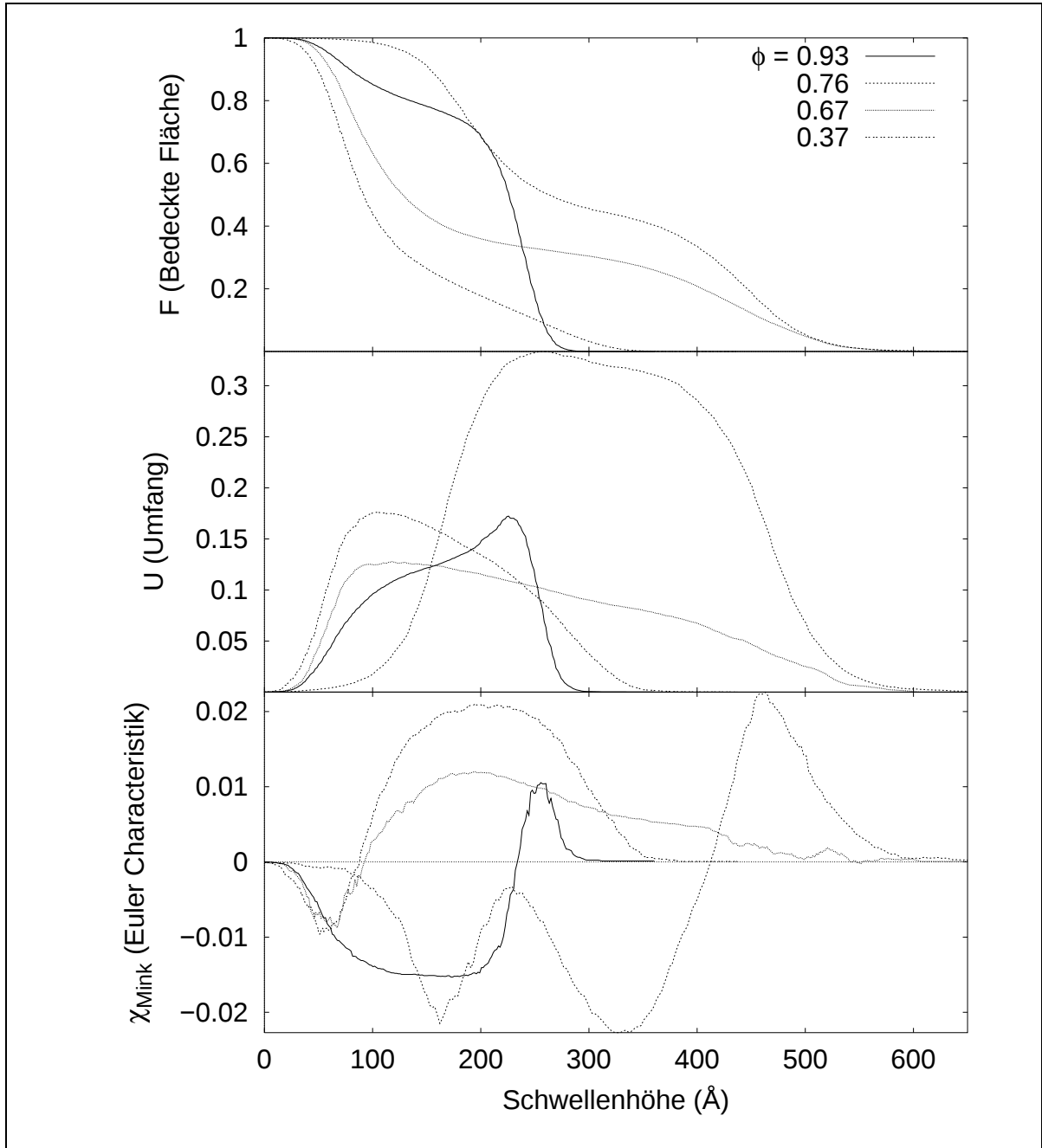


Abbildung 7.16.: Minkowski-Funktionale der $20\mu\text{m}$ RKM-Aufnahmen der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.23}\text{S}$ Mischung

Topologie anhand der Minkowski Maße für die $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.67}\text{S}$ Mischungen recht einfach. Dabei muss betont werden, dass die treppenartige Gestalt der Kurven in Abbildung 7.17 kein numerisches Artefakt ist, sondern vielmehr ein Resultat der diskreten Höhenauflösung des Rasterkraftmikroskops, die in diesem Falle im Höhenbereich der Entmischungsstrukturen liegt.

Im Falle der Zusammensetzungen $\phi = 0.91$ und $\phi = 0.72$ zeigt die bedeckte Fläche F durch ihren scharfen Abfall das alleinige Vorhandensein einer einzigen charakteri-

7. Einfluss der Mischbarkeit auf die Strukturbildung in dünnen Filmen

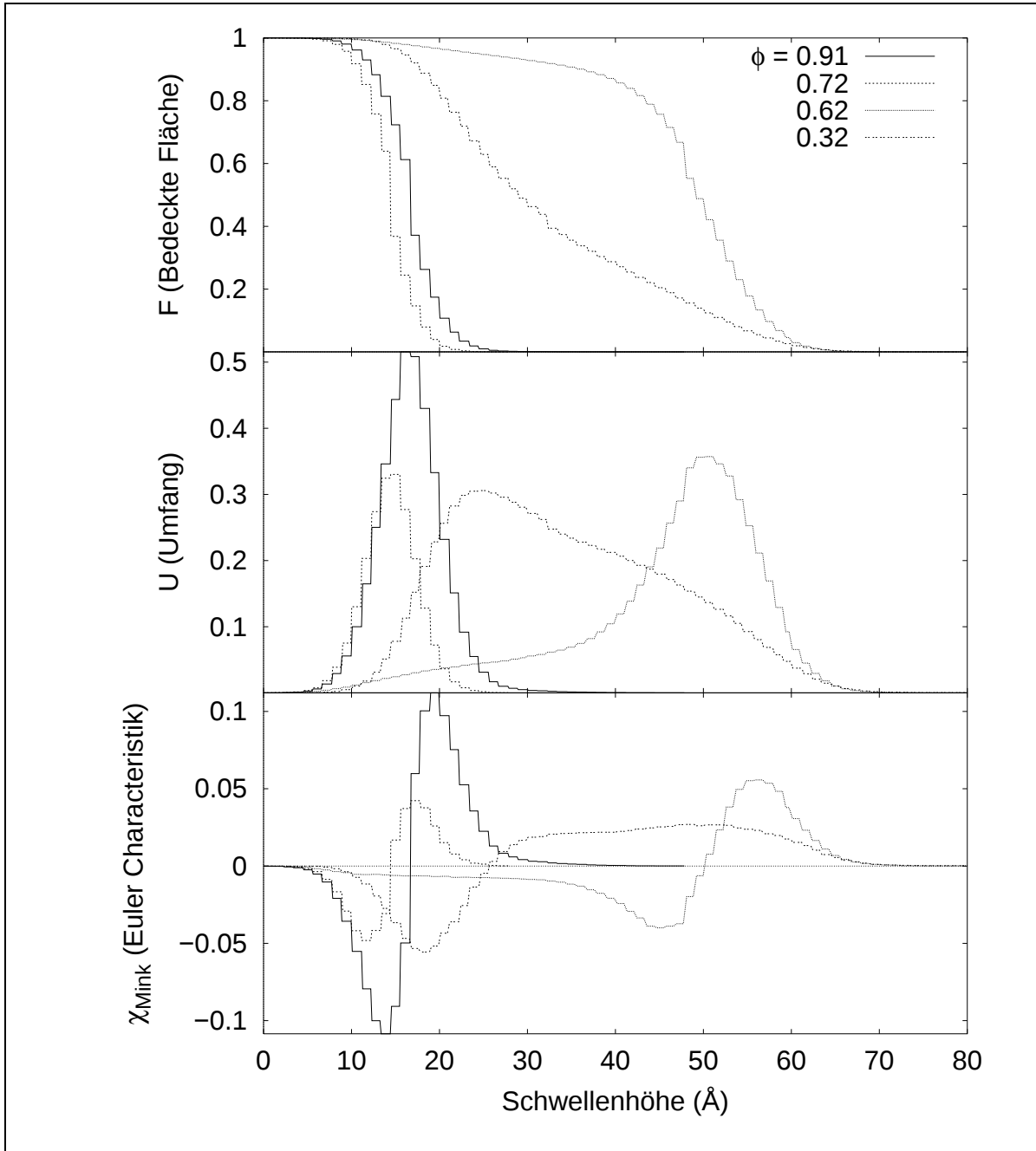


Abbildung 7.17.: Minkowski-Funktionale der $5\mu\text{m}$ RKM-Aufnahmen der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.67}\text{S}$ Mischung

stische Höhe an. Die Euler-Charakteristik zeigt dabei eine Dominanz von Löchern bei kleinen Schwellenhöhen und für größere Schwellenhöhen eine Dominanz von Inseln. Dabei ist χ_{Mink} auffallend symmetrisch, so dass geschlossen werden kann, dass die Oberflächenstrukturen gleichmäßig um eine charakteristische Höhe, die sich aus F ergibt, verteilt sind. Aus der Kombination von F und χ_{Mink} kann somit auf eine glatte Oberfläche mit einer gleichverteilten Höhenfluktuation geschlossen werden. Auch die Zuordnung der verbleibenden Zusammensetzungen ist eindeutig. Bei $\phi = 0.62$ ist

die weitestgehend negative Euler-Charakteristik indikativ für eine Topologie, die aus Löchern in einem glatten Film aufgebaut ist. Im Gegensatz dazu ist χ_{Mink} bei der Mischung mit $\phi = 0.32$ im Bereich großer Schwellenhöhen positiv, während der Umfang beständig abnimmt, so dass die Topologie hier von Inseln dominiert wird, die nach oben hin abgerundet sind.

7.4. Untersuchungen durch Streumethoden

7.4.1. Röntgenreflexionsmessungen

Die Filmdicke der dünnen Polymer Mischungsfilme wurde mittels Röntgenreflexionsmessungen im Bereich der Totalreflektion untersucht. Hierzu dienten die in Kapitel 6.2 beschriebenen Laborröntgenreflektometer. Alle Reflexionskurven zeigen Kiesig-Oszillationen, die von einem Polymerfilm mit definierter, homogener Elektronendichte herrühren. Allerdings sind im Falle der stark unverträglichen Polymermischungen die Oberflächen der Filme so rau (siehe Abbildung 7.7), dass die Oberflächenstrukturen aufgrund der starken Verschmierung des Elektronendichteprofiles nicht als individuelle Schicht zu erkennen sind. Außerdem dämpfen sie die Kiesig-Oszillationen der homogenen Schicht stark aus.

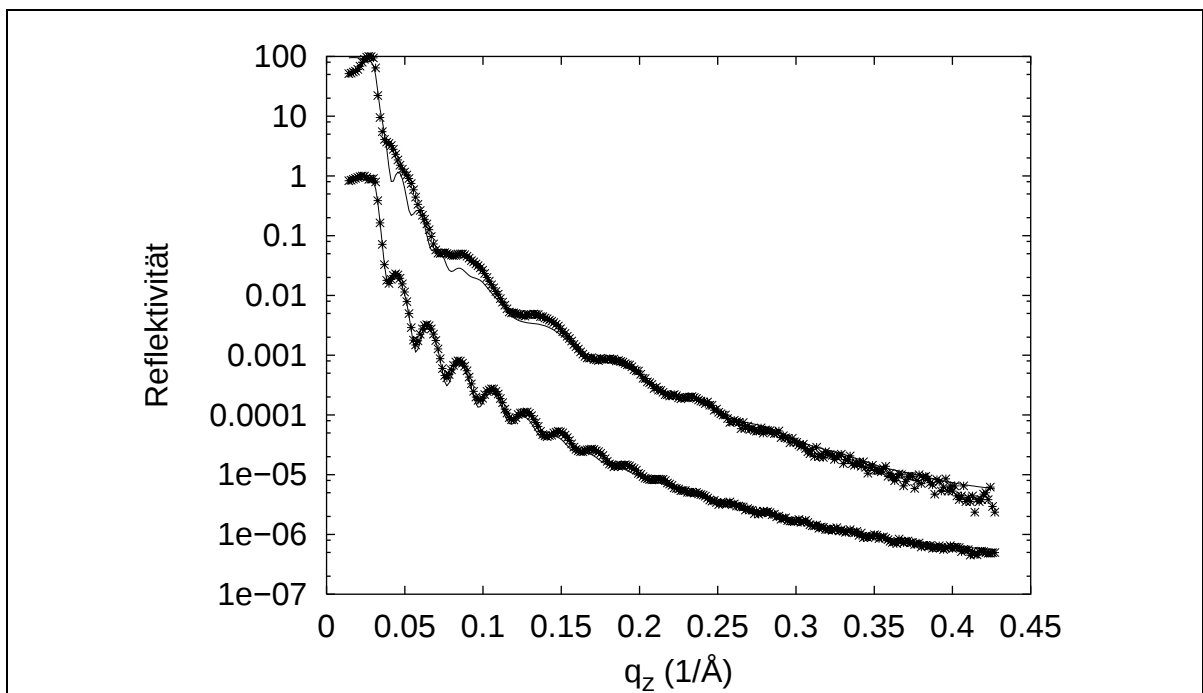


Abbildung 7.18.: Röntgenreflexionskurven zweier $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_x\text{S}$ Mischungsfilme mit einer Zusammensetzung von $\phi = 0.76$ (oben) und $\phi = 0.26$ (unten). Die durchgezogene Linie entspricht der Anpassung mit einem Parratt Modell.

7. Einfluss der Mischbarkeit auf die Strukturbildung in dünnen Filmen

Die formelle Beschreibung des Unterfilms durch ein einfaches Parratt Modell liefert, wie in Abbildung 7.18 gezeigt, eine akzeptable Übereinstimmung mit dem Messwerten. Wobei sich aus den Anpassungen Elektronendichten ergeben, die mit dem für die verwendeten Polymere zu erwartenden Wertebereich recht gut übereinstimmen (s. Tabellen B.1, B.2 und B.3 im Anhang). Dennoch darf nicht außer Acht gelassen werden, dass zentralen Annahmen des Parratt Modells, wie die Gaussverteilung der Dichtefluktuationsen an der Oberfläche oder eine im Vergleich zur Filmdicke geringe Halbwertsbreite der Höhenverteilung, in den untersuchten Mischungsfilmen nicht gegeben ist. Dies führt zu teilweise deutlichen Abweichungen zwischen den simulierten und gemessenen Reflektivitätswerten [87]. Aus diesem Grund wird auf eine vergleichende Interpretation der Elektronendichten und Grenzflächenrauigkeiten verzichtet und sich ausschließlich darauf beschränkt, die Filmdicke der homogenen Schicht aus den Reflexionsmessungen zu ermitteln. Die Filmdicken aus den Röntgenreflexionsmessungen und den RKM-Aufnahmen sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

PBr _{0.91} S (H) / PBr _{0.07} S (D)				PBr _{0.91} S (H) / PBr _{0.23} S (D)				PBr _{0.91} S (H) / PBr _{0.67} S (D)			
ϕ	d_{ges}	d_{XR}	d_{RKM}	ϕ	d_{ges}	d_{XR}	d_{RKM}	ϕ	d_{ges}	d_{XR}	d_{RKM}
0.93	751Å	331Å	420Å	0.93	566Å	266Å	300Å	0.91	245Å	245Å	0Å
0.86	902Å	322Å +100Å	480Å	0.84	792Å	336Å	455Å	0.82	243Å	243Å	0Å
0.78	1135Å	233Å +132Å	770Å	0.76	889Å	314Å +125Å	450Å	0.72	253Å	253Å	0Å
0.69	967Å	167Å	800Å	0.67	1042Å	142Å	900Å	0.62	353Å	263Å	90Å
0.60	888Å	188Å	700Å	0.58	732Å	192Å	540Å	0.53	355Å	285Å	70Å
0.50	766Å	241Å	525Å	0.48	715Å	215Å	480Å	0.42	343Å	20Å +263Å	60Å
0.39	770Å	270Å	500Å	0.37	702Å	242Å	460Å	0.32	320Å	250Å	70Å
0.27	824Å	299Å	525Å	0.26	734Å	274Å	460Å	0.22	347Å	267Å	70Å
0.14	770Å	330Å	440Å	0.13	710Å	290Å	420Å	0.11	270Å	250Å	20Å

Tabelle 7.1.: Zusammenfassung der Filmdicken aus den Röntgenreflexions und RKM-Aufnahmen: ϕ gibt den Volumenbruch der PBr_{0.91}S (H) Komponente an. Die Gesamtdicke d_{ges} ergibt sich aus der Summe der Röntgen- (d_{XR}) und Rasterkraftmikroskopie- (d_{RKM}) Filmdicken. Der Fehler der RKM-Aufnahmen kann zu $\pm 10\%$, der Fehler der Röntgenreflexionsmessungen zu $\pm 1\%$ abgeschätzt werden.

7.4.2. Diffuse Röntgenstreuung

Die Struktur der Oberfläche stellt nur einen Teilaspekt der Morphologie der dünnen Filme dar. Um die Struktur umfassend zu charakterisieren ist es daher zusätzlich not-

wendig, eventuell vorhandene Strukturen unterhalb der Filmoberfläche ebenfalls zu charakterisieren. Die bisher angewandten Mikroskopietechniken können dies nicht leisten, da sie nicht in den Film eindringen. Um eine Information über 'vergrabene' Strukturen im Inneren des dünnen Films zu erhalten, ist es daher nötig experimentelle Methoden zu verwenden, die sowohl in den Film eindringen, als auch eine genügend hohe laterale Auflösung aufweisen.

Eine solche Methode ist die Streuung unter streifendem Einfall (siehe Kapitel 3.1). Sie kombiniert dabei eine hohe laterale Auflösung mit einer großen statistischen Sicherheit der Messung und liefert so Ergebnisse die mit tiefenauflösenden Mikroskopiemethoden [58] nicht erreicht werden können. Nachteilig an den Streumethoden ist jedoch die Tatsache, dass sie Informationen über die Struktur nicht im Realraum sondern im reziproken Raum liefern, so dass die Ergebnisse im Allgemeinen anhand von Modellen interpretiert werden müssen. Unter bestimmten Bedingungen ist eine weitgehend modellfreie Auswertung der Streubilder jedoch möglich.

7.4.2.1. Modellfreie Auswertung

Die Auswertung der Streukurven durch eine Anpassung der für ein gegebenes Strukturmodell erwarteten Streuintensität an die realen Messwerte setzt voraus, dass alle zur Streuung beitragenden Potentiale bekannt sind und durch eine analytisch lösbare Beschreibung ausgedrückt werden können. Wie in Kapitel 3.1 gezeigt, lassen sich die Terme des Streupotentials in drei Kategorien unterteilen:

1. Streuung durch die Oberfläche

Eine analytische Beschreibung dieses Anteils am Streupotential setzt die analytische Beschreibung der Höhen-Höhen Autokorrelationsfunktion $C_h(\vec{r})$ voraus. Für raue Oberflächen existiert in der Literatur bisher einzig eine analytische Lösung für eine selbstaffine Höhenverteilung [65] und für Flüssigkeitsoberflächen. Wie die Rasterkraftmikroskopieaufnahmen in Anhang B.1 zeigen, sind die betrachteten Strukturen bei einer Variation der lateralen Längen von weniger als einer Größenordnung nicht mehr selbstaffin, so dass eine analytische Beschreibung der Streuung durch die Oberflächenstrukturen nicht möglich ist.

2. Streuung durch innere Strukturen

Sie trägt im selben Masse wie die Oberflächenstreuung zum Streubild des dünnen Filmes bei. Somit ist zum Anpassen dieses Beitrages ein analytisch beschreibbares Modell der inneren Struktur des dünnen Filmes notwendig. Auch hierfür existiert kein analytisch lösbares Modell in der Literatur. Eine mathematische a priori Separation dieses Streupotentials ist somit ebenfalls nicht möglich.

7. Einfluss der Mischbarkeit auf die Strukturbildung in dünnen Filmen

3. Grenzflächenkorrelationen

Oberflächenkorrelationen tragen ebenfalls zum Streupotential unter streifendem Einfall bei. Mangels eines gesicherten Modells der inneren Struktur dünner Polymerfilm ist es jedoch auch hier nicht möglich eine auf einem solchen Modell basierende simulierte Streukurve an die Messdaten anzupassen.

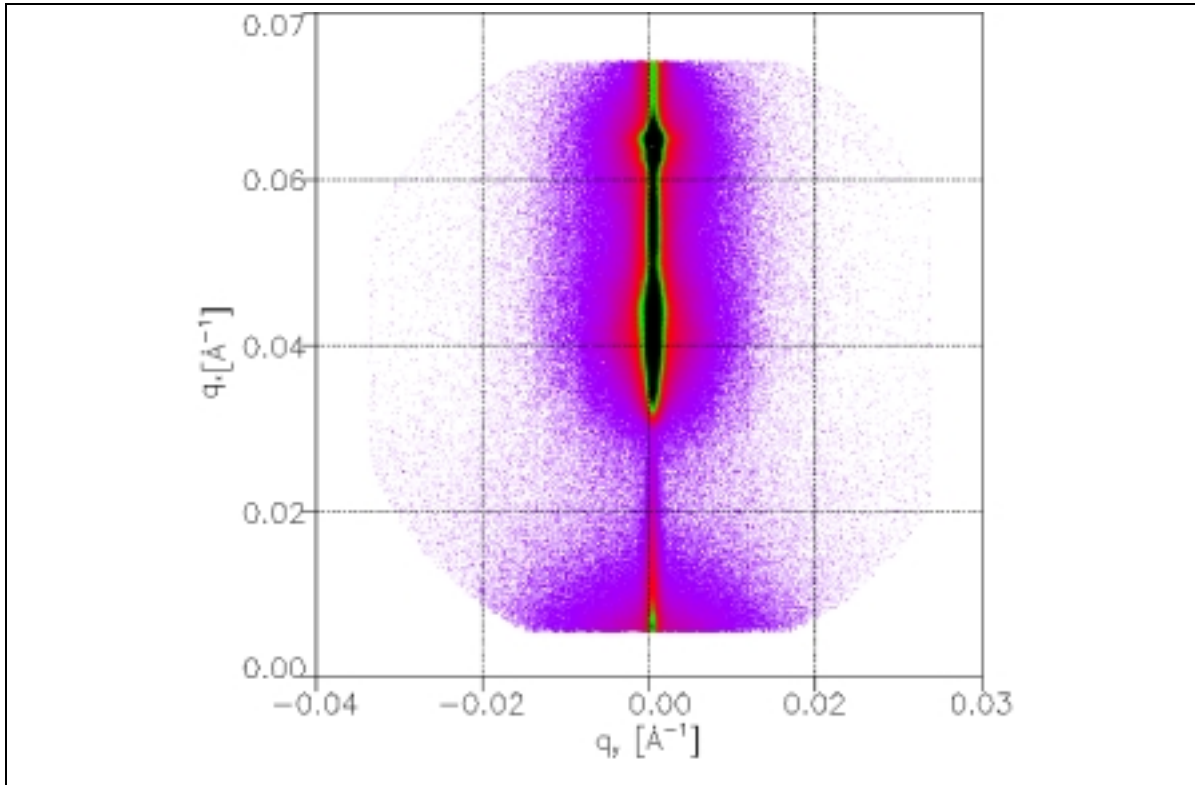


Abbildung 7.19.: Zweidimensionales Röntgenstreubild des $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.07}\text{S}$ Mischungsfilms mit $\phi = 0.78$ aus der Streuung unter streifendem Einfall.: Wie im Text näher erleutert wird das Streubild mittels vertikaler Schnitte (out-of-plane Scans) und senkrechter Schnitte (Detektorscans und off-Detektorscans) analysiert.

Zusammenfassend lässt sich somit feststellen, dass die große Anzahl und Komplexität der Einflussgrößen im Streupotential, zusammen mit dem Fehlen gesicherter Strukturmodelle für die dünnen Filme aus Polymermischungen, die modellbehaftete Anpassung der Streukurven im Moment nicht zulassen.

Daher liegt es nahe, die Kurven auf eine modellfreie Art und Weise zu interpretieren. Hierzu wird wie folgt vorgegangen:

1. Das Streubild wird mittels einzelner Detektor-, off-Detektor- sowie out-of-plane Scans analysiert. Abbildung 7.19 zeigt ein solches zweidimensionales Streubild.
2. Auf das Vorhandensein von Oberflächenkorrelationen wird aus Oszillationen im Detektorscan geschlossen. Oszillationen durch Oberflächenkorrelationen sind hier-

bei in Phase mit den Oszillationen in der spekulären Streuung. Dies erlaubt eine Separation der Streubeiträge korrelierter Oberflächen von Streubeiträgen durch Wellenleitereffekte [77].

3. Auf das Vorhandensein lateraler Strukturen wird aus den out-of-plane-Scans geschlossen.

Um hierbei die Streuung durch die Oberfläche von der Streuung durch innere Strukturen zu separieren, wird die Streukurve mit der Masterkurve der spektralen Leistungsdichtefunktion (PSD) aus den RKM-Aufnahmen verglichen. Dabei wird dann davon ausgegangen, dass die PSD den zu erwartenden Streubeitrag durch die Oberflächenstrukturen widerspiegelt. Dies ist laut Gleichung 3.32 der Fall, wenn die im Strukturfaktor enthaltene Exponentialfunktion in eine Reihe entwickelt werden kann. Da der analytische Verlauf von $C_h(\vec{r})$ nicht bekannt ist, kann jedoch nicht a priori entschieden werden, ob diese Näherung gerechtfertigt ist. Daher wird die Gültigkeit dieser Näherung auf experimentellem Wege verifiziert [153]. Hierzu werden mehrere out-of-plane-Scans bei zunehmendem $|\tilde{q}_\perp|^2$ verglichen. Ist $|\tilde{q}_\perp|^2 C_h(\vec{r}) \gg 1$ und der Fehler durch die Reihenentwicklung somit nicht vernachlässigbar klein, so verschieben sich die Streukurven mit zunehmendem $|\tilde{q}_\perp|^2$ zu größeren $\vec{q}_\parallel$ Werten. In den untersuchten Polymerfilmen war dies *nicht* der Fall.

Daher stellt die spektrale Leistungsdichtefunktion der Oberfläche eine gute Näherung der Oberflächenstreuung dar.

4. Laterale Strukturen zeigen sich in den out-of-plane-Scans in Form von diskreten Maxima oder Schultern in der Streukurve [98, 102, 103, 154, 155]. Aus der Lage q^* des Maximums bzw. des Abknickpunkts lässt sich die Größe ξ der in-plane Struktur durch

$$\xi = \frac{2\pi}{q^*} \quad (7.4)$$

bestimmen [102].

5. Durch gezielte Wahl des Winkels α_f , bei dem die out-of-plane-Scans im zweidimensionalen Detektorbild geschnitten werden, lässt sich in die Streukurven ein zusätzlicher Materialkontrast einbringen. Jeder Ausfallswinkel α_f korrespondiert über Gleichung 3.13 mit einem kritischen Winkel der Totalreflexion einer bestimmten Elektronendichte. Für out-of-plane-Scans, deren Schnittwinkel α_f dem kritischen Winkel α_c einer einzelnen Mischungskomponente entspricht, bedeutet dies, dass das Streubild dem eines Streuers mit der effektiven Elektronendichte der durch α_c charakterisierten Komponente entspricht [98].

7.4.2.2. Out-of-plane Scans

Aufgrund der Größe der in den Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen sichtbaren Entmischungsstrukturen, ist ausgehend von Untersuchungen an ebenfalls stark unverträglichen binären Polymermischungen [10, 11] zu erwarten, dass im Inneren des Filmes laterale Entmischungsstrukturen vorliegen, die im Größenbereich von einigen 10nm bis einigen μm liegen. So musste vor einer Untersuchung dieser Entmischungsstrukturen mit Streumethoden die Auflösung des Streuexperiments bis in den μm -Bereich vergrößert werden [105].

Mit diesem hochauflösenden Aufbau zur Streuung unter streifendem Einfall wurde nun die Morphologie der dünnen Filme der stark unverträglichen Polymermischungen $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.07}\text{S}$ und $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.23}\text{S}$ untersucht.

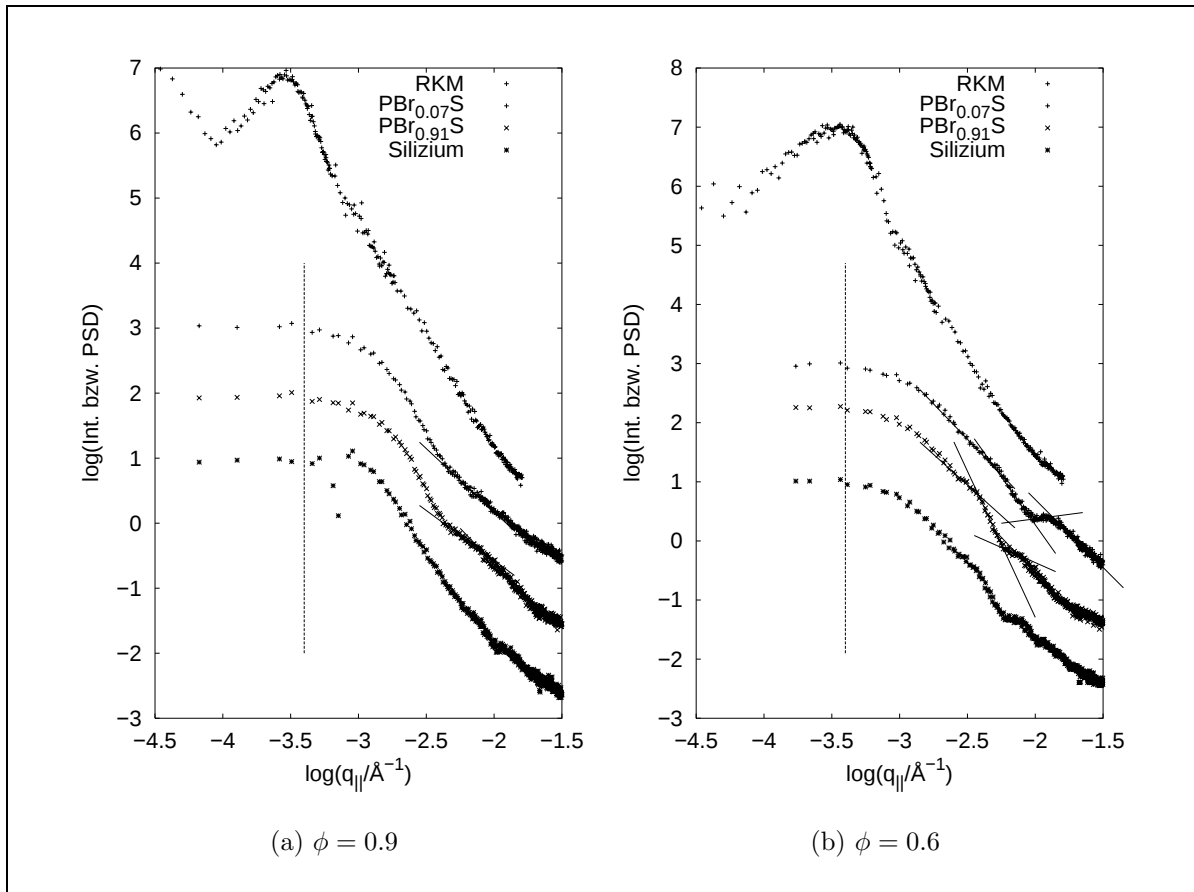


Abbildung 7.20.: Vergleich der Streuung unter streifendem Einfall mit der Masterkurve der spektralen Leistungsdichte (RKM) zweier $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.07}\text{S}$ Mischungsfilme ($\phi = 0.93$ und $\phi = 0.6$): Die Streukurven wurden über ein q_z Intervall von $\Delta q_z = 7 \cdot 10^{-4} \text{\AA}^{-1}$ integriert, um die Statistik zu verbessern sowie senkrecht gegeneinander verschoben, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen. Die senkrechte Linie gibt die Auflösungsgrenze der Streuexperimente an. Die an die Streukurven angepassten Geraden dienen zur Verdeutlichung der Abknickpunkte.

Abbildung 7.20 stellt exemplarisch die Ergebnisse der Streuexperimente an zwei $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.07}\text{S}$ Mischungsfilmen dar. Die gesamten Ergebnisse der Streuexperimente finden sich im Anhang B.5.

Die einzelnen Streukurven stellen Schnitte an verschiedenen kritischen Winkeln dar und sind somit sensitiv auf die Streuung durch die einzelnen Komponenten der Mischung. Die Komponente bei deren kritischen Winkel das Streubild geschnitten wurde ist in der Legende angegeben. Bei der Interpretation der Kurven muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Streukurve, die beim kritischen Winkel von Silizium geschnitten wurde (Index “Si”) nicht ausschließlich die Streuung durch das Substrat widerspiegelt. Vielmehr integrieren die Schnitte die Informationen aller Komponenten mit einer Elektronendichte, die kleiner oder gleich der effektiven Elektronendichte ist, bei der der Schnitt durchgeführt wurde. Daher enthält die “Si” Streukurve Informationen über die Oberflächenstreuung des Siliziumsubstrats, sowie über die gesamte Streuung durch den dünnen Film.

Zur modellfreien Interpretation der Streukurven wurde nun die Lage der einzelnen Abknickpunkte als Schnittpunkt der Anpassung zweier Geraden an die doppelt logarithmische Auftragung bestimmt. Die Ausprägung eines solchen Abknickpunkts oder Maximums in der Streukurve ist dabei sehr empfindlich auf die Verteilung der assoziierten charakteristischen Größe ξ . So genügt eine Breite Δq der Größenverteilung in reziproken Raum, die größer als der q -Vektor der charakteristischen Größe ist ($\Delta q > q$), um die Strukturinformation im Streubild völlig auszuschmieren [155]. Weist eine Kurve keine Struktur auf, so wird $\xi = 0$ angenommen. Die Ergebnisse der modellfreien Auswertung sind in Abbildung 7.21 und 7.22 dargestellt.

In beiden Mischungsserien finden sich in der Streukurve charakteristische Größen, die kleiner als 250nm sind. Ein Vergleich der Streukurven mit der spektralen Leistungsdichte zeigt, dass diese charakteristischen Größen keiner Struktur auf der Oberfläche des Films zugeordnet werden können, da die spektralen Leistungsdichten in diesem q -Bereich keine Abknickpunkte oder Maxima aufweisen. Somit können die Strukturen aus der Röntgenstreuung “vergrabenen” Strukturen im Inneren des Films zugeordnet werden.

Beiden Mischungsserien ist gemeinsam, dass die Strukturen der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$ Komponente größer sind, als die Strukturen der Komponenten mit dem geringeren Bromierungsgrad. Im Falle der stärker unverträglichen $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.07}\text{S}$ Mischung treten im Bereich symmetrischer Mischungszusammensetzungen zusätzliche größere Strukturen auf, bei denen sich jedoch keine einheitliche Zuordnung von Strukturgröße und Mischungskomponente treffen lässt.

7. Einfluss der Mischbarkeit auf die Strukturbildung in dünnen Filmen

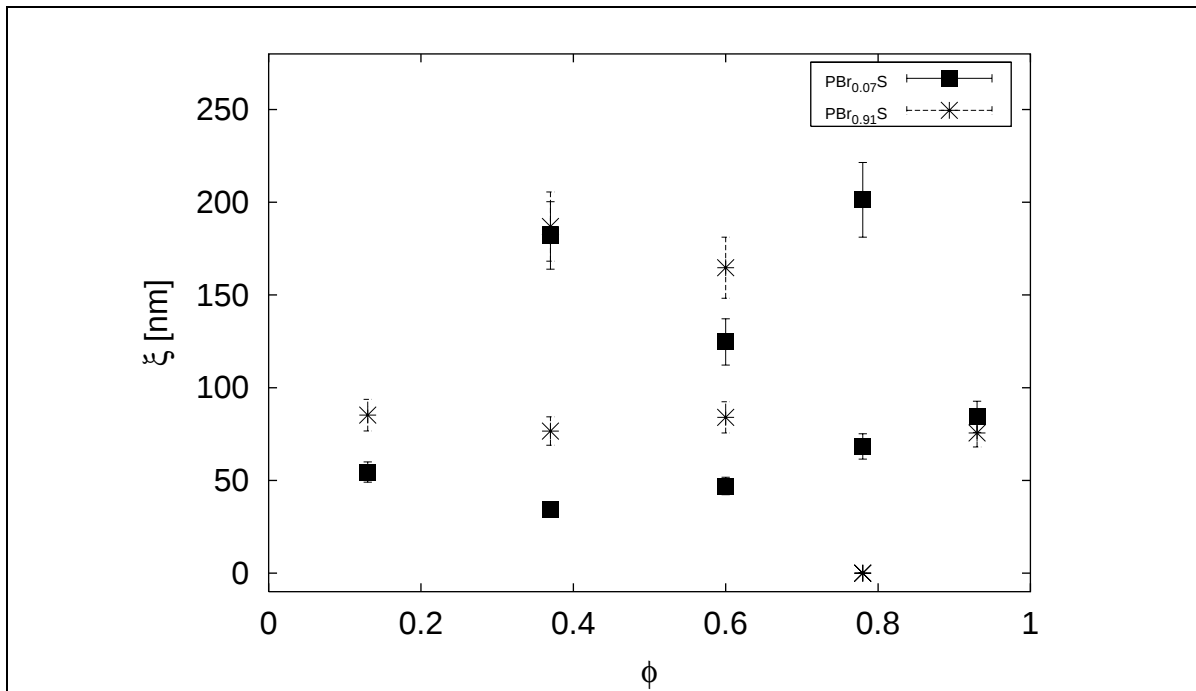


Abbildung 7.21.: Charakteristische Längenskalen der PBr_{0.91}S/PBr_{0.07}S Mischungsfilme aus der Streuung unter streifendem Einfall: Der Fehler der einzelnen Messpunkte ist geringer als die Größe der verwendeten Symbole.

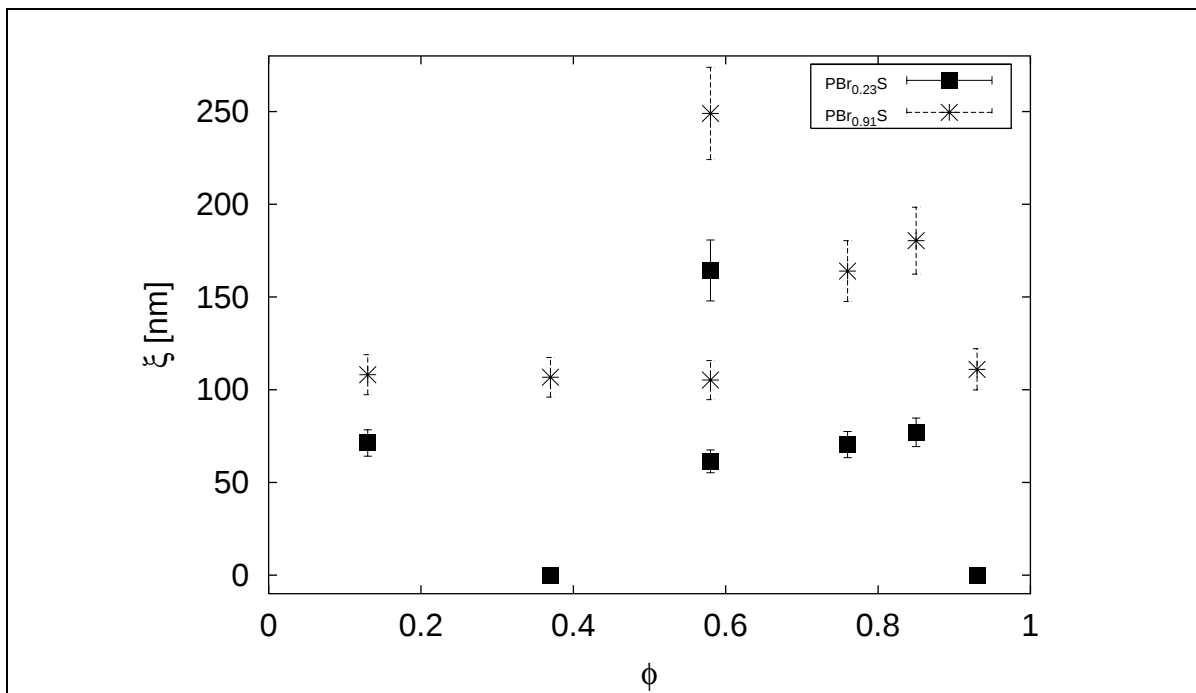


Abbildung 7.22.: Charakteristische Längenskalen der PBr_{0.91}S/PBr_{0.23}S Mischungsfilme aus der Streuung unter streifendem Einfall: Der Fehler der einzelnen Messpunkte ist geringer als die Größe der verwendeten Symbole.

7.4.3. Detektorscans

Neben der lateralen Strukturierung der dünnen Filme sind Grenzflächenkorrelationen zwischen der Filmoberfläche und Substrat technisch relevant. So stellt eine Schicht mit

korrelierter Rauigkeit eine lateral homogen, gleichmäßige Beschichtung der Oberfläche dar. Daher ist die Replikation von Substratstrukturen ein wichtiger Aspekt bei der Verarbeitung dünner Filme in der Halbleiterindustrie [127, 156, 157].

Für dünne Polymerfilme aus einem einzigen Homopolymer konnte eine solche Replikation der Oberflächen nachgewiesen werden [101]. Aus diesem Grund sollte nun untersucht werden, inwieweit dünne Polymermischungsfilm ebenfalls die Oberflächenstruktur des Substrats replizieren. Hierzu wurden Detektorscans der schwach unverträglichen, dünnen $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.67}\text{S}$ Mischungsfilm mit der Zusammensetzung ($\phi = 0.91, 0.82$ und 0.72) aufgenommen. Wie in Abbildung 7.23 zu sehen, zeigen alle drei Detek-

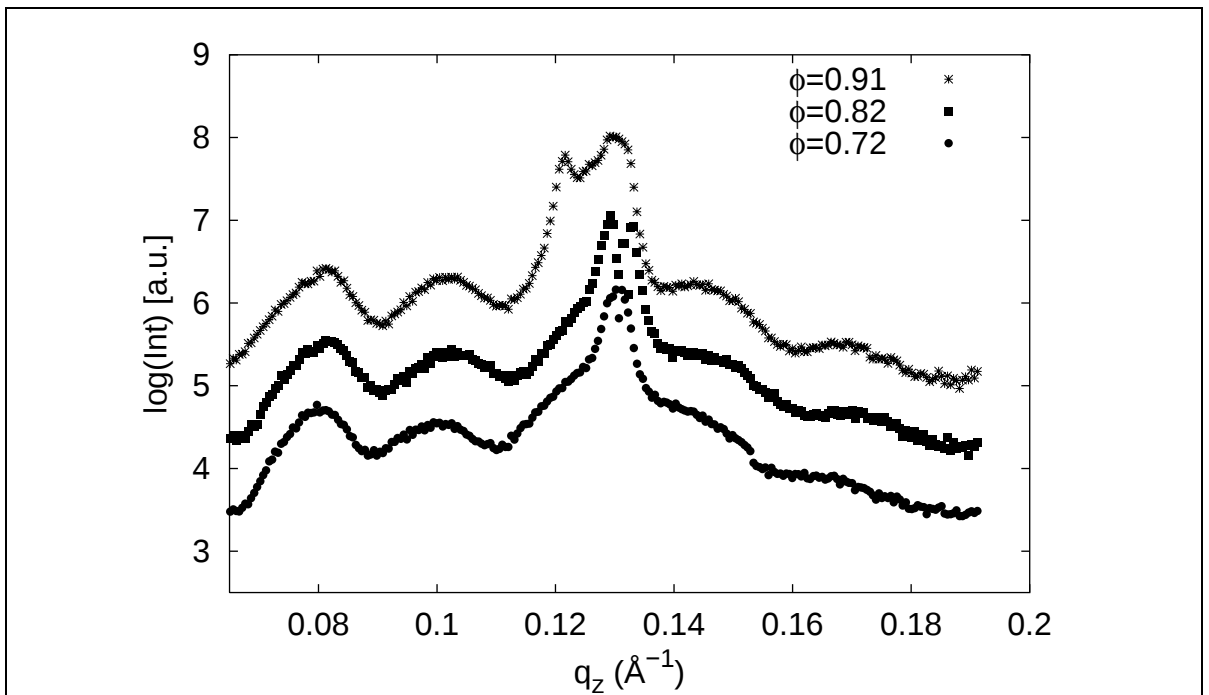


Abbildung 7.23.: Detektorscans der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.67}\text{S}$ Mischungsfilm mit einer Zusammensetzung von $\phi = 0.91, 0.82$ und 0.72 : Die ausgeprägten Modulationen stammen von einer Korrelation der Film- und Substratoberfläche und sind in Phase mit den Modulationen in der Reflexionskurve. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit sind die einzelnen Kurven gegeneinander verschoben.

torscans ausgeprägte Modulationen, die auf eine Korrelation der Kontur von Filmoberflächen und Silizium-Substrat schließen lassen. Die Amplitude der Modulationen wird jedoch mit abnehmendem Volumenbruch geringer. Dies deutet auf eine Abnahme der Höhen-Höhen Kreuzkorrelationsfunktion $C_{h_{j,k}}(\vec{R})$ hin (s. Kapitel 3.4.1). Auf die genauere Untersuchung der Abhängigkeit der Oberflächenkorrelationen von Mischungszusammensetzung und Substratrauigkeit wird in Kapitel 9 eingegangen.

7.5. Diskussion und Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Entmischungsstrukturen untersucht, die während der Präparation der dünnen Filme entstehen. Im Gegensatz zu den in der Literatur behandelten Studien zur Entmischung in dünnen Filmen, wurde die Verträglichkeit der gemischten Polymere gezielt variiert und die entstandenen dünnen Filme sowohl bezüglich ihrer Oberflächen als auch ihrer inneren Struktur untersucht.

Der Spincoatprozess, welcher zur Präparation der Proben diente, überführt die anfangs homogene Probenlösung rasch in das Zwei-Phasengebiet des Phasendiagramms. Dies stellt daher einen isothermen Konzentrationssprung dar. Ausgehend von einer 2D-Fouriertransformation der Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass die Strukturbildungsprozesse in der “Stufe 3” des dem Spincoatprozess zugrundeliegenden Stufenmodells stattfindet, so dass die Form der Strukturen nicht vom Scherfeld der radialen Flüssigkeitskonvektion in “Stufe 2“ beeinflusst ist [46]. Die Größenverteilung der dabei resultierenden Strukturen zeigt eine starke Asymmetrie im Bezug auf die Abhängigkeit von der Mischungszusammensetzung. Weiterhin finden sich innerhalb der Entmischungsstrukturen mit der Größten lateralen Ausdehnung weitere sekundäre Entmischungsstrukturen. Der Vergleich mit Computersimulationen von Wagner et al. [57] legt nahe, dass diese Entmischungsstrukturen in einer Lösung mit mittlerer Viskosität entstehen, in der der lokale Konzentrationsausgleich aufgrund einer geringen Diffusivität behindert ist. Die Asymmetrie der Konzentrationsabhängigkeit legt weiterhin nahe, dass die beiden entmischten Phasen eine stark unterschiedliche Dynamik aufweisen [36, 39, 41].

Aufgrund diesen Überlegungen lässt sich eine das folgende Modell des Strukturbildungsprozesses vorschlagen, dass in Abbildung 7.24 skizziert ist:

1. Während der ersten Stufe des Schleuderbeschichtens wird alleinig überschüssige Polymerlösung durch Konvektion zum Rand entfernt
In dieser Phase findet mit großer Sicherheit keine Strukturbildung statt, da die entstehenden Entmischungsstrukturen auf der Filmoberflächen keinerlei Einfluss eines Scherfeldes zeigen.
2. Der Film beginnt einzutrocknen. Dabei geht er von einem Einphasengebiet in ein Zweiphasengebiet über. Dieser Übergang führt zur Ausbildung von Phasen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und somit dynamischen Eigenschaften. Die Unterschiede in der Zusammensetzung können hierbei sowohl aus dem Konzentrationsverhältnis der Polymere zueinander, als auch aus dem Lösungsmittelgehalt der einzelnen Phasen herrühren. In Abhängigkeit der Zusammensetzung und anderer thermodynamischen Einflussgrößen wie z.B. der intrinsi-

schen Viskosität des Lösungsmittels und der Löslichkeit der einzelnen Polymere im gemeinsamen Lösungsmittel unterscheiden sich daher die dynamisch mechanischen Eigenschaften der phasenseparierten Bereiche. So erklärt z.B. die verschiedene Löslichkeit der Polymere gut den Einfluss des Lösungsmittels auf die Strukturbildung, wie er in den Untersuchungen von Steiner et. al gefunden wurde [10, 11]. weiterhin wird das Benetzungsverhalten der einzelnen Phasenseparierten Domänen durch der verwendete Lösungsmittel stark beeinflusst, so dass es möglich ist, nach der Präparation eine Anreicherung einer Komponente am Substrat vorzufinden, die rein thermodynamisch im lösungsmittelfreien Zustand das Substrat nicht präferentiell benetzen würde [141].

Parallel zur lateralen Entmischung konkurriert die Anreicherung an der Substratoberfläche mit dem bisher diskutierten lateralen Entmischungsprozess. So ist es möglich durch eine gezielte Variation des Benetzungsverhaltens eine präferentielle Ausrichtung der Entmischungsstrukturen parallel zur Oberfläche zu erhalten. Ist die Gesamtfilmdicke dafür jedoch zu gering so kann dies sogar dazu führen, dass durch die attraktive Wirkung der Oberfläche auf *beide* Komponenten eine laterale Phasenseparation vollständig unterdrückt wird. Mit abnehmender Stärke des Oberflächenpotentials wird aber auch die Tendenz zu einer präferentiellen Anreicherung immer geringer, so dass die laterale Entmischung überwiegt [3, 5, 10, 11, 49, 50, 158].

In unserem Probensystem ist das Oberflächenpotential nicht stark genug, so dass sich die laterale Entmischung weiter fortsetzt.

3. Das Fortschreiten der lateralen Entmischung ist zu Beginn durch die stark unterschiedliche Dynamik der einzelnen Phasen geprägt. Weiterhin legt der Vergleich mit den Computersimulationen von Wagner et al. [57] nahe, dass der Konzentrationsausgleich durch Diffusion mit der hydrodynamischen Phasenseparation nicht im Gleichgewicht steht. In Folge dessen befinden sich die phasenseparierten Bereiche *nicht* in einer Zusammensetzung, die der Gleichgewichtszusammensetzung bei dem gegebenen Gesamtlösungsmittelgehalt entspricht.
4. Parallel zum Anwachsen der makroskopisch phasenseparierten Bereiche vergrößert sich der Nichtgleichgewichtszustand aufgrund des langsamen diffusiven Konzentrationsausgleichs zwischen den einzelnen Domänen.
5. Erreicht der Potentialgradient innerhalb der makroskopisch Phasenseparierten Bereiche einen kritischen Wert und ist der Film zu diesem Zeitpunkt noch nicht glasartig erstarrt, relaxiert das System durch eine sekundären Phasenseparation. Dieser sekundäre Phasenseparationsprozess kann dabei in beiden makroskopisch

7. Einfluss der Mischbarkeit auf die Strukturbildung in dünnen Filmen

separierten Phasen erfolgen und somit sowohl zu Sekundärstrukturen auf der Filmoberfläche, als auch im Filminneren führen. Eine Unterscheidung ob es sich beim Mechanismus dieser sekundären Phasenseparation um eine spinodale oder eine nukleierte Phasenseparation handelt, dabei nicht eindeutig möglich. So ist das Vorliegen von einzelnen Phasenseparierten Bereichen, respektive das Fehlen einer bikontinuierlichen Morphologie, *kein* sicherer Hinweis auf ein nukleiertes Phasenwachstum, da in dünnen Filmen auch spinodale Mechanismen zu einer partikulären Phasenmorphologie führen können [55]. Andererseits kann auch aus der Wachstumsgeschwindigkeit der einzelnen Phasen, nicht auf den Wachstumsmechanismus rückgeschlossen werden, da durch die Diffusionskontrolle beide Wachstumsmechanismen einen Wachstumsexponenten von $\alpha = 1/3$ besitzen (s. Kapitel 2.4.1 und 2.4.2)

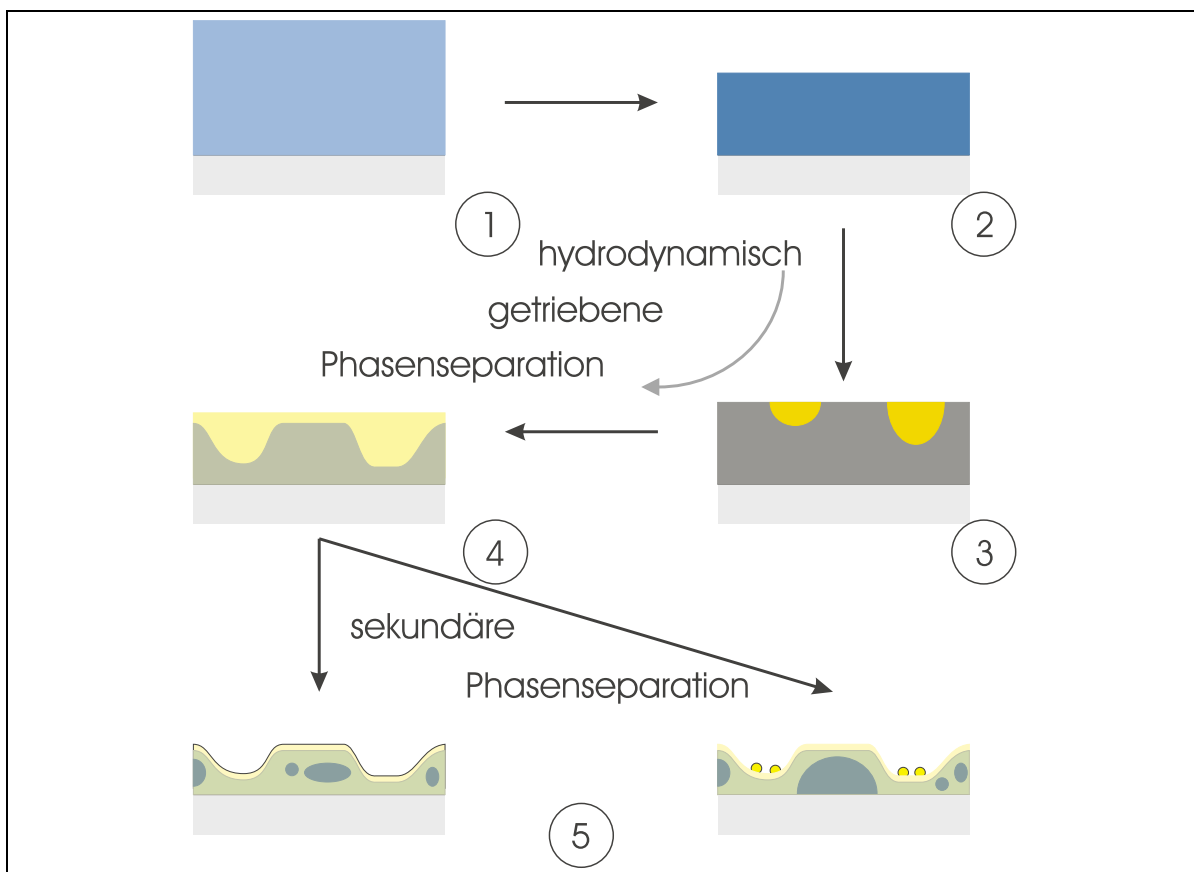


Abbildung 7.24.: Schematische Darstellung des Strukturbildungsprozesses während des Schleuderbeschichtens: Die einzelnen Phasen der Strukturbildung sind im Text genauer beschrieben.

Zusätzlich zu einer rein visuellen Begutachtung der Oberflächenstruktur wurden die Entmischungsfilme durch eine statistische Beschreibungen charakterisiert. Diese statistische Untersuchung lieferte eine Beschreibung der größten charakteristischen

Längenskala und der ihr zugehörigen Zusammensetzung in Abhängigkeit von effektiven Wechselwirkungsparameter der gemischten Polymere. Weiterhin gibt es Hinweise darauf, dass diese Abhängigkeit universellen Charakter hat und somit auch für chemisch unterschiedliche Probensysteme anwendbar ist. Zusammen mit der ω^{-1} Abhängigkeit der Strukturgröße von der Umdrehungsgeschwindigkeit beim Spincoaten, wie sie von Dalnoki-Verres et al. gefunden wurde [46], ist eine Einstellung gewünschter Oberflächengrößen somit möglich. Eine genauere Analyse der Topologie gelang durch Anwendung der Minkowski-Funktionale auf die Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen. Durch diese Analyse war es möglich, die Oberflächenstrukturen mit großer statistischer Sicherheit bezüglich ihrer Form und Polydispersität eindeutig zu unterscheiden. Damit ging diese Untersuchung über die bisher in der Literatur veröffentlichten Studien zur Entmischung von Polymeren in dünnen Filmen hinaus, die bezüglich der statistischen Eigenschaften der Entmischungsstrukturen nur unvollständige [46] oder keinerlei [8–11] Aussagen trafen.

Bei der Entmischung der dünnen Filme entstehen laterale Strukturen. Um eine Grundlage für Untersuchungen dünner Filme zu schaffen, die nicht invasiv ist und mögliche Artefakte, wie sie beim selektiven Entfernen einer Polymerschicht entstehen können, vermeidet, wurden die inneren Strukturen der Mischungsfilme durch Streuung unter streifendem Einfall charakterisiert. Anhand dieser Untersuchungen konnten laterale Strukturen nachgewiesen werden, die keine Entsprechung in der Oberflächenstruktur der dünnen Filme finden. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass eine Replikation der Substratoberfläche an die freie Oberfläche des Polymerfilmes auch für Polymermischungen möglich ist, wenn die gemischten Polymere nur schwach unverträglich sind.

7. *Einfluss der Mischbarkeit auf die Strukturbildung in dünnen Filmen*

8. Filmdickenabhängigkeit der Morphologie

8.1. Zielsetzung

Neben der Zusammensetzung beeinflusst auch die Filmdicke die Entmischungsstruktur in dünnen Filmen [10, 46]. Die hierbei festgestellte Abhängigkeit von der Filmdicke, bezieht sich jedoch auf die Entmischungsstruktur an der Filmoberfläche. Mittels der in Kapitel 7 erfolgreich angewandten Streumethoden, soll dabei die Abhängigkeit der gesamten Morphologie von der Filmdicke untersucht werden. Vergleiche zwischen Röntgenstreuung und Neutronenstreuung unter streifendem Einfall sollen dabei helfen durch Kontrastvariation eine detaillierteres Bild der inneren Filmstruktur zu erhalten.

8.2. Filmpräparation

Zur Untersuchung der Dickenabhängigkeit wurde eine Probenserie von je drei Proben aus $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.07}\text{S}$, $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.23}\text{S}$ und $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.67}\text{S}$ Mischungen hergestellt. Um eine möglichst geringe charakteristische Größe der Oberflächenstrukturen im Auflösungsbereich der Streuexperimente zu erhalten, wurde als Zusammensetzung ein Gewichtsbruch der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$ Komponente von 0.1 gewählt. Für die einzelnen Mischungen ergeben sich daraus die Volumenbrüche $\phi_{0.91/0.07} = 0.14$, $\phi_{0.91/0.23} = 0.13$ und $\phi_{0.91/0.67} = 0.11$. Weiterhin wurde die Umdrehungsgeschwindigkeit beim Spincoaten auf $\omega = 4000\text{min}^{-1}$ erhöht, um die Oberflächenstrukturen zusätzlich zu verkleinern [46]. Als Substrate dienten Silizium (100) Wafer mit einer natürlichen Oxidschicht ($d \approx 5\text{\AA}$), die nach der in Kapitel 5.2 beschriebenen Vorgehensweise in einem sauren Oxidationsbad gereinigt wurden.

Die Filmdicke der Mischungsfilme wurde über die Polymerkonzentration der zum Spincoaten verwendeten homogenen Lösung variiert. Für alle drei Mischungsserien wurden dabei identische Konzentrationen von 12.37mg/ml, 8.75mg/ml und 6.2mg/ml

8. Filmdickenabhängigkeit der Morphologie

verwendet. Die Eigenschaften der einzelnen Polymerfilme sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst.

	PBr _{0.91} S (H) / PBr _{0.07} S (D)	PBr _{0.91} S (H) / PBr _{0.23} S (D)	PBr _{0.91} S (H) / PBr _{0.67} S (D)
C	12.37mg/ml	12.37mg/ml	12.37mg/ml
d _{gesamt}	1116Å	814Å	362Å
d _{XR}	426Å	414Å	362Å
d _{RKM}	690Å	400Å	0Å
σ _{RKM}	80Å	60Å	3Å
C	8.75mg/ml	8.75mg/ml	8.75mg/ml
d _{gesamt}	637Å	509Å	228Å
d _{XR}	292Å	264Å	209Å
d _{RKM}	345Å	245Å	0Å
σ _{RKM}	44Å	36Å	2Å
C	6.2mg/ml	6.2mg/ml	6.2mg/ml
d _{gesamt}	593Å	409Å	167Å
d _{XR}	208Å	195Å	167Å
d _{RKM}	385Å	214Å	0Å
σ _{RKM}	38Å	41Å	3Å

Tabelle 8.1.: Eigenschaften der Mischungsfilme zur Untersuchung der Filmdickenabhängigkeit der Filmmorphologie: Die Isotopensubstitution der Verwendeten Polymere ist bei der Mischungszusammensetzung angegeben.

8.3. Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen

Zur Charakterisierung der Oberflächenstruktur wurden Rastermikroskopie Bilder mit Scanbereichen von 80μm, 20μm, 10μm, 5μm und 1.25μm aufgenommen. Die in Abbildung 8.1 gezeigten Aufnahmen mit einem Gesichtsfeld von 10μm wurden aus einer Abwägung zwischen Auflösung und Detaildarstellung zu den bereits in Kapitel 7 eingeführten Scanbereichen hinzugefügt. Die gesamten RKM-Aufnahmen sind im Anhang C dargestellt.

Die Analyse der Oberflächenrauigkeit zeigt, dass die Rauigkeit mit abnehmender Filmdicke abnimmt, wobei die dünnsten PBr_{0.91}S/PBr_{0.23}S und PBr_{0.91}S/PBr_{0.67}S Mischungsfilme ein leicht abweichendes Verhalten zeigen. Generell ist die Oberflächenrauigkeit der beiden unverträglichen Mischungen gegenüber den schwach unverträglichen Filmen deutlich erhöht (siehe Abbildung 8.2). Ob diese vergrößerte Rauigkeit von einer großen Anzahl relativ kleiner Strukturen oder wenigen großen Strukturen herrührt, bleibt jedoch aus dieser Analyse ungeklärt.

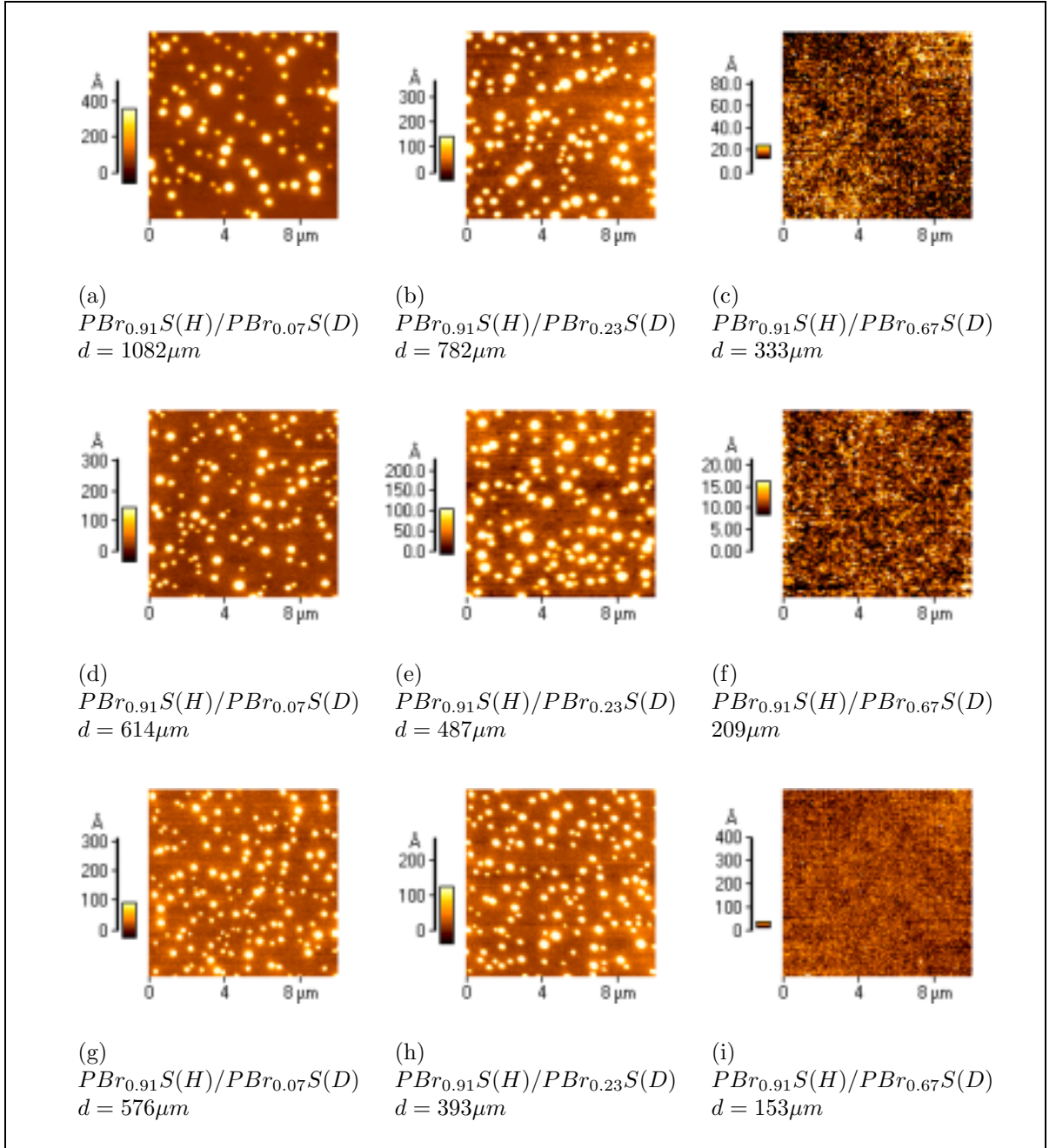


Abbildung 8.1.: Rastermikroskopie Aufnahmen mit einem Scanbereich von $10\mu m$: Die Mischungszusammensetzung und die Gesamtfilmdicke der Filme sind in den Legenden angegeben.

Auch die in Abbildung 8.3 dargestellte Analyse der Oberflächen anhand ihrer spektralen Leistungsdichte bleibt hierbei uneindeutig. Insgesamt ist das Maximum der spektralen Leistungsdichte sehr breit verschmiert und daher schlecht definiert. Im Falle der $PBr_{0.91}S/PBr_{0.07}S$ Mischung verschiebt sich der Abknickpunkt in der spektralen Leistungsdichte zur größeren q -Werten. Mit abnehmender Filmdicke nehmen die charakteristischen Oberflächenstrukturen der $PBr_{0.91}S/PBr_{0.07}S$ Mischungen von $945nm$ über

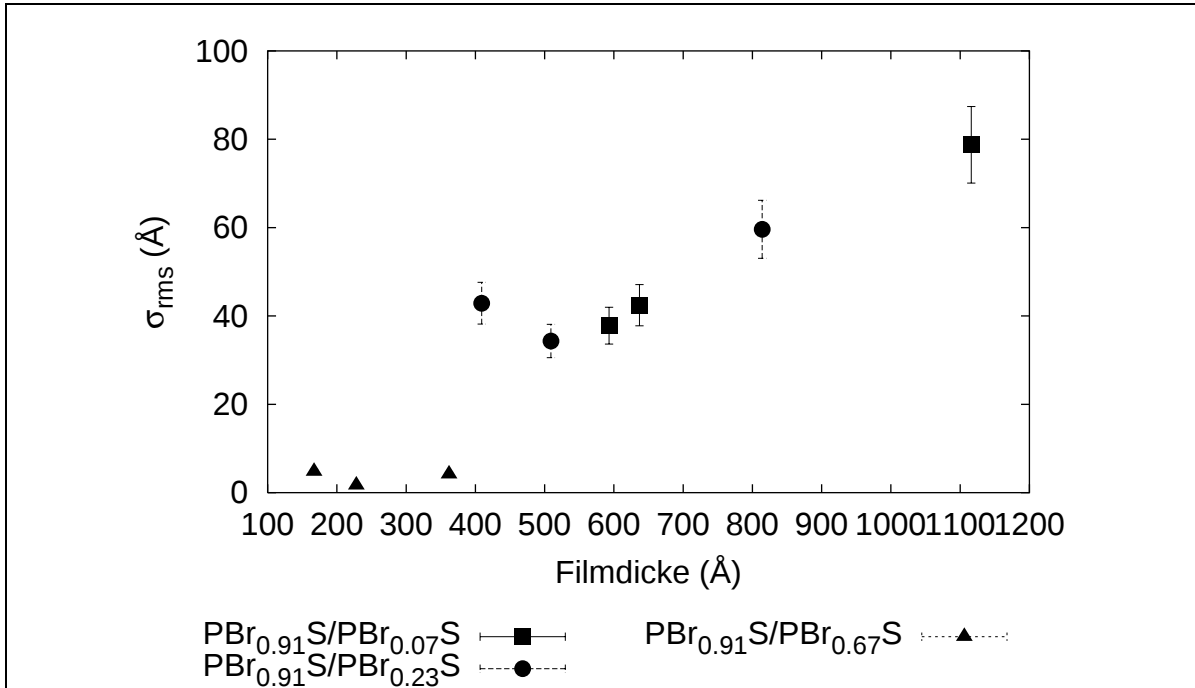


Abbildung 8.2.: Mittlere Oberflächenrauigkeit der Mischungsfilme in Abhängigkeit von der Filmdicke: Die Messwerte sind die Mittelwerte der Oberflächenrauigkeiten aus den Aufnahmen mit einem Scanbereich von $20\mu\text{m}$ und $10\mu\text{m}$.

705nm auf 580nm ab. Bei den stark unverträglichen $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.23}\text{S}$ Mischungen nimmt die Größe der Oberflächenstrukturen nicht so stark ab. Sie verringert sich von 850nm beim 782Å Film auf 720nm beim 487Å Film. Bei der weiteren Reduktion der Filmdicke auf 393Å bildet sich ein definiertes Maximum heraus. Die Größenverteilung der Oberflächenstrukturen wird somit schmäler. Dabei verschiebt sich das Maximum jedoch zu größeren q-Werten, was gleichbedeutend mit einer Vergrößerung der Oberflächenstrukturen auf ca. 830nm ist.

Die spektralen Leistungsdichten der schwach unverträglichen $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.67}\text{S}$ Filme zeigen keine ausgeprägten Strukturen, wie es für Oberflächen mit einer RMS-Rauigkeit von 2-3Å zu erwarten ist. Lediglich der 209Å Film zeigt ein äußerst schwach ausgeprägtes Maximum, das mit einer Größe von 770nm korrespondiert.

Bezogen auf die Anzahl und Größe der Oberflächenstrukturen deutet die Analyse der Fouriertransformierten darauf hin, dass sich die Oberfläche aus wenigen Strukturen mit einer relativ großen lateralen Ausdehnung zusammensetzt. Allerdings ist keine vergleichende Aussage über die Höhe der Oberflächenstrukturen möglich.

Diese Aussage über die Form der Oberflächenstruktur soll nun durch eine Analyse der Minkowski-Funktionale erbracht werden. Abbildung 8.4 zeigt eine Übersicht aller Funktionale, berechnet aus den $20\mu\text{m}$ RKM-Aufnahmen (im Anhang C.2 sind die Ergebnisse im Einzelnen dargestellt) Die bedeckten Flächen der beiden unverträglichen

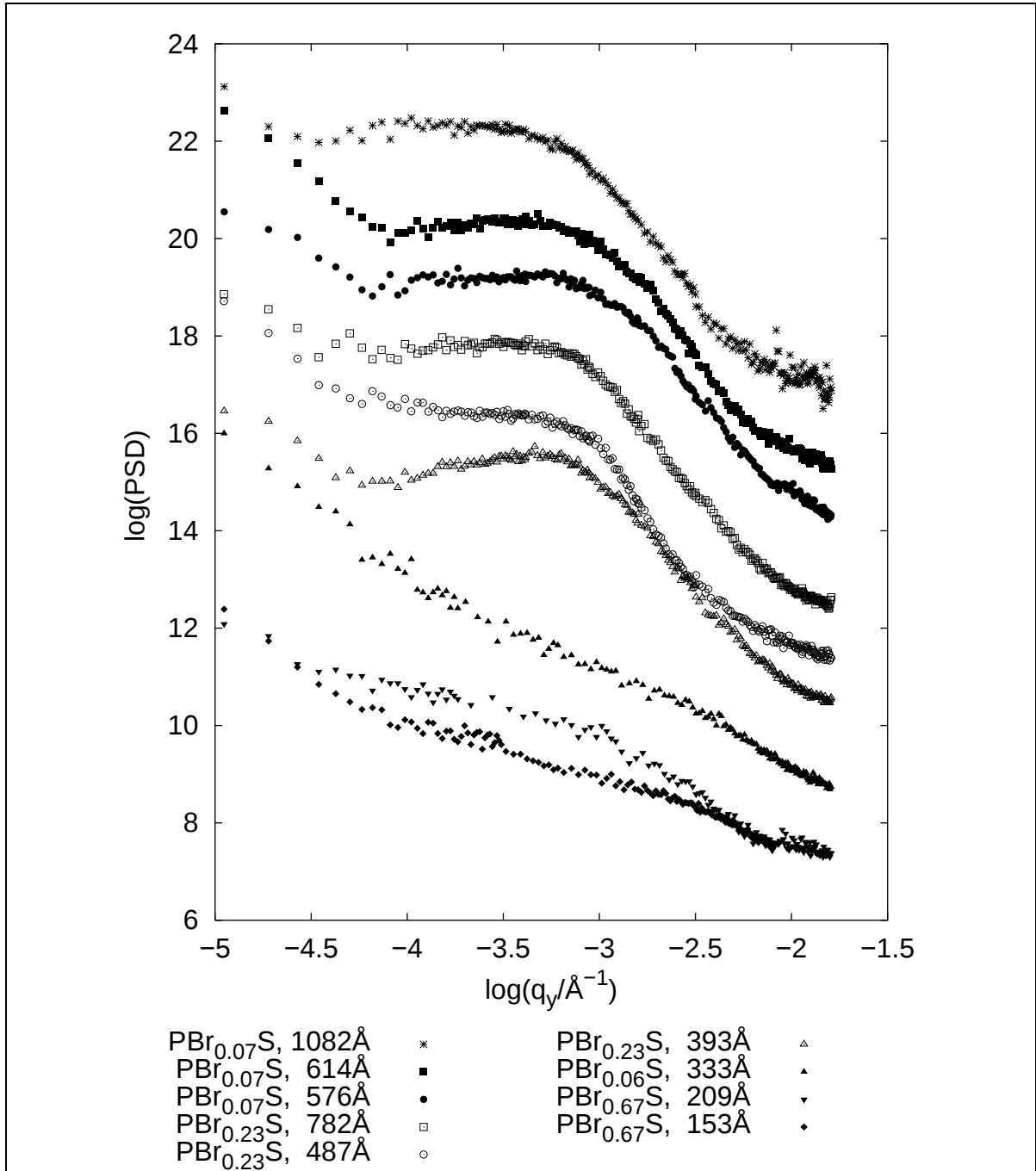


Abbildung 8.3.: Spektrale Leistungsdichten der einzelnen Mischungsfilme: Die Zusammensetzung und Filmdicke der zugehörigen Filme ist in der Legende angegeben.

Mischungen zeigt eine starken Abfall bei geringen Schwellenhöhen mit einem breit auslaufendem Bereich zu größeren Höhen hin. Allein anhand dieses Funktionals zeigt sich eindeutig, dass auf den Oberflächen vereinzelte Strukturen mit großer Höhe vorliegen. Mit abnehmender Filmdicke wird dabei der auslaufende Bereich der kumulativen Höhenverteilung immer flacher, was auf eine zahlenmäßige Abnahme der Oberflächenstrukturen schließen lässt. Der lange Auslauf lässt weiterhin auf eine große Ver-

8. Filmdickenabhängigkeit der Morphologie

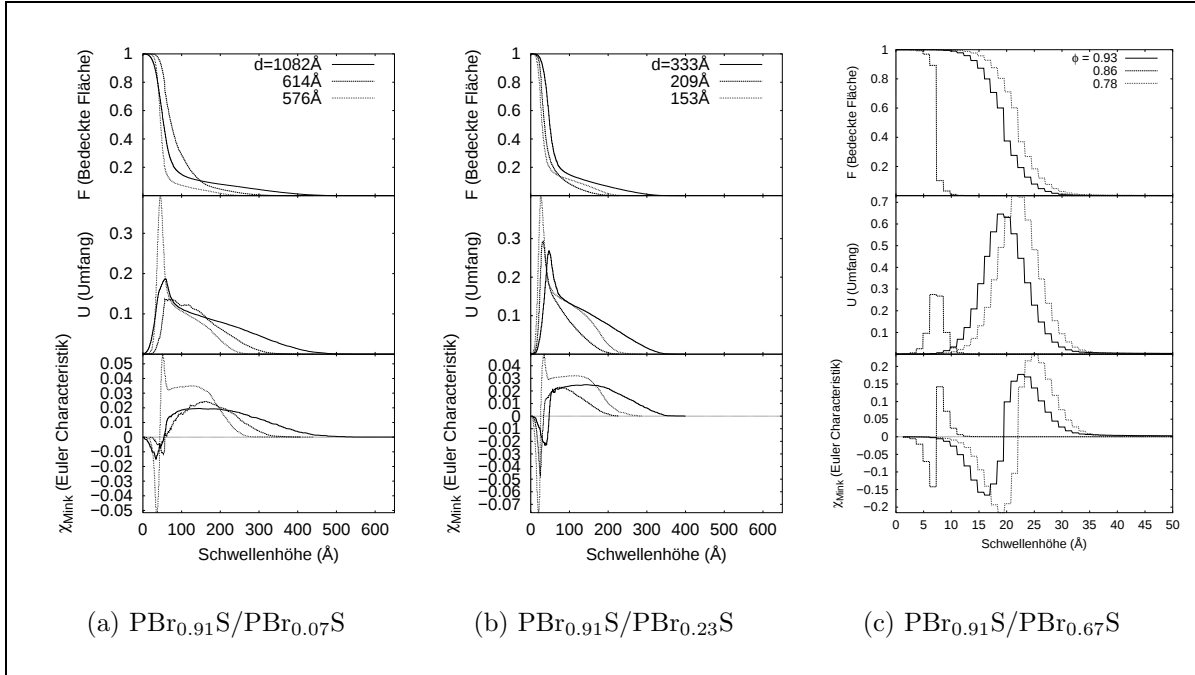


Abbildung 8.4.: Minkowski-Funktionale der einzelnen $20\mu\text{m}$ RKM-Aufnahmen. Die Mischung und Filmdicke sind in den Legenden angegeben.

teilung der Strukturgrößen schließen. Ob es sich dabei um eine Höhen- oder Flächenverteilung handelt, kann alleine anhand des Funktionals F nicht eindeutig geklärt werden. Eine parallele Betrachtung der beiden anderen Funktionale zeigt jedoch, dass die Euler-Charakteristik sich nur langsam ändert, während der integrale Umfang U der Strukturen mit zunehmender Schwellenhöhe abnimmt. Dass die Krümmung dabei über intermediäre Höhenbereiche konstant bleibt, spricht für die Kombination aus einer lateralen Verteilung der Strukturgrößen in Kombination mit einer im Vergleich dazu breiteren Höhenverteilung. Generell ist χ_{Mink} über weite Bereiche der Schwellenhöhe positiv, was die Oberflächenstrukturen eindeutig als Inseln identifiziert. Auffällig am funktionellen Verlauf der Euler-Charakteristik der dünnsten unverträglichen Filme ist weiterhin der Überschwinger im Bereich kleiner Schwellenhöhen, der mit abnehmender Filmdicke intensiver wird. Dieser symmetrische Überschwinger ist charakteristisch für eine gleichverteilte und daher angenähert gaussförmigen Höhenverteilung, wie sie typischerweise bei den glatten Filmoberflächen der schwach unverträglichen $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.67}\text{S}$ Mischungsfilme angetroffen wird. Im Gegensatz zu rein gaussverteilten Oberflächen sinkt χ_{Mink} jedoch nicht wieder unmittelbar auf 0 ab, sondern verharrt in einem Plateau bei positiven χ_{Mink} . Die Oberflächemorphologie der dünnsten unverträglichen Mischungsfilme besteht somit aus einer Inselstruktur auf einer homogenen, gleichverteilten Oberfläche.

8.4. Streuexperimente

8.4.1. Reflexionsmessungen

Zur Bestimmung der Filmdicken wurden Röntgenreflexionsmessungen an den Mischungsfilmen durchgeführt. Die einzelnen Reflexionskurven zeigten ausgeprägte Modulationen, so dass, wie im Kapitel 7, davon ausgegangen werden kann, dass die Strukturen der unverträglichen Mischungen als Entmischungsstrukturen auf lateral homogenen Polymerfilmen angesehen werden können. Zur Anpassung der Reflexionskurven wurde daher ein Stufenmodell verwendet, in dem eine Stufe den homogenen Film und die zweite Stufe die Entmischungsstrukturen mit großer Oberflächenrauigkeit darstellt.

Die Reflexionskurven, zusammen mit den den simulierten Reflexionskurven des Stufenmodells, sind in Abbildung 8.5 dargestellt. Die Schichtdicken der Unterfilme aus dem Stufenmodell finden sich in Tabelle 8.1 (s. Seite 116) und die zugehörigen Streulängendichten im Anhang in Tabelle C.1.

8.4.2. Streuung unter streifendem Einfall

Die innere Struktur der Entmischungsfilme wurde mit Streuung unter streifendem Einfall untersucht. Hierzu wurden Röntgenmessungen an der BW4 Messstrecke des HASYLAB bei einer Wellenlänge von $1.38\text{\AA}$ und Neutronenstreuungen an der SANS-Messstrecke der GKSS ($\lambda = 4\text{\AA}$) und der D22 Messstrecke des ILL ($\lambda = 7\text{\AA}$) durchgeführt.

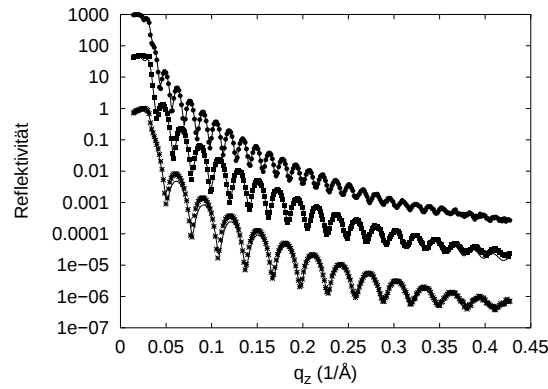
Die Kombination von Röntgen- und Neutronenstreuexperimenten diene zur Variation des Streukontrasts. So besitzt bei den Röntgenmessungen das protonierte $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$ Copolymer den größten Streukontrast. Der Streulängendichteunterschied zu den niedriger bromierten Copolymeren ist jedoch im Vergleich zu den Neutronenstreuexperimenten relativ gering.

In den Neutronenstreuexperimenten wurde der Streukontrast durch die Deuterierung der Komponenten mit dem niedrigeren Bromierungsgrad erreicht. Somit ergibt sich eine Umkehr des Streukontrasts im Vergleich zur Röntgenstreuung. Die relativen Unterschiede in der Streulängendichte δ sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst.

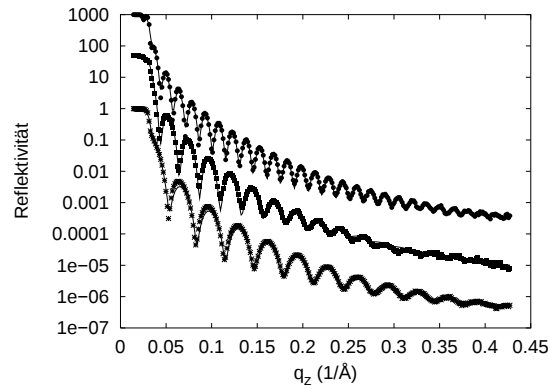
Röntgenstreuung		Neutronenstreuung	
$\delta(\text{PBr}_{0.91}\text{S}) / \delta(\text{PBr}_{0.07}\text{S})$	1.49	$\delta(\text{PBr}_{0.07}\text{S}(\text{D})) / \delta(\text{PBr}_{0.91}\text{S}(\text{H}))$	3.14
$\delta(\text{PBr}_{0.91}\text{S}) / \delta(\text{PBr}_{0.23}\text{S})$	1.38	$\delta(\text{PBr}_{0.23}\text{S}(\text{D})) / \delta(\text{PBr}_{0.91}\text{S}(\text{H}))$	3.19
$\delta(\text{PBr}_{0.91}\text{S}) / \delta(\text{PBr}_{0.67}\text{S})$	1.16	$\delta(\text{PBr}_{0.67}\text{S}(\text{D})) / \delta(\text{PBr}_{0.91}\text{S}(\text{H}))$	3.21

Tabelle 8.2.: Vergleich der Streulängendichten der Polymermischungen für Röntgen- und Neutronenstreuexperimente

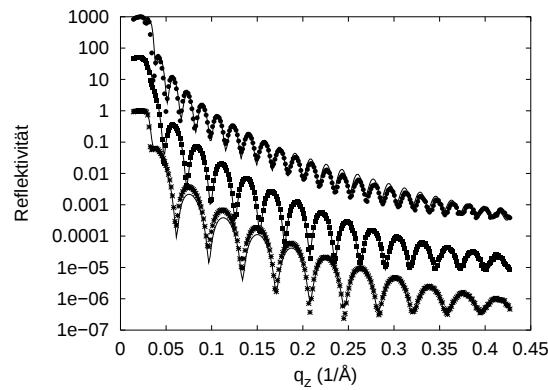
8. Filmdickenabhängigkeit der Morphologie



(a) $PBr_{0.91}S/PBr_{0.07}S$



(b) $PBr_{0.91}S/PBr_{0.23}S$



(c) $PBr_{0.91}S/PBr_{0.67}S$

Abbildung 8.5.: Reflexionskurven der dünnen Mischungsfilme: Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen an ein Stufenmodell. Die Zusammensetzung der einzelnen Mischungsgruppen ist in der Legende angegeben. Die Ergebnisse der Modellanpassungen finden sich in Tabelle 8.1. Die einzelnen Kurven sind zur Erhöhung der Übersichtlichkeit gegeneinander verschoben, wobei die Filmdicken der einzelnen Mischungen jeweils von oben nach unten abnehmen.

8.4.2.1. PBr_{0.91}/PBr_{0.07}S Mischungen

Die Ergebnisse der Streuexperimente an den PBr_{0.91}/PBr_{0.07}S Mischungen sind in Abbildung 8.6 dargestellt; eine Einzeldarstellung der Messergebnisse findet sich im Anhang C.4.

1116Å Filme

Im Bereich kleiner q -Vektoren zeigt sowohl die spektrale Leistungsdichtefunktion der RKM-Aufnahmen als auch die Streukurven einen Abknickpunkt, der zu einer charakteristischen Größe von 950nm korrespondiert. Dieser Abknickpunkt kann somit einer Struktur auf der Oberflächen zugeordnet werden. Im Bereich größerer q -Vektoren finden sich sowohl in den Röntgen- als auch in den Neutronenstreuexperimenten weitere Abknickpunkte, die den charakteristischen Größen 99nm (XR : PBr_{0.07}S), 95nm (XR : PBr_{0.91}S), 123nm (N : PBr_{0.07}S) und 108nm (N : PBr_{0.91}S) entsprechen.

Diese Strukturen spiegeln sich nicht in der spektralen Leistungsdichte wieder und können somit der Morphologie im Filminneren zugeordnet werden.

Im Bereich zwischen diesen beiden ausgezeichneten Strukturen findet sich bei $q_y \approx 0.001585\text{\AA}^{-1}$ ($\hat{=} 10^{-2.8}\text{\AA}^{-1}$) eine sehr schwache Schulter in den Röntgenstreukurven sowie der PBr_{0.07}S Neutronenstreukurve und der spektralen Leistungsdichte. Dieser sehr schwache Abknickpunkt stellt eine zweite dominante Größe der Oberflächenstrukturen dar, wie sich im Vergleich mit den Messungen an den dünneren Filmen bestätigt.

637Å Filme

Die Röntgenstreukurven der 614Å Filme zeigen bei kleineren q -Vektoren den 2-fachen Abknickpunkt der Oberflächenstrukturen, der bereits im 1082Å Film beobachtet wurde. Der zweite Abknickpunkt bei $q_y \approx 0.001585\text{\AA}^{-1}$ tritt jedoch dominanter hervor. Die Neutronenstreukurven zeigen in diesem q -Bereich ebenfalls einen deutlichen Abknickpunkt der Strukturgrößen von 868nm (N : PBr_{0.07}S) und 845nm (N : PBr_{0.91}S) entspricht. Eine Aufspaltung des Abknickpunkts wie im Falle der Röntgenmessungen tritt nicht auf, was durch die schlechtere q -Auflösung erklärt werden kann.

Neben diesen Strukturpeaks finden sich auch weitere vergrabene Strukturen mit einer Strukturgröße von 210nm (XR : PBr_{0.07}S), 101nm (XR : PBr_{0.07}S), 166nm (XR : PBr_{0.91}S), 225nm (N : PBr_{0.07}S) und 225nm (N : PBr_{0.91}S)

593Å Filme

Bei weiterer Abnahme der Filmdicke setzt sich der beobachtete Trend fort. Die Größe der Oberflächenstrukturen nimmt weiter ab, wobei die kleineren Strukturen sich deutlicher herausgebildet. Dies führt zum Auftreten eines zweiten Abknickpunkts, der sich auch in den Streukurven widerspiegelt. Dabei ist der zweite Abknickpunkt in den Neutronenstreukurven wesentlich ausgeprägter als in den $\text{PBr}_{0.07}\text{S}$ Röntgenstreukurven. Diese Abknickpunkte der Neutronenstreukurven entsprechen einer Strukturgröße von 268nm ($N : \text{PBr}_{0.07}\text{S}$) und 274nm ($N : \text{PBr}_{0.91}\text{S}$). Die Röntgenstreukurven zeigen außerdem im Falle der ($\text{XR} : \text{PBr}_{0.07}\text{S}$) Streukurve einen Abknickpunkt bei einer noch geringeren Strukturgröße von 121nm.

Die Strukturen im Größenbereich von 270nm lassen sich daher durch Strukturen der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$ Minoritätsphase erklären. In der Neutronenstreuung sind diese Strukturen deutlich zu erkennen. Ihr Auftreten in beiden Streukurven kann dabei in der ($N : \text{PBr}_{0.07}\text{S}$) Streukurve mit einer Lochstreuung der protonierten $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$ Domänen vereinbart werden. In der Röntgenstreukurve der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$ Komponente ist der Abknickpunkt deutlich schwächer ausgeprägt und geht in den Abknickpunkt der Oberflächenstruktur über, so dass hierdurch ein sehr breites “Knie” entsteht.

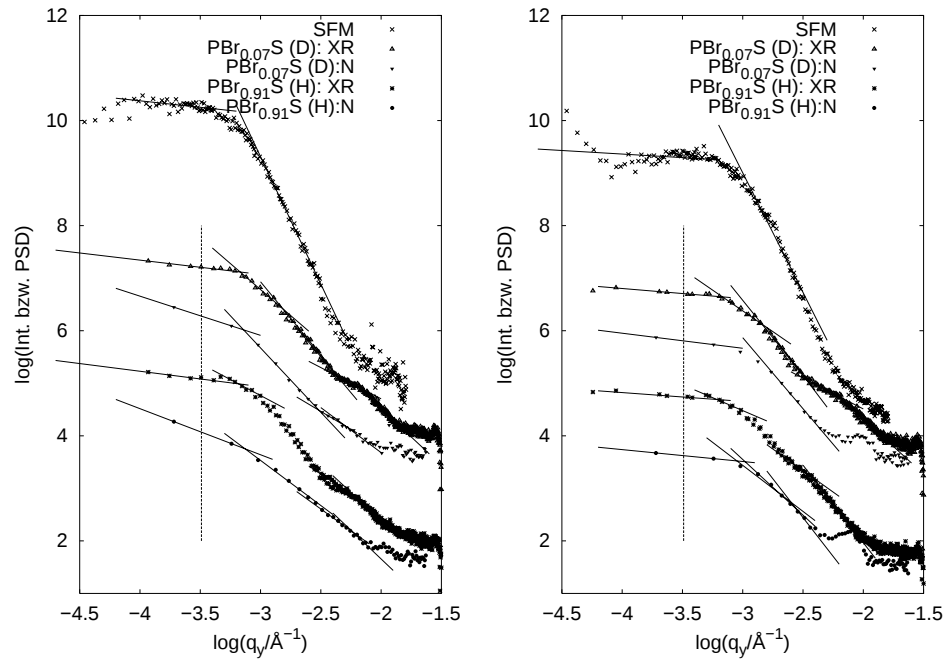
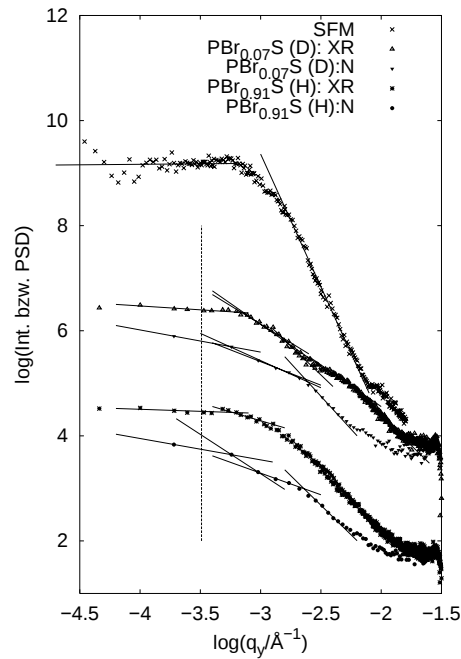
(a) $d=1082\text{\AA}$ (b) $d=614\text{\AA}$ (c) $d=576\text{\AA}$

Abbildung 8.6.: Streukurven der Streuexperimente unter streifendem Einfall an den PBr_{0.91}S/PBr_{0.07}S Mischungsfilmen verschiedener Dicke: Die senkrechte Linie gibt die experimentelle Auflösung wieder. Eine Einzeldarstellung der Streuexperimente findet sich im Anhang C.4.

8.4.2.2. $\text{PBr}_{0.91}/\text{PBr}_{0.23}\text{S}$ Mischungen

Die Ergebnisse der Streuexperimente an den $\text{PBr}_{0.91}/\text{PBr}_{0.23}\text{S}$ Mischungen sind in Abbildung 8.7 dargestellt, eine Einzeldarstellung der Messergebnisse findet sich im Anhang C.4.

814Å Filme

Die 782Å Filme zeigen qualitativ das gleiche Verhalten wie der 1082Å $\text{PBr}_{0.91}/\text{PBr}_{0.07}\text{S}$ Mischungsfilm. Im Bereich kleiner q - Vektoren findet sich ein doppelter Abknickpunkt, der durch einen Vergleich mit der spektralen Leistungsdichte auf Oberflächenstrukturen zurückgeführt werden kann. Die assoziierten charakteristischen Längen betragen 975nm (XR : $\text{PBr}_{0.07}\text{S}$), 957nm (XR : $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$). Weiterhin finden sich kleinere vergrabene Strukturen mit einer Größe von 98nm (XR : $\text{PBr}_{0.07}\text{S}$), 105nm (XR : $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$). Die zugehörigen Abknickpunkte finden sich auch in den Neutronenstreuungen, sind jedoch aufgrund der geringen Detektoraufösung auf einzelne Detektorpixel beschränkt.

509Å Filme

Die 487Å Filme zeigen ein mit dem 576Å $\text{PBr}_{0.91}/\text{PBr}_{0.07}\text{S}$ Mischungsfilm vergleichbares Verhalten. Die Oberflächenstrukturen werden insgesamt kleiner, was sich an einer unteren Oberflächengröße von 720nm aus der spektralen Leistungsdichte zeigt. Im Gegensatz dazu bleiben die ersten Abknickpunkte der Röntgenmessungen bei 907 nm (XR : $\text{PBr}_{0.23}\text{S}$) und 1011nm (XR : $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$). Die $\text{PBr}_{0.07}\text{S}$ Röntgenstreuungen zeigen weiterhin vergrabene Strukturen mit einer Größe von 247nm und 108nm. Dies entspricht einer teilweisen Verdoppelung der Strukturgröße gegenüber dem 782Å Film. Die $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$ Röntgenstreuungen hingegen zeigen nur ein "Knie" im Bereich von q -Vektoren größer 10^{-3}Å^{-1} . Im diesem Bereich zeigen die Neutronenstreuungen jedoch einen ausgeprägten Abknickpunkt bei 540nm (N : $\text{PBr}_{0.23}\text{S}$) und 490nm (N : $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$). Dieses Maximum ist als äußerst schwacher Abknickpunkt ebenfalls in der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$ Röntgenstreuungen zu erkennen. Daher kann diese Größe auf eine Reihe von 490nm großen $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$ Strukturen zurückgeführt werden, die als Lochstreuung in der $\text{PBr}_{0.23}\text{S}$ Streuungen sichtbar sind.

409Å Filme

Bei dem 393Å Filme nimmt die Größe der Oberflächenstrukturen wieder

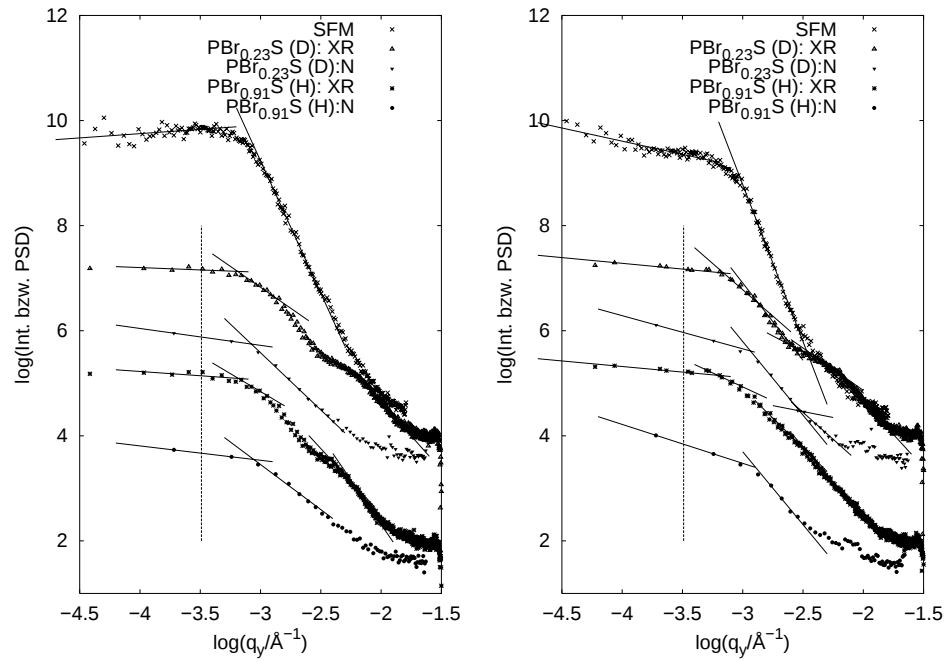
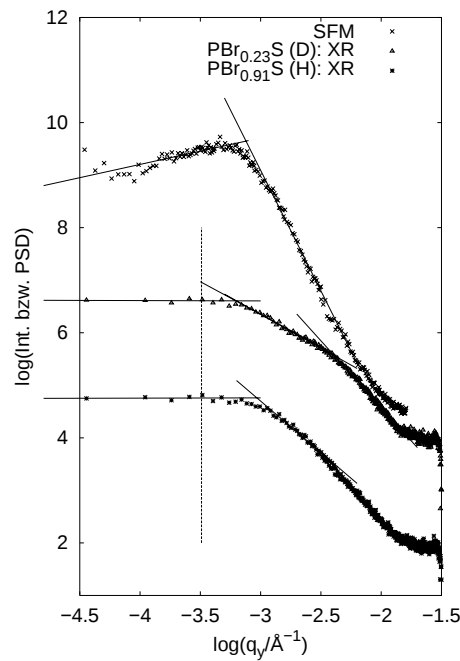
(a) $d=782\text{\AA}$ (b) $d=487\text{\AA}$ (c) $d=393\text{\AA}$

Abbildung 8.7.: Streukurven der Streuexperimente unter streifendem Einfall an den $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.23}\text{S}$ Mischungsfilmen verschiedener Dicke: Die senkrechte Linie gibt die experimentelle Auflösung wieder. Eine Einzeldarstellung der Streuexperimente findet sich im Anhang C.4.

8. *Filmdickenabhängigkeit der Morphologie*

zu, wobei ihre Größenverteilung gleichzeitig schärfer wird, was zur Ausbildung eines Maximums in der spektralen Leistungsdichtefunktion führt. Im Falle der $\text{PBr}_{0.23}\text{S}$ Röntgenstreucurve ergibt sich eine unveränderte Oberflächenstrukturgröße von 1010nm. Weiterhin findet sich eine Substruktur mit einer gegenüber dem 487Å Film vergrößerten Wert von 154nm. Die $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$ Röntgenstreucurve zeigt wie beim 487Å Film einen stark abgerundeten Abknickpunkt im Bereich kleiner bis mittlerer q -Vektoren, fällt dann jedoch schneller als die $\text{PBr}_{0.23}\text{S}$ Streukurve ab. Aus der Breite des Abknickpunkts kann abgeschätzt werden, dass die $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$ Mischungskomponente Strukturen in einem Größenbereich von 200nm bis 675nm ausbildet, die jedoch breit verteilt sind.

Aufgrund der eingeschränkten zugeteilten Messzeit konnten an diesem Film keine Neutronenstreuexperimente durchgeführt werden.

8.4.2.3. $\text{PBr}_{0.91}/\text{PBr}_{0.67}\text{S}$ Mischungen

Die in Abbildung 8.8 gezeigten Streukurven der drei $\text{PBr}_{0.91}/\text{PBr}_{0.67}\text{S}$ Mischungsfilme zeigen wie für glatte Filme zu erwarten, nur ein sehr schwaches Streusignal. Dabei zeigen alle Röntgenstreu曲ven einen Abknickpunkt, der einer Strukturgröße von ca. 1100nm entspricht. Die spektrale Leistungsdichten zeigen in diesem Bereich keine wohldefinierten Abknickpunkte. Alleine der 228Å dicke Film zeigt einen Abknickpunkt, der einer Oberflächengröße von 770nm entspricht. Aus den Streudaten hingegen lässt sich keine charakteristische laterale Struktur ableiten, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die $\text{PBr}_{0.91}/\text{PBr}_{0.67}\text{S}$ Mischungsfilme lateral homogen durchmischt vorliegen.

Eine Einzeldarstellung der Streukurven findet sich im Anhang C.4.

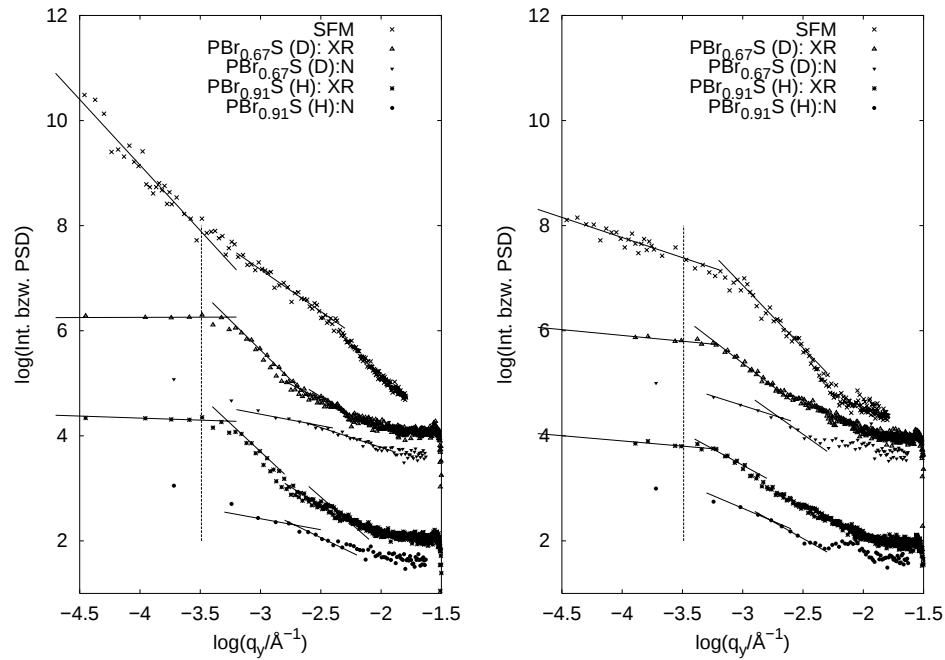
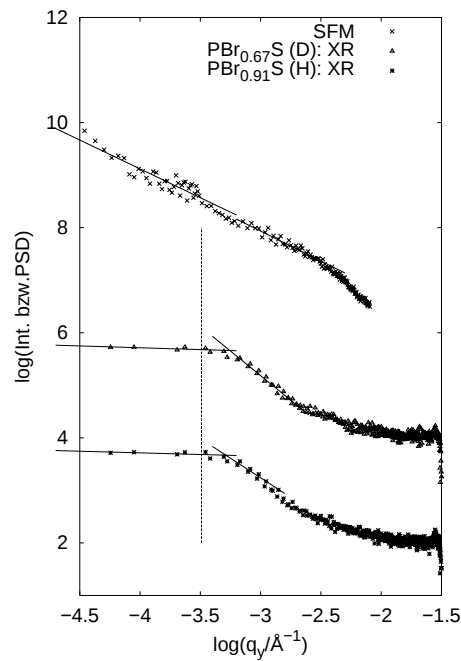
(a) $d=333\text{\AA}$ (b) $d=209\text{\AA}$ (c) $d=153\text{\AA}$

Abbildung 8.8.: Streukurven der Streuexperimente unter streifendem Einfall an den $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.67}\text{S}$ Mischungsfilmen verschiedener Dicke: Die senkrechte Linie gibt die experimentelle Auflösung wieder. Eine Einzeldarstellung der Streuexperimente findet sich im Anhang C.4.

8.4.3. Neutronenstreuung durch das Substrat - Truncation rods

Neben der bisher diskutierten Streuung unter streifendem Einfall traten in vereinzelten Neutronenstreuexperimenten Reflexe auf, die ihren Ursprung im abgeschatteten Primärstrahl besitzen. Abbildung 8.9 zeigt eine Aufnahme des $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.23}\text{S}$ Mischungsfilms mit einer Dicke von $509\text{\AA}$, die vier solcher Reflexe aufweist. Da die gestreute Intensität ihren Ursprung im Primärstrahl besitzt, kann sie nicht von der bisher diskutierten in Reflektionsgeometrie gestreuten Intensität herrühren. Die fingerartige Form der gestreuten Intensität weist darauf hin, dass eine der gestreuten Intensität eine Streuung an stark anisotropen Strukturen zugrundeliegt. Ferner verschwinden die Reflexe wie in Abbildung 8.9 zu sehen, wenn die Probe um 17° gedreht wird. Dadurch kann diese Art der Streuung einem Truncation-Rod der Oberfläche, d.h. der Streuung durch eine Reihe von Grenzflächen die zur Oberfläche einen wohl definierten Winkel annehmen, zugeordnet werden [71, 159]. Da diese Streuung durch Truncation-Rods ei-

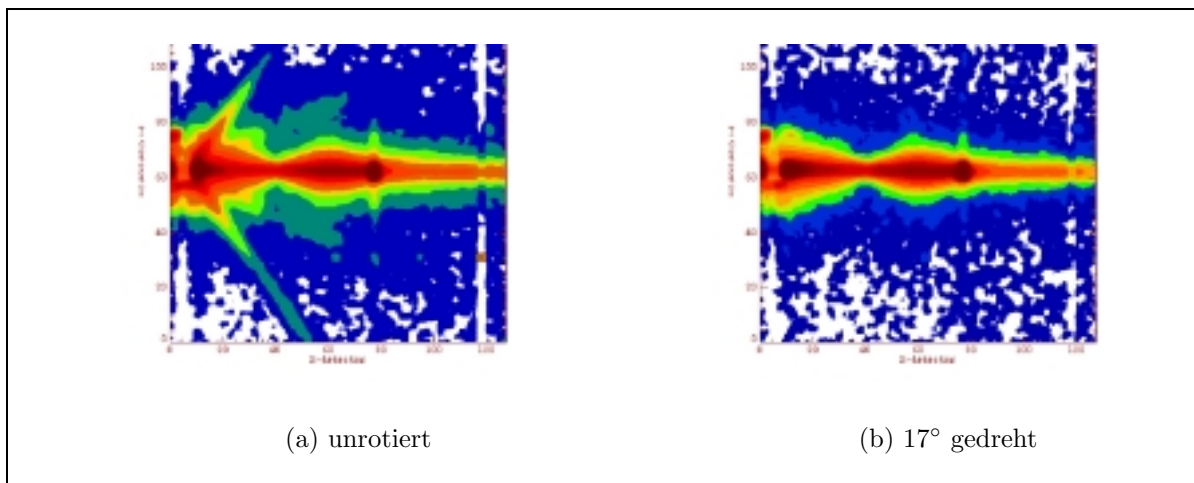


Abbildung 8.9.: Streuung durch facettierte Oberflächen: Im Streubild der ungedrehten Probe ist neben der diffus gestreuten Intensität Deutlich eine Sternförmige Streuung mit vier Reflexen zu erkennen, welche beim drehen der Probe um 17° verschwindet.

nem anderen Streumechanismus als die diffuse Oberflächenstruktur besitzt, wurde sie nicht weiter verfolgt und die ihr zuzuordnenden Maxima in den out-of-plane Scans bei der Analyse der Streuung unter streifendem Einfall nicht berücksichtigt.

8.5. Diskussion und Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Einfluss der Filmdicke auf die Morphologie dünner Polymermischungsfilme untersucht.

Im Falle schwach unverträglicher Polymermischungen wurden dünne Polymerfilme ohne laterale Strukturierung erhalten. Die stark unverträglichen Mischungsfilme

hingegen formten Oberflächenstrukturen, die anhand der statistischen Analyse der Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen als inselartige Strukturen auf einem geschlossenen Film mit einer gleichverteilten Höhenverteilung identifiziert werden konnten. Aus der statistischen Analyse konnte weiterhin geschlossen werden, dass die Oberflächenstrukturen mit abnehmender Filmdicke ebenfalls in ihrer Höhe abnehmen, wobei die Verteilung der lateralen Strukturen etwas schärfer wird.

Die Untersuchung der lateralen Strukturen mit Streumethoden zeigte das Vorhandensein vergrabener Strukturen mit einer Ausdehnung von ca. 100nm im Inneren des Filmes. Hierbei stellte sich nun die Frage, welche Zusammensetzung die vergrabenen Strukturen im Filminneren besitzen. Um dies zu klären wurden die dünnen Filme sowohl mit Röntgen-, als auch mit Neutronenstreuung unter streifendem Einfall untersucht. In den Röntgenstreukurven der dicksten unverträglichen Mischungsfilme zeigte sich dabei eine vergrabene Struktur, welche für beide Mischungskomponenten gleich gut ausgeprägt ist und die selbe Größe aufweist. Dies ist ein starker Hinweis, darauf, dass die Struktur aus der Komponente mit der höheren Streulängendichte besteht. Im Falle der Röntgenstreuung ist dies das $\text{PBr}_{0.91}\text{S(H)}$ Polymer. Würde die Struktur aus der Komponente mit der geringeren Streulängendichte bestehen, so würde ihr Streusignal im Schnitt der Komponente mit der größeren Streulängendichte durch die implizite Integration über die Streuung aller Komponenten mit geringeren Streulängendichten ausgeschmiert oder aber zumindest stark abgeschwächt ([98, 102, 103, 154], s. auch Kapitel 3.4, insbesondere Gleichungen 3.35 und 3.36). Um diese Arbeitshypothese abzusichern wurden zusätzliche Streuexperimente unter streifendem Einfall mit Neutronen durchgeführt. In diesen Experimenten sich die Kontrastverhältnisse durch die vollständige Deuterierung der geringer bromierten Mischungskomponente gerade umgekehrt. Bei diesen Neutronenstreuexperimenten findet sich, wie in Abbildung 8.6 dargestellt, eine mit den Röntgenstreuexperimenten vergleichbare, vergrabene Strukturgröße. Allerdings ist diese Struktur in den Schnitten der protonierten $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$ Komponente besser ausgeprägt und tritt in den Streukurven der volldeutierten Komponenten kaum noch hervor. Daraus kann mit hoher Sicherheit geschlossen werden, dass die vergrabenen Strukturen aus der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$ Minoritätskomponente gebildet werden. Mit abnehmender Filmdicke nimmt werden die vergrabenen Strukturen leicht größer, was darauf zurückgeführt werden kann, dass bei den dünneren Filmen der Film während des Schleuderbeschichtens schneller eintrocknet, und der Sprung von ein- in das Zweiphasengebiet größer ist als im Fall der dickeren Filme. Für die dünneren Filme ist daher die treibende Differenz im chemischen Potential der beiden separierten Phasen vergrößert, so dass es gegenüber den dicken Filmen schneller zu einer Phasenseparation kommt. Mit abnehmender Filmdicke bildet sich zusätzlich eine zweite vergrabene Struktur heraus. Diese

8. *Filmdickenabhängigkeit der Morphologie*

Struktur ist am deutlichsten in den Neutronenstreuexperimenten zu erkennen, wo sie in beiden out-of-plane Scans gleichermaßen deutlich hervortritt. Dies spricht dafür, dass die Struktur hauptsächlich aus der volldeutierten $\text{PBr}_{0.07}\text{S(D)}$ bzw. $\text{PBr}_{0.23}\text{S(D)}$ Komponente besteht. Dies bestätigt sich im Vergleich mit den Röntgenstreu Kurven, wo die Struktur wesentlich schwächer ausgeprägt nur in den Schnitten der $\text{PBr}_{0.07}\text{S(D)}$ bzw. $\text{PBr}_{0.23}\text{S(D)}$ Komponenten, nicht aber in den Schnitten der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$ Komponente, zu finden ist.

Während mit abnehmender Filmdicke die laterale Ausdehnung der inneren Strukturen zunimmt, nimmt die Größe der Oberflächenstrukturen hingegen ab. Dieses Verhalten lässt sich durch eine Abnahme der Viskosität durch den höheren Lösungsmittelgehalt erklären. Infolge dieser geringeren Viskosität brechen die Domänen während der hydrodynamisch getriebenen Phasenseparation immer wieder auf, was zu insgesamt geringeren Strukturgrößen führt. Dieses Verhalten wurde auch in den Simulationen von Wagner et al. gefunden [57]. Im Vergleich der Röntgenstreu Kurven mit der spektralen Leistungsdichte, weist das Aufsplitten des Abknickpunkts im Bereich kleiner q -Werte darauf hin, dass dieser Trend nicht auf eine generelle Abnahme aller Oberflächengrößen, sondern vielmehr auf eine Vergrößerung des Anteils an kleineren Oberflächenstrukturen zurückzuführen ist. Eine Modellvorstellung des Entmischungsvorgangs findet sich in Abbildung 8.10. Diese Auswirkung einer Viskositätsverringerung, steht in Einklang mit den Ergebnissen von Walheim et al. [11, 52], in denen die Strukturgrößen, unter ansonsten identischen Bedingungen, mit abnehmendem Molekulargewicht, und damit abnehmender Viskosität ebenfalls kleiner ausfallen.

Zusammenfassend zeigt sich, dass die Kombination von Neutronen- und Röntgenstreuung eine Zuordnung der Zusammensetzung der vergrabenen Strukturen zulässt und somit den Informationsgehalt der Streuexperimente wesentlich erhöht. Eine solche gesicherte Zuordnung aus der Röntgen- oder Neutronenstreuung alleine, wären nicht möglich gewesen. Gleichzeitig ist es möglich durch die Kombination mit den Messungen der spektralen Leistungsdichten aus den Rasterkraftmikroskopieaufnahmen eine umfassende, komponentenspezifische, nichtdestruktive Charakterisierung der Morphologie der dünnen Filme vorzunehmen.

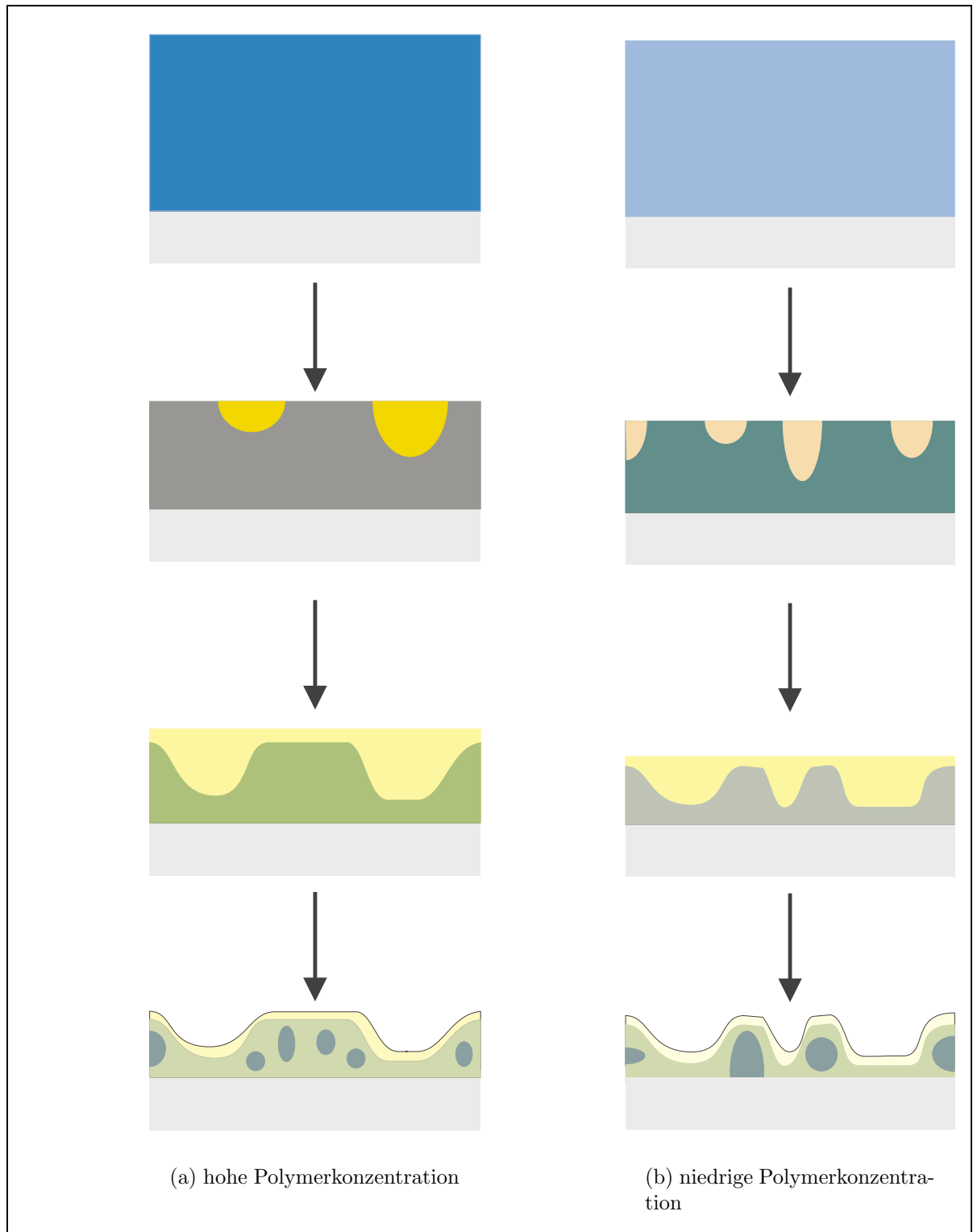


Abbildung 8.10.: Modell des Einflusses der Polymerkonzentration/Filmdicke auf die Strukturbildung in dünnen Polymermischungsfilmen: Mit abnehmender Konzentration/Filmdicke nimmt die Größe der Oberflächenstrukturen aufgrund von hydrodynamischer Effekte ab [57]. Gleichzeitig erfolgt beim Eintrocknen ein tieferer Sprung in das Zweiphasengebiet, so dass die Inneren Strukturen in Folge der größeren Differenzen in den chemischen Potentialen schneller anwachsen und es sogar zu einer sekundären Abscheidung von Phasen mit verschiedener Zusammensetzung kommen kann.

8. *Filmdickenabhängigkeit der Morphologie*

9. Oberflächenkorrelationen in schwach unverträglichen Polymerfilmen

9.1. Zielsetzung

Neben einer möglichen lateralen Strukturierung trägt die Gleichmäßigkeit der Filmdicke stark zur Funktionalität dünner Filme bei. Die Reproduktion mesoskopischer Substratstrukturen durch die Oberfläche des Polymerfilms wurde daher schon früh im Hinblick auf Anwendungen in der Halbleiterindustrie untersucht [127, 129, 156]. Ferner hat die Homogenität der lokalen Filmdicke weitreichende Auswirkung auf das Dewetting dünner Deckfilme auf einem Polymerfilm, wo die Benetzbarkeit von der lokalen Hamakerkonstante des Films (und damit von der Filmdicke) abhängt [160], sowie auf die Reflexionseigenschaften dünner Filme im Bereich des sichtbaren Lichts [161].

Für Homopolymerfilme auf einem festen Substrat [101] sowie für Schichtsysteme aus Polymerfilmen [106] konnten Grenzflächenkorrelationen bereits experimentell nachgewiesen werden. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass eine Rauigkeitskorrelation, wie sie in Abbildung 9.1 für einen homogenen Film dargestellt ist, einen Nichtgleichgewichtszustand darstellt [101]. Beim Tempern der Proben geht daher die räumliche Korrelation von Filmkontur und Substrat verloren.

Anknüpfend an diese Untersuchungen und die Ergebnisse aus Kapitel 7.23 sollte daher geprüft werden, welchen Einfluss Mischungsverhältnis und Substratstruktur auf die Rauigkeitskorrelation ausüben.

9.2. Probenpräparation

Zur Untersuchung des Einflusses der Substratrauigkeit wurden die verwendeten Silizium (100) Wafer künstlich aufgeraut. Hierzu wurde, wie in Kapitel 5.2 beschrieben, in

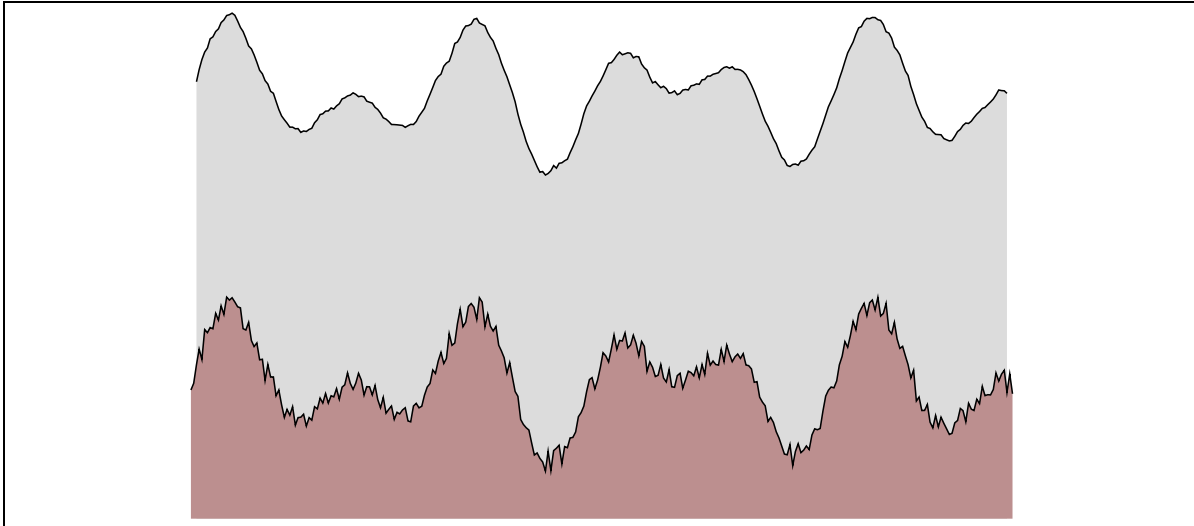


Abbildung 9.1.: Schematische Darstellung eines Films mit korrelierter Rauigkeit: Wie gezeigt wird der niederfrequente Anteil der Substratstruktur bis zu einer unteren Cut-off Länge Λ durch die Filmoberfläche repliziert.

einem ersten Schritt die Oxidschicht durch Eintauchen in ein HF-Bad entfernt. Anschließend wurden die Oberflächen wieder künstlich aufoxidiert, wobei die Rauigkeit der entstandenen Oxidschicht über die Temperatur und die Verweildauer im Oxidationsbad kontrolliert wurde. Die Oberflächenrauigkeit wurde während des Ätzprozesses mittels eines “Zygo-Maxim 3D” Phasenmodulierenden Interferenzmikroskops bestimmt. Nachdem sich die gewünschte Rauigkeit eingestellt hatte, wurde der Ätzvorgang durch Spülen mit Milli-Q Wasser abgebrochen. Anschließend wurden oxidierten Wafer unmittelbar weiterverarbeitet. Insgesamt wurden auf diese Weise drei Serien mit einer RMS-Rauigkeit der Oberflächen von $25\text{\AA}$, $45\text{\AA}$ und $140\text{\AA}$ präpariert.

Auf diesen Wafern wurde je eine $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.67}\text{S}$ Mischungsreihe mit $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$ Volumenbrüchen von $\phi = 1.0, 0.91, 0.81, 0.72$ und 0.61 präpariert. Die Konzentration aller Lösungen betrug dabei 14.0mg/ml . Die Filme wurden durch Schleuderbeschichten bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 2000min^{-1} für 30s präpariert.

9.3. Bestimmung der Filmdicke

Da die hohe Substratrauigkeit die Kiesig-Modulationen in der Reflektionskurve sehr schnell ausdämpft, wurden die Filmdicken nur für die Filme auf den $25\text{\AA}$ σ_{RMS} rauen Substraten bestimmt. Abbildung 9.2 zeigt die Röntgenreflexionskurven zusammen mit den Ergebnissen der Anpassung durch ein Parratt-Modell. Bei der Anpassung des einfachen 1-Stufen Modells zeigte es sich jedoch, dass eine gute Anpassung an die Messdaten nur mit unrealistisch kleinen Oberflächen- und Substratrauigkeiten möglich

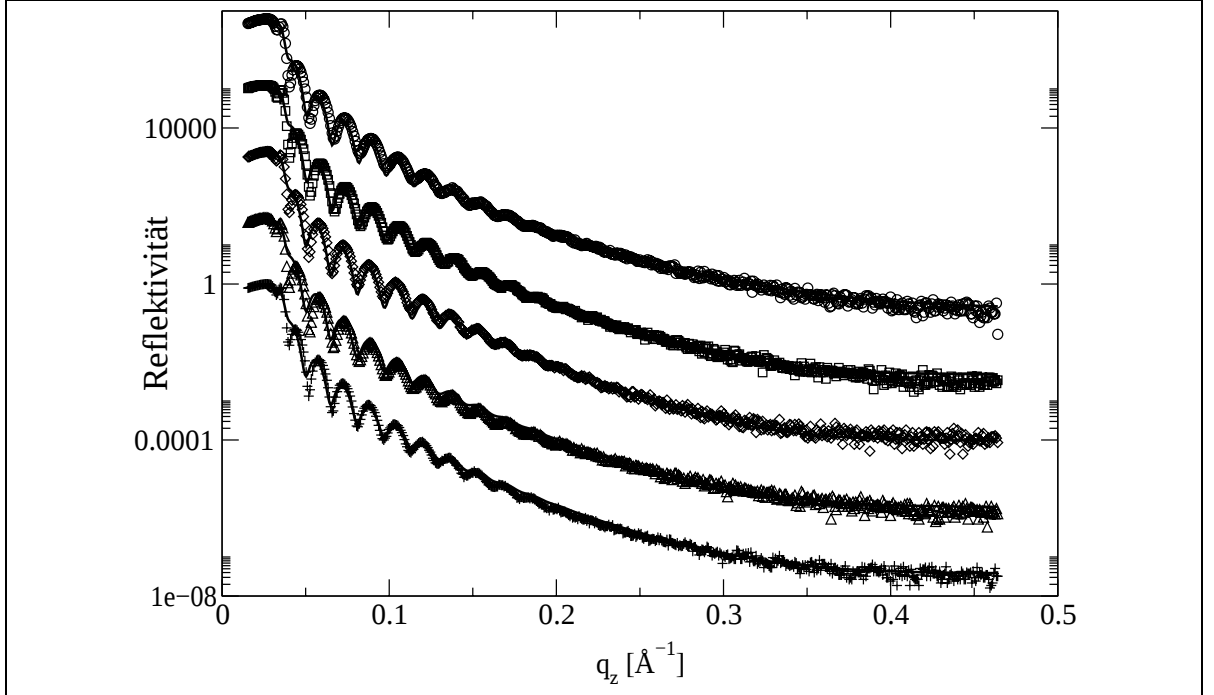


Abbildung 9.2.: Reflexionskurve der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.67}\text{S}$ Mischungsfilme auf den $25\text{\AA}$ σ_{RMS} rauhen Si-Substraten: Von oben nach unten variiert die Mischungszusammensetzung von $\phi=1.0$ bis 0.61 , wobei die kurven zur besseren Vergleichbarkeit gegeneinander verschoben sind.

war (s. Tabelle D.1). Diese systematische Abweichung ist in Systemen mit korrelierter Rauigkeit normal [77] und resultiert aus der Vernachlässigung der diffusen Streuung in Richtung des spekulären Reflexes durch den Parratt Formalismus. Die Filmdicke aller Mischungsfilme betrug 36nm , was in etwa dem 2.2-fachen des Gyrationradius [114] der verwendeten Polymere entspricht (s. Tabelle 5.1 auf Seite 58).

9.4. Abhängigkeit der unteren Cut-off-Länge von der Mischungszusammensetzung

Die Abhängigkeit der unteren Cut-off Länge bei der Rauigkeitsreplikation wurde durch Messungen der diffusen Röntgenstreuung an der ID10B Messstrecke des ESRF Speicherrings in Grenoble bestimmt (siehe Kapitel 6.3.2). Als Proben kamen hierbei ausschließlich Filme auf Substraten mit einer Rauigkeit von $25\text{\AA}$ zur Verwendung.

Durch Verfahren des 1D-Detektors aus der Reflexionsebene heraus wurden Detektor- und Off-Detektorscans mit einer q_y Auflösung von $\Delta q_y = 3.54 \times 10^{-4} \text{\AA}^{-1}$ aufgenommen. Abbildung 9.3 zeigt die Schar der Off-Detektorscans zusammen mit dem Detektorscan für einen dünnen Film mit einer Zusammensetzung von $\phi = 0.91$ auf dem Substrat mit $25\text{\AA}$ RMS-Rauigkeit. In den Off-Detektorscans ist deutlich zu erkennen, wie die Modu-

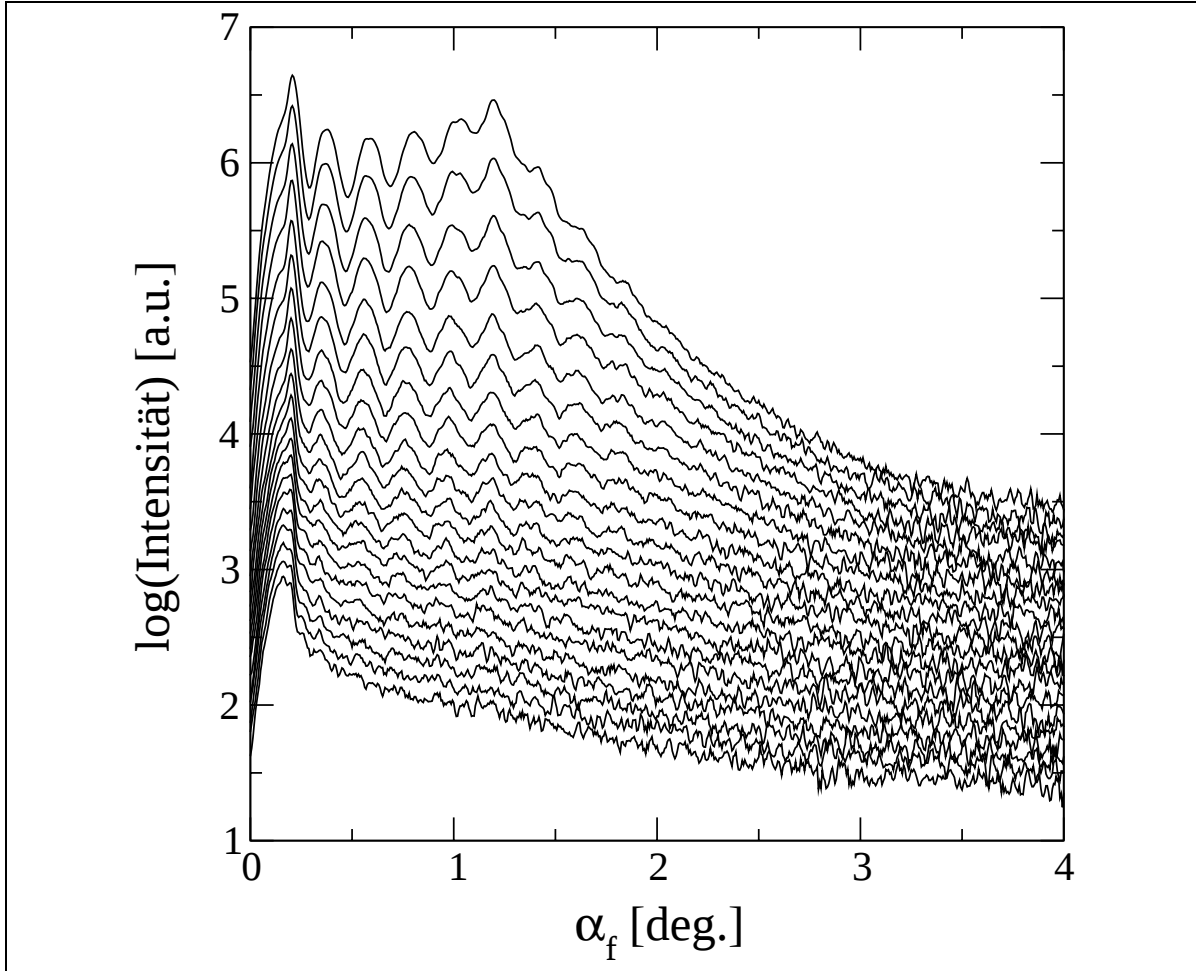


Abbildung 9.3.: Detektorscan und Off-Detektorscans des $\phi = 0.91$ Mischungsfilms auf einem Substrat mit $25\text{\AA}$ Rauigkeit: Der q_y Bereich der einzelnen Messungen erstreckt sich von $q_y = 0\text{\AA}^{-1}$ (oberste Kurve) bis $q_y = 7.08 \times 10^{-3}\text{\AA}^{-1}$ (unterste Kurve).

lationen mit zunehmender in-plane Komponente q_y des Streuvektors abnehmen. Aus dem in-plane Wellenvektor q_y^* , bei dem die Modulationen erstmals völlig ausgedämpft sind, lässt sich die untere Cut-off Länge der Rauigkeitsreplikation Λ durch die Beziehung

$$\Lambda = \frac{2\pi}{q_y^*} \quad (9.1)$$

bestimmen. In Abbildung 9.4 werden die so ermittelten unteren Cut-Off Längen Λ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischungsfilme dargestellt. Aus ihr ist eindeutig zu erkennen, dass die Mischungszusammensetzung einen kleinen, aber nicht zu vernachlässigenden, Einfluss auf die kleinste korrelierte Länge der Filmoberflächen hat.

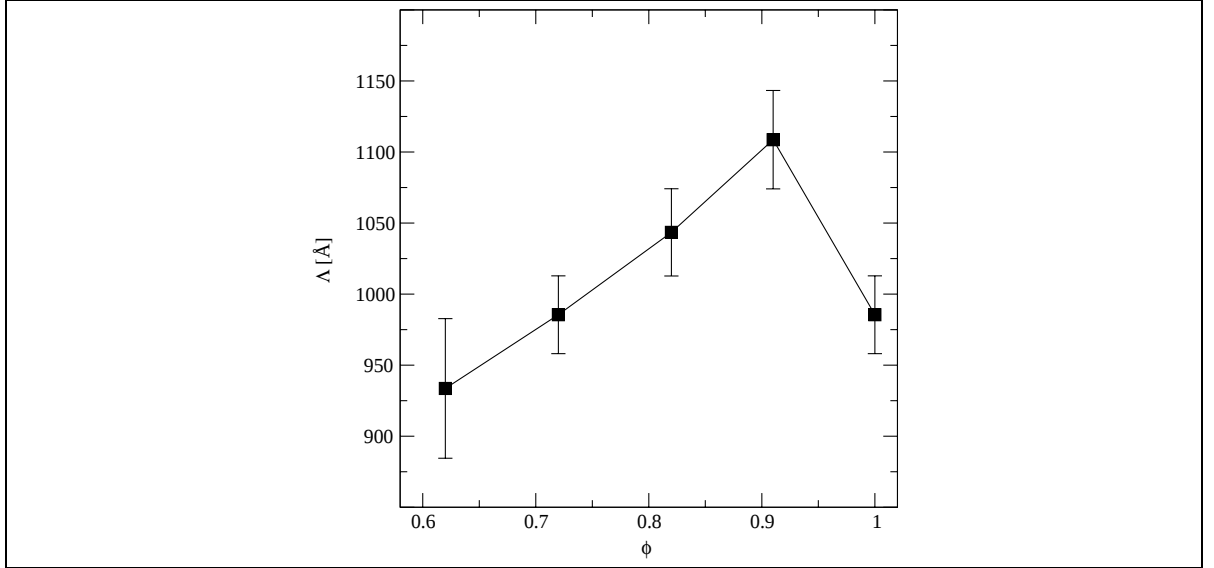


Abbildung 9.4.: Abhängigkeit der unteren Cut-Off Wellenlänge Λ der Mischungsfilme von der Zusammensetzung ϕ

9.5. Einfluss der Substratrauigkeit auf die Cut-off Länge

Die Abhängigkeit des unteren Replikationslängen Cut-offs von der Substratrauigkeit wurde für drei Mischungsfilme mit einer Zusammensetzung von $\phi = 0.82$ auf den 25Å, 45Å und 140Å rauen Substraten bestimmt. Die Streuexperimente wurden an der BW4 Messstrecke des HASYLAB durchgeführt. Hierzu wurde ein 2D-Detektorbild bei einem fixen Einfallswinkel und einem Probe-Detektor-Abstand von 12m aufgenommen. Das 2D-Detektorbild wurde durch eine Reihe senkrechter Schnitte analysiert. Durch die bekannte q_y Abhängigkeit des Detektorbildes kann jedem dieser Schnitte ein q_y -Wert zugeordnet werden und auf diese Weise eine Satz von Off-Detektorscans und den Detektorscan aus einem einzigen 2D-Bild erhalten werden. Ein Beispiel für eine solche Reihe von Scans ist in Abbildung 9.5 zu sehen. Im Vergleich der Detektorscans mit den Messungen am der ID10B Messstrecke ist deutlich zu erkennen, dass der vom 2D-Detektor abgedeckte q_z -Bereich gegenüber dem 1D-Detektor der ID10B Messstrecke stark eingeschränkt ist. Die Oszillationen aufgrund der konformen Rauigkeit sind jedoch deutlich aufgelöst. Weiterhin ist zu erkennen, dass der spekuläre Peak, der im Detektorscan der 25Å Probe am äußeren Rand liegt, bei der 140Å Probe völlig ausgedämpft ist. Die Intensität, die in diese Raumwinkelsegment gestreut wird, ist im Falle der 140Å Probe somit vollständig diffusen Ursprungs.

Die drei Messungen sind näherungsweise mit einem linearen Zusammenhang zwischen der unteren Cut-off Länge Λ und der Rauigkeit σ des Substrats zu beschreiben.

9. Oberflächenkorrelationen in schwach unverträglichen Polymerfilmen

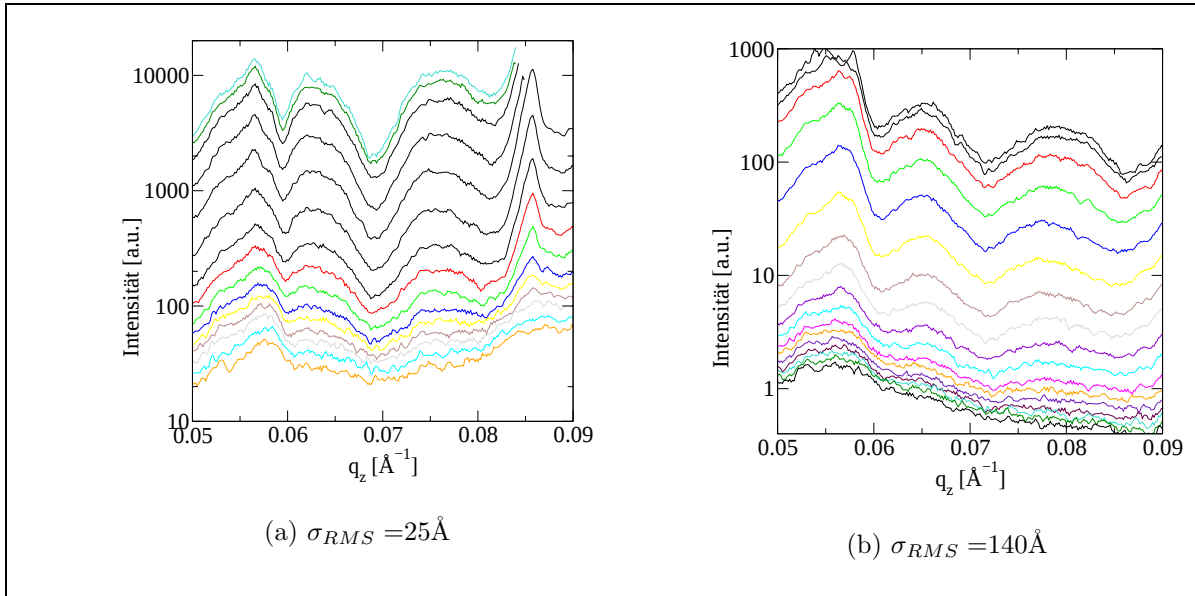


Abbildung 9.5.: Statische Detektorscans und Off-Detektorscan aufgenommen an der BW4 Messstrecke des HASYLAB: Die Substratrauigkeit ist in der Bildunterschrift angegeben. Der q_y -Bereich der Off-Detektorscans erstreckt sich von $q_y = 0 \text{ Å}^{-1}$ bis $q_y = 4.47 \times 10^{-3} \text{ Å}^{-1}$ in Schritten von $\Delta q_y = 2.9 \times 10^{-4} \text{ Å}^{-1}$, der Einfallswinkel α_i beträgt 0.6° .

Eine Darstellung der Messergebnisse findet sich in Abbildung 9.6.

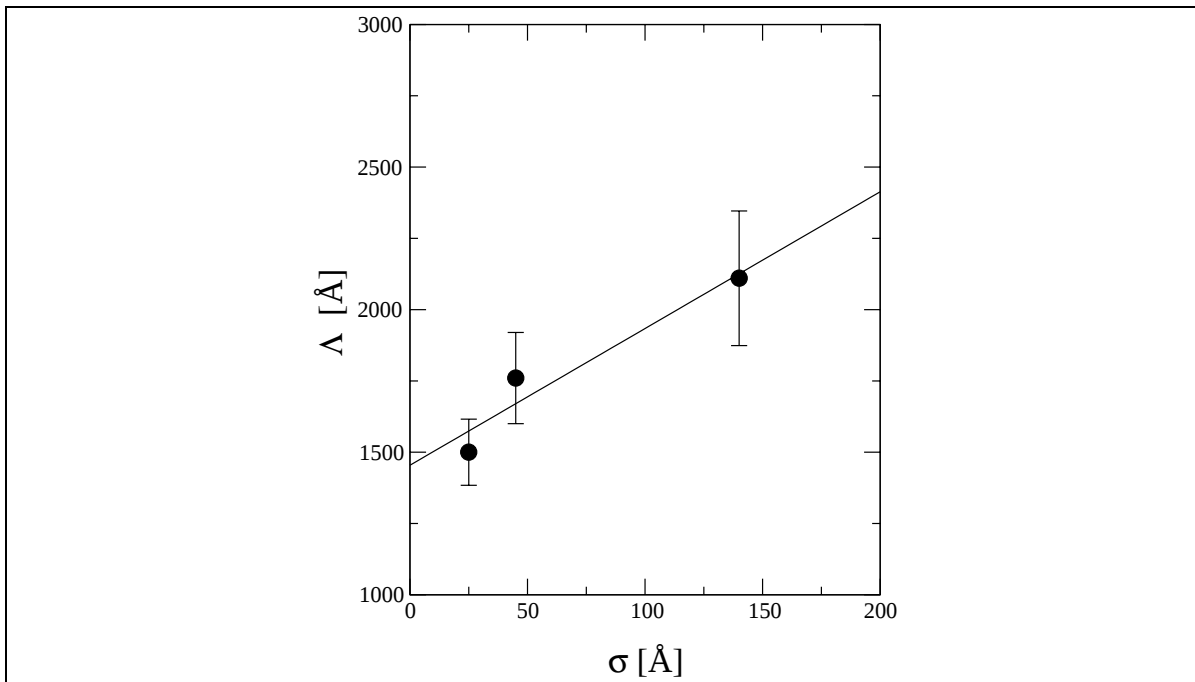


Abbildung 9.6.: Abhängigkeit des unteren Cut-offs Λ von der Substratrauigkeit

9.6. Quellungskinetik der konformen Filme

Wie eingangs erwähnt stellt die Korrelation der Filmoberfläche und des Substrats einen metastabilen Nichtgleichgewichtszustand dar, der durch eine Glas temperatur T_G , die oberhalb der Raumtemperatur liegt, eingefroren wurde. Die Glas temperatur von Polymeren kann jedoch durch Quellen mit einem niedermolekularen Lösungsmittel erniedrigt werden. Diese Aussage bezüglich der Gleichgewichtsthermodynamik sagt aber nichts über die Geschwindigkeit aus, mit der die Korrelationen beim Quellen des Filmes verloren gehen.

Um die Kinetik des Quellvorgangs zu verfolgen, wurden die drei im Abschnitt 9.6 vermessenen Mischungsfilme in einer Toluolatmosphäre gequollen und die Quellung zeitaufgelöst durch Streuung unter streifendem Einfall verfolgt. Als Probenkammer diente eine eigens für diesen Zweck angefertigte Probenzelle, die in Abbildung 9.7 dargestellt ist.

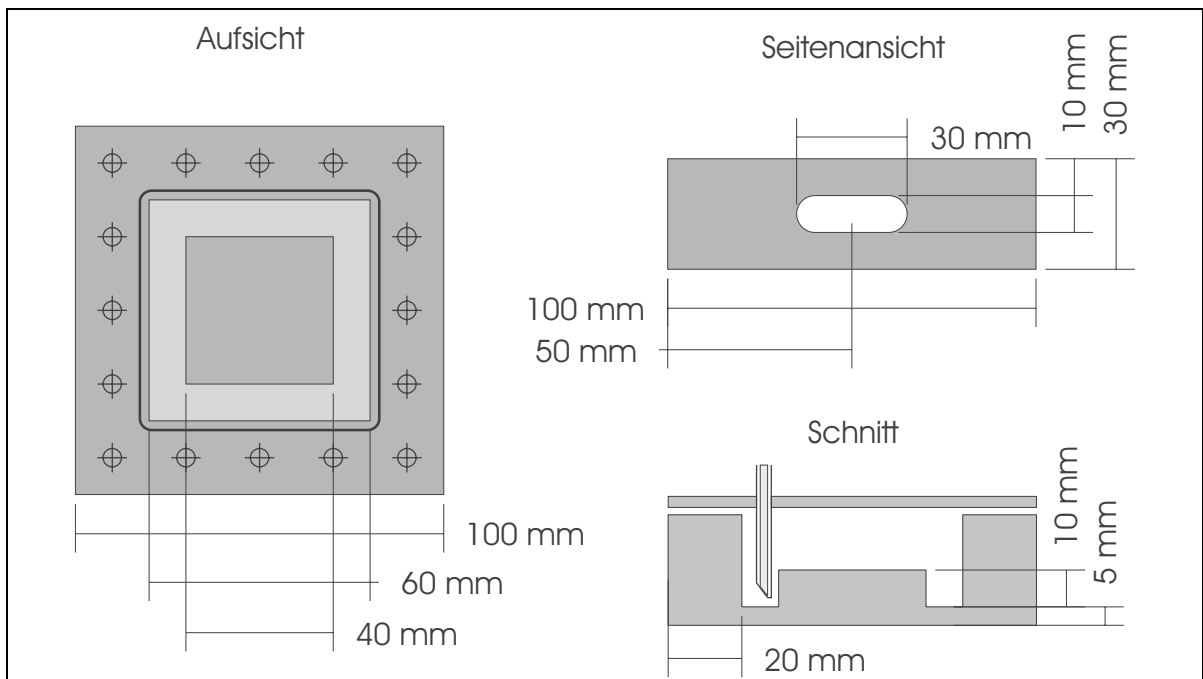


Abbildung 9.7.: Schematische Darstellung der zur Quellung der konform rauen Polymermischungsfilme verwendeten Probenkammer: Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Komponenten findet sich im Text. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist im Schnittbild nur das Ende des Befüllschlauches gezeigt, welches in die Probenzelle hineinragt.

Die Probenzelle besitzt Langlöcher als Ein- und Austrittsfenster für den Röntgenstrahl, welche mit Kaptonfolie gasdicht verschlossen sind. Die Probe ruht auf einem Sockel oberhalb des Lösemittelreservoirs. Zur Befüllung des Reservoirs dient ein ca. 30cm langer Teflonschlauch mit einem Außendurchmesser von 5mm der im Deckel befestigt

9. Oberflächenkorrelationen in schwach unverträglichen Polymerfilmen

ist. Ein Ende des Schlauchs ragt bis unterhalb des Tisches in das Reservoir hinein und weist mit seiner Öffnung von der Probe fort. Dadurch wird verhindert, dass Lösemitteltropfen während der Befüllung auf die Probenoberfläche gelangen. Das andere Ende des Schlauchs ist mit einem vakuumdichten Schraubverschluss versehen.

Zur Durchführung der Messung wurde die Probe in der sauberen Kammer platziert und der Deckel fest mit der Kammer verschraubt. Anschließend wurde die Probenzelle auf dem Goniometertisch des Vakuumrezipienten platziert und durch Testmessungen ausgerichtet. Nachdem die Zelle im Strahl ausgerichtet war, wurde der Rezipient wieder belüftet, der Schraubverschluss des Teflonschlauchs gelöst und die Probenzelle vorsichtig mit 1ml Toluol befüllt. Dieser Zeitpunkt der Befüllung wurde als $t = 0s$ des Quellvorganges festgehalten. Der Rezipient wurde so rasch wie möglich wieder evakuiert und anschließend die Kinetik des Quellverhaltens mit einer Zeitauflösung von 30min zwischen den 2D-Detektorbildern verfolgt. Um Strahlenschäden während des Quellens zu vermeiden, wurde die Probenzelle mit der darin befindlichen gequollenen Probe zwischenden einzelnen Messungen seitlich verfahren.

Bereits beim Befüllen der Probenzelle erwiesen sich die Filme als besonders empfindlich gegenüber mechanischen Erschütterungen. So führte eine geringe Erschütterung der Probe mit einer Substratrauigkeit von $25\text{\AA}$ zu einem sofortigen Entnetzen der Probe. Eine Wiederholung der Messung war innerhalb der zur Verfügung stehenden Messzeit nicht möglich.

Im zeitlichen Verlauf der Quellung nimmt die Korrelation zwischen den beiden Grenzflächen zuerst auf kleinen Längenskalen ab, so dass die untere Cut-off Länge, wie in Abbildung 9.8 zu sehen, abnimmt. Auffällig am Verlauf der Quellung ist das bei beiden Filmen auch nach sehr langen Quellungszeiten noch immer Oberflächenkorrelationen vorhanden sind und die Filme somit noch nicht entnetzt sind. Eine Entnetzung der gequollenen Filme auf sehr viel längeren Zeitskalen, kann aber nicht ausgeschlossen werden und muss vielmehr aus dem Vergleich mit Quellungsexperimenten an Schwach unverträglichen PS/PpMS Mischungsfilmen [162] erwartet werden. Auffällig am Verlauf der Quellung ist jedoch, dass der Verlust der Korrelationen erst zeitlich versetzt einsetzt.

Für diesen zeitlichen Versatz lassen sich zwei Erklärungsansätze finden:

1. Wird angenommen, dass die Polymermoleküle zum Zeitpunkt $t = 0s$ in Bewegung versetzt werden, so bilden sich zuerst sehr kurzweilige Fluktuationen auf der Filmoberfläche. Auf diesen kurzen Längenskalen bestand aber von Anfang an keine Korrelation. Daher nimmt die Korrelation der Oberflächen scheinbar solange nicht ab, bis die Wellenlänge der Oberflächenfluktuationen die untere Cut-off Länge Λ erreicht.

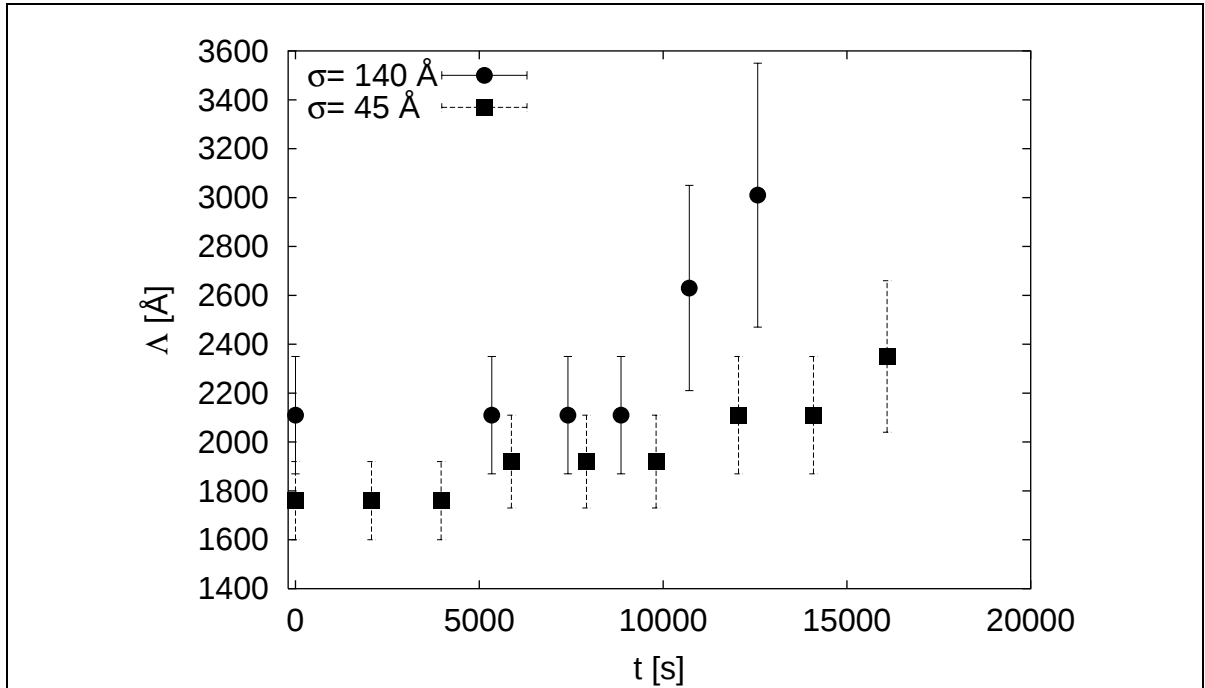


Abbildung 9.8.: Zunahme der Korrelationslänge während der Quellung mit Toluol als Funktion der Zeit

2. Eine alternative Erklärung für den zeitlichen Versatz besteht in der Annahme, dass in dem Film zunächst eine gewisse Lösungsmittelmenge eingelagert werden muss, bevor die Glastemperatur des Polymer/Lösungsmittel Gemisches unter Raumtemperatur sinkt. Somit wäre dem eigentlichen Prozess, in dem die Oberflächenkorrelationen abgebaut werden, eine Interdiffusion von Lösungsmittel in den Film vorgeschaltet. In diesem Falle würde eine Zunahme der Filmdicke durch die Einlagerung des Lösungsmittels beobachtet, bevor die Oberflächenkorrelationen abgebaut werden

Wie eine genauere Betrachtung der zeitabhängigen Detektorscans zeigt, nimmt die Filmdicke während des Quellens beständig zu. Dies äußert sich in einer Abnahme der Breite der Oszillationen im Detektorscan. Die Filmdicken kann in den hochauflösten Detektorscans jedoch nicht direkt aus der Breite der Modulationen abgelesen werden, da aufgrund des geringen Einfallwinkels der spekuläre Reflex und der Yoneda Peak so eng beieinander liegen, dass sie Teile der Modulationen überdecken. Aus diesem Grund wurde die Breite der halben unverdeckten Modulation zwischen Yoneda- und spekulären Reflex als zur Filmdicke proportionale Größe analysiert. Der in Abbildung 9.9 dargestellte Verlauf zeigt eine S-förmigen Zeitabhängigkeit der relativen korrelierten Filmdicke, der bei längeren Zeiten in ein Plateau auszulaufen beginnt. Das Plateau liegt dabei bei einem Quellungsgrad von ca. 25%. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem Quellungsgrad von 20% Toluol, der bei Polystyrol nötig ist, um die Glastem-

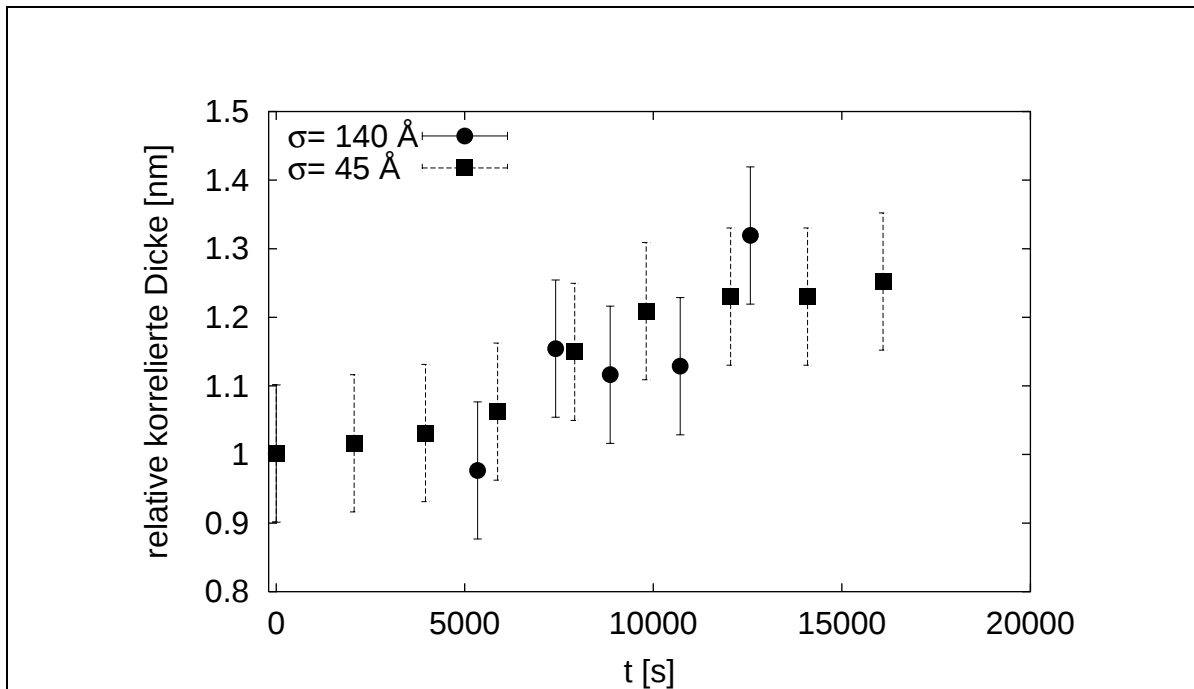


Abbildung 9.9.: Zunahme der Filmdicke während der Quellung der dünnen Mischungsfilme unter Toluolatmosphäre: Die Filmdicke ist relativ zur Filmdicke des Ausgangsfilms bei $t = 0$ s angegeben. Die Legende bezeichnet die RMS-Rauigkeit des Substrats.

peratur unter die Raumtemperatur abzusenken [132]

Ein Vergleich der Zeitabhängigkeit von Quellung und Änderung der Cut-Off Länge Λ zeigt, dass die dünnen Filme beim Zeitpunkt $t = 10000$ s bereits zu 20% gequollen sind, während die Λ sich nicht signifikant vergrößert hat. Die Zunahme von Λ beginnt bei beiden Substratrauigkeiten erst, nachdem der Film angequollen wurde.

9.7. Zusammenfassung und Diskussion

Mittels Streuexperimenten unter streifendem Einfall konnte gezeigt werden, dass es, analog zu Homopolymer Einfach- und Mehrfachfilmen [101,106], möglich ist dünne Polymerfilme mit Korrelationen zwischen Filmoberflächen und Substrat über einen weiten Zusammensetzungsbereich der gemischten Polymere zu erhalten. Ausgehend vom reinen $\text{PBr}_{0,91}\text{S}$ Copolymer nimmt die Korrelation der beiden Oberflächen dabei mit zunehmender Beimischung des $\text{PBr}_{0,67}\text{S}$ Copolymers zu, nachdem sie kurzzeitig abgenommen hat. Mit zunehmender Substratrauigkeit nimmt die Korrelation hingegen ab.

Letzteres Verhalten lässt sich durch die folgende Betrachtung qualitativ verstehen. Nach Bornside und Chou [127, 129, 156, 157] ist die treibende Kraft die den dünnen Film zwingt die Kontur der Oberfläche zu replizieren die Zentrifugalkraft, die auf den flüssigen Film einwirkt. Der flüssige Film wird aber nicht jeder beliebigen Auslen-

kung gleichermaßen folgen. so bedeutet jede Abweichung von einer perfekt glatten Oberfläche eine Zunahme an Filmoberfläche und somit eine Arbeit, die gegen die Oberflächenspannung des dünnen Films geleistet werden muss. Daher führten Stillwagon und Larson den dimensionslosen Parameter Ω^2 ein der das Verhältnis von Zentrifugalkraft zu Oberflächenspannung angibt. Chou und Mitarbeiter [156] konnten nun zeigen, dass für große Ω^2 Werte, wie sie in unserem Fall vorliegen, die relative Verformung des Filmes durch eine Substratestruktur a) unabhängig von der Filmdicke und Größe der Struktur, sowie b) unabhängig davon ist, ob es sich bei der Struktur um eine Vertiefung oder eine Barriere handelt. Für große Ω^2 Werte bestimmt somit die intrinsische Biegesteifigkeit des Films die größtmögliche Auslenkung des Filmes aus der horizontalen. Eine Vergrößerung der Substratrauigkeit geht ganz allgemein mit einer Vergrößerung der Substratstrukturen einher. Sind die Substratstrukturen klein, so reichen die Zentrifugalkräfte, die auf den Film einwirken aus, um den Film auch auf sehr kleinen Längen zu planarisieren, da die Zunahme an Oberfläche, und damit die gegen die Oberflächenspannung zu verrichtende Arbeit, gering sind. Wird die Rauigkeit größer, so nimmt die gegen die Oberflächenspannung zu verrichtende Arbeit in gleichem Maße zu. Letztlich reichten die Zentrifugalkräfte nicht mehr aus, um Das gesamte Fourierspektrum der Oberflächenrauigkeit auf der Filmoberfläche zu replizieren. Da hochfrequente Auslenkungen (entsprechend kleinen q-Vektoren) die größten Krümmungen und somit dem größten Energieaufwand zur elastischen Verformung des Films bedeuten, werden immer weniger hochfrequente Auslenkungen repliziert. Somit Verschiebt der sich der Wellenlängen Cut-off zu kleineren Frequenzen, was gleichbedeutend mit größeren Wellenlängen ist [113]. Eine Zunahme der Rauigkeit bedeutet daher, dass nur noch immer größer werdende Strukturen an die Oberfläche repliziert werden, was gleichbedeutend mit einem Verlust der Grenzflächenkorrelationen auf kleinen Längenskalen ist.

Die Korrelation zwischen den beiden Grenzflächen stellt einen thermodynamisch metastabilen Zustand dar, der beim Quellen der Filme mit Toluol irreversibel zerstört wird. Eine Analyse des zeitlichen Verlaufs zeigte, dass die Filme zuerst mit dem Lösungsmittel angequollen werden und die Zerstörung der Korrelationen eintritt, sobald genug Lösungsmittel in den Film eingelagert wurde, um diesen bei Raumtemperatur zu plastifizieren.

9. *Oberflächenkorrelationen in schwach unverträglichen Polymerfilmen*

10. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Strukturbildung in dünnen Copolytermischungsfilmen untersucht. Ein besonderer Schwerpunkt lag dabei auf der Untersuchung der Strukturbildung während der Präparation der dünnen Filme und deren Abhängigkeit von der Verträglichkeit der gemischten Polymere sowie von der Filmdicke. Als Modellsystem dienten verschiedene Poly-styrol-stat-para-brom-styrol Copolymere, deren Verträglichkeit durch die Differenz im Bromierungsgrad der gemischten Polymere gezielt eingestellt werden konnte [22, 47].

Dünne Polymerfilme besitzen einen weiten Anwendungsbereich und erlauben es, durch eine gezielte Wahl der Polymere und Verarbeitungsbedingungen einer Vielzahl von Anforderungsprofilen, wie beispielsweise Oberflächenrauigkeiten und/oder Zusammensetzungen, zu entsprechen [3]. Dies gilt insbesondere für Polymermischungsfilme, in denen angestrebt wird durch gezielte Ausnutzung von Synergieeffekten, die geforderten Eigenschaften des dünnen Films auf möglichst ökonomischem Weg zu erreichen [8, 9, 11].

Im untersuchten Polymer-/Substratsystem, wie in vielen anderen Fällen auch, stellen geschlossene, dünne Polymerfilme auf festem Substrat einen thermodynamischen Nichtgleichgewichtszustand dar, da das Substrat nicht von den Polymeren benetzt wird. Der thermodynamische Gleichgewichtszustand in diesen Systemen ist durch eine Entnetzungsstruktur mit makroskopisch großen Tropfen Charakterisiert. Durch die Ausbildung der Tropfen wird dabei einerseits die Kontaktfläche zum Substrat und andererseits die Polymer/Luft-Grenzfläche minimiert [163]. Dass dieser thermodynamische Gleichgewichtszustand in den meisten Polymersystemen nicht oder nur sehr langsam erreicht werden kann, ist durch das glasartige Erstarren der einzelnen Polymerkomponenten bei Raumtemperatur gegeben. Wird der Polymerfilm erweicht, indem entweder die Temperatur des Filmes über die Glasatemperatur der jeweiligen Polymere erhöht wird oder die Glasatemperatur des Films durch Einlagerung von Lösungsmittel unter Raumtemperatur erniedrigt wird, beginnt der dünne Film in Richtung des Gleichgewichtszustands zu relaxieren [162]. Die Art und Geschwindigkeit dieser Relaxation wird dabei sowohl durch die physikalischen Eigenschaften der Polymere, wie Viskosität oder gegenseitige Misch-

barkeit, als auch durch den Ausgangszustand, d.h. durch die Morphologie des dünnen Films im anfänglichen Nichtgleichgewichtszustand, beeinflusst. Eine Interpretation des Verhaltens der dünnen Filme während ihrer Relaxation zum Gleichgewichtszustand bedingt somit eines Verständnisses der Morphologie im anfänglichen Nichtgleichgewichtszustand. Gerade aber dieser Punkt blieb bisher in den experimentellen Untersuchungen zum Verhalten dünner Polymermischungsfilme oftmals unberücksichtigt.

An dieser Stelle setzen die vorliegenden Untersuchungen zum Einfluss der Mischbarkeit und Filmdicke auf die Strukturbildung während der Präparation der dünnen Filme an. Hierbei wurde sich bewusst auf sehr geringe Filmdicken im Bereich kleiner 100nm beschränkt, um eine Phasenseparation senkrecht zum Substrat durch die oberflächeninduzierte spinodale Entmischung zu vermeiden. Außerdem wurden die Präparationsbedingungen der untersuchten Filme gleich gehalten, so dass der Einfluss der Oberfläche und der Verarbeitungsbedingungen in allen Fällen identisch war. Durch die Wahl statistischer Poly-styrol-stat-para-brom-styrol Copolymere als Modellsystem gelang es im ersten Teil dieser Arbeit, die Abhängigkeit der dominanten Strukturgröße Λ in der Topologie von der Verträglichkeit der gemischten Polymere (parametrisiert durch deren effektiven Wechselwirkungsparameter $\chi_{eff} = \chi N$) zu bestimmen. Das hierbei gefundene lineare Verhalten ist aber nicht alleinig auf die untersuchten Poly-styrol-stat-para-brom-styrol Copolymere beschränkt, sondern lässt sich auch auf das chemisch verschiedene Mischungssystem Polystyrol/Poly-para-methyl-styrol übertragen und zeigt somit ein universelles Verhalten. Im Rahmen dieser Untersuchungen erwies sich eine detaillierte statistische Analyse der einzelnen Mikroskopiebilder als unerlässlich, um einen quantitativen Vergleich der einzelnen Bilder zu ermöglichen. Außerdem ist die statistische Beschreibung der Oberflächenstrukturen eine notwendige Voraussetzung zur Analyse der Oberflächenstreuungsexperimente an den dünnen Filmen.

Zusätzlich zur Ausbildung von Oberflächenstrukturen während der Filmpräparation kann auch noch eine innere Entmischung in den dünnen Filmen stattfinden. Die dabei entstehenden inneren Strukturen lassen sich nicht durch optische Mikroskopieverfahren oder Rasterkraftmikroskopie abbilden, ohne die Probe dabei zu modifizieren. Aus diesem Grund wurde die innere Struktur der dünnen Filme durch Streuexperimente unter streifendem Einfall untersucht. Die Streuung unter streifendem Einfall stellt eine nicht invasive Methode zur Charakterisierung der inneren Struktur und Oberflächenstruktur der dünnen Filme dar. Allerdings ließen sich in den untersuchten rauen Mischungsfilmen die einzelnen Streubeiträge nicht durch eine geschickte Kombination mehrerer Streuexperimente separieren, wie dies im Falle von glatten Mischungsfilmen aus schwach unverträglichen Polymeren möglich ist [95]. Eine Unterscheidung der einzelnen Streubeiträge gelang jedoch in Kombination mit der Masterkurve der spektralen

Leistungsdichtefunktion aus den Rastermikroskopieaufnahmen. Durch die Kombination von Streuexperimenten unter streifendem Einfall und Rasterkraftmikroskopie konnte so das Vorhandensein innerer Strukturen in dem dünnen Filmen nachgewiesen werden. Deren Größe nimmt mit zunehmender Verträglichkeit der gemischten Polymere ab. Für die nahezu verträglichen $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.67}\text{S}$ Mischungsfilme konnte zudem eine Korrelation zwischen der Oberfläche des Substrats und der Oberfläche des dünnen Filmes nachgewiesen werden. Basierend auf diesen Ergebnissen konnte am Ende der Untersuchung bezüglich des Einflusses der Mischbarkeit ein Modell entwickelt werden, welches die einzelnen Stadien der Filmbildung beschreibt und gut mit theoretischen Vorhersagen auf der Basis von Computersimulationen übereinstimmt [57].

Aufbauend auf diese umfassende Analyse wurde in weiteren Experimenten geklärt, wie sich eine Verringerung der Filmdicke auf die Phasenseparation während der Präparation von Mischungsfilmen aus stark unverträgliche Polymeren auswirkt und welchen Einfluss eine erhöhte Substratraugigkeit auf die Grenzflächenkorrelationen in den schwach unverträglichen Polymerfilmen ausübt.

Bei der Untersuchung der Filmdickenabhängigkeit zeigte sich ein gegenläufiges Verhalten von Topologie und Morphologie. Einerseits nimmt die Größe der Oberflächenstrukturen mit abnehmender Filmdicke ab, was auf eine Änderungen im hydrodynamischen Verhalten der Polymerlösung während des Schleuderbeschichtens zurückgeführt werden kann. Andererseits nimmt gleichzeitig die Größe der inneren Entmischungsstrukturen zu. Durch eine Kombination von Röntgen- und Neutronenstreuexperimenten konnte durch einer Kontrastvariation neben einer Aussage über die Größe der Entmischungsstrukturen auch noch eine Aussage über die Zusammensetzung der Entmischten Domänen im Filminneren getroffen werden. Hierbei wurden in allen Fällen vergrabene Strukturen der Minoritätskomponente gefunden. Mit abnehmender Filmdicke bildeten sich zusätzlich weitere Domänen der zweiten Mischungskomponente heraus, deren Zusammensetzung ebenfalls durch die Kontrastvariation bestimmt werden konnten. In diesem Punkt zeigte sich die Stärke der Streumethoden gegenüber den Rastermikroskopiemethoden besonders deutlich. In Rastermikroskopieexperimenten kann die innere Struktur des Films nur dann visualisiert werden, wenn es möglich ist, eine der Komponenten mit einem selektiven Lösungsmittel herauszulösen [10, 11]. Eine der zentralen Annahmen dabei ist, dass der verbleibende Film vom selektiven Lösungsprozess unbeeinflusst ist und dass dieser keinerlei Poren in Folge des Herauslösens aufweist. Zumindest letztere Annahme kann auf Basis optischer Experimente [52] und der in dieser in dieser Arbeit vorliegenden Streuexperimente in Frage gestellt werden.

Die Untersuchungen an den korreliert rauen Filmen zeigten, dass es möglich ist, Polymermischungsfilme mit Grenzflächenkorrelationen zum Substrat über einen Rau-

igkeitsbereich von $5\text{\AA}$ bis $145\text{\AA}$ zu präparieren. Mit zunehmender Rauigkeit verschiebt sich dabei der kurzwellige Cut-off der Korrelation zu immer größeren lateralen Längen. Dieses Verhalten kann qualitativ anhand der in [101] eingeführten Beschreibung des dünnen korrelierten Filmes als eine Flüssigkeit mit stark erhöhter Biegesteifigkeit verstanden werden. Neben einer rein statischen Charakterisierung der Oberflächenkorrelationen wurde an den korrelierten Filme auf $25\text{\AA}$ rauen Substraten die Kinetik des Verlust der Rauigkeitskorrelationen beim Quellen unter Toluolatmosphäre untersucht. Hierbei zeigte sich, dass dem Verlust der Oberflächenkorrelationen eine Quellung des Films bis hin zu einem Gleichgewichtszustand vorgeschaltet ist. Aufgrund des langsamen Verlaufs dieser Quellung und experimenteller Einschränkungen in der Größe der zur Verfügung stehenden Quellungszelle war es jedoch nicht möglich, genug Datenpunkte für eine sichere Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des Korrelationsverlustes zu ermitteln.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die dünnen Polymerfilme ein überaus komplexes Verhalten zeigen, welches durch die damit einhergehende große Anzahl verschiedener Streupotentiale eine modellbehaftete Analyse der Streudaten zum jetzigen Zeitpunkt nicht zulässt. Ungeachtet dessen gelang es, durch die Kombination einer statistischen Analyse der Rastermikroskopieaufnahmen und der modellfreien Analyse der Streuexperimente ein detailliertes Modell des Filmbildungsprozesses in dünnen Polymermischungsfilmen zu erhalten. So wurden, basierend auf den guten Erfahrungen mit der Kontrastvariation in Kombination mit Neutronen- und Röntgenstreuung, bereits Pilotexperimente durchgeführt, die zeigten, dass sich Untersuchungen zur Morphologie, wie sie in dieser Arbeit vorgestellt wurden, auch auf Mehrkomponentensysteme ausdehnen lassen. Andererseits erscheint eine weitergehende Untersuchung der Quellkinetik an konform rauen Filmen gleichfalls vielversprechend. So könnte in diesen Experimenten untersucht werden, inwieweit der Dampfdruck des verwendeten Lösungsmittels oder die Löslichkeit der einzelnen Polymere die Kinetik des Korrelationsverlusts beeinflusst.

A. Veröffentlichungen

A.1. Referierte Journale

1. P. Müller-Buschbaum, M. Casagrande, J. Gutmann, T. Kuhlmann, M. Stamm G. v. Krosigk, U. Lode, S. Cunis, R. Gehrke: *Determination of micrometer length scales with an X-ray reflection ultra small-angle scattering set-up*, Europhysics Letters, **42**, 517 (1998).
2. P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, C. Lorenz, T. Schnitt, M. Stamm: *Decay of interface correlations in thin polymer films*, Macromolecules, **31**, 9265 (1998).
3. J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum, D. W. Schubert, N. Striebeck, M. Stamm: *Influence of the Blend compatibility in the Morphology of thin polymer blend films*, Journal of Macromolecular Science: Physics, **38**, 563 (1999).
4. J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum, M. Stamm: *Complex pattern formation by phase separation of polymer blends in thin films*, Faraday Discussion, **112**, 285 (1999).
5. P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, M. Stamm: *Control of surface morphology by an interplay between phase separation and dewetting*, Journal of Macromolecular Science: Physics, **38**, 577 (1999).
6. P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, M. Stamm, R. Cubitt: *Probing the in-plane composition of thin polymer films with GISANS and AFM*, Journal of Colloid and Polymer Science, **277**, 1193 (1999).
7. P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, M. Stamm: *Dewetting of confined polymer films: an X-ray and neutron scattering study*, PCCP, **1**, 3857 (1999).
8. H. Walter, P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, C. Lorenz, C. Harrats, J. Jérôme, M. Stamm: *Lateral structures of thin films of ampholytic diblock cop-*

A. Veröffentlichungen

- olymers adsorbed from aqueous solution at the solid/liquid interface*, Langmuir, **15**, 6984 (1999).
9. J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum, D. W. Schubert, N. Striebeck, D. Smilgies, M. Stamm: *Roughness correlations in ultra-thin polymer blend films*, Physica B, **283**, 40 (2000).
 10. P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, J. Kraus, H. Walter, M. Stamm: *Suppression of roughness replication in bilayer films prepared by spin-coating*, Macromolecules, **33**, 569 (2000).
 11. P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, M. Stamm, R. Cubitt, S. Cunis, G. v. Krosigk, R. Gehrke, W. Petry: *Dewetting of thin polymer-blend films examined with GISAS*, Physica B, **283**, 53 (2000).
 12. P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, M. Stamm, R. Cubitt: *Surface structure analysis of thin dewetted polymer blend films*, Macromolecular Symposia, **149**, 283 (2000).
 13. P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, M. Stamm: *Influence of blend composition on phase separation and dewetting of thin polymer blend films*, Macromolecules, akzeptiert.

A.2. Proceedings und nicht referierte Journale

1. J. Gutmann, P. Müller-Buschbaum, H. Walter, J. Kraus, M. Stamm, S. Cunis, G. v. Krosigk, U. Lode, R. Gehrke: *Lateral structures in polymer-blend films*, HASYLAB-Jahresbericht 1997.
2. J. Gutmann, P. Müller-Buschbaum, A. Vix, J. Kraus, M. Stamm, S. Groth: *Structure formation in thin polymer blend films*, HASYLAB-Jahresbericht 1997.
3. P. Müller-Buschbaum, M. Casagrande, J. Gutmann, T. Kuhlmann, M. Stamm, S. Cunis, G. v. Krosigk, U. Lode, R. Gehrke: *Different length scales in polymer dewetting*, HASYLAB-Jahresbericht 1997.
4. P. Müller-Buschbaum, J. Gutmann, H. Walter, J. Kraus, M. Stamm, S. Cunis, G. v. Krosigk, U. Lode, R. Gehrke: *Influence of annealing on roughness and dewetting of thin polymer films*, HASYLAB-Jahresbericht 1997.

5. M. Casagrande, P. Müller-Buschbaum, J. Gutmann, H. Ladynski, M. Stamm, G. v. Krosigk, U. Lode, S. Cunis, R. Gehrke, P. Fischer: *Ordering of aqueous dispersions during film formation*, HASYLAB-Jahresbericht 1997.
6. H. Walter, J. Gutmann, C. Lorenz, P. Müller-Buschbaum, M. Stamm, S. Cunis, G. von Krosigk, R. Gehrke, C. Harrats and R. Jerome: *Lateral structures in thin polyampholyte layers adsorbed on silicon substrates*, HASYLAB-Jahresbericht 1998.
7. J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum, H. Walter, J. Kraus, M. Stamm, S. Cunis, G. von Krosigk and R. Gehrke: *Burried structures in thin polymer blend films*, HASYLAB-Jahresbericht 1998.
8. P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, C. Lorenz, T. Schmitt, M. Stamm, S. Cunis, G. von Krosigk, R. Gehrke: *Roughness correlations in thin polymer films*, HASYLAB-Jahresbericht 1998.
9. M. Casagrande, P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, H. Walter, A. DuChesne, M. Stamm, G. v. Krosigk, S. Cunis, R. Gehrke, P. Fischer: *Ordering of aqueous dispersions during film formation*, HASYLAB-Jahresbericht 1998.
10. P. Müller-Buschbaum, M. Casagrande, J. S. Gutmann, T. Kuhlmann, M. Stamm, S. Cunis, G. von Krosigk, R. Gehrke: *Enlarging the resolvable length scale by an reflection ultra small-angle scattering setup*, HASYLAB-Jahresbericht 1998.
11. J. S. Gutmann, P. Müller Buschbaum, D. W. Schubert, N. Stribeck, M. Stamm: *Influence of the blend compatibility on the morphology of thin polymer blend films*, Europhysics conference abstracts, **221**, 141 1998.
12. P. Müller-Buschbaum, J. Kraus, J. Gutmann, M. Stamm: *Control of surface morphology by an interplay between phase separation and dewetting*, Europhysics conference abstracts, **221**, 159 1998.
13. J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum, C. Lorenz-Haas, R. Weidisch, S. Cunis, G. v. Krosigk, R. Gehrke, M. Stamm: *Copolymers as Compatibilizers in multicomponent polymer blend films*, HASYLAB-Jahresberichte 1999.
14. C. Casignol, W. De Odorico, G. Schreyeck, R. Weidisch, J. S. Gutmann, R. Döhrmann, A. Meyer, M. Stamm: *Kinetics of preasure induced order-transition in symmetric poly(styrene-bloc-butadien) polymer melts*, HASYLAB-Jahresberichte 1999.

A. Veröffentlichungen

15. J. S. Gutmann, C. Casignol, G. Schreyeck, R. Weidisch, S. Cunis, G. v. Krosigk, R. Gehrke, M. Stamm: *Shear field induced roughness correlation in thin polymer blend films on rough substrates*, HASYLAB-Jahresberichte 1999.
16. P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, H. Walter, J. Kraus, S. Cunis, G. v. Krosigk, R. Gehrke, M. Stamm: *Suppression of roughness correlation in thin bilayer films*, HASYLAB-Jahresberichte 1999.

A.3. Konferenzbeiträge, Fachvorträge

1. J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum, M. Casagrande, H. Walter, S. Cunis, G. v. Krosigk, U. Lode, R. Gehrke, M. Stamm: *Structure formation in thin polymer blend films*, Poster im Rahmen des HASYLAB Nutzertreffens, Hamburg 1998.
2. M. Casagrande, P. Müller-Buschbaum, J. Gutmann, H. Ladynski, G. v. Krosigk, U. Lode, S. Cunis, R. Gehrke, M. Stamm: *Verfilmung von Polymerdispersionen*, Poster im Rahmen des HASYLAB Nutzertreffens, Hamburg 1998.
3. P. Müller-Buschbaum, M. Casagrande, J. Gutmann, T. Kuhlmann, M. Stamm, S. Cunis, G. von Krosigk, U. Lode, R. Gehrke: *Different length scales in polymer dewetting*, Poster im Rahmen des HASYLAB Nutzertreffens, Hamburg 1998.
4. J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum, M. Stamm: *Structure formation in thin polymer blend films*, Poster im Rahmen des "2nd international workshop on wetting and self-organisation in thin liquid films", München 1998.
5. J. Kraus, P. Müller-Buschbaum, T. Kuhlmann, D. W. Schubert, J. Gutmann, M. Stamm: *Einfluß der eingeschränkten Dimension auf die Kettenkonformation von Polystyrol*, Poster im Rahmen der DPG Frühjahrstagung, Bayreuth 1998.
6. J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum, M. Stamm: *Structure formation in thin polymer blend films*, Vortrag im Rahmen der DPG Frühjahrstagung, Bayreuth 1998.
7. P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, C. Lorenz, M. Stamm: *Observation of nano-dewetting structures*, Poster auf der Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg 1998.
8. J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum, D. W. Schubert, N. Striebeck, M. Stamm: *Influence of the blend compatibility on the morphology of thin polymer blend films*,

Poster im Rahmen der European Conference and Macromolecular Physics “Morphology and micromechanics of polymers”, Merseburg 1998.

9. P. Müller-Buschbaum, J. Kraus, J. Gutmann, M. Stamm: *Control of surface morphology by an interplay between phase separation and dewetting*, Poster im Rahmen der European Conference and Macromolecular Physics “Morphology and micromechanics of polymers”, Merseburg 1998.
10. J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum, H. Walter, J. Kraus, M. Stamm, S. Cunis, G. v. Krosigk, R. Gehrke: *Burried structures in thin polymer blend films*, Poster im Rahmen des HASYLAB Nutzertreffens Hamburg 1999.
11. P. Müller-Buschbaum, J.S. Gutmann, C. Lorenz, T. Schmitt, M. Stamm, S. Cunis, G. v. Krosigk, R. Gehrke: *Roughness correlation in thin polymer films*, Poster im Rahmen des HASYLAB Nutzertreffens, Hamburg 1999.
12. P. Müller-Buschbaum, J. Kraus, J. S. Gutmann, M. Wolkenhauer, M. Stamm, D. Smilgies: *Interface correlation in thin polymer films*, Poster auf dem “ESRF User meeting”, Grenoble 1999.
13. J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum, M. Stamm, D. Smilgies: *The interface and internal structure of ultra thin polymer blend films probed by diffuse scattering*, Poster auf dem “ESRF User meeting”, Grenoble 1999.
14. P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, M. Stamm, R. Cubitt, D. Smilgies: *Grazing incidence small angle scattering study of confined dewetted polymer films*, Poster im Rahmen des “Frontiers in SAXS and SANS” Workshop, Grenoble 1999.
15. J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum, M. Stamm, R. Cubitt, D. Smilgies: *Thin polymer blend films investigated by a combination of scanning force microscopy and diffuse scattering*, Poster Im Rahmen des “Frontiers in SAXS and SANS” Workshop, in Grenoble 1999.
16. P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, M. Stamm: *Influence of blend composition on phase separation and dewetting of thin polymer blend films*, Vortrag auf der DPG Frühjahrstagung, Leipzig 1999.
17. J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum, D. W. Schubert, N. Striebeck, M. Stamm: *Dependence of thin film morphology on blend compatibility*, Poster auf der DPG Frühjahrstagung, Leipzig 1999.

A. Veröffentlichungen

18. M. Casagrande, P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, H. Walter, A. DuChesne, G. Meier, M. Stamm, G. v. Krosigk, S. Cunis, R. Gehrke, P. Fischer: *Ordering of aqueous dispersions during film formation*, Poster auf dem International Discussion Meeting “Advanced Methods in Polymer Characterization”, Mainz 1999.
19. J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum, M. Stamm: *Characterization of thin polymer films by a combination of scanning force microscopy and grazing incidence small angle scattering*, Poster auf dem International Discussion Meeting “Advanced Methods in Polymer Characterization”, Mainz 1999.
20. P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, M. Stamm: *Dewetting of confined polymer films: An x-ray and neutron scattering study*, Poster auf dem International Discussion Meeting “Advanced Methods in Polymer Characterization”, Mainz 1999.
21. J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum, D. W. Schubert, N. Striebeck, M. Stamm: *Influence of Compatibility on the morphology of ultra-thin polymer blend films*, Poster im Rahmen des “Sixth European symposium on polymer blends”, Mainz 1999.
22. P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, M. Stamm: *Surface structure analysis of thin dewetted polymer blend films*, Poster im Rahmen des “Sixth European symposium on polymer blends”, Mainz 1999.
23. J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum, M. Stamm: *Interface and bulk characterization of thin polymer films by scanning force microscopy and grazing incidence small angle scattering*, Poster auf der Dechema Gesamtpräsentation “Molekulare Oberflächen”, Frankfurt 1999.
24. J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum, M. Stamm: *Complex pattern formation by phase separation of polymer blends in thin films*, Vortrag auf dem Faraday Discussion Meeting No 112 “Physical Chemistry in the Mesoscopic Regime”, Chester 1999.
25. P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, M. Stamm, R. cubitt, S. Cunis, G. v. Krosigk, R. Gehrke, W. Petry: *Phase separation and dewetting of thin polymer blend films examined with GISAS*, Poster im Rahmen der 6SXNS Tagung, Noordwijkerhout 1999.
26. J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum, D. W. Schubert, N. Striebeck, D. Smilgies, M. Stamm: *Ultra thin polymer blend films: Comparison between diffuse*

scattering and scanning force microscopy, Poster im Rahmen der 6SXNS Tagung, Noordwijkerhout 1999.

27. J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum, C. Lorenz-Haas, R. Weidisch, S. Cunis, G. V. Krosigk, R. Gehrke, M. Stamm: *Interfacial and buried morphologies of ultra-thin polymer blend films*, Poster aus dem HASYLAB Nutzertreffen, Hamburg 2000.
28. J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum, M. Stamm: *Interfacial and buried morphologies of ultra-thin polymer blend films*, Poster auf der DPG-Frühjahrstagung, Potsdam 2000.

A. Veröffentlichungen

B. Anlagen zum Kapitel 7

B.1. Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen

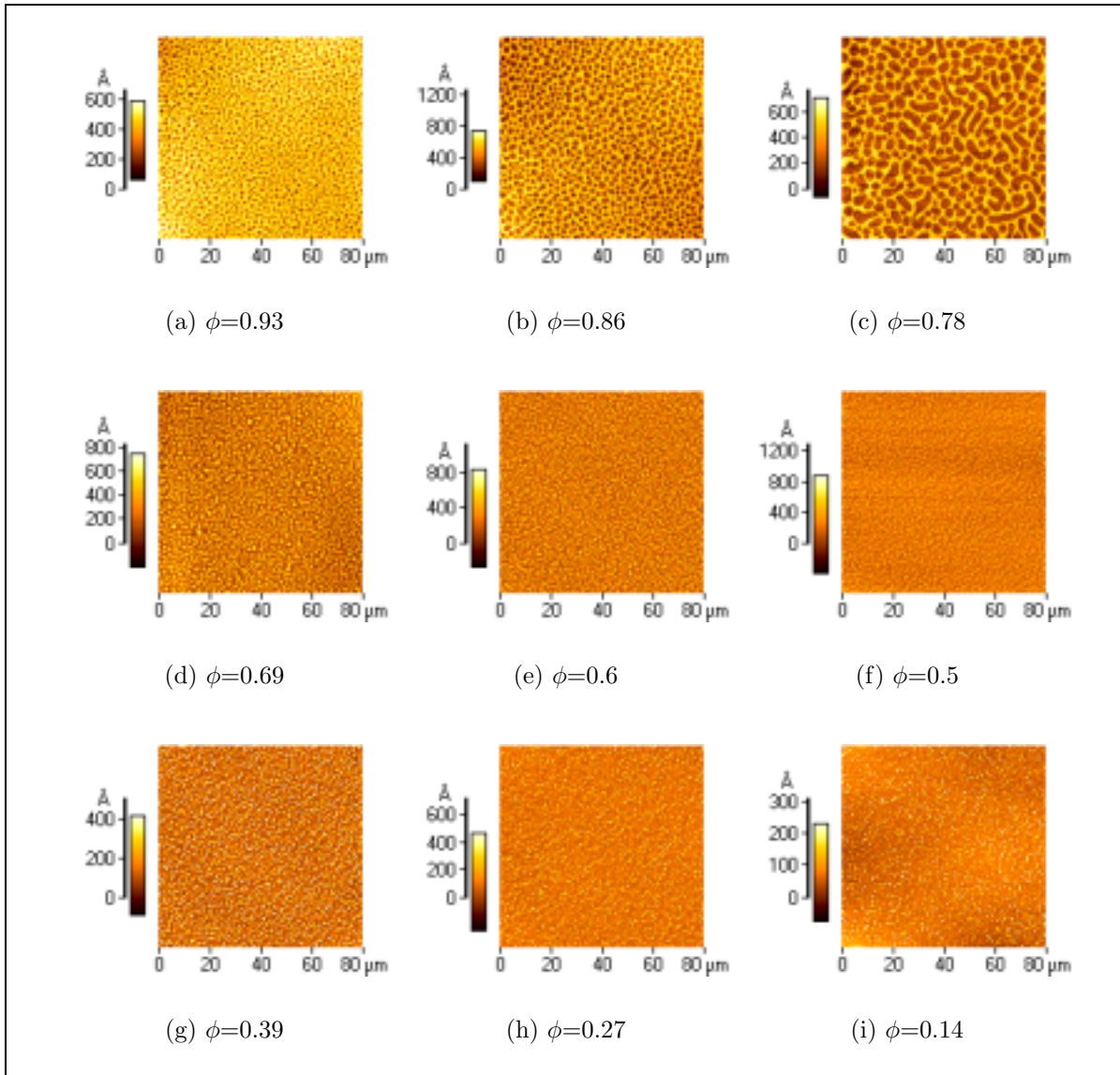


Abbildung B.1.: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen der PBr_{0.91}S/PBr_{0.07}S Mischungsreihe präpariert durch Spincoating aus Toluollösung (30s, 2000min⁻¹): Die Kantenlänge der einzelnen Bilder beträgt 80 μm . ϕ gibt den Volumenbruch der PBr_{0.91}S Komponente im trocknen Film an.

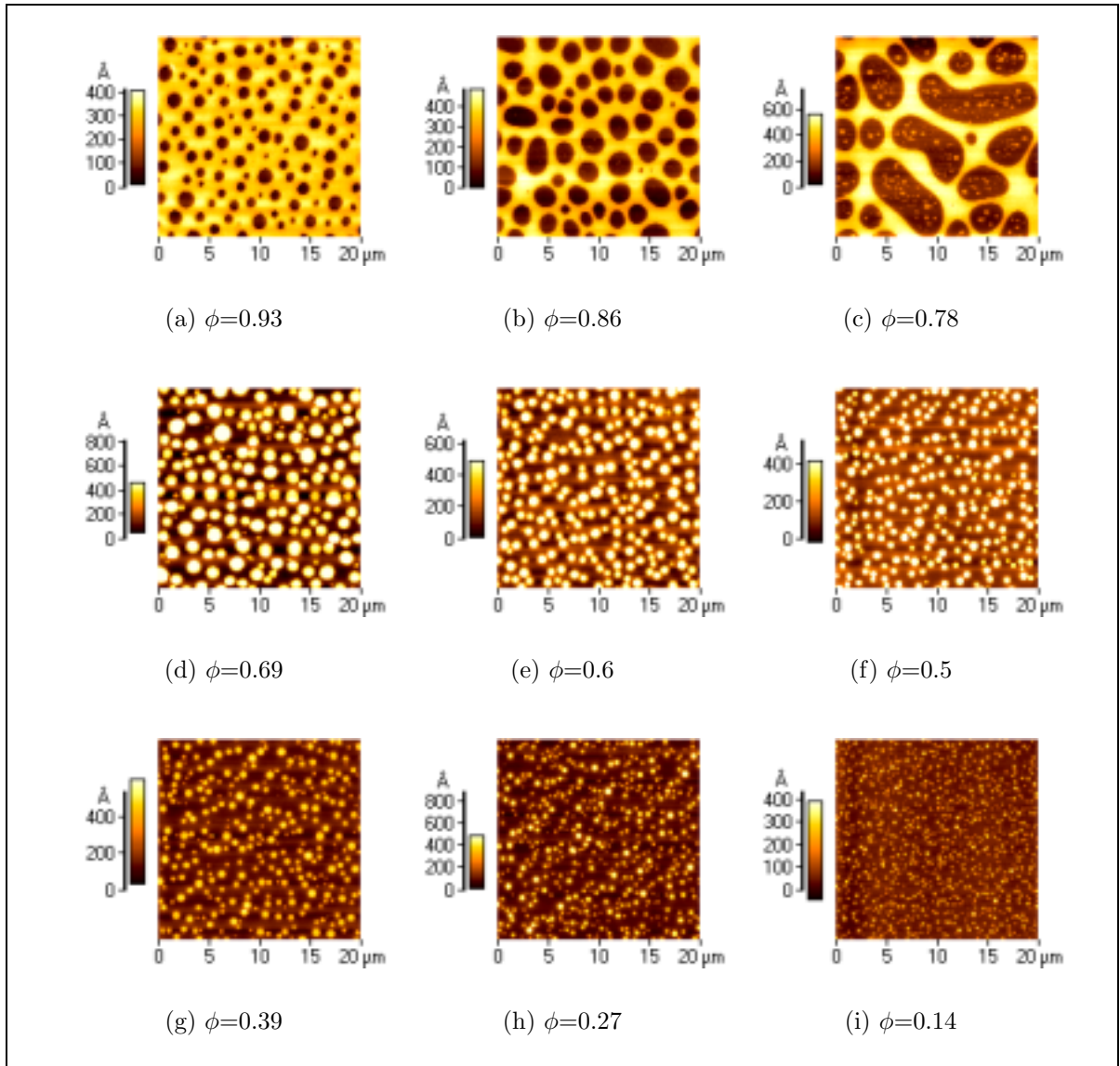


Abbildung B.2.: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.07}\text{S}$ Mischungsreihe präpariert durch Spincoating aus Toluollösung (30s , 2000min^{-1}): Die Kantenlänge der einzelnen Bilder beträgt $20\mu\text{m}$. ϕ gibt den Volumenbruch der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$ Komponente im trocknen Film an.

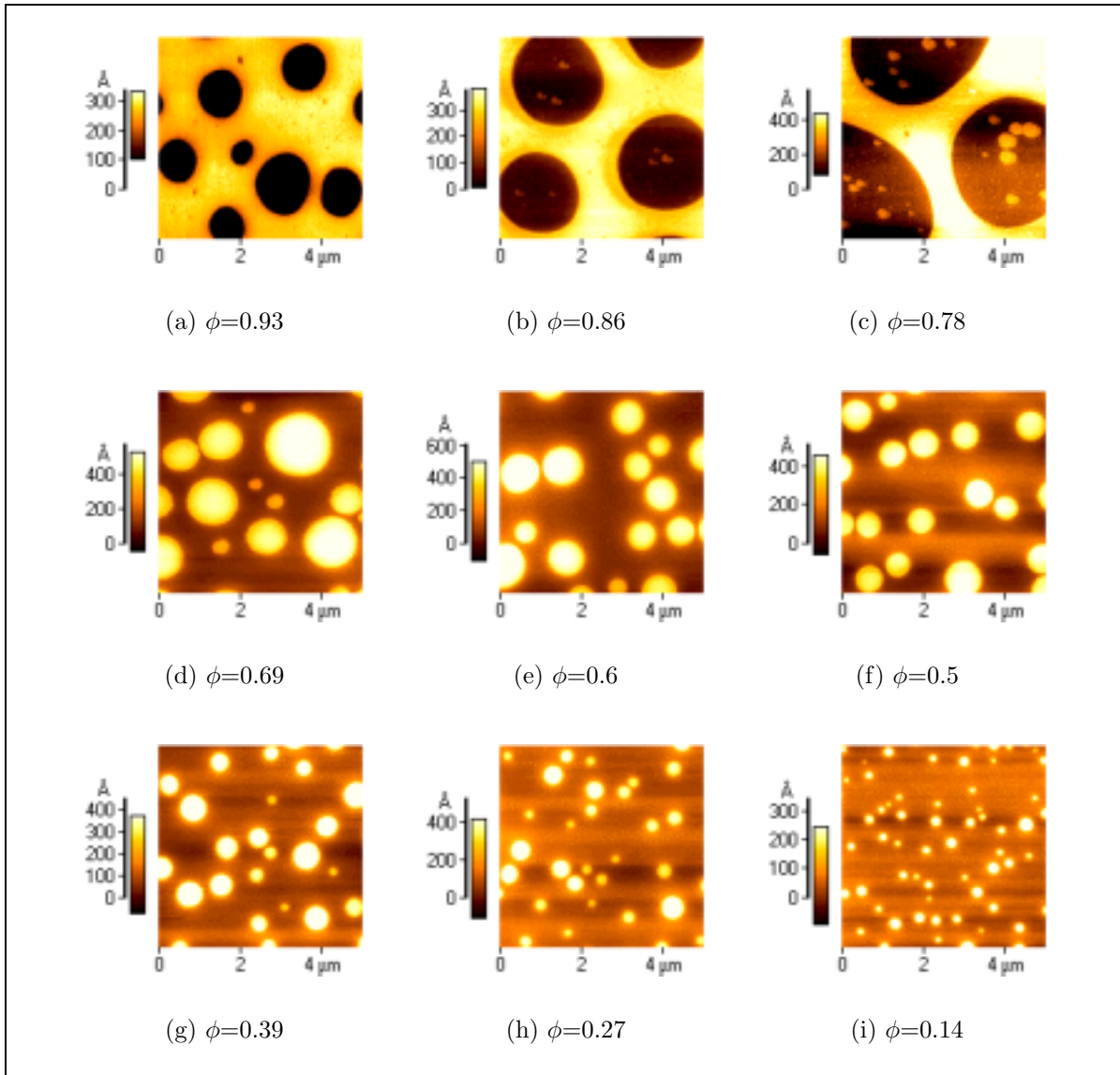


Abbildung B.3.: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.07}\text{S}$ Mischungsreihe präpariert durch Spincoating aus Toluollösung (30s , 2000min^{-1}): Die Kantenlänge der einzelnen Bilder beträgt $5\mu\text{m}$. ϕ gibt den Volumenbruch der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$ Komponente im trocknen Film an.

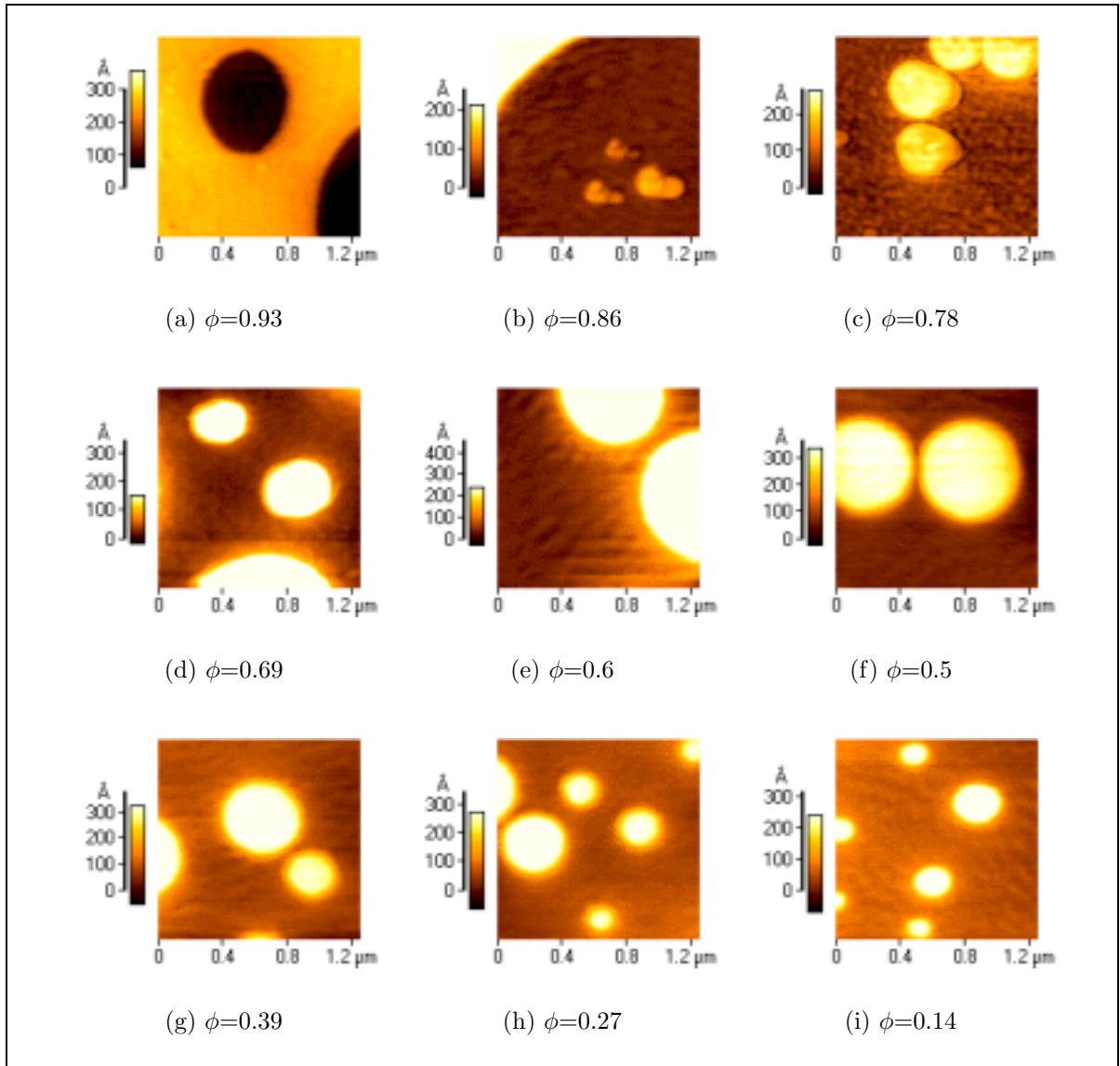


Abbildung B.4.: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.07}\text{S}$ Mischungsreihe präpariert durch Spincoating aus Toluollösung (30s , 2000min^{-1}): Die Kantenlänge der einzelnen Bilder beträgt $1.25\mu\text{m}$. ϕ gibt den Volumenbruch der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$ Komponente im trocknen Film an.

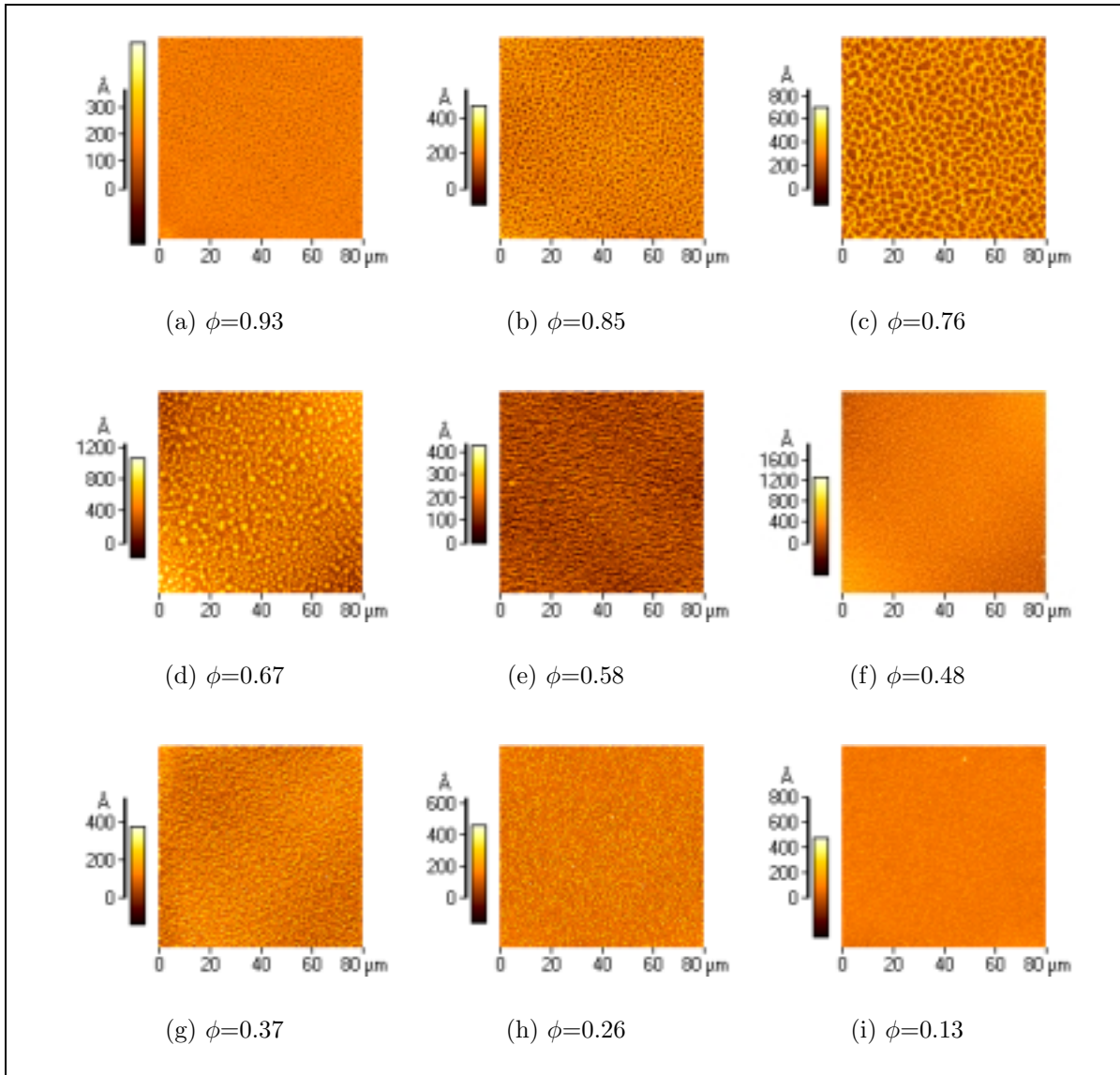


Abbildung B.5.: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.23}\text{S}$ Mischungsreihe präpariert durch Spincoating aus Toluollösung (30s , 2000min^{-1}): Die Kantenlänge der einzelnen Bilder beträgt $80\mu\text{m}$. ϕ gibt den Volumenbruch der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$ Komponente im trocknen Film an.

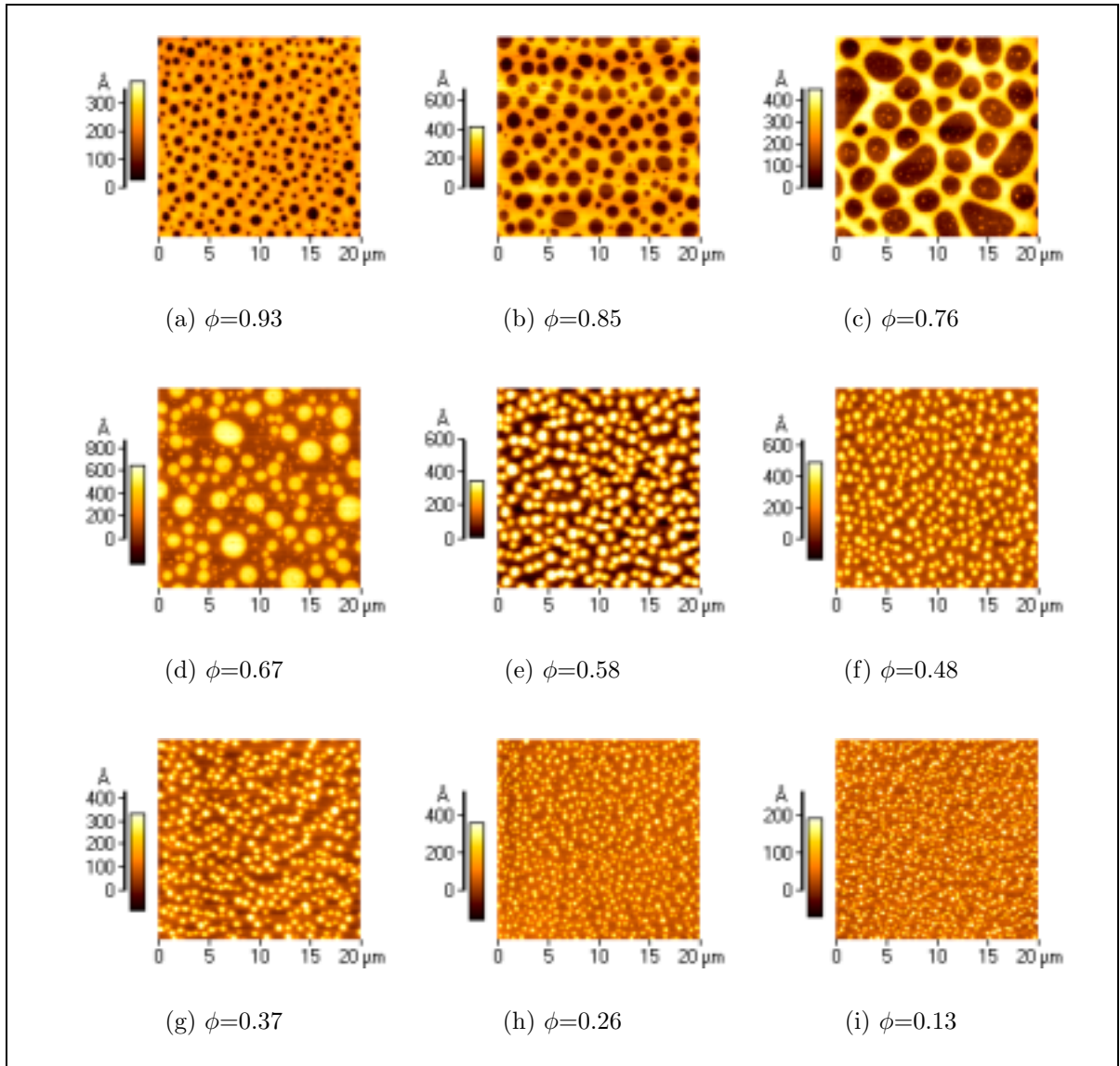


Abbildung B.6.: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.23}\text{S}$ Mischungsreihe präpariert durch Spincoating aus Toluollösung (30s , 2000min^{-1}): Die Kantenlänge der einzelnen Bilder beträgt $20\mu\text{m}$. ϕ gibt den Volumenbruch der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$ Komponente im trocknen Film an.

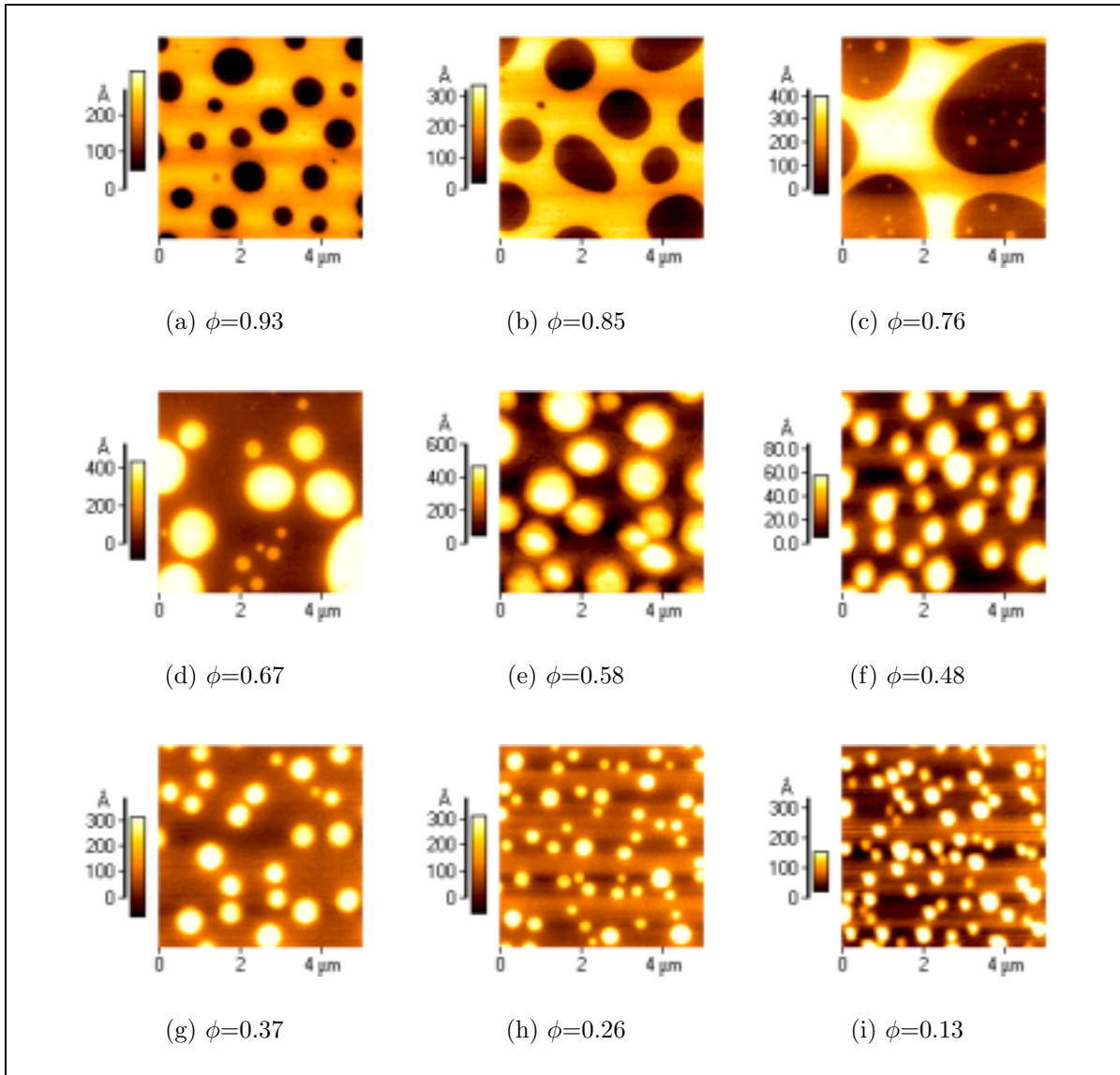


Abbildung B.7.: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.23}\text{S}$ Mischungsreihe präpariert durch Spincoating aus Toluollösung (30s , 2000min^{-1}): Die Kantenlänge der einzelnen Bilder beträgt $5\mu\text{m}$. ϕ gibt den Volumenbruch der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$ Komponente im trocknen Film an.

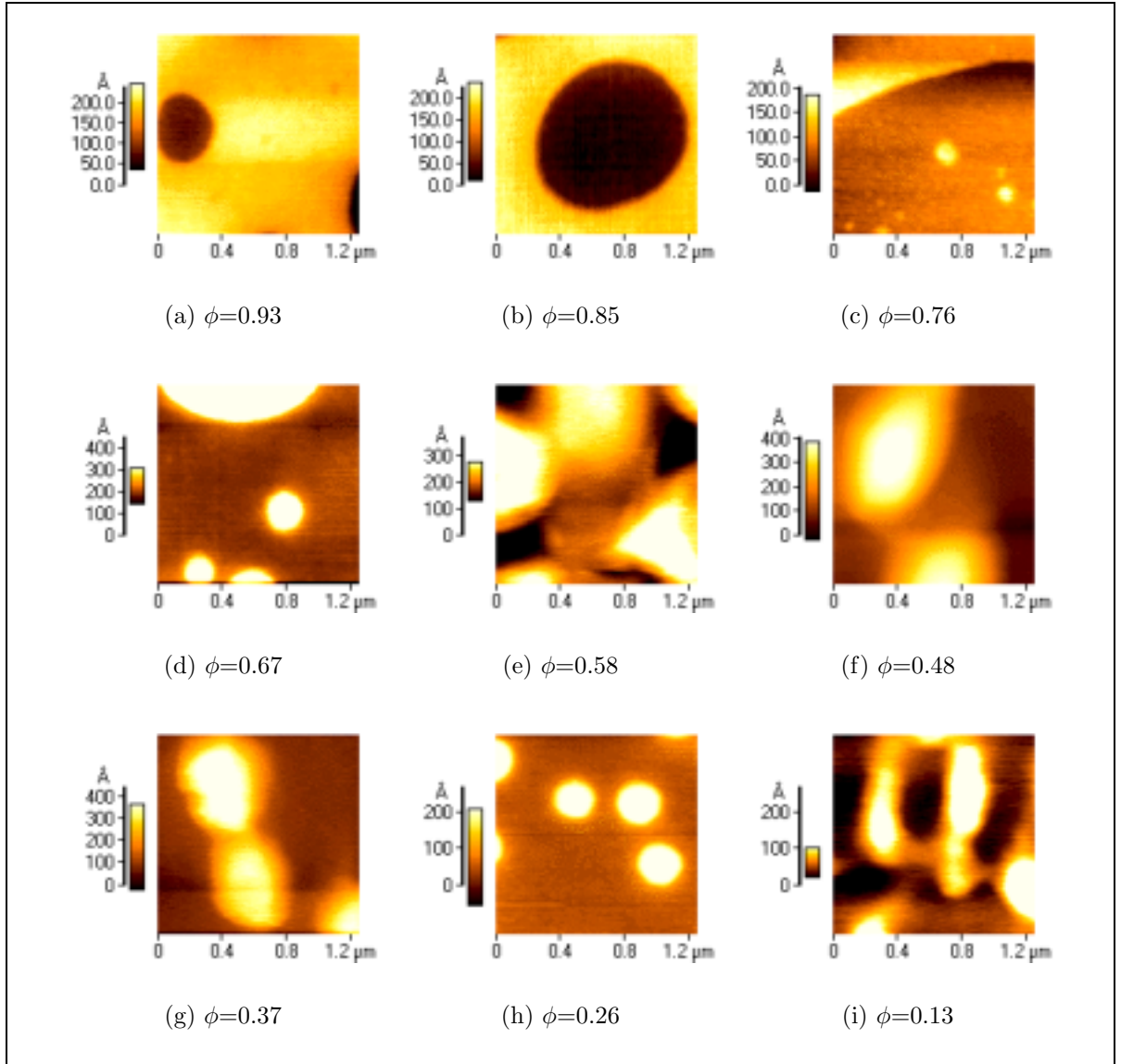


Abbildung B.8.: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.23}\text{S}$ Mischungsreihe präpariert durch Spincoating aus Toluollösung (30s , 2000min^{-1}): Die Kantenlänge der einzelnen Bilder beträgt $1.25\mu\text{m}$.

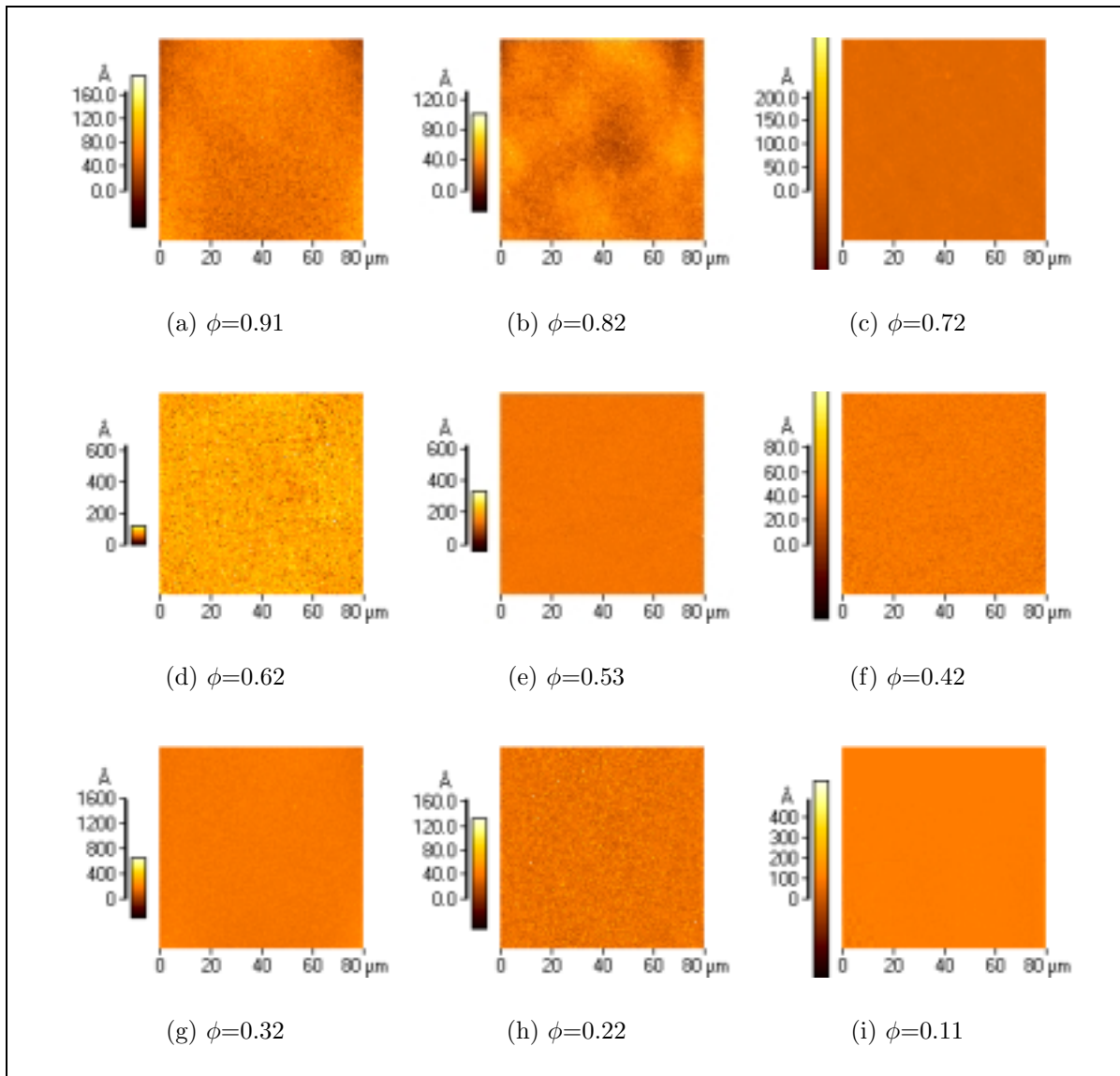


Abbildung B.9.: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.67}\text{S}$ Mischungsreihe präpariert durch Spincoating aus Toluollösung (30s , 2000min^{-1}): Die Kantenlänge der einzelnen Bilder beträgt $80\mu\text{m}$. ϕ gibt den Volumenbruch der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$ Komponente im trocknen Film an.

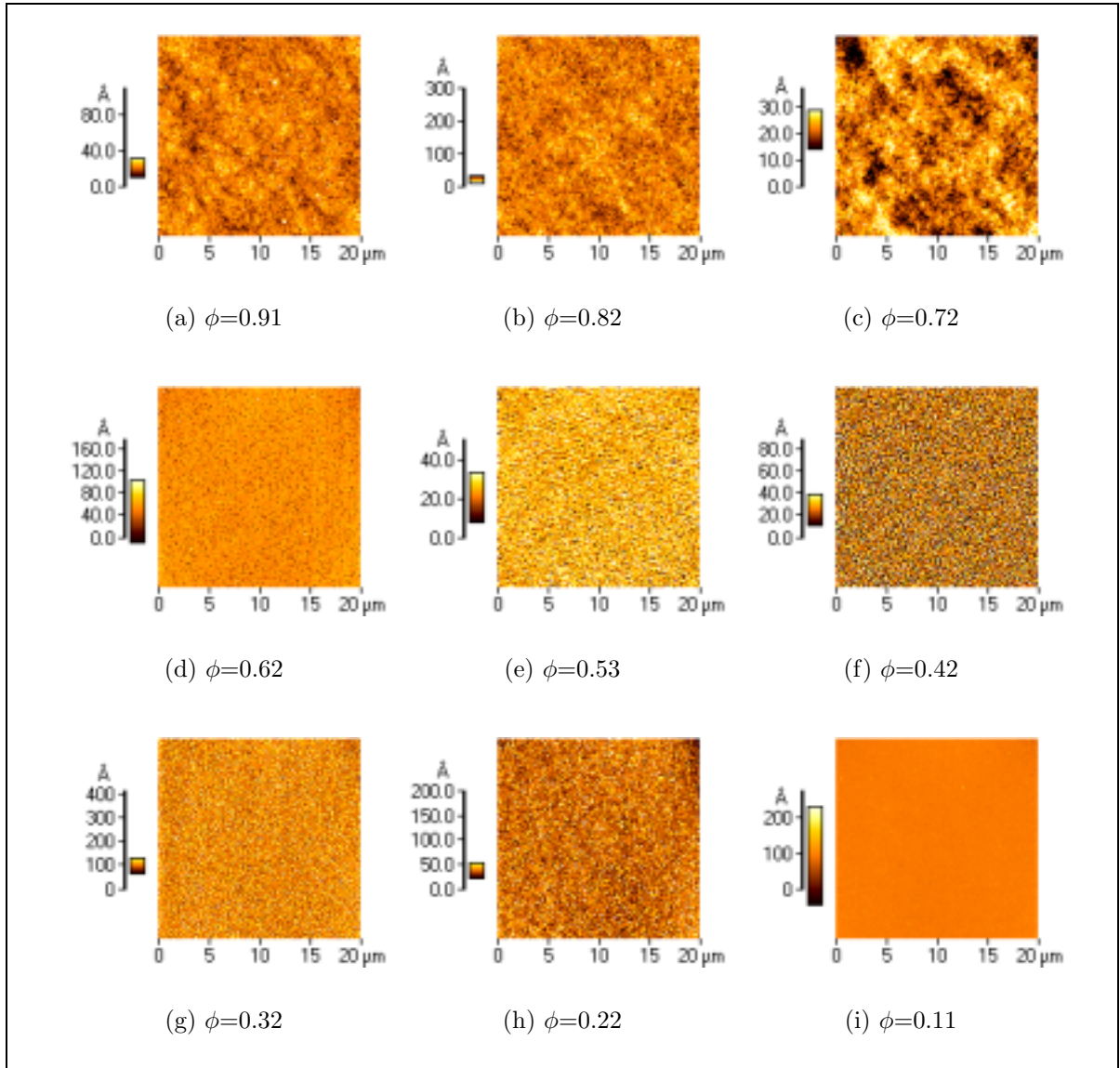


Abbildung B.10.: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.67}\text{S}$ Mischungsreihe präpariert durch Spincoating aus Toluollösung (30s , 2000min^{-1}): Die Kantenlänge der einzelnen Bilder beträgt $20\mu\text{m}$. ϕ gibt den Volumenbruch der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$ Komponente im trocknen Film an.

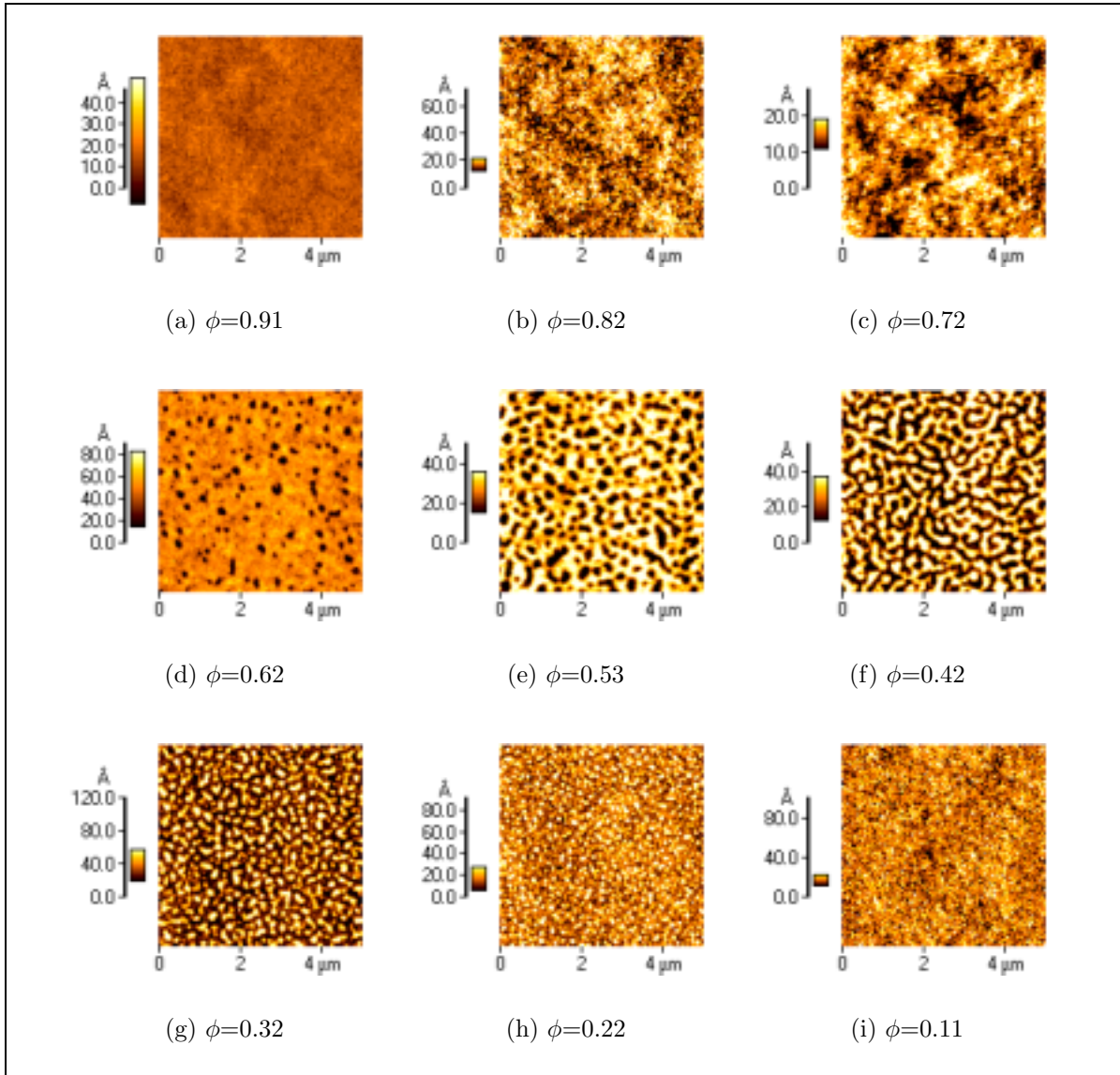


Abbildung B.11.: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.67}\text{S}$ Mischungsreihe präpariert durch Spincoating aus Toluollösung (30s , 2000min^{-1}): Die Kantenlänge der einzelnen Bilder beträgt $5\mu\text{m}$. ϕ gibt den Volumenbruch der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$ Komponente im trocknen Film an.

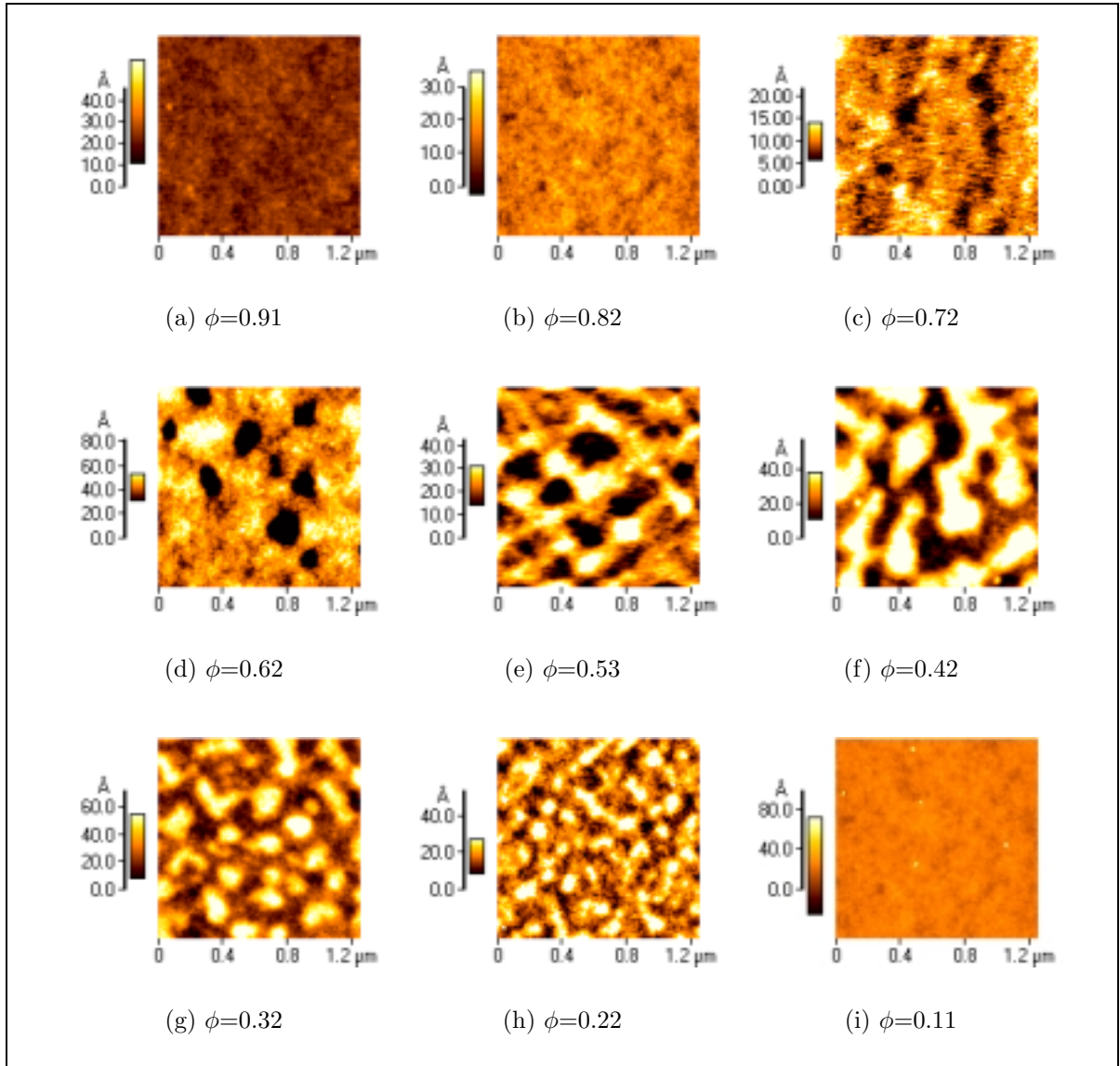


Abbildung B.12.: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.67}\text{S}$ Mischungsreihe präpariert durch Spincoating aus Toluollösung (30s , 2000min^{-1}): Die Kantenlänge der einzelnen Bilder beträgt $1.25\mu\text{m}$. ϕ gibt den Volumenbruch der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}$ Komponente im trocknen Film an.

B.2. RMS Rauigkeiten der RKM-Aufnahmen

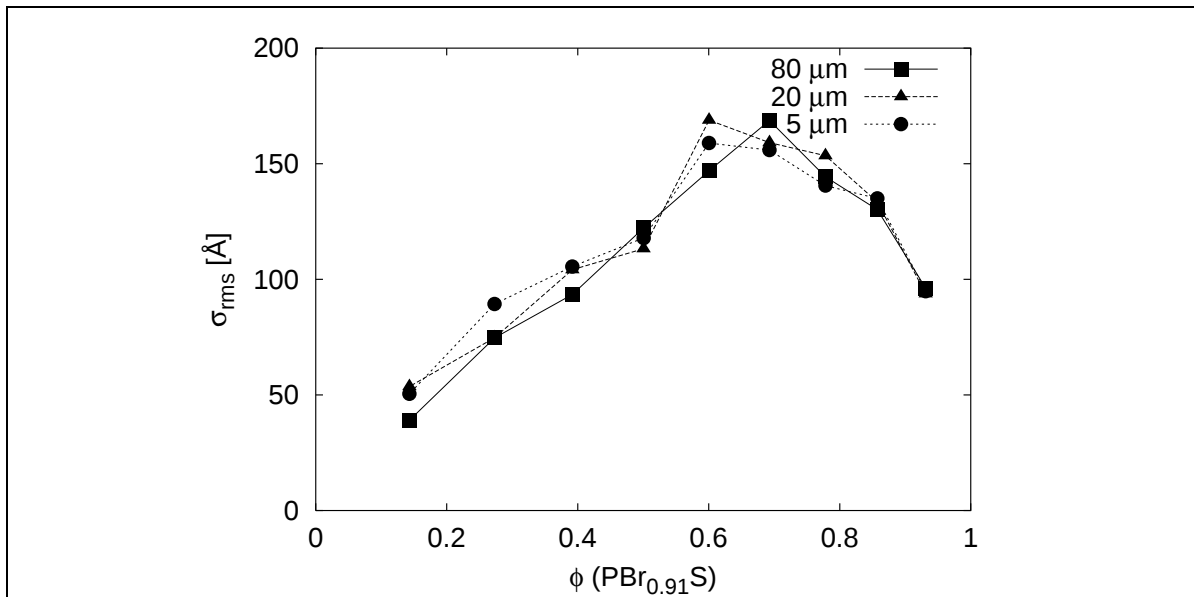


Abbildung B.13.: RMS Rauigkeiten σ_{rms} der PBr_{0.91}S/PBr_{0.07}S Probenserien als Funktion der Mischungszusammensetzung: Der Scanbereich der RKM-Aufnahmen ist in der Legende angegeben.

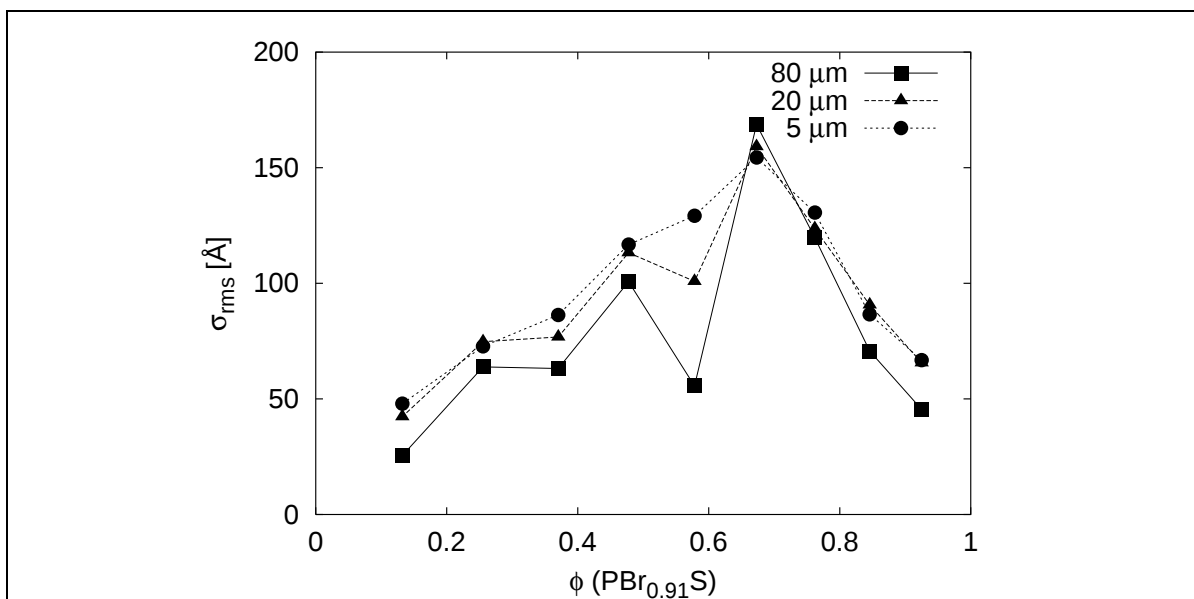


Abbildung B.14.: RMS Rauigkeiten σ_{rms} der PBr_{0.91}S/PBr_{0.23}S Probenserien als Funktion der Mischungszusammensetzung: Der Scanbereich der RKM-Aufnahmen ist in der Legende angegeben.

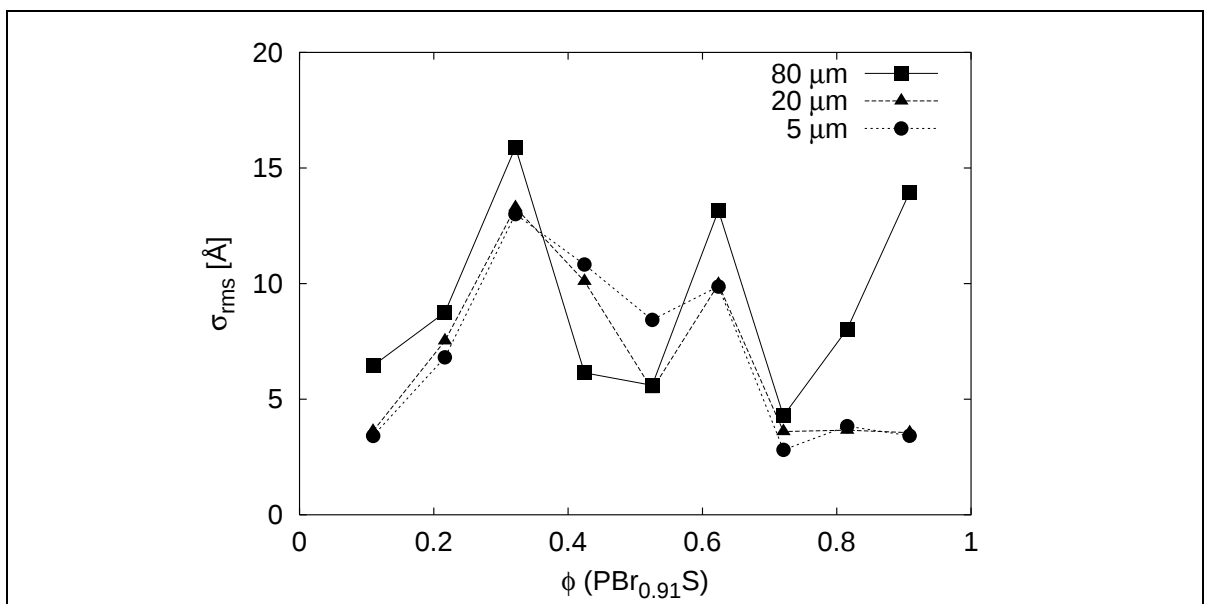


Abbildung B.15.: RMS Rauigkeiten σ_{rms} der PBr_{0.91}S/PBr_{0.67}S Probenreihen als Funktion der Mischungszusammensetzung: Der Scanbereich der RKM-Aufnahmen ist in der Legende angegeben.

B.3. Minkowski-Funktionale der RKM-Aufnahmen

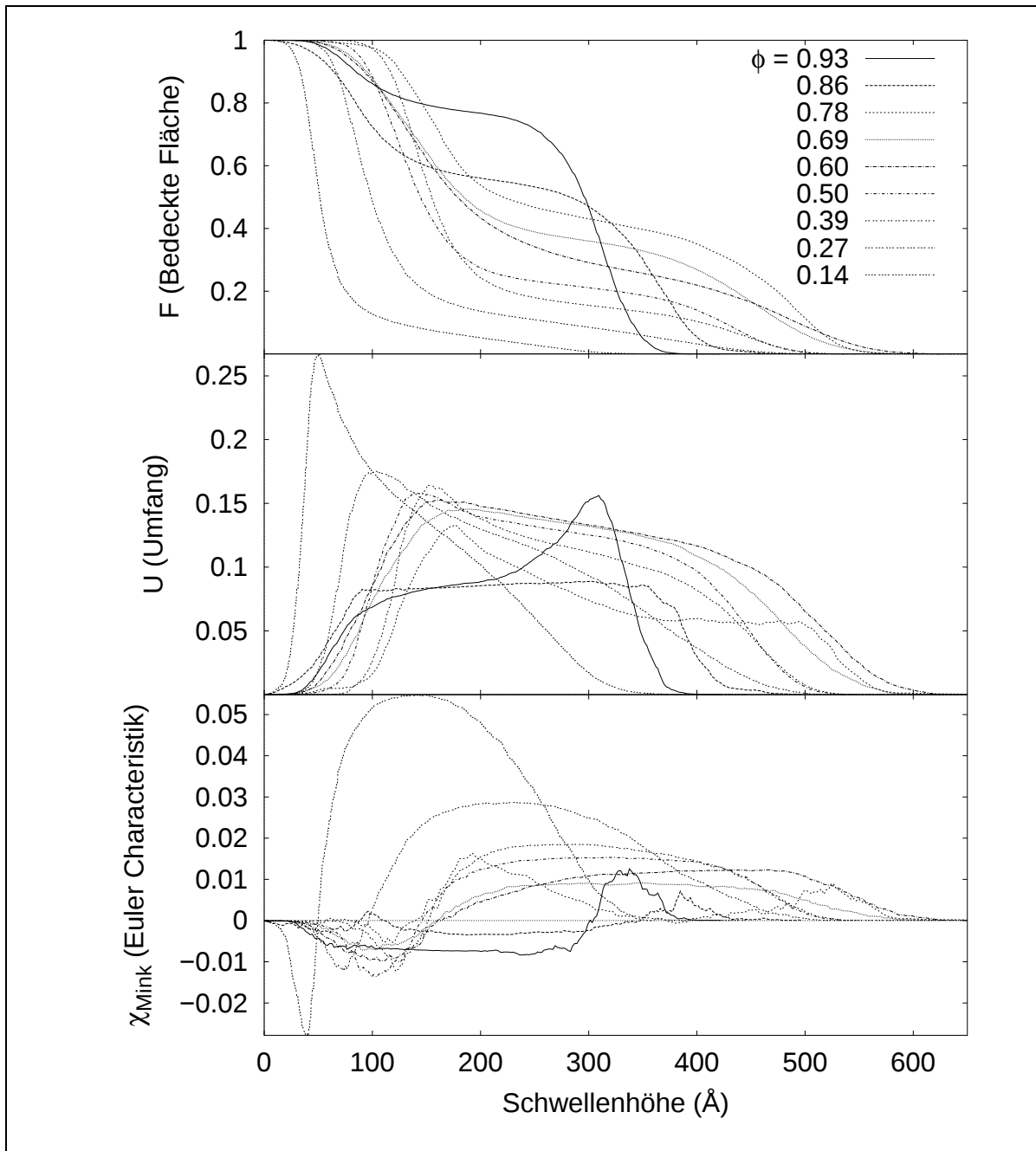


Abbildung B.16.: Minkowski-Funktionale der $20\mu\text{m}$ RKM-Aufnahmen der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.07}\text{S}$ Mischung

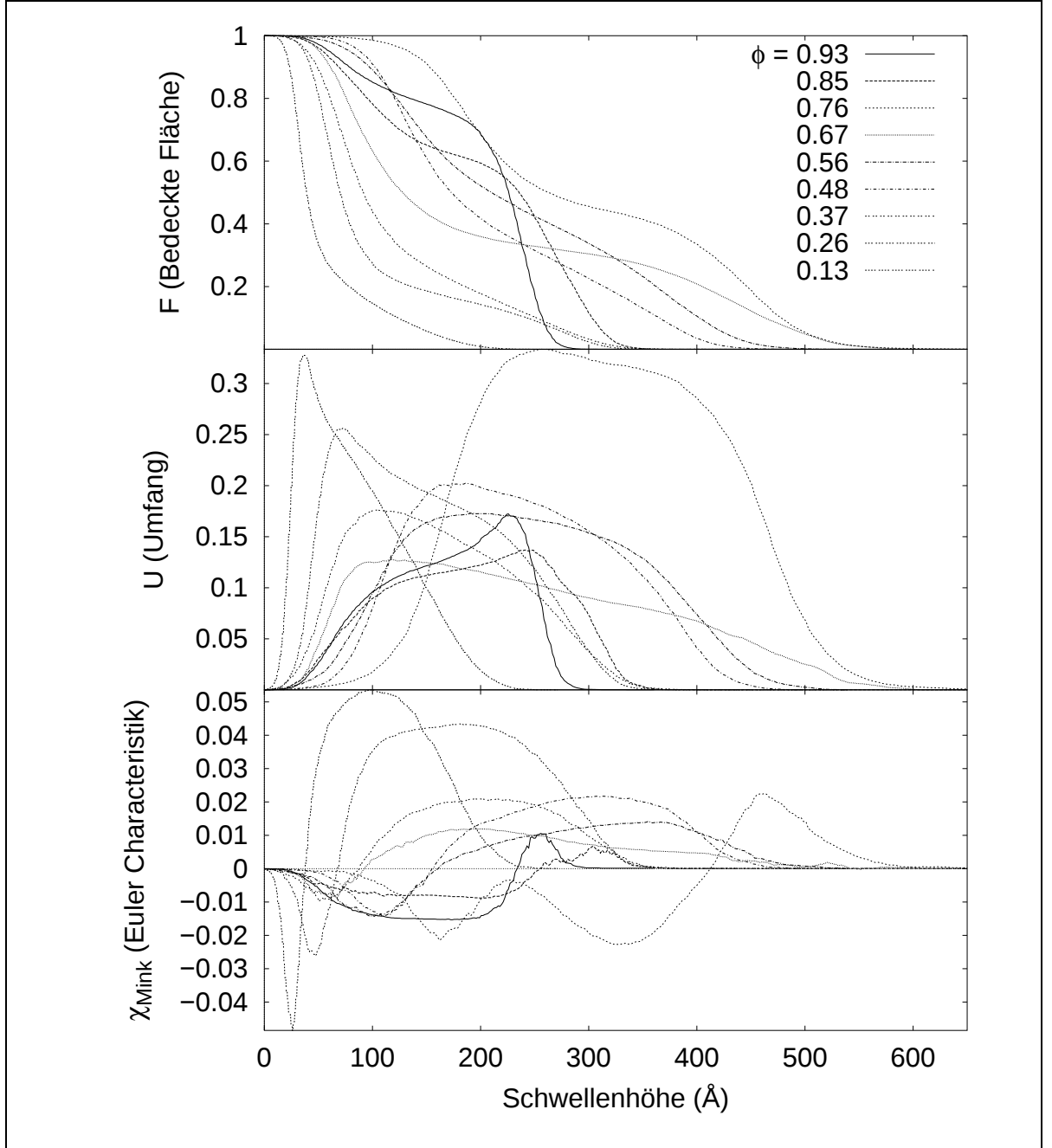


Abbildung B.17.: Minkowski-Funktionale der $20\mu\text{m}$ RKM-Aufnahmen der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.23}\text{S}$ Mischung

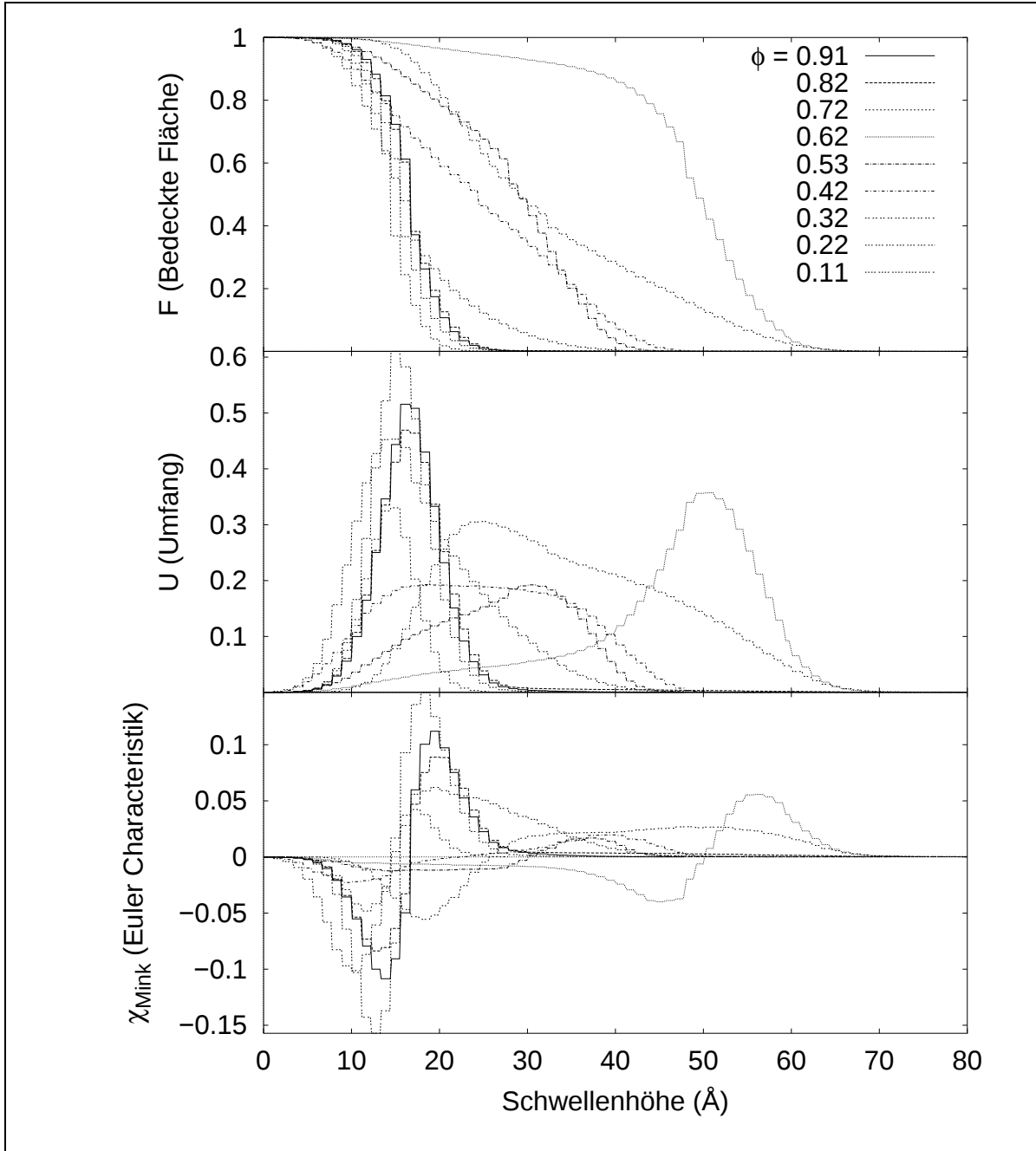


Abbildung B.18.: Minkowski-Funktionale der $5\mu\text{m}$ RKM-Aufnahmen der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.67}\text{S}$ Mischung

B.4. Röntgenreflexionsexperimente

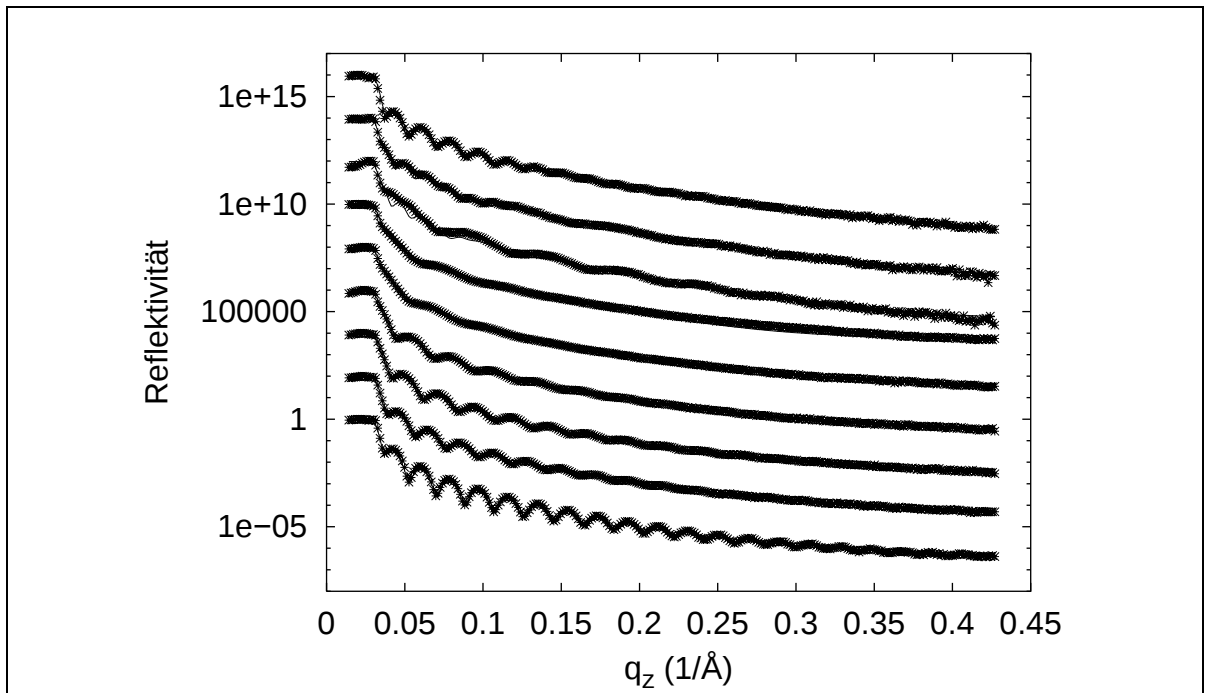


Abbildung B.19.: Reflexionskurven der dünnen $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.07}\text{S}$ Mischungsfilme: Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen an ein Stufenmodell. Die Zusammensetzung der Mischungsfilme beträgt von oben nach unten von $\phi = 0.93, 0.86, 0.78, 0.69, 0.60, 0.50, 0.39, 0.27, 0.14$. Die Ergebnisse der Modellanpassungen finden sich in Tabelle B.1. Die einzelnen Kurven sind zur Erhöhung der Übersichtlichkeit gegeneinander verschoben.

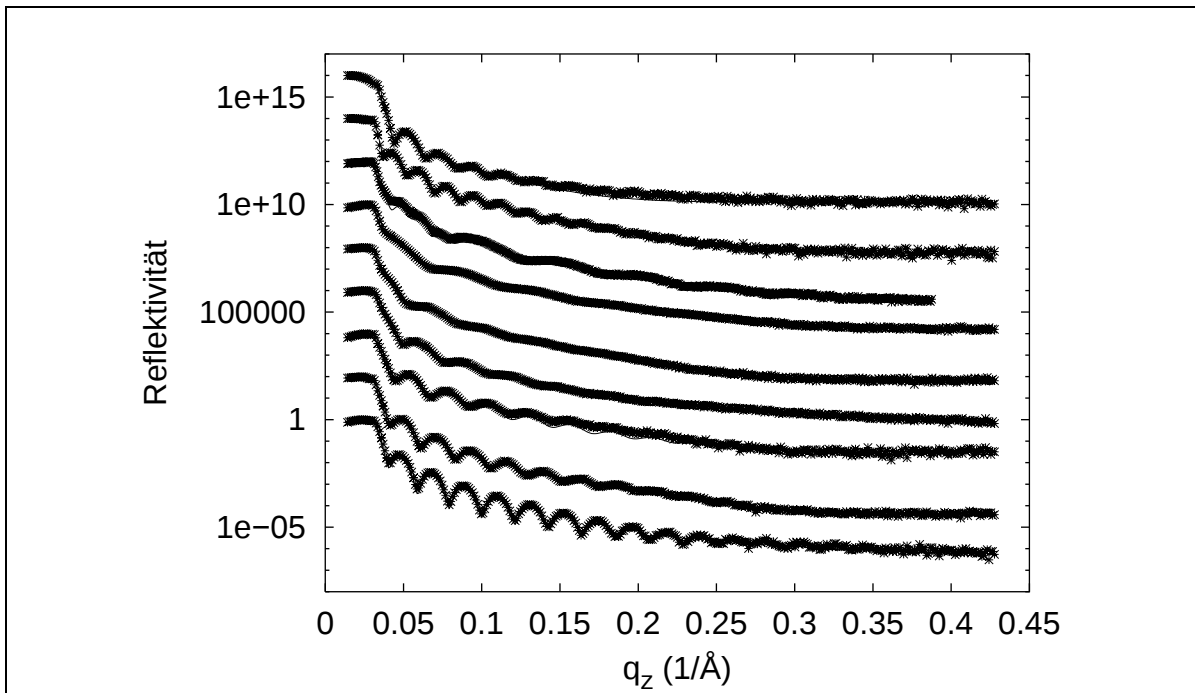


Abbildung B.20.: Reflexionskurven der dünnen $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.23}\text{S}$ Mischungsfilme: Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen an ein Stufenmodell. Die Zusammensetzung der Mischungsfilme beträgt von oben nach unten von $\phi = 0.93, 0.85, 0.76, 0.67, 0.56, 0.48, 0.37, 0.26, 0.13$. Die Ergebnisse der Modellanpassungen finden sich in Tabelle B.2. Die einzelnen Kurven sind zur Erhöhung der Übersichtlichkeit gegeneinander verschoben.

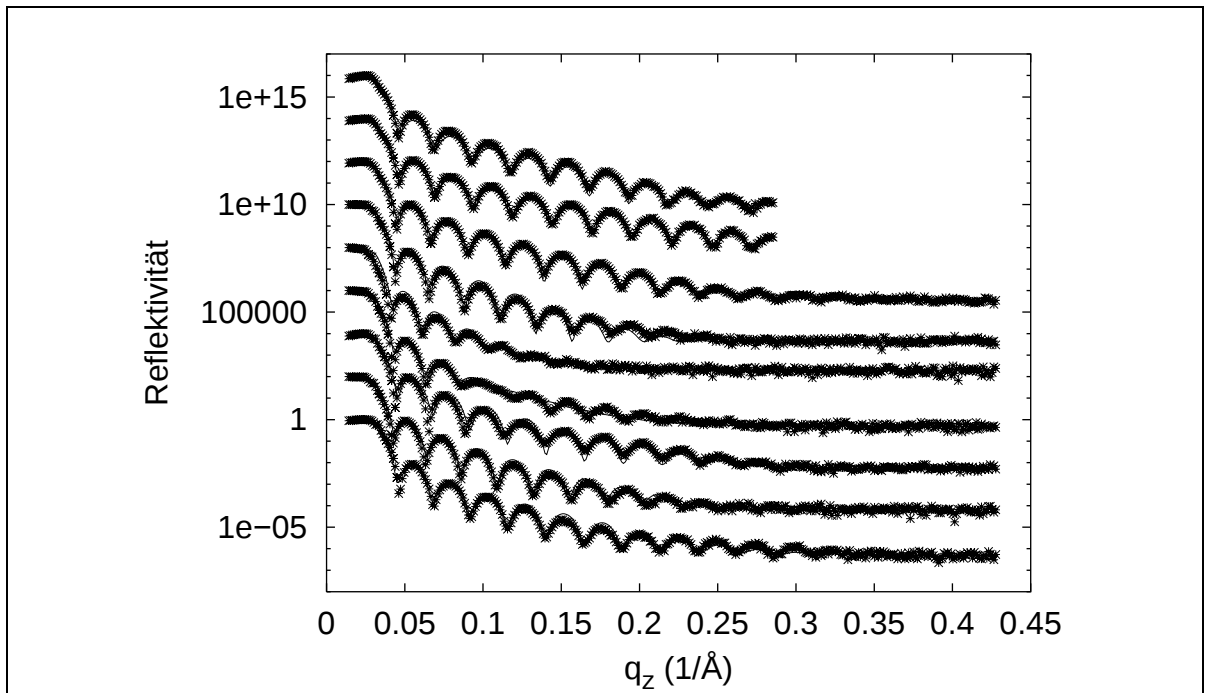


Abbildung B.21.: Reflexionskurven der dünnen $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.67}\text{S}$ Mischungsfilme: Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen an ein Stufenmodell. Die Zusammensetzung der Mischungsfilme beträgt von oben nach unten von $\phi = 0.91, 0.82, 0.72, 0.62, 0.53, 0.42, 0.32, 0.22, 0.11$. Die Ergebnisse der Modellanpassungen finden sich in Tabelle B.3. Die einzelnen Kurven sind zur Erhöhung der Übersichtlichkeit gegeneinander verschoben.

ϕ	Dicke (Å)	δ	β	$\sigma(\text{Å})$
0.93	331.84	$3.91 \cdot 10^{-6}$	$2.94 \cdot 10^{-8}$	17.2
0.86	322.47	$3.66 \cdot 10^{-6}$	$1.64 \cdot 10^{-8}$	27.7
	100.78	$4.18 \cdot 10^{-6}$	$3.60 \cdot 10^{-8}$	7.4
0.78	233.36	$2.84 \cdot 10^{-6}$	$1.44 \cdot 10^{-8}$	37.5
	132.44	$4.02 \cdot 10^{-6}$	$3.58 \cdot 10^{-8}$	8.6
0.69	167.15	$2.13 \cdot 10^{-6}$	$1.94 \cdot 10^{-8}$	18
0.6	188.37	$2.85 \cdot 10^{-6}$	$1.94 \cdot 10^{-8}$	24.4
0.5	241.1	$3.49 \cdot 10^{-6}$	$3.00 \cdot 10^{-8}$	19.5
0.39	270.1	$3.49 \cdot 10^{-6}$	$3.00 \cdot 10^{-8}$	19.5
0.27	299.53	$3.41 \cdot 10^{-6}$	$3.00 \cdot 10^{-8}$	14.2
0.14	330	$3.54 \cdot 10^{-6}$	$3.20 \cdot 10^{-8}$	8.5
Substrat	3.19	$7.09 \cdot 10^{-6}$	$9.28 \cdot 10^{-8}$	5
	-	$7.54 \cdot 10^{-6}$	$1.72 \cdot 10^{-7}$	3.9

Tabelle B.1.: Streulängendichten der homogenen Unterfilme aus der Anpassung der Reflexionskurven der dünnen $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.07}\text{S}$ Mischungsfilme durch eine Parratt Modell. Im Falle eines Films mit mehreren Bereichen unterschiedlicher Streulängendichten sind diese in der Reihenfolge angegeben, wie sie von der Luft-Grenzflächen in Richtung Substrat gesehen auftreten.

ϕ	Dicke (Å)	δ	β	$\sigma(\text{Å})$
0.93	247.89	$4.76 \cdot 10^{-6}$	$4.83 \cdot 10^{-8}$	29.8
	18.29	$5.55 \cdot 10^{-6}$	$4.83 \cdot 10^{-8}$	70.9
0.85	329.46	$3.75 \cdot 10^{-6}$	$2.20 \cdot 10^{-8}$	18.9
	6.62	$3.97 \cdot 10^{-6}$	$2.72 \cdot 10^{-8}$	0.1
0.76	314	$3.58 \cdot 10^{-6}$	$2.21 \cdot 10^{-8}$	31.6
	125	$4.37 \cdot 10^{-6}$	$1.53 \cdot 10^{-8}$	6.8
0.67	141.96	$3.02 \cdot 10^{-6}$	$1.53 \cdot 10^{-8}$	19
0.58	192.3	$3.36 \cdot 10^{-6}$	$1.53 \cdot 10^{-8}$	24.0
0.48	215.89	$3.45 \cdot 10^{-6}$	$1.53 \cdot 10^{-8}$	19.5
0.37	237.88	$2.01 \cdot 10^{-6}$	$1.53 \cdot 10^{-8}$	7.3
	5	$4.75 \cdot 10^{-6}$	$5.51 \cdot 10^{-8}$	1.7
0.26	274.01	$3.93 \cdot 10^{-6}$	$1.53 \cdot 10^{-8}$	14.7
0.13	290.06	$3.98 \cdot 10^{-6}$	$1.53 \cdot 10^{-8}$	7.7
Substrat	5	$7.09 \cdot 10^{-6}$	$9.28 \cdot 10^{-8}$	5
	-	$7.54 \cdot 10^{-6}$	$1.72 \cdot 10^{-7}$	3.9

Tabelle B.2.: Streulängendichten der homogenen Unterfilme aus der Anpassung der Reflexionskurven der dünnen $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.23}\text{S}$ Mischungsfilme durch eine Parratt Modell. Im Falle eines Films mit mehreren Bereichen unterschiedlicher Streulängendichten sind diese in der Reihenfolge angegeben, wie sie von der Luft-Grenzflächen in Richtung Substrat gesehen auftreten.

ϕ	Dicke (Å)	δ	β	σ (Å)
0.91	245.66	$5.18 \cdot 10^{-6}$	$7.28 \cdot 10^{-8}$	6.4
0.82	242.92	$4.77 \cdot 10^{-6}$	$7.09 \cdot 10^{-8}$	3.7
0.72	252.53	$5.02 \cdot 10^{-6}$	$6.86 \cdot 10^{-8}$	8.5
0.62	262.52	$4.94 \cdot 10^{-6}$	$6.64 \cdot 10^{-8}$	11
0.53	285	$4.86 \cdot 10^{-6}$	$6.45 \cdot 10^{-8}$	20
0.42	17.91	$4.15 \cdot 10^{-6}$	$5.85 \cdot 10^{-8}$	25.3
0.32	250	$4.75 \cdot 10^{-6}$	$6.03 \cdot 10^{-8}$	8.5
0.22	267	$4.68 \cdot 10^{-6}$	$5.81 \cdot 10^{-8}$	9.5
0.11	250	$4.64 \cdot 10^{-6}$	$5.62 \cdot 10^{-8}$	8
Substrat	5	$7.09 \cdot 10^{-6}$	$9.28 \cdot 10^{-8}$	5
	-	$7.54 \cdot 10^{-6}$	$1.72 \cdot 10^{-7}$	3.9

Tabelle B.3.: Streulängendichten der homogenen Unterfilme aus der Anpassung der Reflexionskurven der dünnen $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.67}\text{S}$ Mischungsfilme durch eine Parratt Modell. Im Falle eines Films mit mehreren Bereichen unterschiedlicher Streulängendichten sind diese in der Reihenfolge angegeben, wie sie von der Luft-Grenzflächen in Richtung Substrat gesehen auftreten.

B.5. Out-of-plane Scans

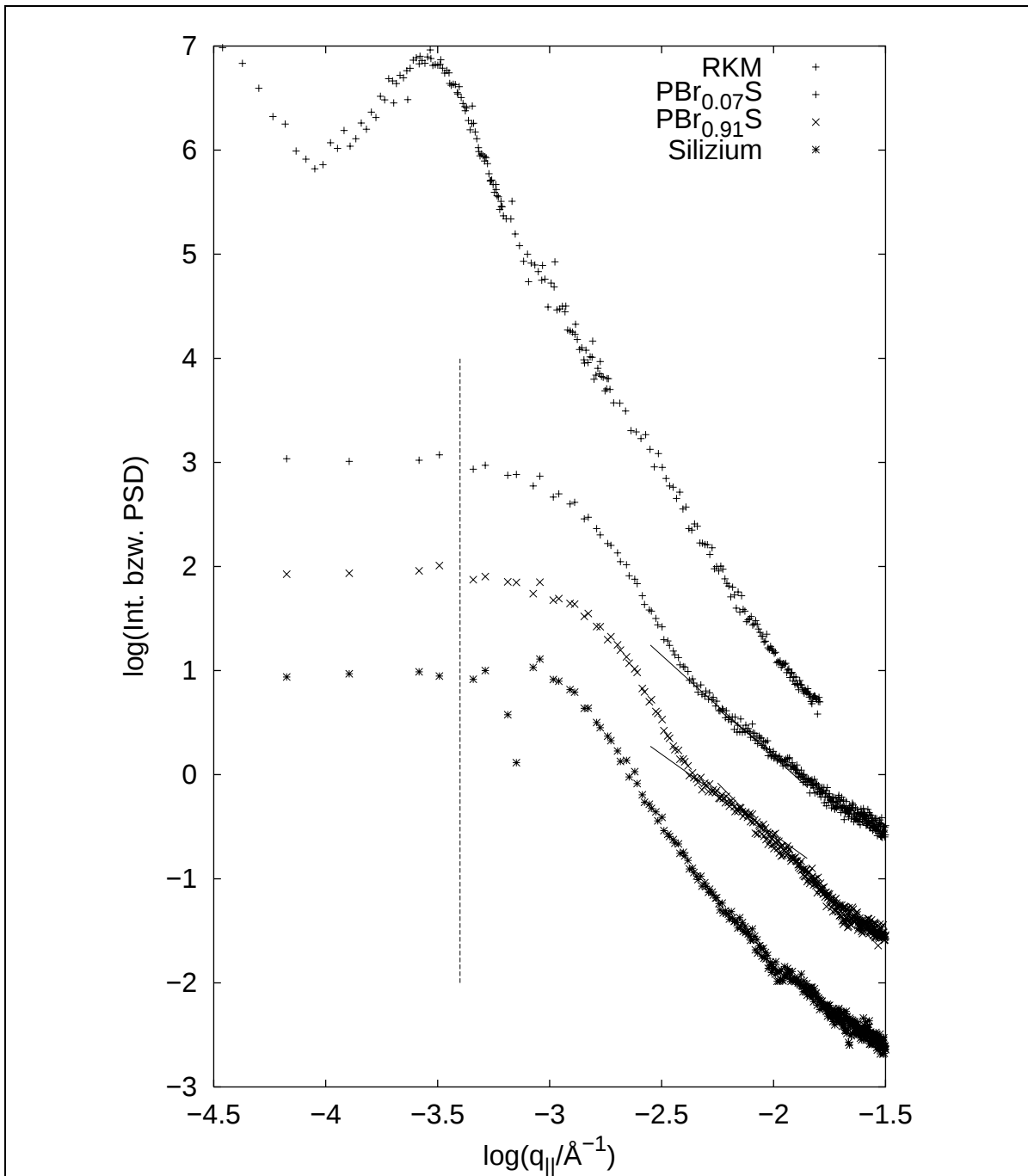


Abbildung B.22.: Vergleich der Streuung unter streifendem Einfall mit der Masterkurve der spektralen Leistungsdichte (RKM) des $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.07}\text{S}$ Mischungsfilms mit einer Zusammensetzung von $\phi = 0.93$: Die Streukurven wurden über ein q_z Intervall von $\Delta q_z = 7 \cdot 10^{-4} \text{Å}^{-1}$ integriert, um die Statistik zu verbessern, sowie senkrecht gegeneinander verschoben, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen. Die senkrechte Linie gibt die Auflösungsgrenze der Streuexperimente an.

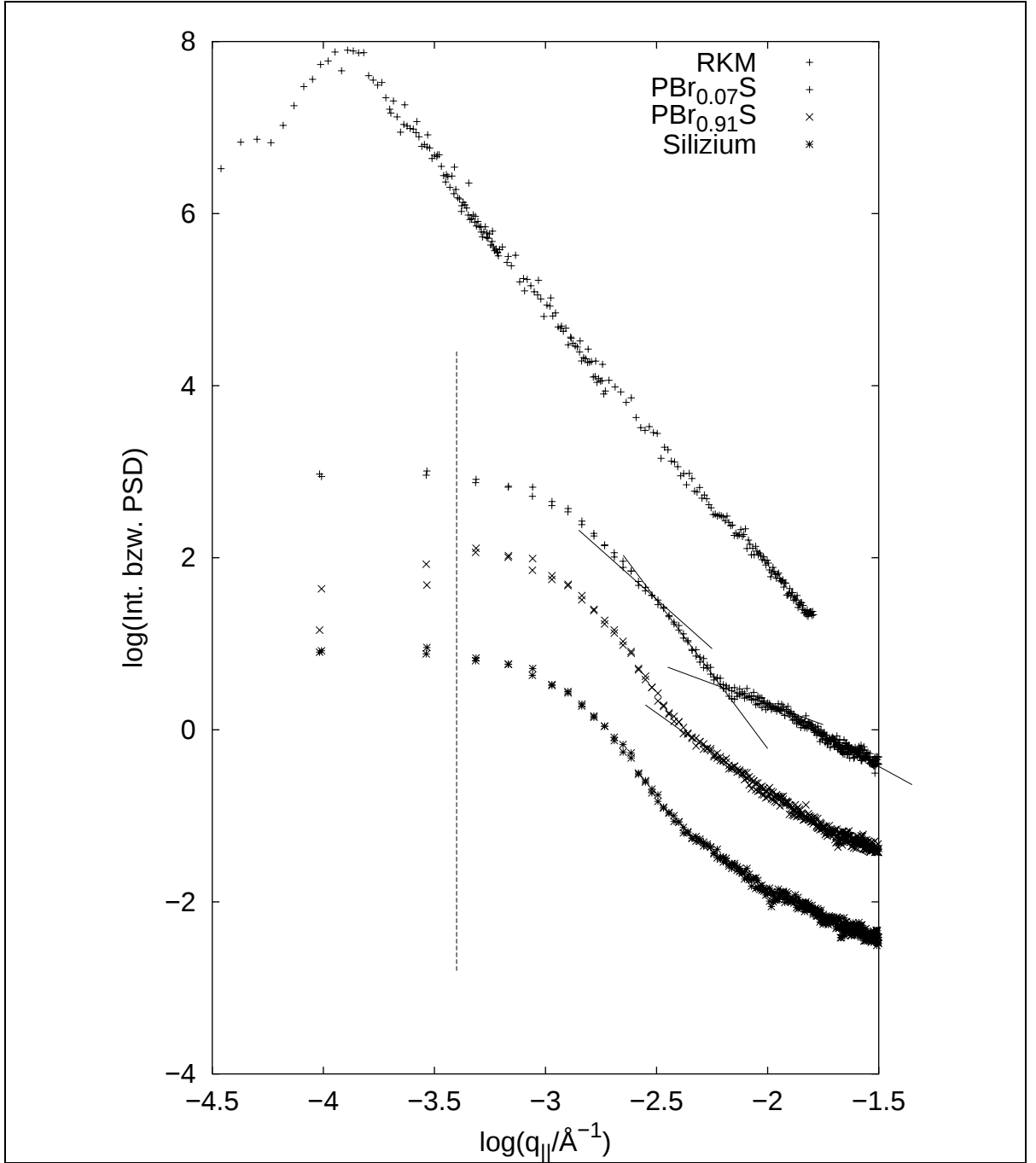


Abbildung B.23.: Vergleich der Streuung unter streifendem Einfall mit der Masterkurve der spektralen Leistungsdichte (RKM) des $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.07}\text{S}$ Mischungsfilms mit einer Zusammensetzung von $\phi = 0.78$: Die Streukurven wurden über ein q_z Intervall von $\Delta q_z = 7 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ integriert, um die Statistik zu verbessern, sowie senkrecht gegeneinander verschoben, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen. Die senkrechte Linie gibt die Auflösungsgrenze der Streuexperimente an.

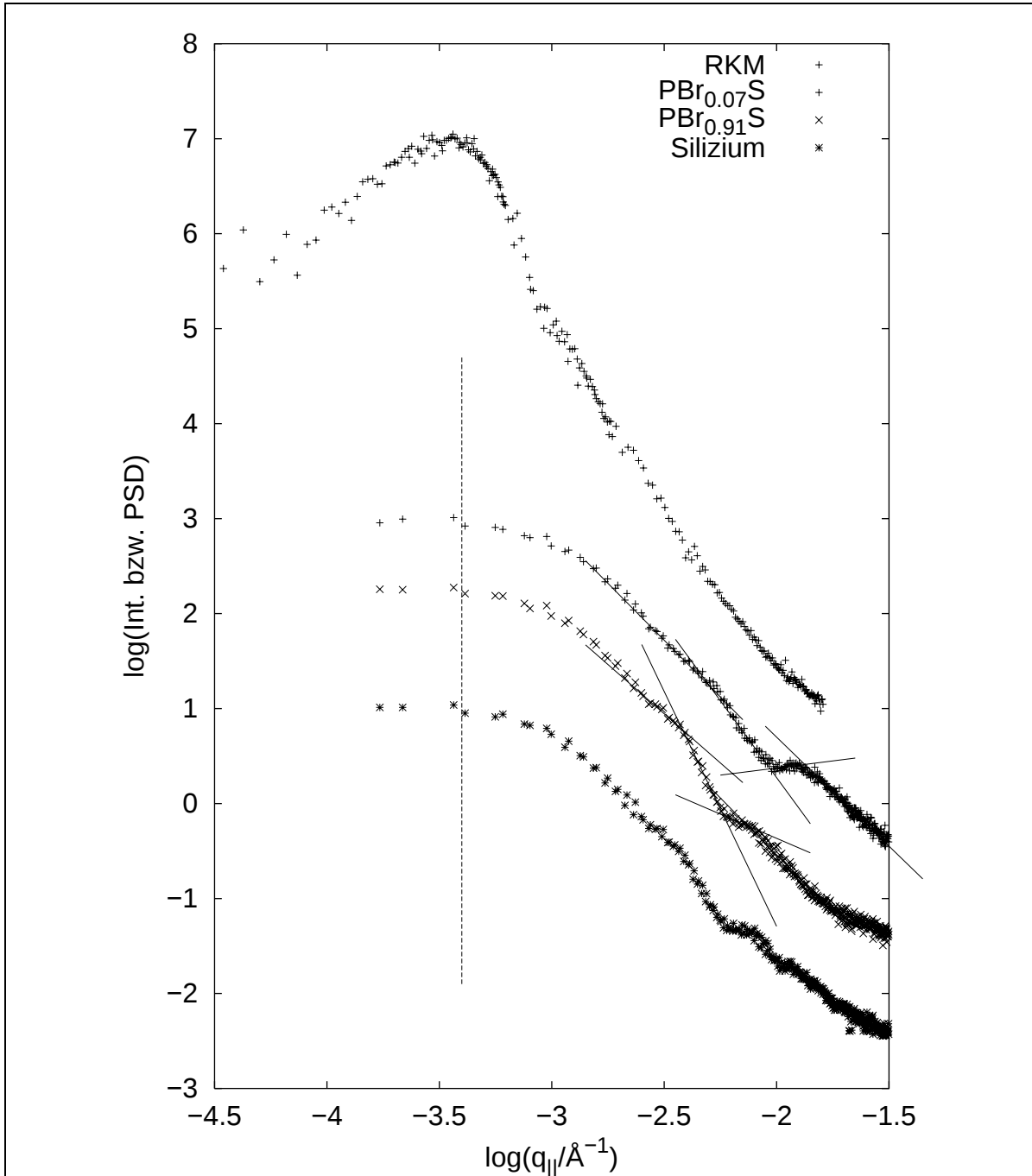


Abbildung B.24.: Vergleich der Streuung unter streifendem Einfall mit der Masterkurve der spektralen Leistungsdichte (RKM) des $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.07}\text{S}$ Mischungsfilms mit einer Zusammensetzung von $\phi = 0.60$: Die Streukurven wurden über ein q_z Intervall von $\Delta q_z = 7 \cdot 10^{-4} \text{\AA}^{-1}$ integriert, um die Statistik zu verbessern, sowie senkrecht gegeneinander verschoben, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen. Die senkrechte Linie gibt die Auflösungsgrenze der Streuexperimente an.

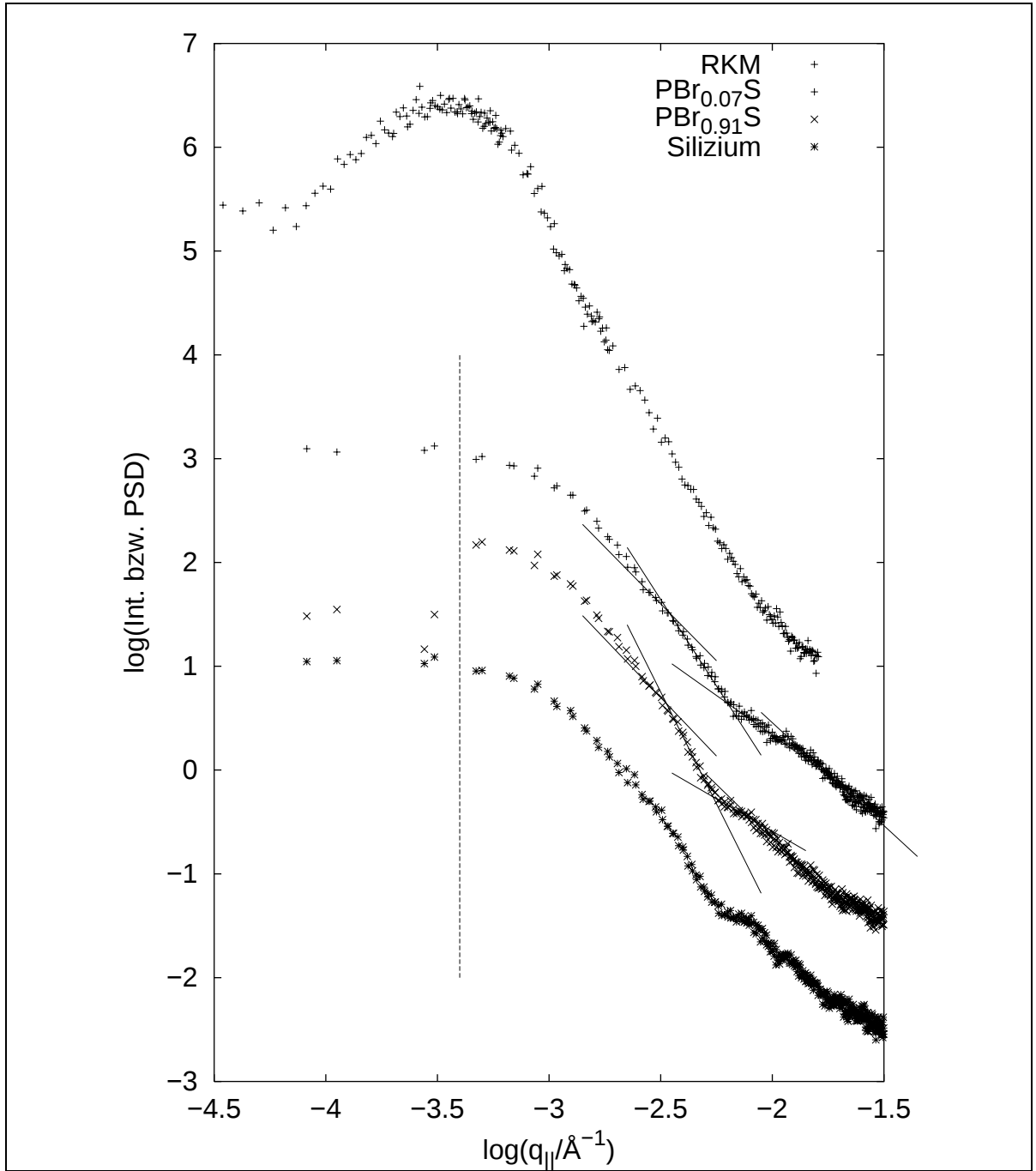


Abbildung B.25.: Vergleich der Streuung unter streifendem Einfall mit der Masterkurve der spektralen Leistungsdichte (RKM) des $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.07}\text{S}$ Mischungsfilms mit einer Zusammensetzung von $\phi = 0.39$: Die Streukurven wurden über ein q_z Intervall von $\Delta q_z = 7 \cdot 10^{-4} \text{Å}^{-1}$ integriert, um die Statistik zu verbessern, sowie senkrecht zueinander verschoben, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen. Die senkrechte Linie gibt die Auflösungsgrenze der Streuexperimente an.

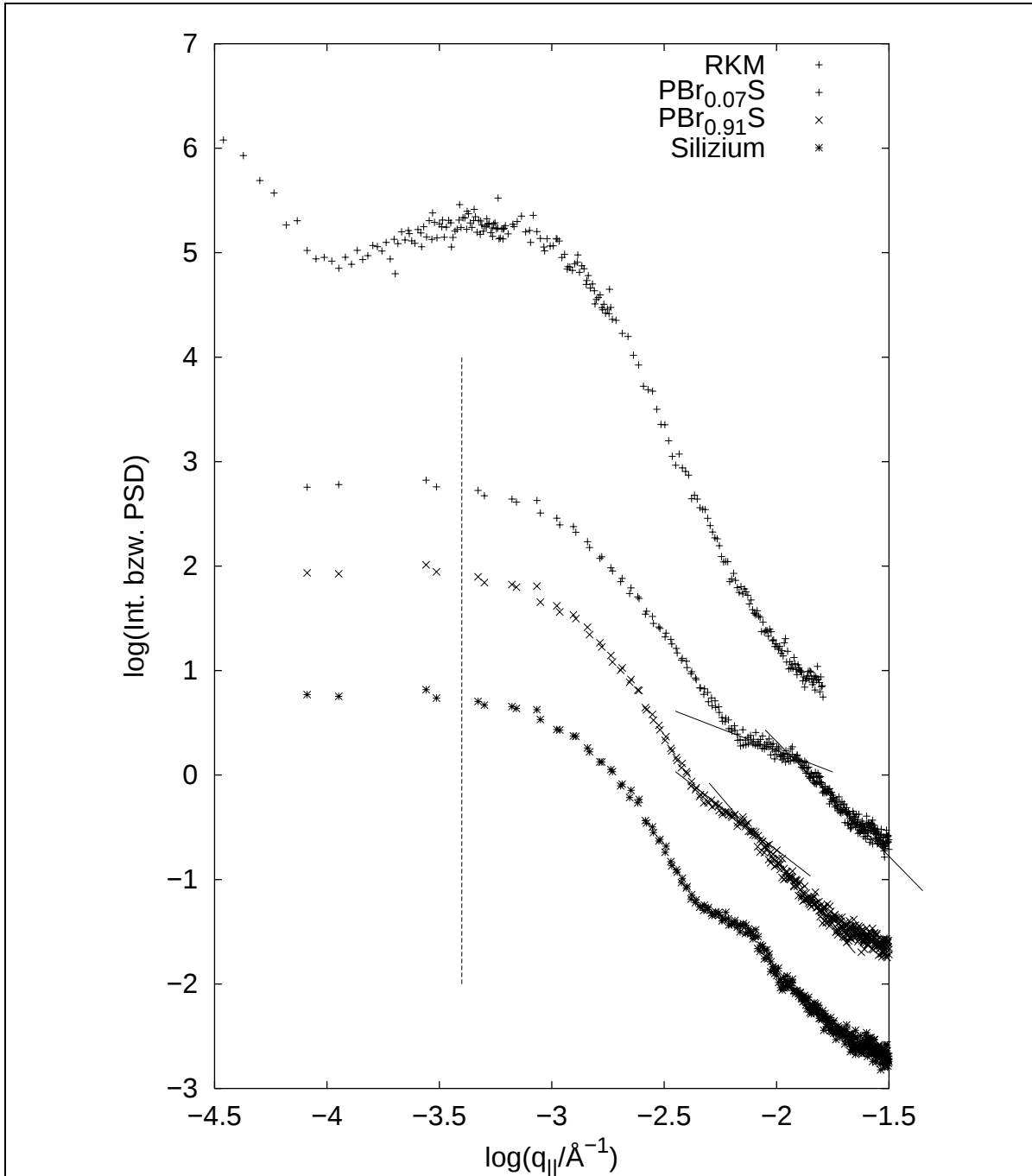


Abbildung B.26.: Vergleich der Streuung unter streifendem Einfall mit der Masterkurve der spektralen Leistungsdichte (RKM) des PBr_{0.91}S/PBr_{0.07}S Mischungsfilms mit einer Zusammensetzung von $\phi = 0.14$: Die Streukurven wurden über ein q_z Intervall von $\Delta q_z = 7 \cdot 10^{-4} \text{\AA}^{-1}$ integriert, um die Statistik zu verbessern, sowie senkrecht gegeneinander verschoben, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen. Die senkrechte Linie gibt die Auflösungsgrenze der Streuexperimente an.

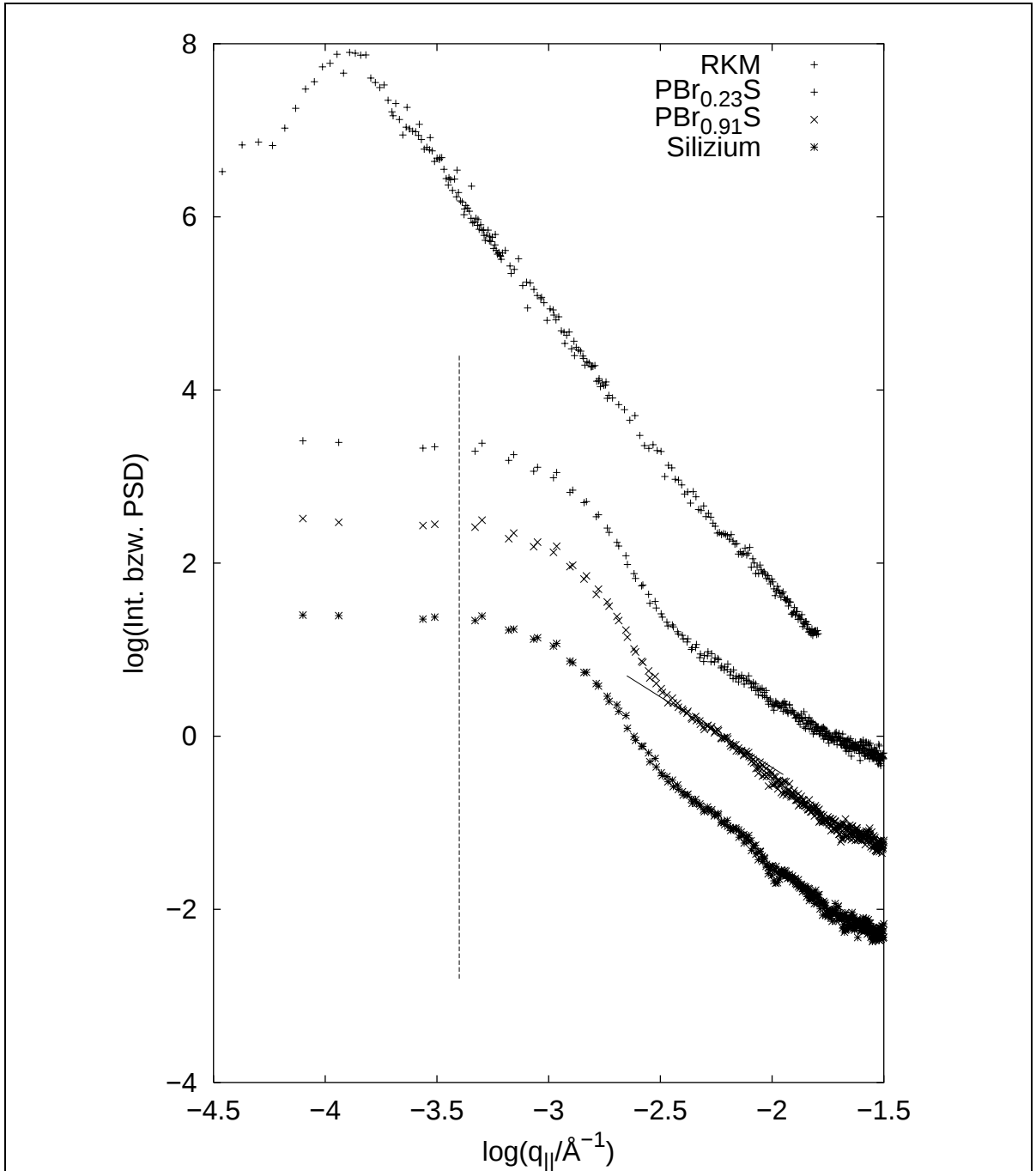


Abbildung B.27.: Vergleich der Streuung unter streifendem Einfall mit der Masterkurve der spektralen Leistungsdichte (RKM) des PBr_{0.91}S/PBr_{0.23}S Mischungsfilms mit einer Zusammensetzung von $\phi = 0.93$: Die Streukurven wurden über ein q_z Intervall von $\Delta q_z = 7 \cdot 10^{-4} \text{\AA}^{-1}$ integriert, um die Statistik zu verbessern, sowie senkrecht gegeneinander verschoben, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen. Die senkrechte Linie gibt die Auflösungsgrenze der Streuexperimente an.

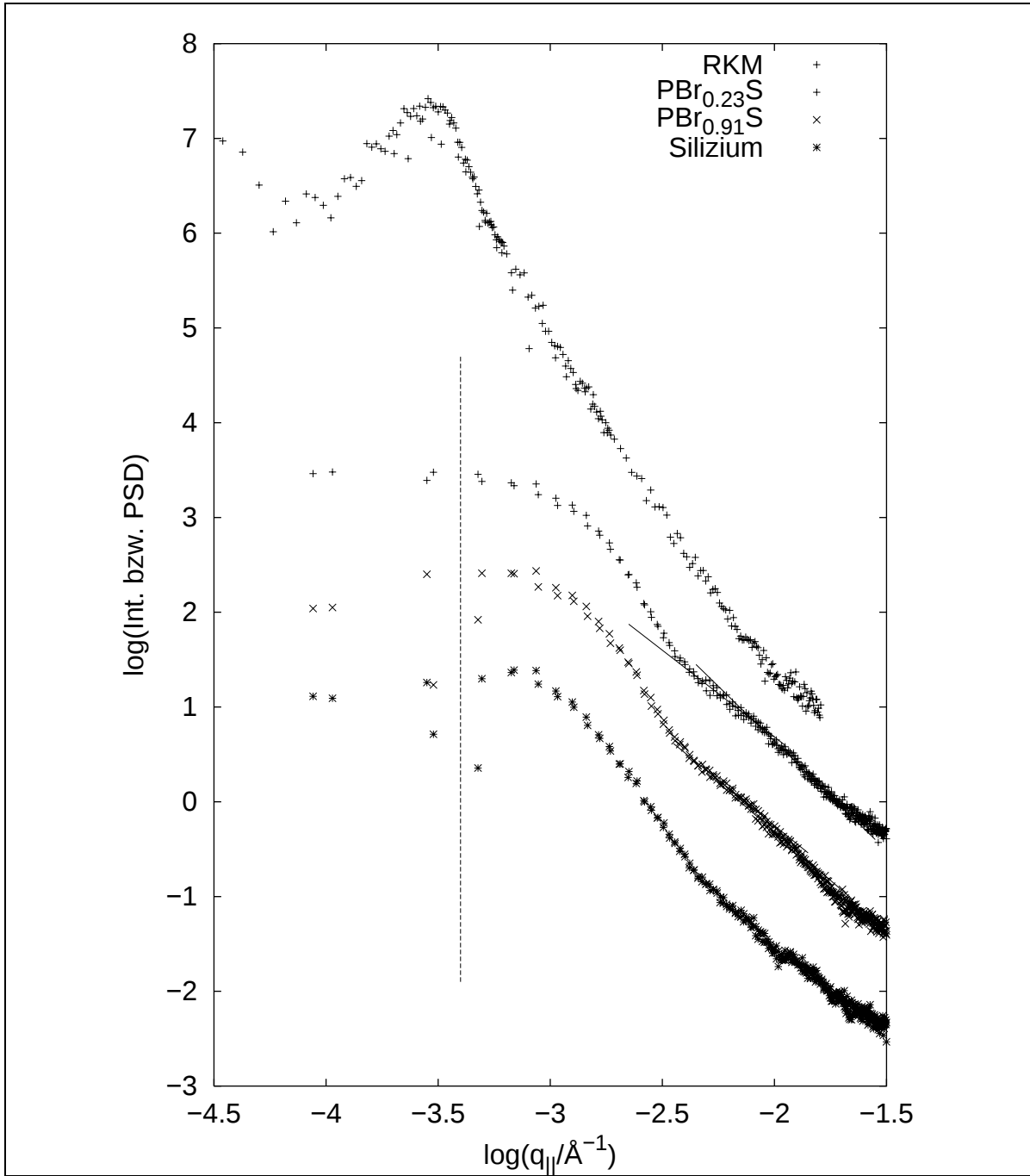


Abbildung B.28.: Vergleich der Streuung unter streifendem Einfall mit der Masterkurve der spektralen Leistungsdichte (RKM) des PBr_{0.91}S/PBr_{0.23}S Mischungsfilms mit einer Zusammensetzung von $\phi = 0.85$: Die Streukurven wurden über ein q_z Intervall von $\Delta q_z = 7 \cdot 10^{-4} \text{Å}^{-1}$ integriert, um die Statistik zu verbessern, sowie senkrecht gegeneinander verschoben, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen. Die senkrechte Linie gibt die Auflösungsgrenze der Streuexperimente an.

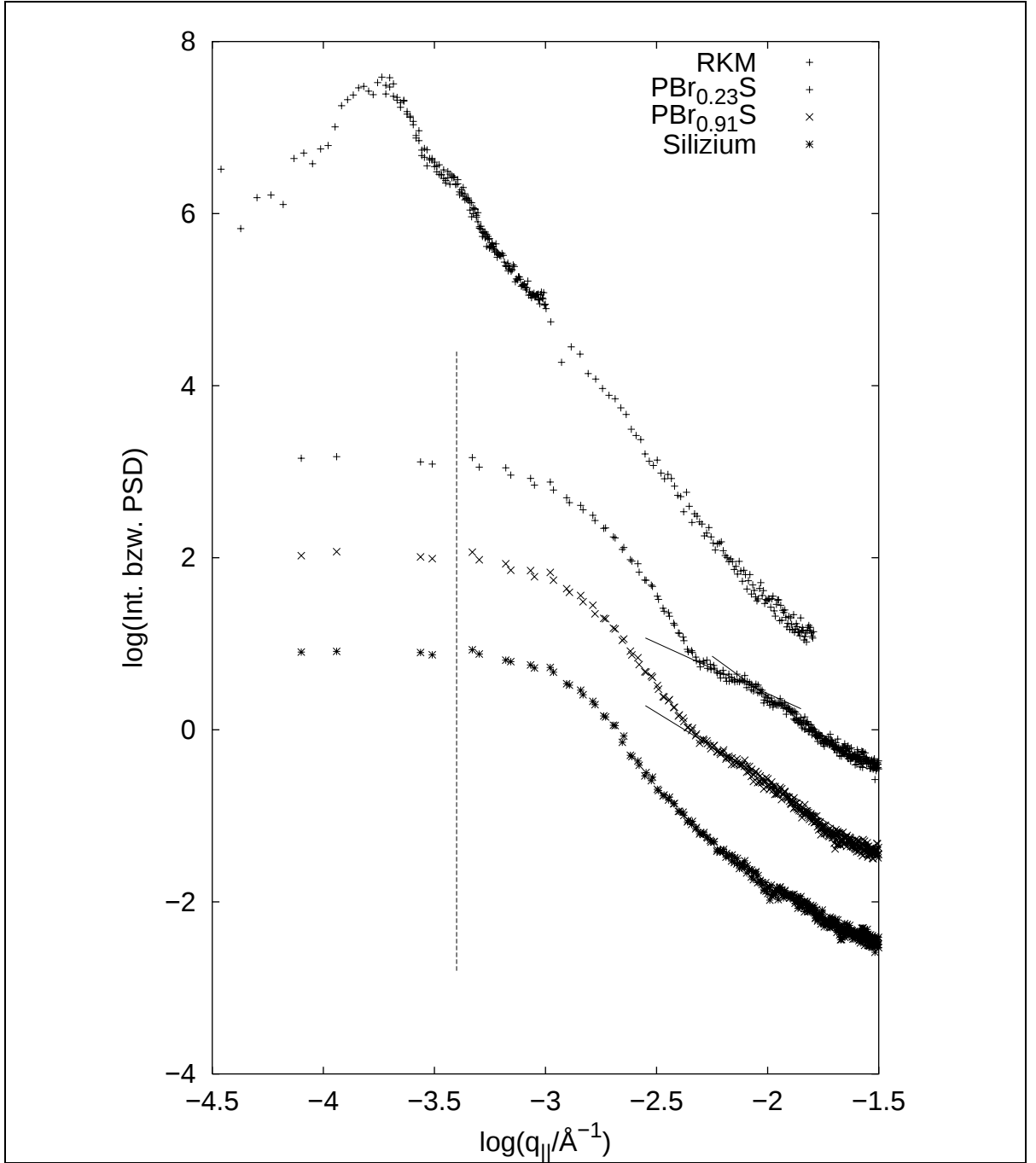


Abbildung B.29.: Vergleich der Streuung unter streifendem Einfall mit der Masterkurve der spektralen Leistungsdichte (RKM) des $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.23}\text{S}$ Mischungsfilms mit einer Zusammensetzung von $\phi = 0.76$: Die Streukurven wurden über ein q_z Intervall von $\Delta q_z = 7 \cdot 10^{-4} \text{\AA}^{-1}$ integriert, um die Statistik zu verbessern, sowie senkrecht gegeneinander verschoben, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen. Die senkrechte Linie gibt die Auflösungsgrenze der Streuexperimente an.

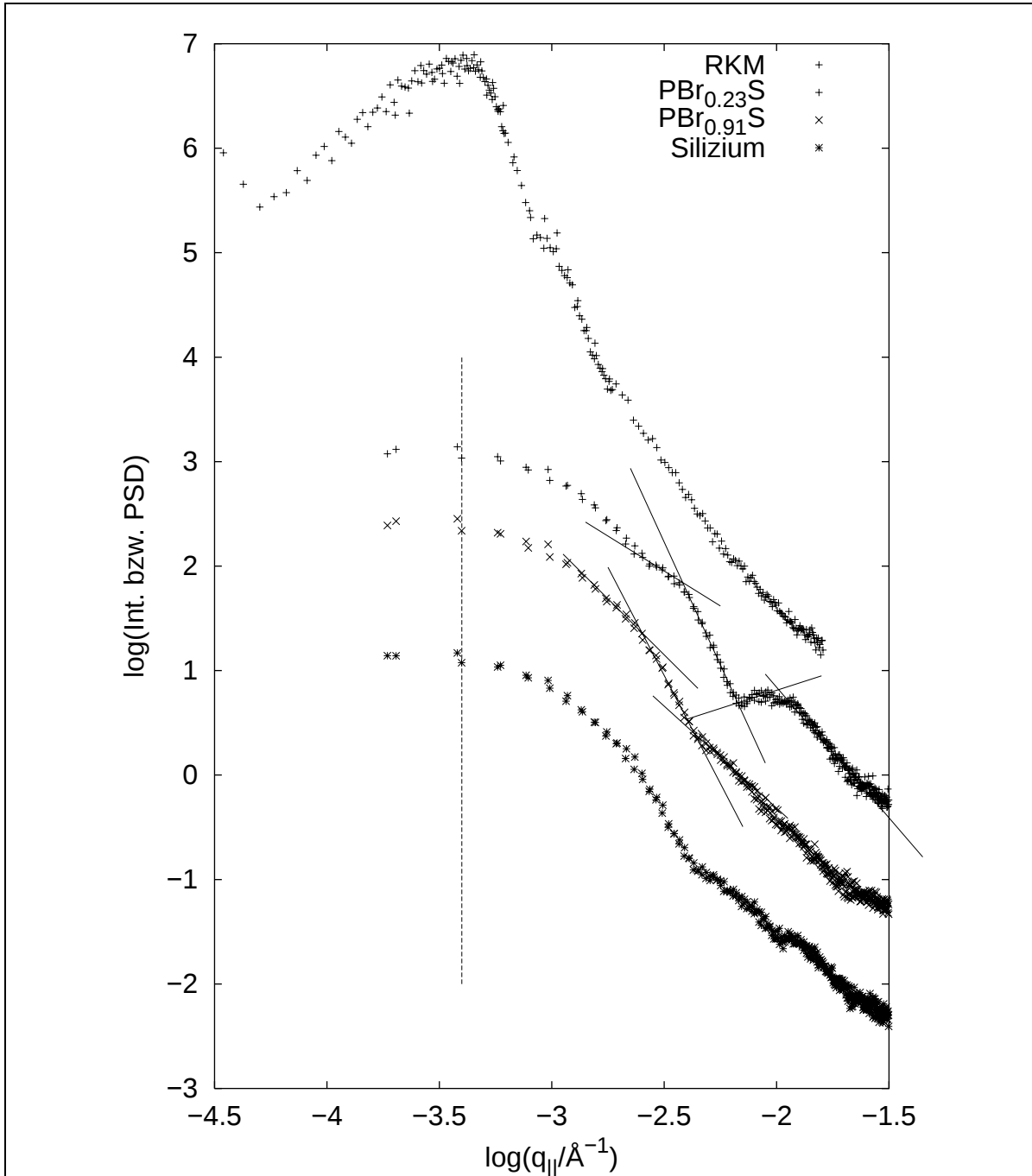


Abbildung B.30.: Vergleich der Streuung unter streifendem Einfall mit der Masterkurve der spektralen Leistungsdichte (RKM) des PBr_{0.91}S/PBr_{0.23}S Mischungsfilms mit einer Zusammensetzung von $\phi = 0.58$: Die Streukurven wurden über ein q_z Intervall von $\Delta q_z = 7 \cdot 10^{-4} \text{Å}^{-1}$ integriert, um die Statistik zu verbessern, sowie senkrecht gegeneinander verschoben, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen. Die senkrechte Linie gibt die Auflösungsgrenze der Streuexperimente an.

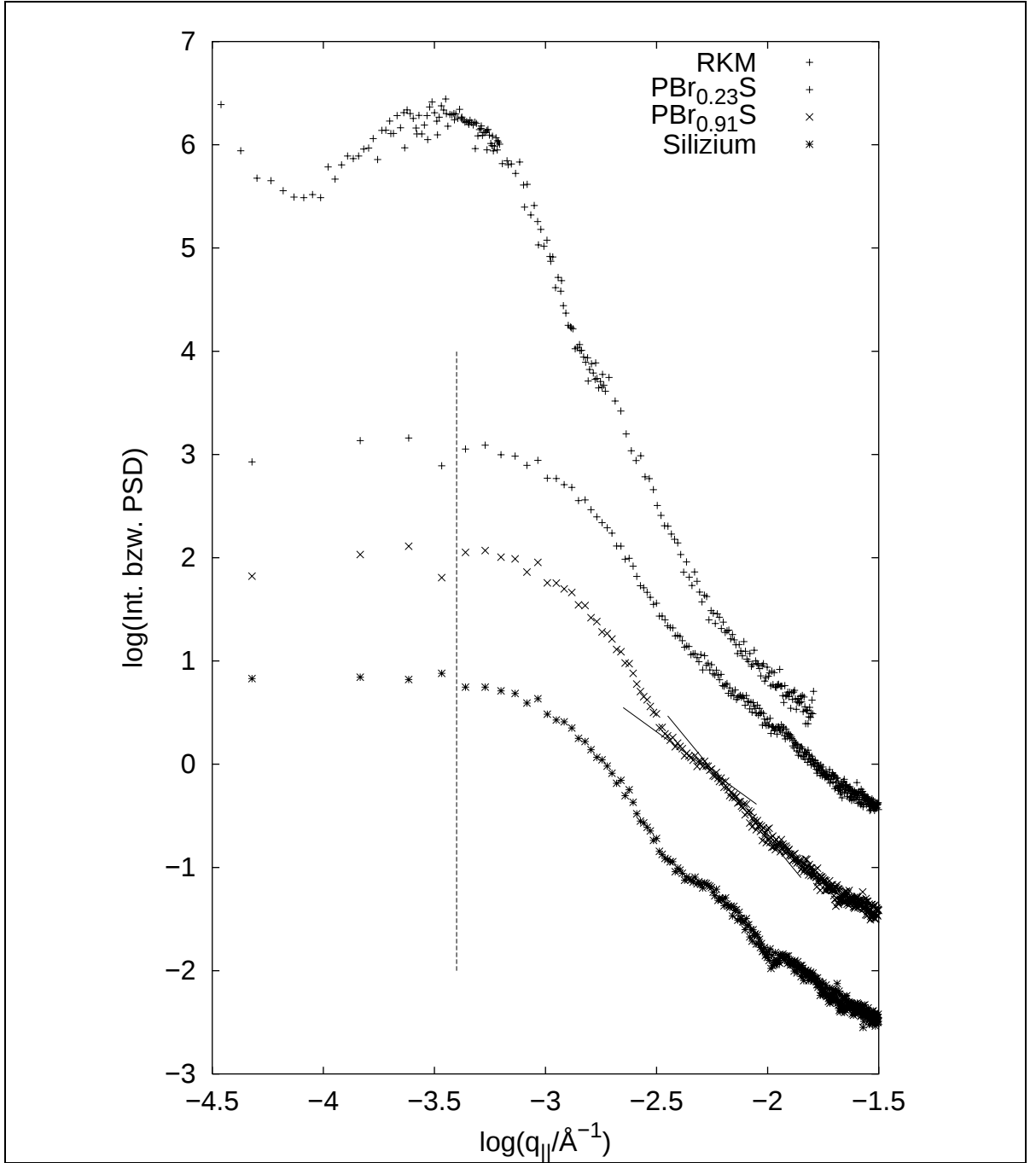


Abbildung B.31.: Vergleich der Streuung unter streifendem Einfall mit der Masterkurve der spektralen Leistungsdichte (RKM) des $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.23}\text{S}$ Mischungsfilms mit einer Zusammensetzung von $\phi = 0.37$: Die Streukurven wurden über ein q_z Intervall von $\Delta q_z = 7 \cdot 10^{-4} \text{Å}^{-1}$ integriert, um die Statistik zu verbessern, sowie senkrecht gegeneinander verschoben, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen. Die senkrechte Linie gibt die Auflösungsgrenze der Streuexperimente an.

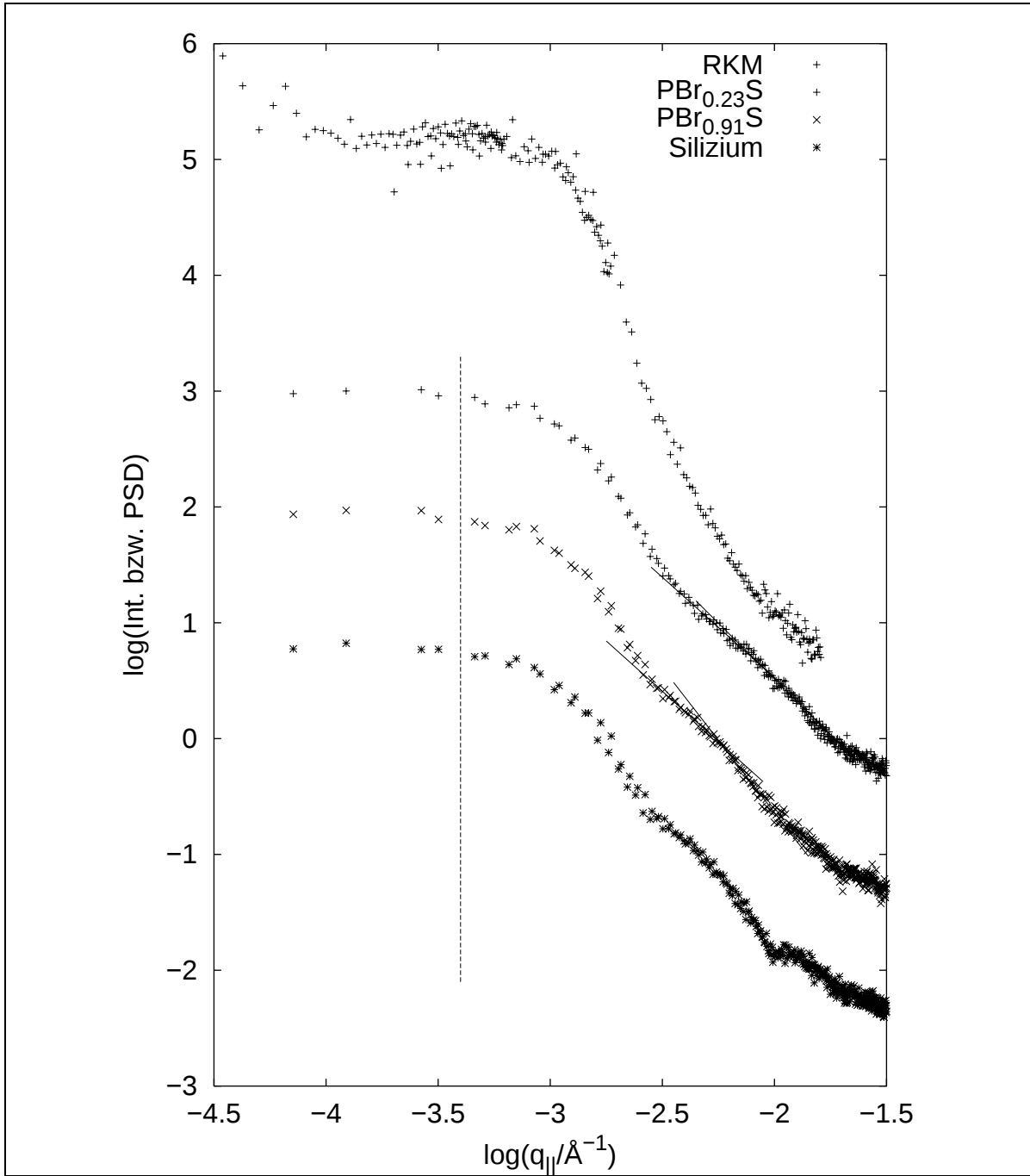


Abbildung B.32.: Vergleich der Streuung unter streifendem Einfall mit der Masterkurve der spektralen Leistungsdichte (RKM) des $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.23}\text{S}$ Mischungsfilms mit einer Zusammensetzung von $\phi = 0.13$: Die Streukurven wurden über ein q_z Intervall von $\Delta q_z = 7 \cdot 10^{-4} \text{Å}^{-1}$ integriert, um die Statistik zu verbessern, sowie senkrecht gegeneinander verschoben, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen. Die senkrechte Linie gibt die Auflösungsgrenze der Streuexperimente an.

C. Anhang zum Kapitel 8

C.1. Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen

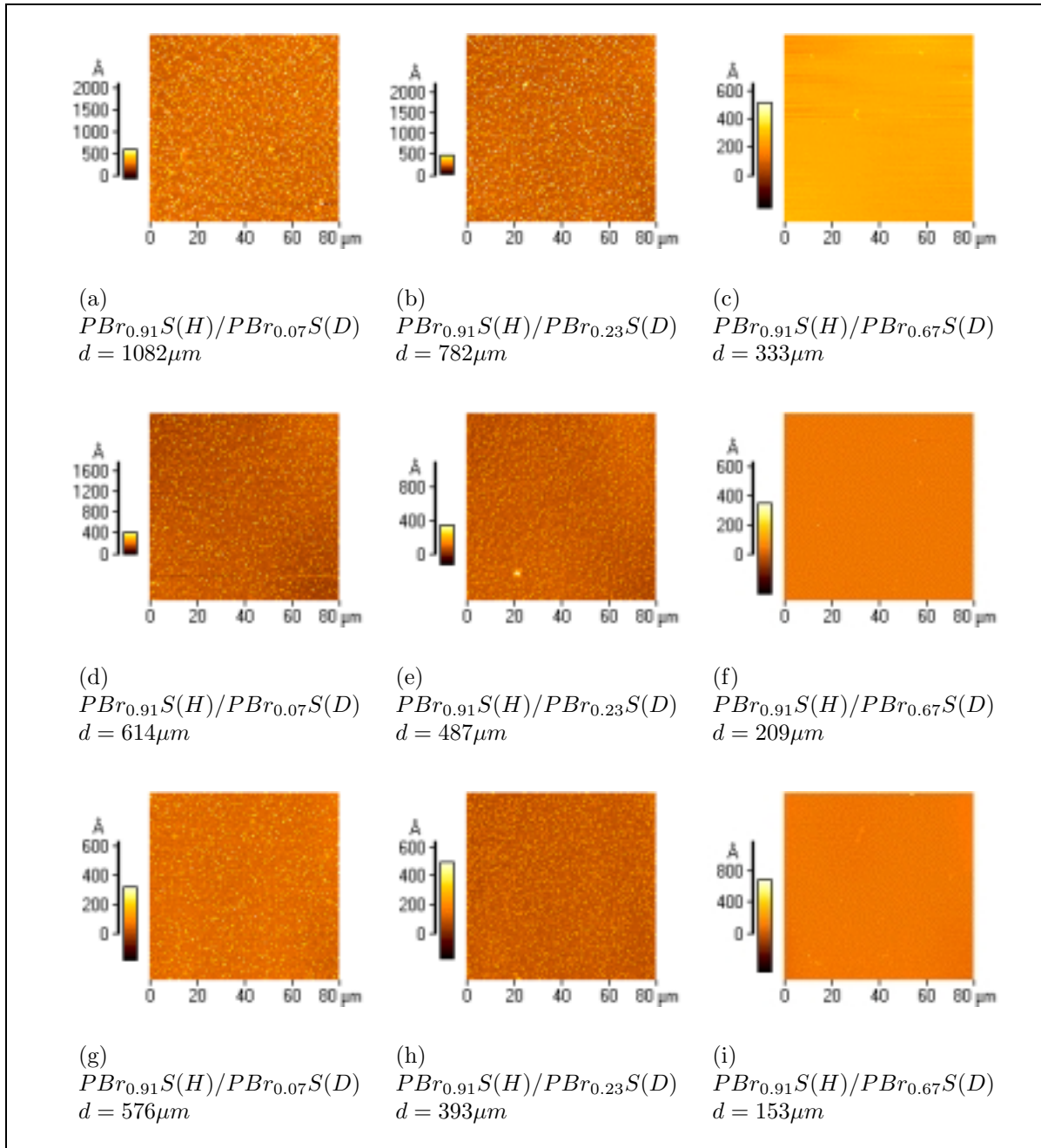


Abbildung C.1.: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen mit einem Scanbereich von $80\mu m$: Die Mischungszusammensetzung und die Gesamtfilmdicke der Filme sind in den Legenden angegeben.

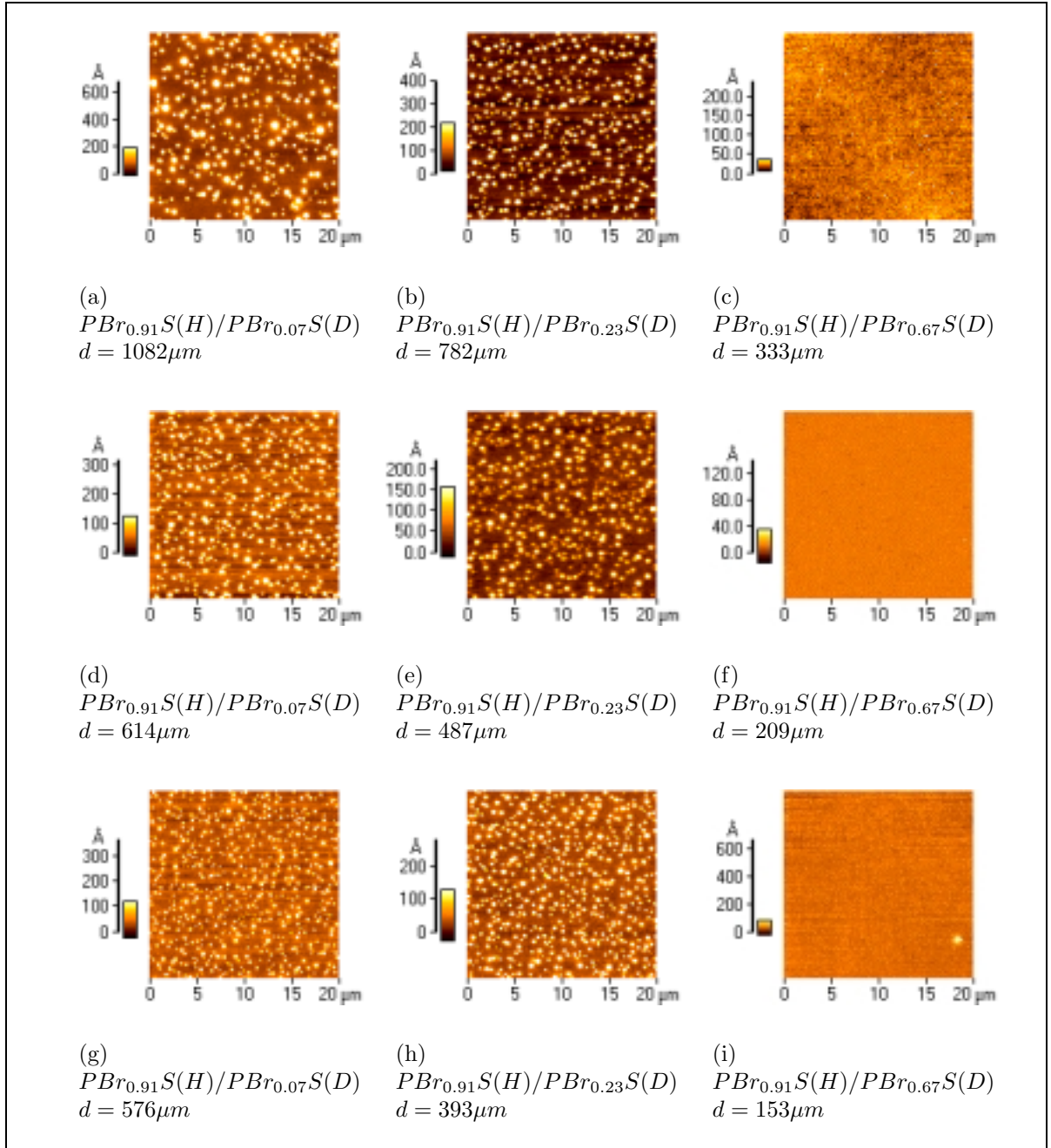


Abbildung C.2.: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen mit einem Scanbereich von $20\mu m$: Die Mischungszusammensetzung und die Gesamtfilmdicke der Filme sind in den Legenden angegeben.

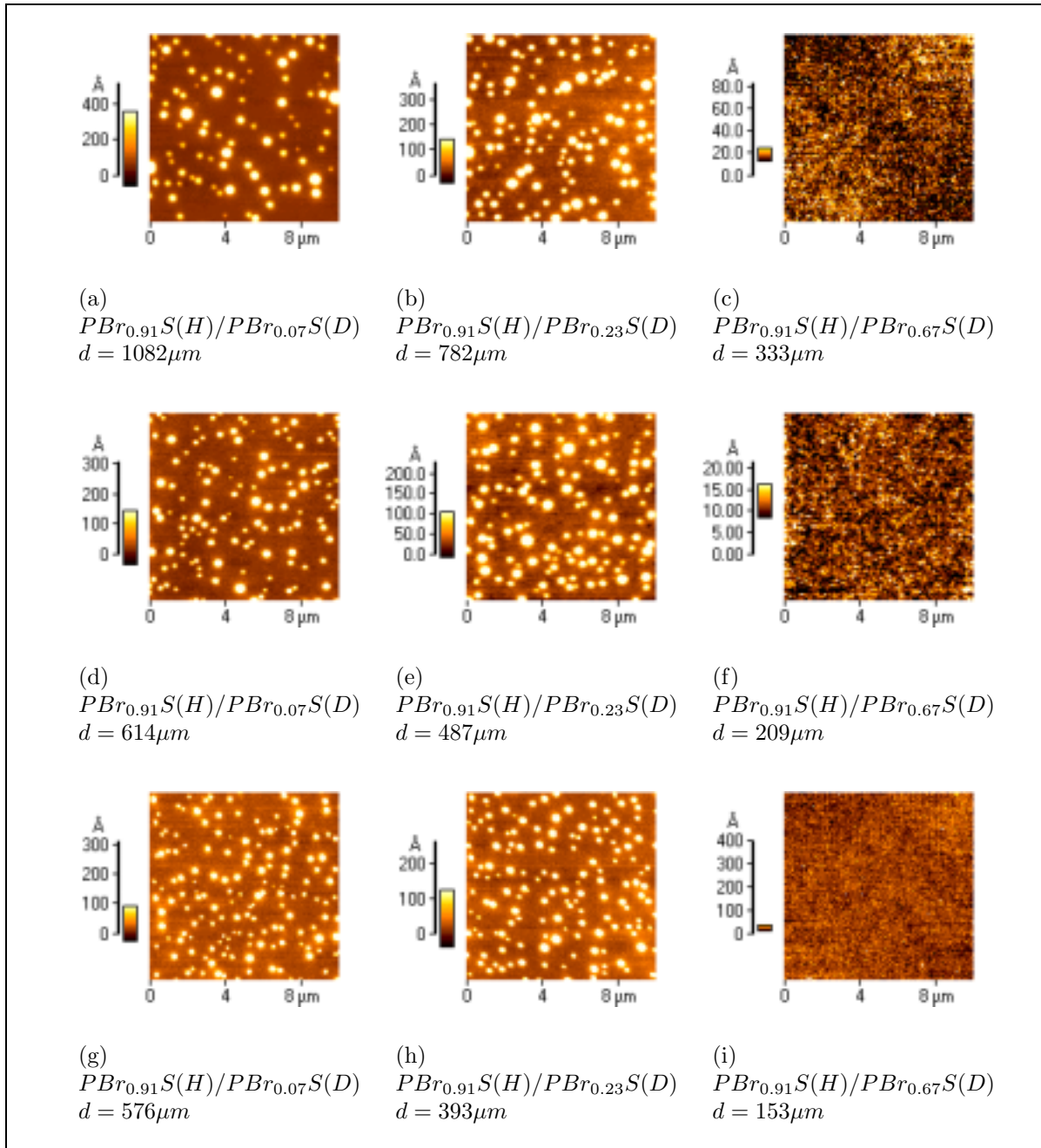


Abbildung C.3.: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen mit einem Scanbereich von $10\mu m$: Die Mischungszusammensetzung und die Gesamtfilmdicke der Filme sind in den Legenden angegeben.

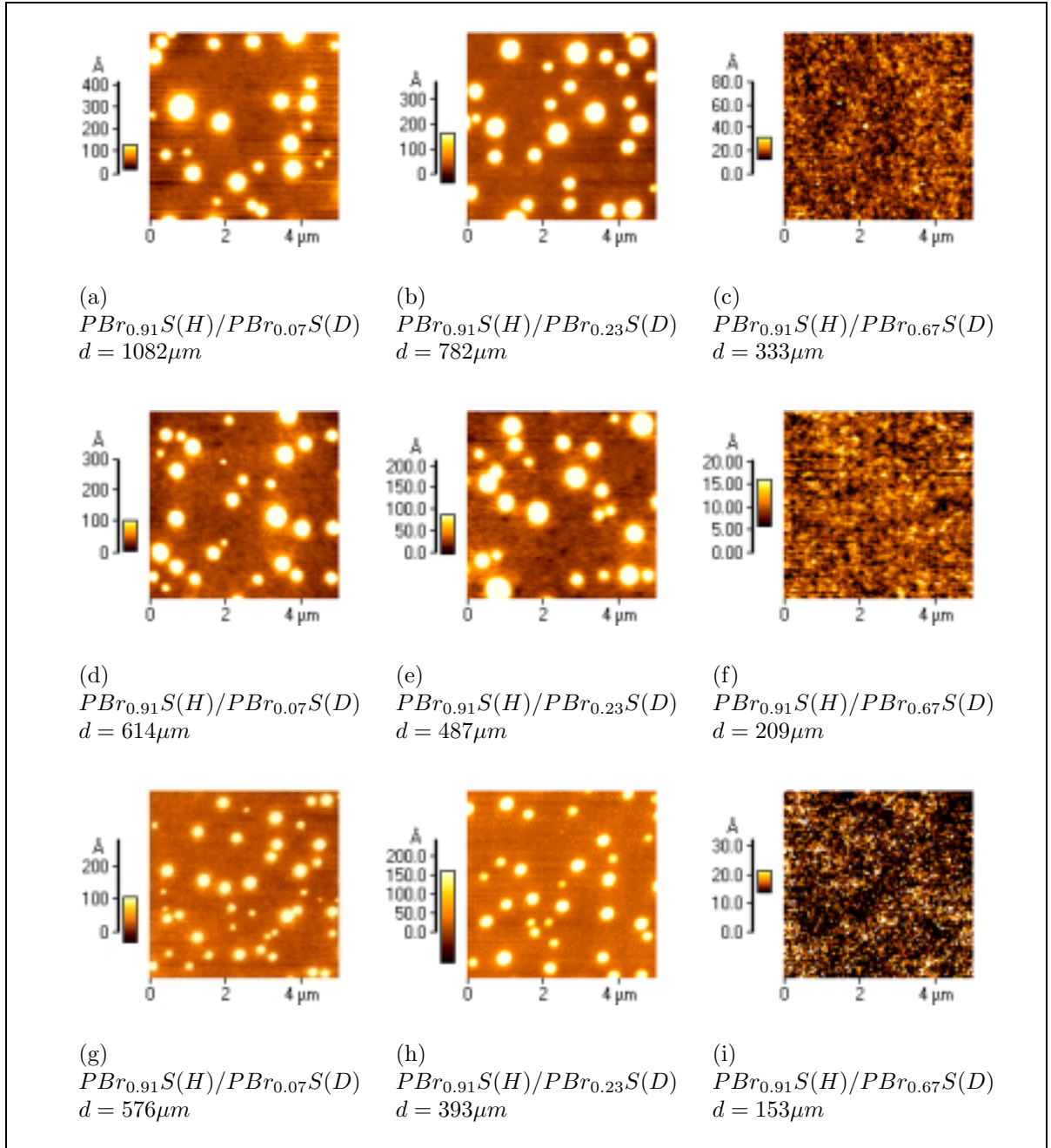


Abbildung C.4.: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen mit einem Scanbereich von $5\mu m$: Die Mischungszusammensetzung und die Gesamtfilmdicke der Filme sind in den Legenden angegeben.

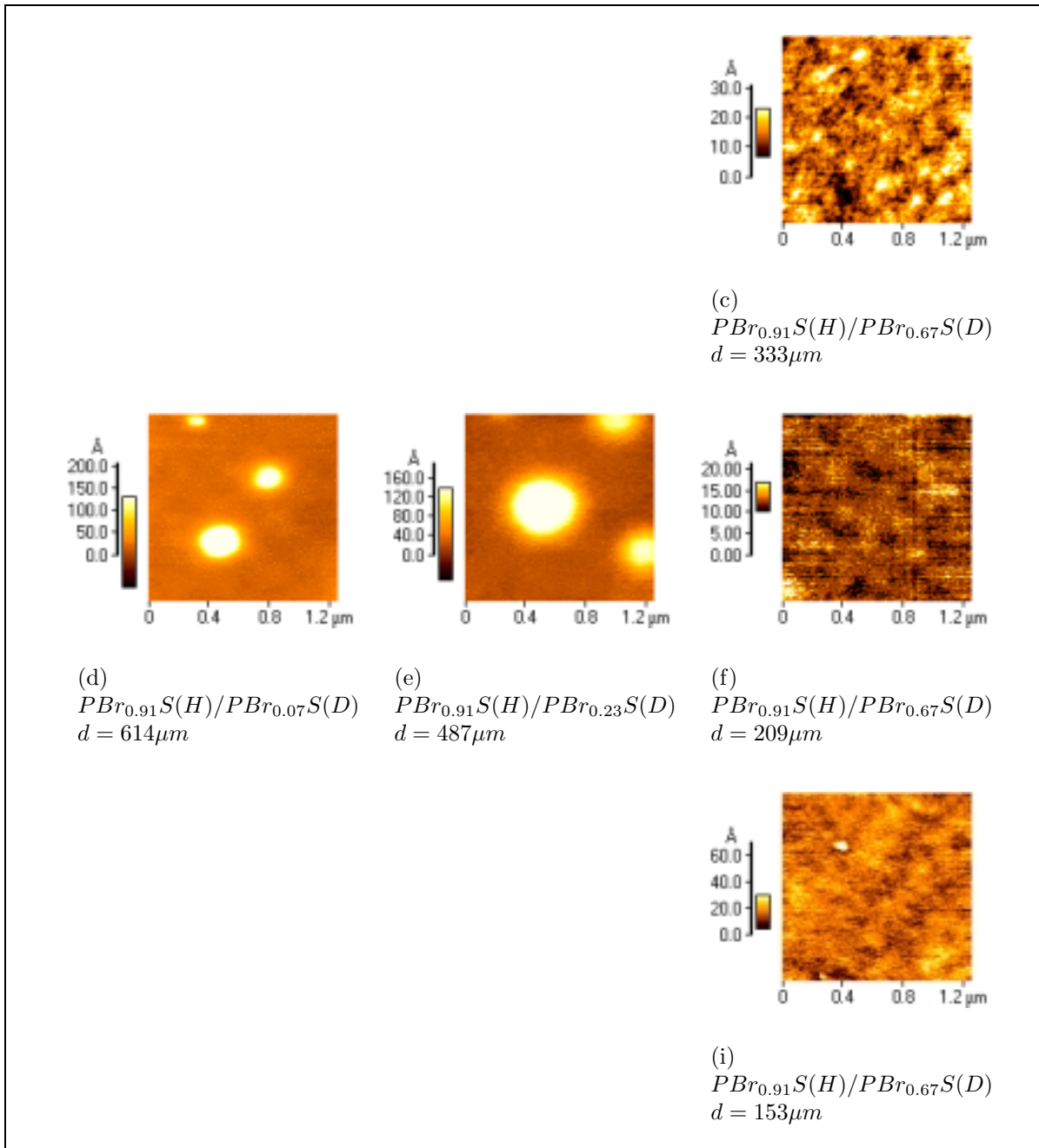


Abbildung C.5.: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen mit einem Scanbereich von $1.25\mu m$: Die Mischungszusammensetzung und die Gesamtfilmdicke der Filme sind in den Legenden angegeben.

C.2. Minkowski-Funktionale

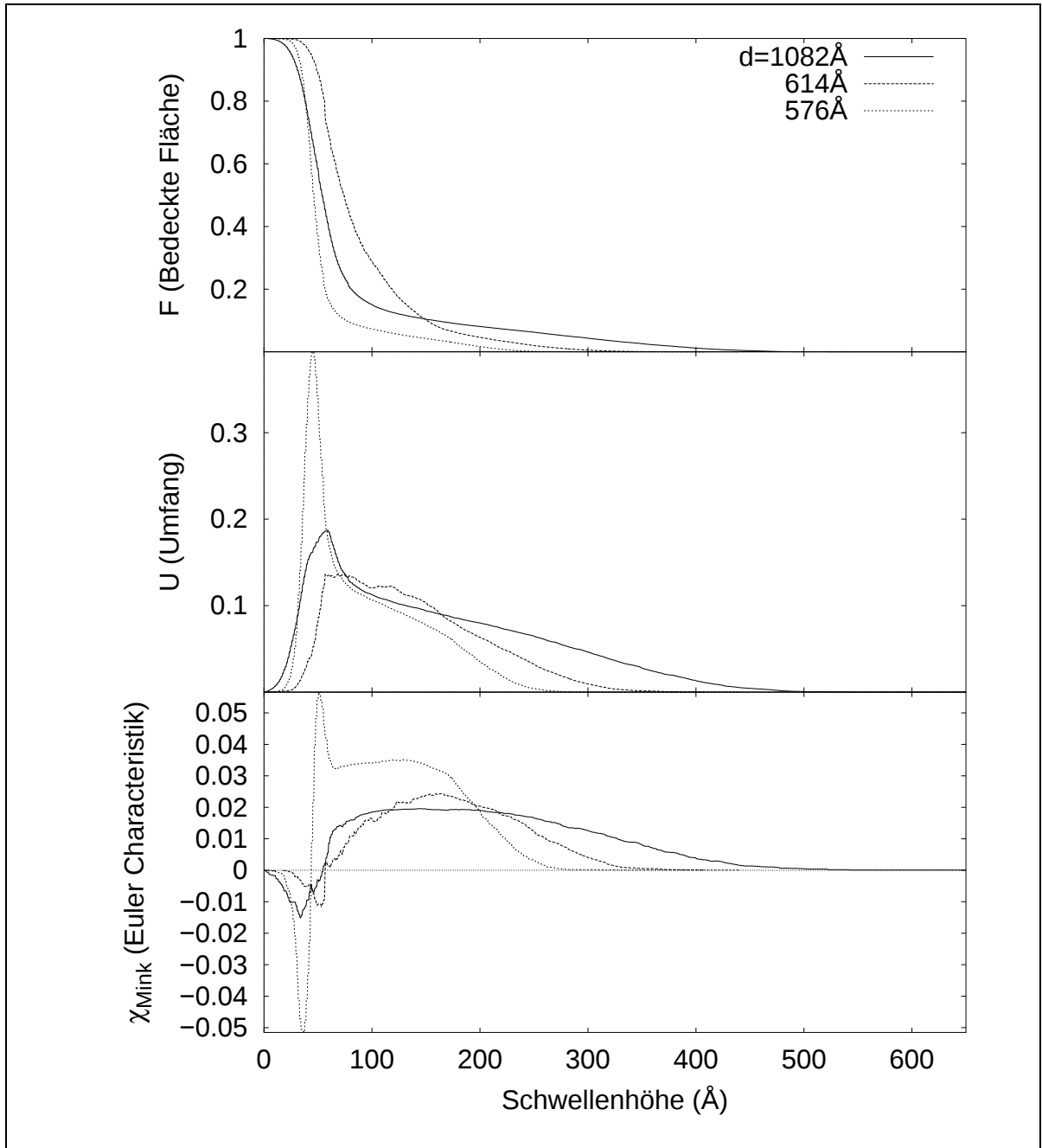


Abbildung C.6.: Minkowski-Funktionale der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.07}\text{S}$ Mischungsfilme, berechnet aus den $20\mu\text{m}$ RKM-Aufnahmen

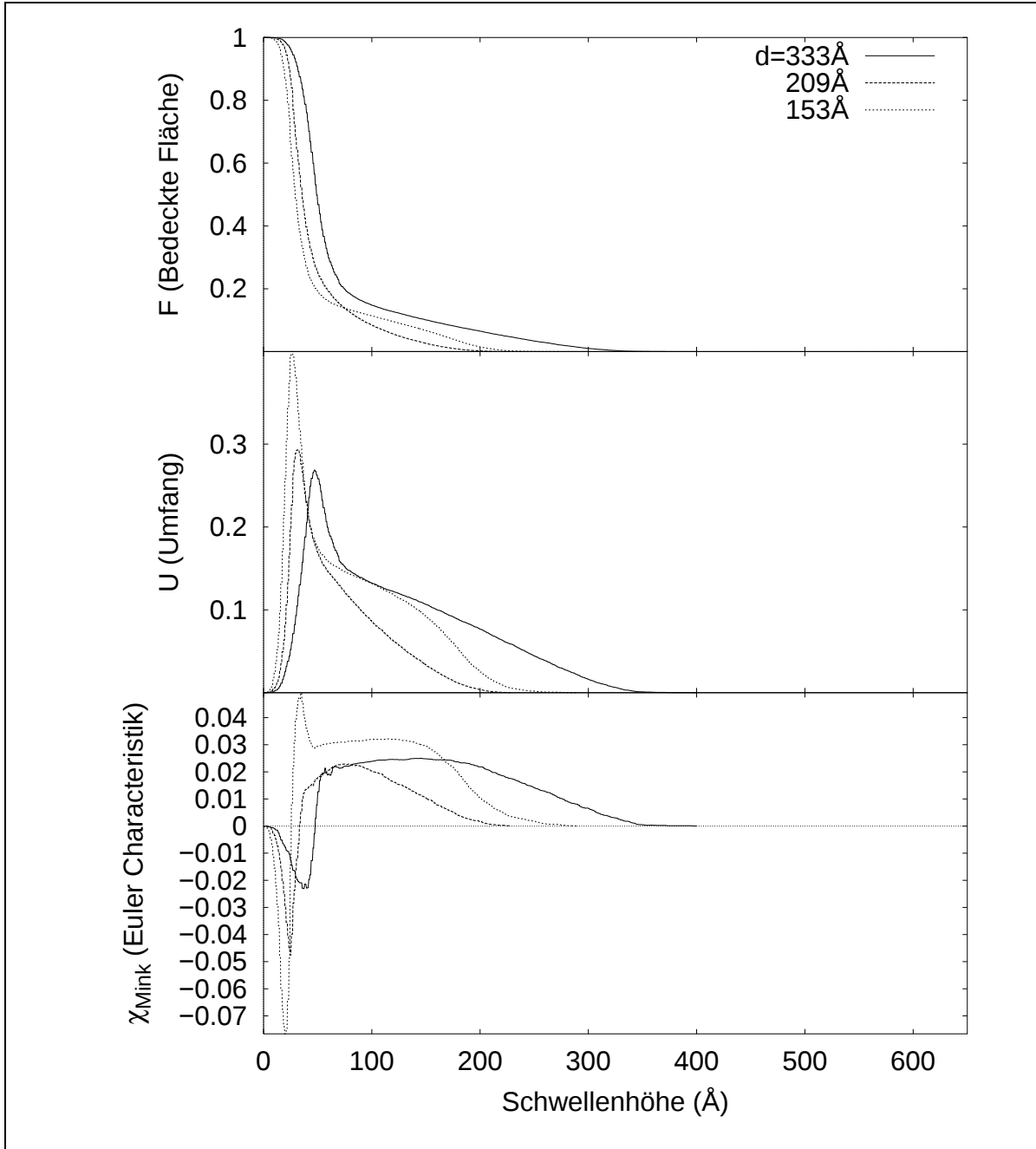


Abbildung C.7.: Minkowski-Funktionale der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.23}\text{S}$ Mischungsfilme, berechnet aus den $20\mu\text{m}$ RKM-Aufnahmen

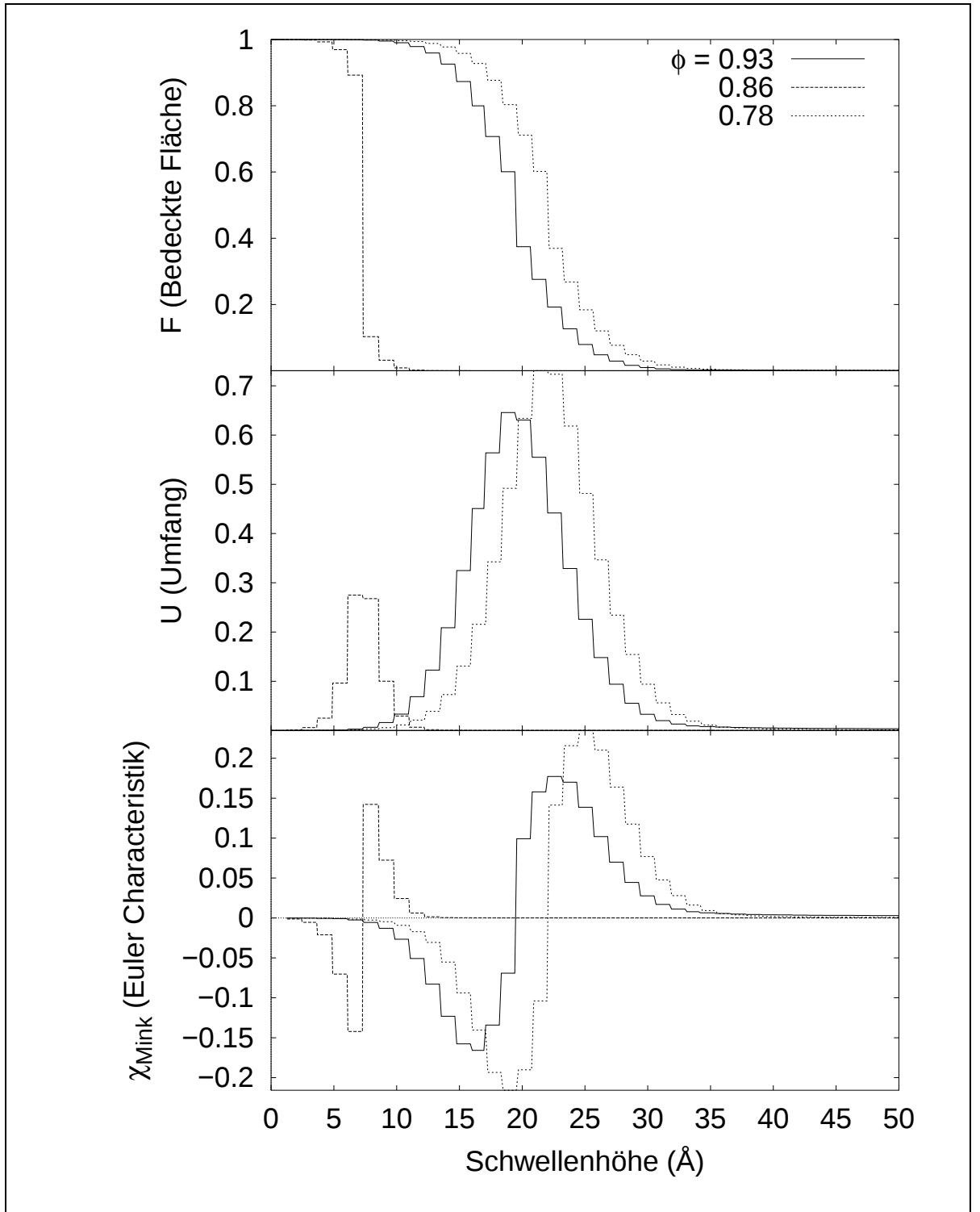


Abbildung C.8.: Minkowski-Funktionale der $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.67}\text{S}$ Mischungsfilme, berechnet aus den $20\mu\text{m}$ RKM-Aufnahmen

C.3. Röntgenreflexionsexperimente

Probe	Dicke (Å)	delta	beta	sigma(Å)
PBr _{0.91} S/PBr _{0.07} S	426	$3.83 \cdot 10^{-6}$	$2.51 \cdot 10^{-8}$	80
	292.39	$3.48 \cdot 10^{-6}$	$1.94 \cdot 10^{-8}$	4.9
	208.1	$3.67 \cdot 10^{-6}$	$1.70 \cdot 10^{-8}$	3.6
PBr _{0.91} S/PBr _{0.23} S	414.19	$3.64 \cdot 10^{-6}$	$1.70 \cdot 10^{-8}$	6
	264.78	$4.64 \cdot 10^{-6}$	$6.58 \cdot 10^{-8}$	10.4
	194.71	$3.77 \cdot 10^{-6}$	$2.35 \cdot 10^{-8}$	6.0
PBr _{0.91} S/PBr _{0.67} S	362.09	$4.54 \cdot 10^{-6}$	$6.44 \cdot 10^{-8}$	2.3
	227.65	$4.22 \cdot 10^{-6}$	$5.99 \cdot 10^{-8}$	4.5
	167.09	$4.28 \cdot 10^{-6}$	$6.07 \cdot 10^{-8}$	2.9
Substrat	5	$7.09 \cdot 10^{-6}$	$9.28 \cdot 10^{-8}$	5
	-	$7.54 \cdot 10^{-6}$	$1.72 \cdot 10^{-7}$	3.9

Tabelle C.1.: Streulängendichten der homogenen Unterfilme aus der Anpassung der Reflexionskurven der dünnen PBr_{0.91}S/PBr_{0.23}S Mischungsfilme durch eine Parratt Modell.

C.4. Out-of-plane Scans

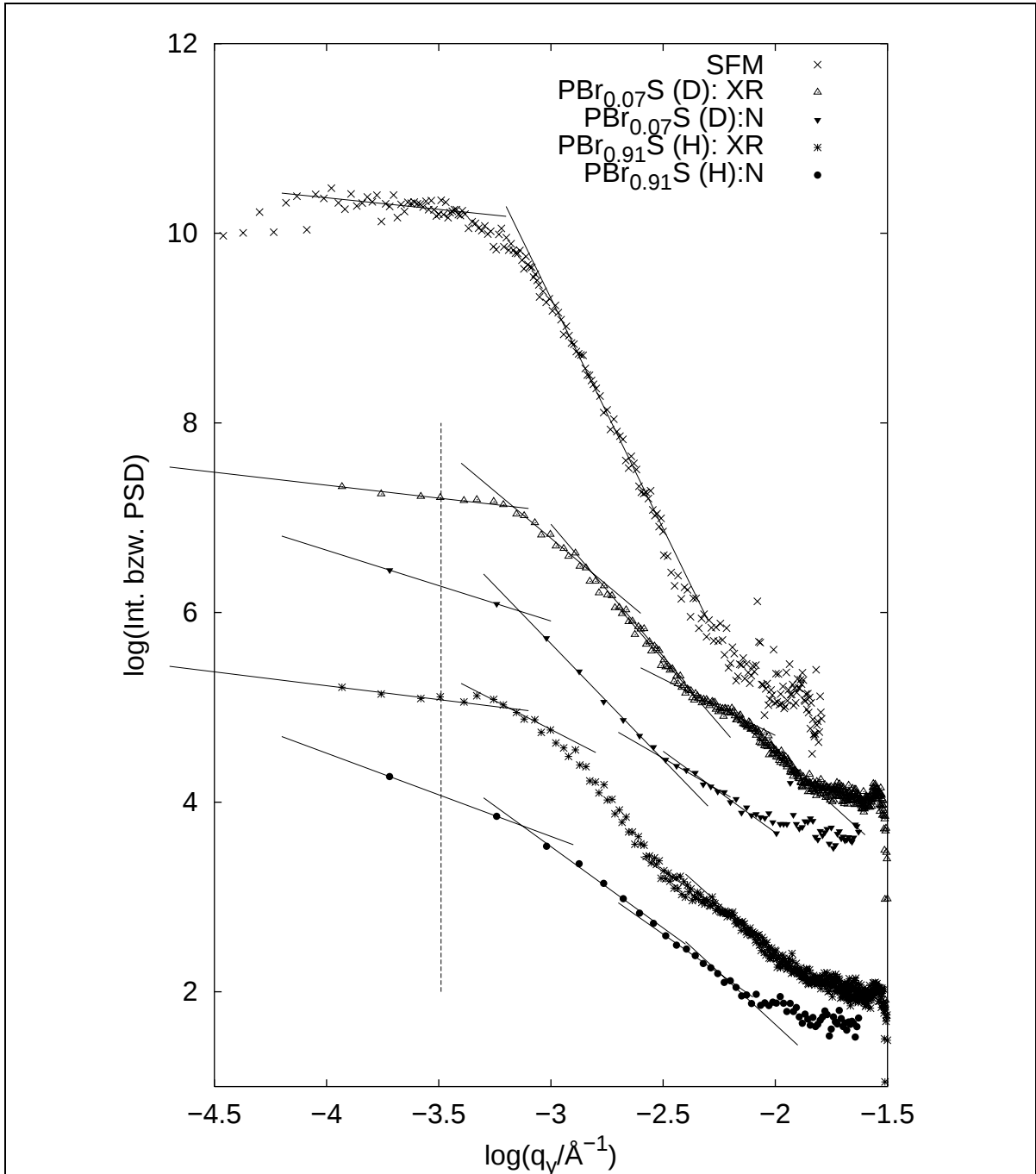


Abbildung C.9.: Vergleich der Streuung unter streifendem Einfall mit der Masterkurve der spektralen Leistungsdichte (RKM) des $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.07}\text{S}$ Mischungsfilms mit einer Dicke von $1084\text{\AA}$: Die Streukurven wurden über ein q_z Intervall von $\Delta q_z = 7 \cdot 10^{-4}\text{\AA}^{-1}$ (XR), $\Delta q_z = 16 \cdot 10^{-4}\text{\AA}^{-1}$ (N) integriert, um die Statistik zu verbessern, sowie senkrecht gegeneinander verschoben, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen. Die senkrechte Linie gibt die Auflösungsgrenze der Streuexperimente an.

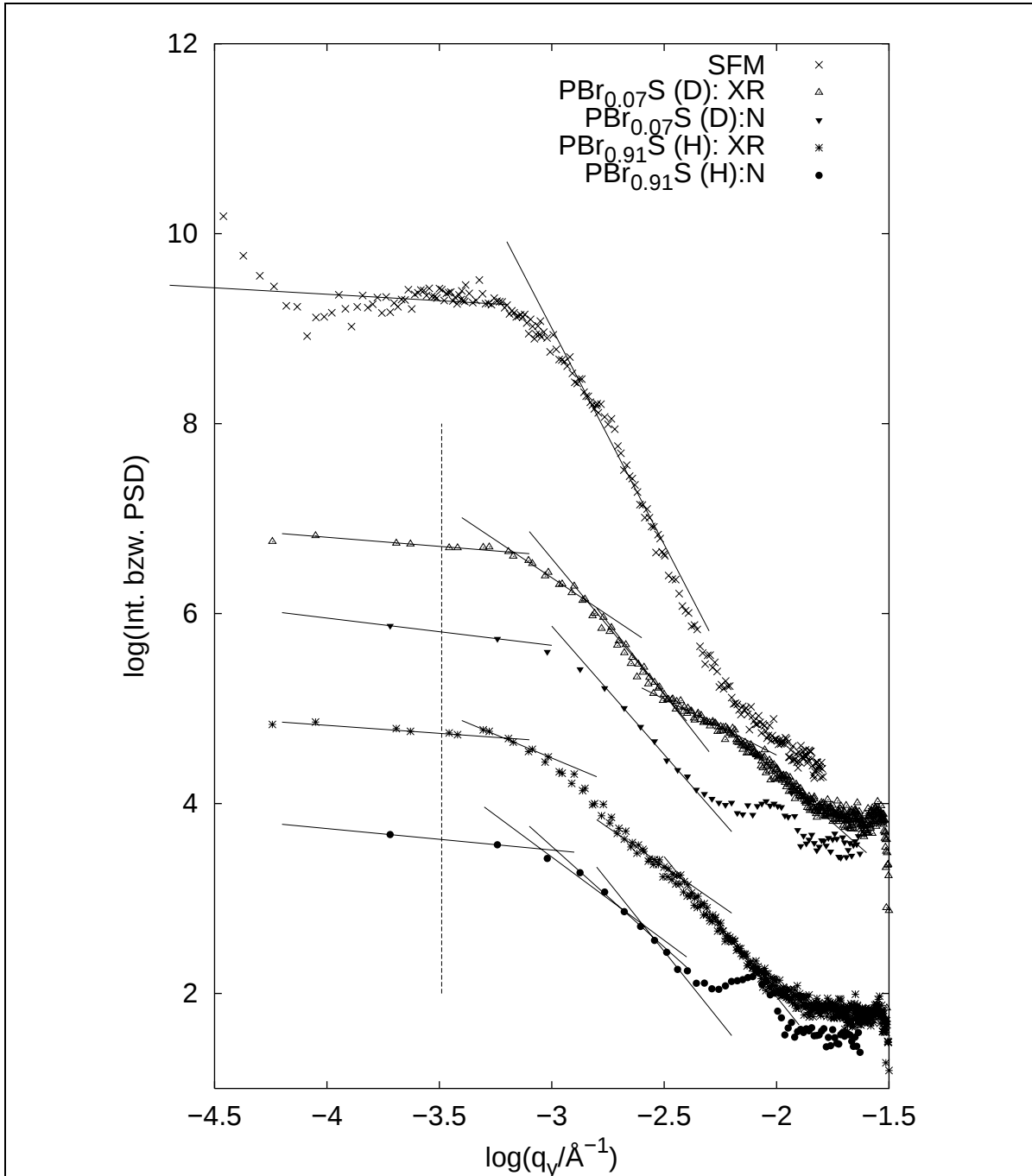


Abbildung C.10.: Vergleich der Streuung unter streifendem Einfall mit der Masterkurve der spektralen Leistungsdichte (RKM) des $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.07}\text{S}$ Mischungsfilms mit einer Dicke von $614\text{\AA}$: Die Streukurven wurden über ein q_z Intervall von $\Delta q_z = 7 \cdot 10^{-4}\text{\AA}^{-1}$ (XR), $\Delta q_z = 16 \cdot 10^{-4}\text{\AA}^{-1}$ (N) integriert, um die Statistik zu verbessern, sowie senkrecht gegeneinander verschoben, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen. Die senkrechte Linie gibt die Auflösungsgrenze der Streuexperimente an.

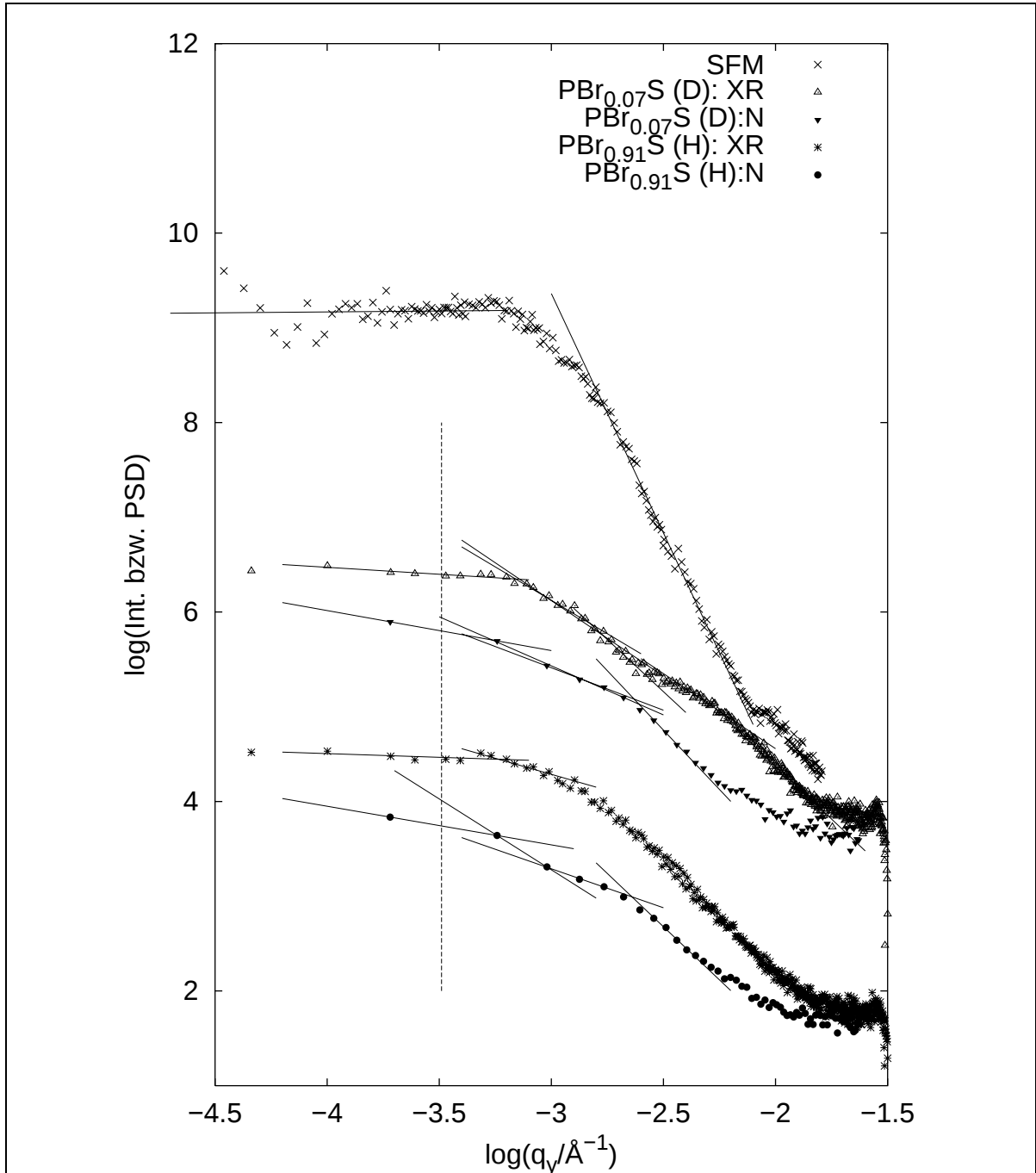


Abbildung C.11.: Vergleich der Streuung unter streifendem Einfall mit der Masterkurve der spektralen Leistungsdichte (RKM) des $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.07}\text{S}$ Mischungsfilms mit einer Dicke von $576\text{\AA}$: Die Streukurven wurden über ein q_z Intervall von $\Delta q_z = 7 \cdot 10^{-4}\text{\AA}^{-1}$ (XR), $\Delta q_z = 16 \cdot 10^{-4}\text{\AA}^{-1}$ (N) integriert, um die Statistik zu verbessern, sowie senkrecht gegeneinander verschoben, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen. Die senkrechte Linie gibt die Auflösungsgrenze der Streuexperimente an.

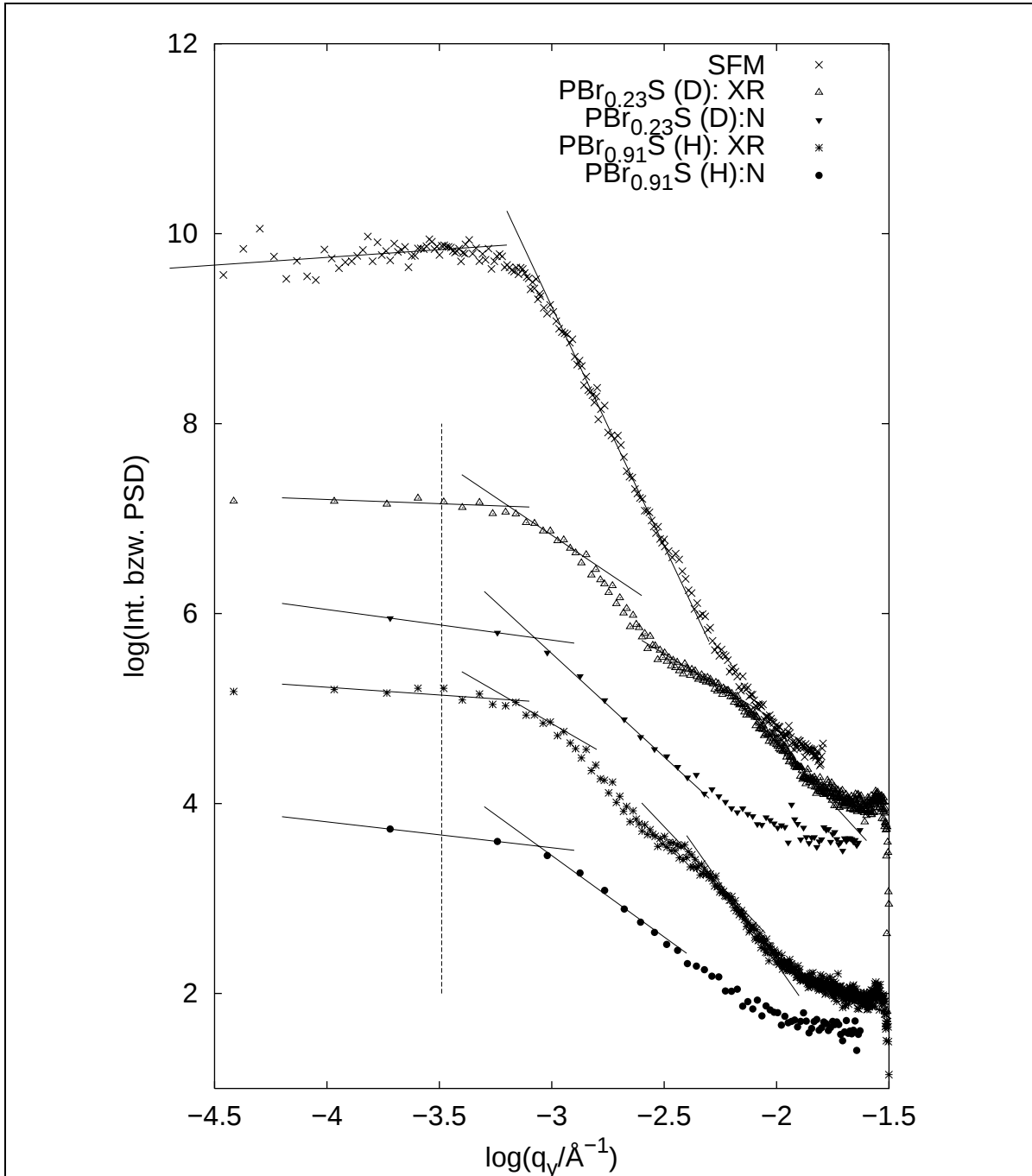


Abbildung C.12.: Vergleich der Streuung unter streifendem Einfall mit der Masterkurve der spektralen Leistungsdichte (RKM) des PBr_{0.91}S/PBr_{0.23}S Mischungsfilms mit einer Dicke von 782Å: Die Streukurven wurden über ein q_z Intervall von $\Delta q_z = 7 \cdot 10^{-4} \text{Å}^{-1}$ (XR), $\Delta q_z = 16 \cdot 10^{-4} \text{Å}^{-1}$ (N) integriert, um die Statistik zu verbessern, sowie senkrecht gegeneinander verschoben, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen. Die senkrechte Linie gibt die Auflösungsgrenze der Streuexperimente an.

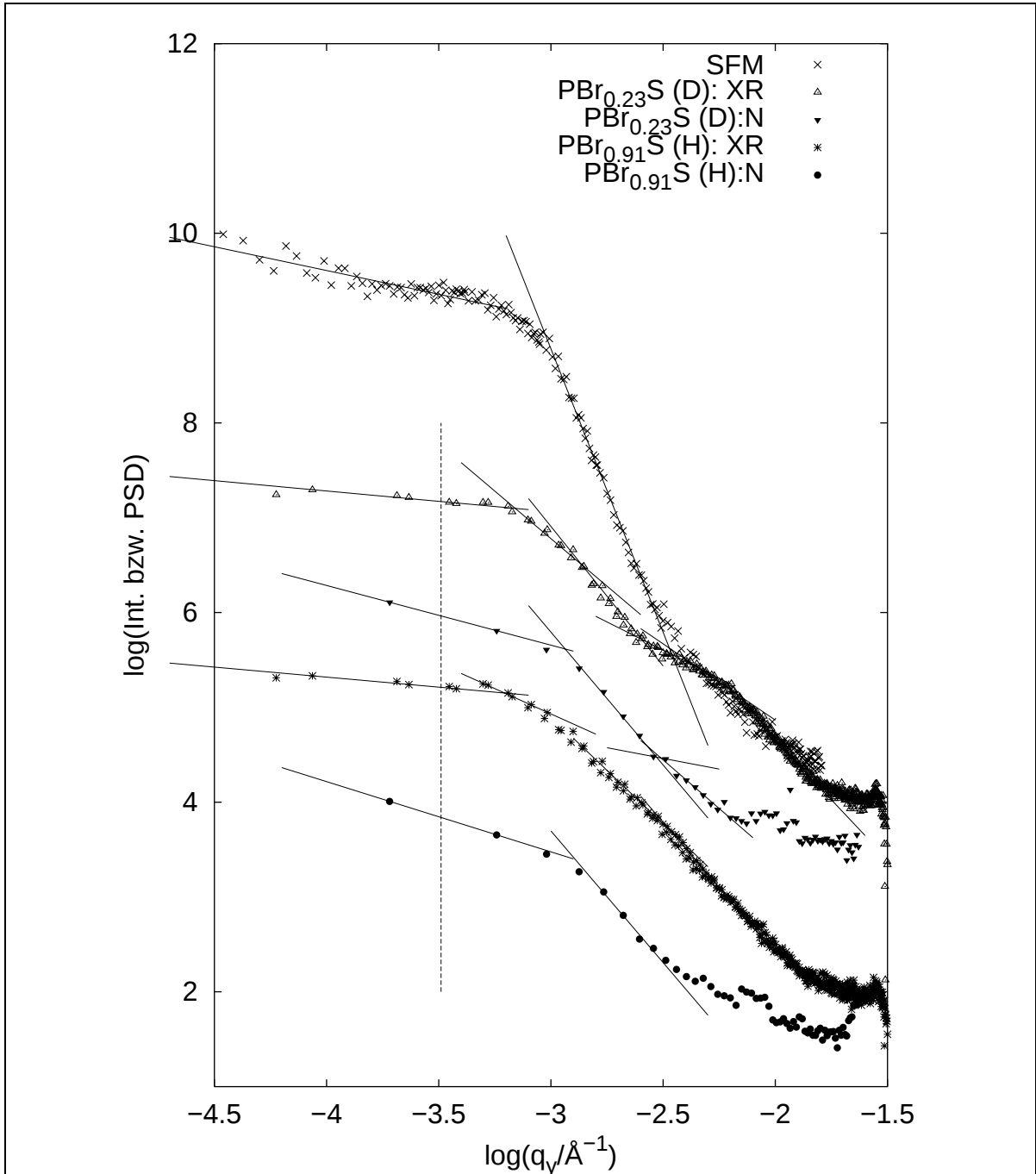


Abbildung C.13.: Vergleich der Streuung unter streifendem Einfall mit der Masterkurve der spektralen Leistungsdichte (RKM) des $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.23}\text{S}$ Mischungsfilms mit einer Dicke von $487\text{\AA}$: Die Streukurven wurden über ein q_z Intervall von $\Delta q_z = 7 \cdot 10^{-4}\text{\AA}^{-1}$ (XR), $\Delta q_z = 16 \cdot 10^{-4}\text{\AA}^{-1}$ (N) integriert, um die Statistik zu verbessern, sowie senkrecht gegeneinander verschoben, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen. Die senkrechte Linie gibt die Auflösungsgrenze der Streuexperimente an.

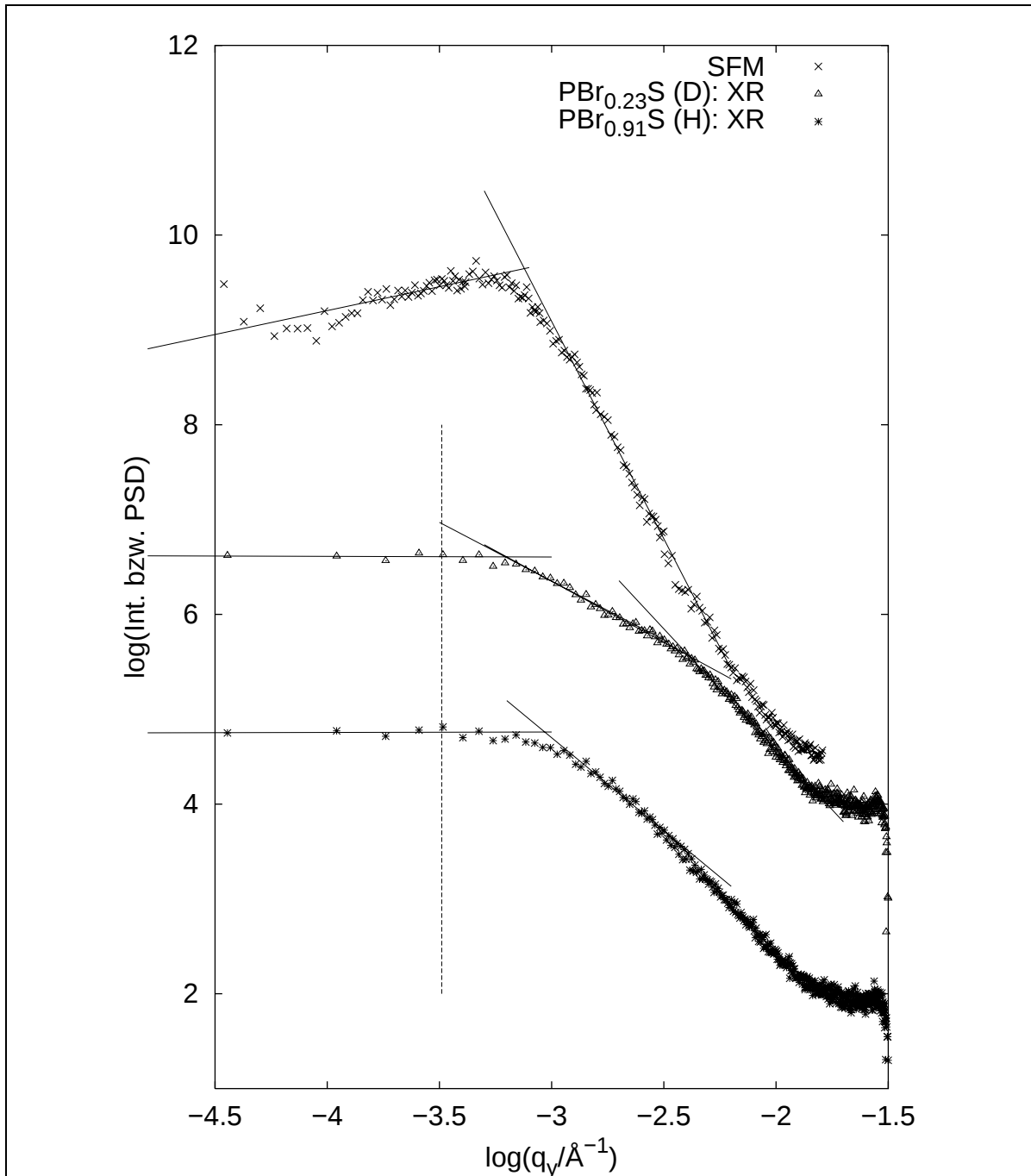


Abbildung C.14.: Vergleich der Streuung unter streifendem Einfall mit der Masterkurve der spektralen Leistungsdichte (RKM) des PBr_{0.91}S/PBr_{0.23}S Mischungsfilms mit einer Dicke von 393Å: Die Streukurven wurden über ein q_z Intervall von $\Delta q_z = 7 \cdot 10^{-4} \text{Å}^{-1}$ (XR), $\Delta q_z = 16 \cdot 10^{-4} \text{Å}^{-1}$ (N) integriert, um die Statistik zu verbessern, sowie senkrecht gegeneinander verschoben, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen. Die senkrechte Linie gibt die Auflösungsgrenze der Streuexperimente an.

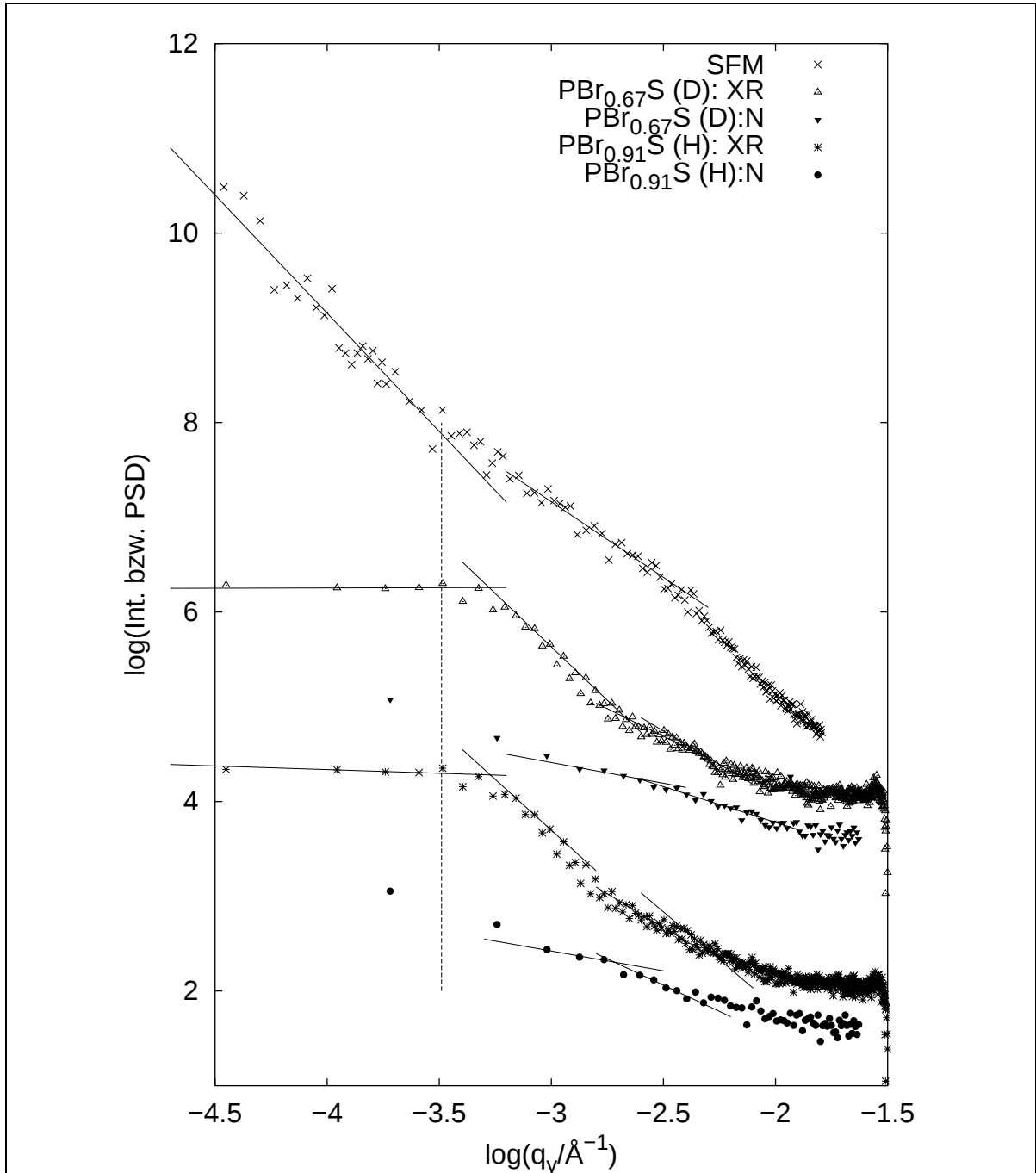


Abbildung C.15.: Vergleich der Streuung unter streifendem Einfall mit der Masterkurve der spektralen Leistungsdichte (RKM) des $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.67}\text{S}$ Mischungsfilms mit einer Dicke von $333\text{\AA}$: Die Streukurven wurden über ein q_z Intervall von $\Delta q_z = 7 \cdot 10^{-4}\text{\AA}^{-1}$ (XR), $\Delta q_z = 16 \cdot 10^{-4}\text{\AA}^{-1}$ (N) integriert, um die Statistik zu verbessern, sowie senkrecht gegeneinander verschoben, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen. Die senkrechte Linie gibt die Auflösungsgrenze der Streuexperimente an.

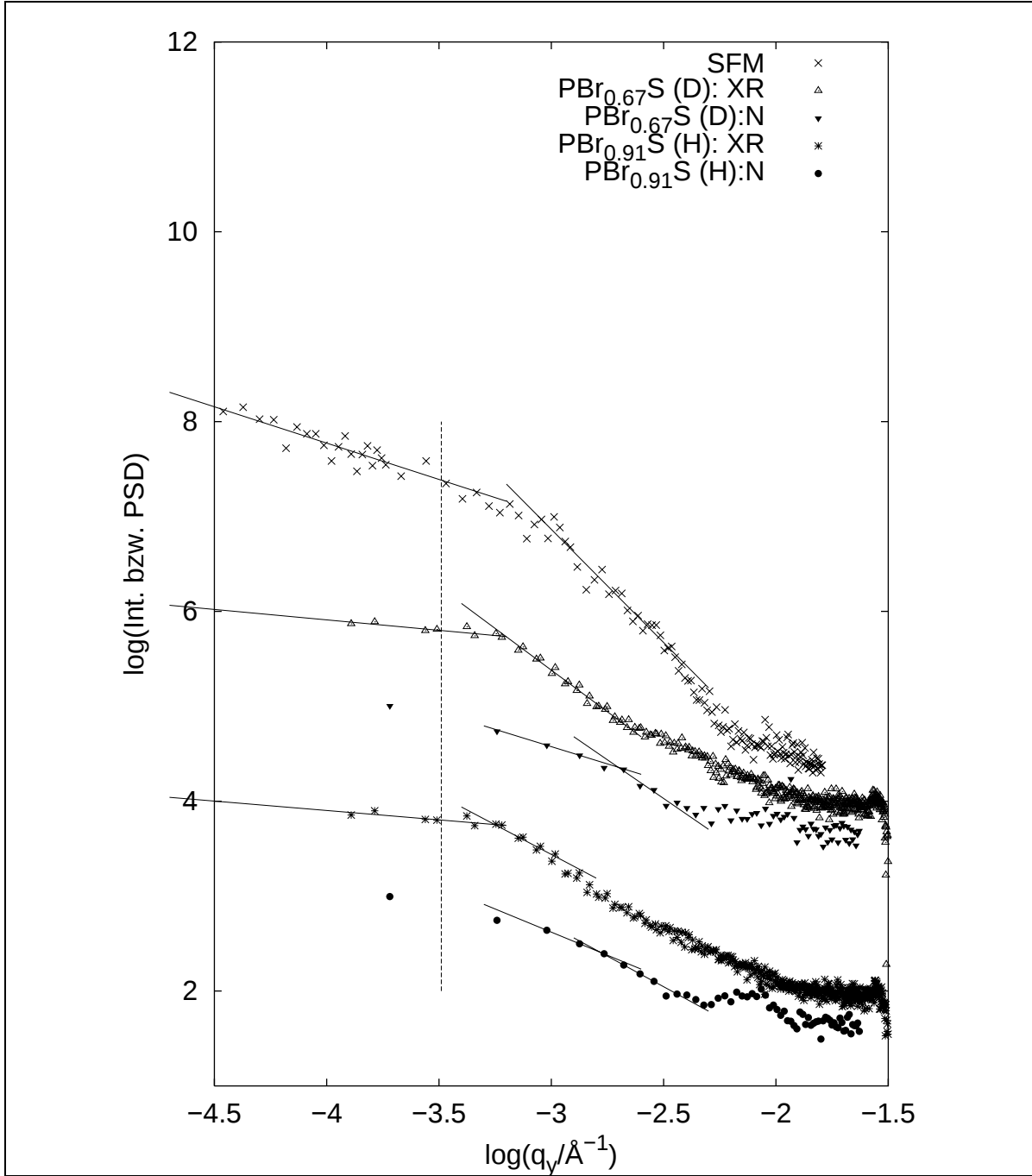


Abbildung C.16.: Vergleich der Streuung unter streifendem Einfall mit der Masterkurve der spektralen Leistungsdichte (RKM) des PBr_{0.91}S/PBr_{0.67}S Mischungsfilms mit einer Dicke von 209Å: Die Streukurven wurden über ein q_z Intervall von $\Delta q_z = 7 \cdot 10^{-4} \text{Å}^{-1}$ (XR), $\Delta q_z = 16 \cdot 10^{-4} \text{Å}^{-1}$ (N) integriert, um die Statistik zu verbessern, sowie senkrecht gegeneinander verschoben, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen. Die senkrechte Linie gibt die Auflösungsgrenze der Streuexperimente an.

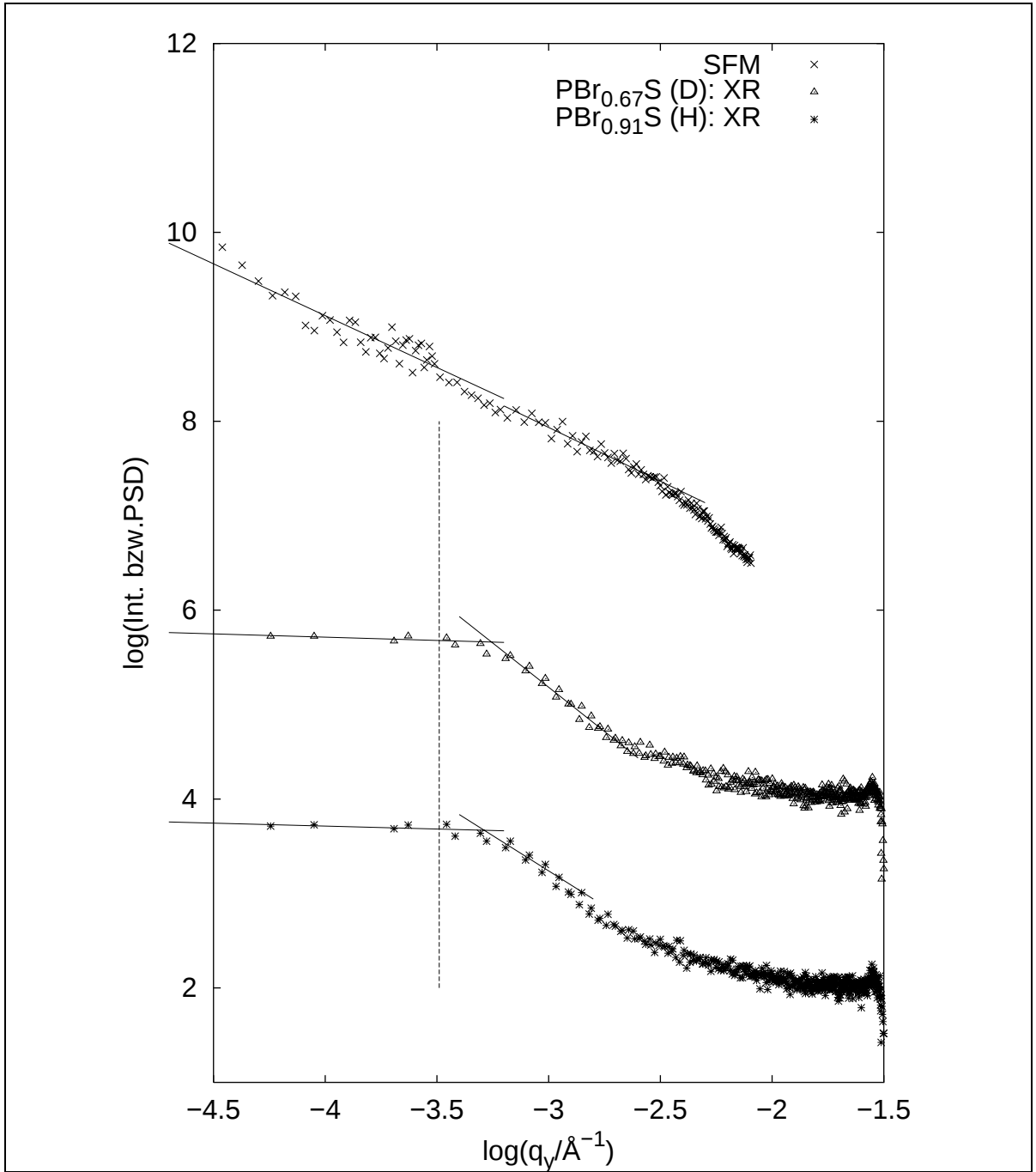


Abbildung C.17.: Vergleich der Streuung unter streifendem Einfall mit der Masterkurve der spektralen Leistungsdichte (RKM) des $\text{PBr}_{0.91}\text{S}/\text{PBr}_{0.67}\text{S}$ Mischungsfilms mit einer Dicke von $153\text{\AA}$: Die Streukurven wurden über ein q_z Intervall von $\Delta q_z = 7 \cdot 10^{-4}\text{\AA}^{-1}$ (XR), $\Delta q_z = 16 \cdot 10^{-4}\text{\AA}^{-1}$ (N) integriert, um die Statistik zu verbessern, sowie senkrecht gegeneinander verschoben, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen. Die senkrechte Linie gibt die Auflösungsgrenze der Streuexperimente an.

D. Anhang zum Kapitel 9

Röntgenreflexionsexperimente

Probe	Dicke (Å)	delta	beta	sigma(Å)
PBr _{0.91} S/PBr _{0.67} S	362	$5.21 \cdot 10^{-6}$	$7.51 \cdot 10^{-8}$	16
	362	$5.13 \cdot 10^{-6}$	$7.28 \cdot 10^{-8}$	16
	367	$5.06 \cdot 10^{-6}$	$7.1 \cdot 10^{-8}$	14
	367	$5.02 \cdot 10^{-6}$	$6.87 \cdot 10^{-8}$	17
	367	$4.94 \cdot 10^{-6}$	$6.64 \cdot 10^{-8}$	17
Substrat	5	$7.09 \cdot 10^{-6}$	$9.29 \cdot 10^{-8}$	9
	-	$7.55 \cdot 10^{-6}$	$1.73 \cdot 10^{-7}$	5

Tabelle D.1.: Streulängendichten der homogenen Unterfilme aus der Anpassung der Reflexionskurven der dünnen PBr_{0.91}S/PBr_{0.67}S Mischungsfilme durch eine Parratt Modell.

E. Optische Konstanten der verwendeten Materialien

	$\lambda = 1.38\text{\AA}$		$\lambda = 1.5406\text{\AA}$	
	$\delta \cdot 10^6$	$\beta \cdot 10^7$	$\delta \cdot 10^6$	$\beta \cdot 10^7$
Si ($\rho = 2.33$)	6.07	1.39	7.56	1.73
SiO ₂ ($\rho = 2.2$)	5.71	0.75	7.10	0.93
Kronglas	5.62	4.57	7.0	5.7
Quarzglas	6.05	1.68	7.54	2.09
PS (H; $\rho = 1.048$)	2.91	0.04	3.62	0.05
PS (D; $\rho = 1.048$)	2.7	0.03	3.36	0.04
PBr _{0.91} S (H)	4.17	0.6	5.20	0.75
PBr _{0.07} S (D)	2.8	0.08	3.49	0.1
PBr _{0.23} S (D)	3.03	0.17	3.77	0.22
PBr _{0.67} S (D)	3.66	0.44	4.57	0.54
PMMA			3.97	0.05
PpMS			4.18	0.05
PBr _{1.09} S (H)	4.43	0.71	5.52	0.88
PBr _{0.72} S (H)	3.86	0.47	4.82	0.58
PBr _{0.69} S (H)	3.60	0.41	4.49	0.51
PBr _{0.47} S (H)	3.56	0.33	4.43	0.42
PBr _{0.63} S (D)	3.60	0.41	4.49	0.51

Tabelle E.1.: Optische Konstanten für Röntgenexperimente: Aufgeführt sind die Konstanten für die in dieser Arbeit verwendeten Polymere und einiger anderer gebräuchlicher Polymere und Substrate. (Basierend auf den Angaben aus [164])

	$\lambda = 4.3\text{\AA}$		$\lambda = 6.55\text{\AA}$	
	$\delta \cdot 10^6$	$\beta \cdot 10^7$	$\delta \cdot 10^6$	$\beta \cdot 10^7$
Si ($\rho = 2.33$)	6.09	0	14.14	0
SiO ₂ ($\rho = 2.2$)	10.15	0	23.55	0
PS (H; $\rho = 1.048$)	4.15	0	9.63	0
PS (D; $\rho = 1.048$)	17.65	0	40.95	0
PBr _{0.91} S (H)	5.47	0	12.69	0
PBr _{0.07} S (D)	17.58	0	40.79	0
PBr _{0.23} S (D)	17.45	0	40.49	0
PBr _{0.67} S (D)	17.18	0	39.86	0
PBr _{1.09} S (H)	5.74	0	13.32	0
PBr _{0.72} S (H)	5.19	0	12.04	0
PBr _{0.69} S (H)	5.14	0	11.93	0
PBr _{0.47} S (H)	4.82	0	11.18	0
PBr _{0.63} S (D)	17.2	0	39.91	0

Tabelle E.2.: Optische Konstanten für Neutronenexperimente: Aufgeführt sind die Konstanten für die in dieser Arbeit verwendeten Polymere und einige andere gebräuchliche Polymere und Substrate. (Basierend aus den Angaben aus [164])

F. Verknüpfung von Orts- und Impulsraum

Da Streuexperimente gängiger Weise im Impulsraum beschrieben werden, müssen die Realraumgrößen α_i , α_f , Φ und n in den Impulsraum transformiert werden. Dabei ist zu beachten, dass der Impulsübertrag $q_\perp$ nur außerhalb des Mediums ausschließlich real ist.

$$\begin{aligned}
 k_0 &= \frac{2\pi}{\lambda} \\
 k_c^2 &= k_0^2 (1 - n^2) \\
 \vec{k}_i &= k_0 \begin{pmatrix} \cos \alpha_i \\ 0 \\ -\sin \alpha_i \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{k}_f = k_0 \begin{pmatrix} \cos \Phi \cos \alpha_f \\ \sin \Phi \cos \alpha_f \\ \sin \alpha_f \end{pmatrix} \\
 \vec{q} &= \vec{k}_f - \vec{k}_i \\
 \vec{q}_\parallel = \vec{\tilde{q}}_\parallel &= \begin{pmatrix} \vec{q}_x \\ \vec{q}_y \end{pmatrix} = k_0 \begin{pmatrix} \cos \Phi \cos \alpha_f - \cos \alpha_i \\ \sin \Phi \cos \alpha_f \end{pmatrix} \\
 \vec{q}_\perp = \vec{q}_z &= k_0 (\sin \alpha_f + \sin \alpha_i)
 \end{aligned}$$

Falls Absorption im Medium auftritt, ist $\tilde{q}_\perp$ im Medium komplex

$$\begin{aligned}
 \tilde{q}_\perp &= k_0 \left(\sqrt{\sin^2 \alpha_i - \sin^2 \alpha_c + 2i\gamma} + \sqrt{\sin^2 \alpha_f - \sin^2 \alpha_c + 2i\gamma} \right) \\
 \text{wobei } \gamma &= \text{Im } n.
 \end{aligned}$$

F. Verknüpfung von Orts- und Impulsraum

Dabei ist der Realteil durch

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} \tilde{q}_{\perp} = & k_0 \sqrt{\frac{1}{2} \left(\sin^2 \alpha_f - \sin^2 \alpha_c + \sqrt{(\sin^2 \alpha_f - \sin^2 \alpha_c)^2 + 4\gamma^2} \right)} \\ & + k_0 \sqrt{\frac{1}{2} \left(\sin^2 \alpha_i - \sin^2 \alpha_c + \sqrt{(\sin^2 \alpha_i - \sin^2 \alpha_c)^2 + 4\gamma^2} \right)} \end{aligned}$$

und der Imaginärteil durch

$$\begin{aligned} \operatorname{Im} \tilde{q}_{\perp} = & k_0 \sqrt{\frac{1}{2} \left(-\sin^2 \alpha_f + \sin^2 \alpha_c + \sqrt{(\sin^2 \alpha_f - \sin^2 \alpha_c)^2 + 4\gamma^2} \right)} \\ & + k_0 \sqrt{\frac{1}{2} \left(-\sin^2 \alpha_i + \sin^2 \alpha_c + \sqrt{(\sin^2 \alpha_i - \sin^2 \alpha_c)^2 + 4\gamma^2} \right)} \end{aligned}$$

gegeben.

G. Abkürzungen und Symbole

χ Wechselwirkungsparameter	$n(\vec{r})$ Ortsabhängiger Brechungsindex
$w_{i,j}$ (Kontakt-)Wechselwirkung	$\vec{k}_{i,f}$ Wellenvektor (i =einfallende, f =ausfallende Welle)
ΔG_{mix} freie Mischungsenthalpie	$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ Streuvektor $\equiv (q_x, q_y, q_z)$
$g(\phi)$ freie Enthalpiedichte	$\vec{q}_{\parallel} \equiv (q_x, q_y)$ Komponente des Streuvektors $\vec{q}$ parallel zur Probenoberfläche
R Gaskonstante	$q_{\perp} \equiv q_z$ Komponente des Streuvektors $\vec{q}$ senkrecht zur Probenoberfläche
T Temperatur	$\delta_{X;N}$ Dispersionsanteil des Brechungsindex ($X \hat{=}$ Röntgen-, $N \hat{=}$ Neutronenstrahlung)
$\tilde{v}_i$ molare Volumen	$\beta_{X;N}$ Absorptionsanteil des Brechungsindex ($X \hat{=}$ Röntgen-, $N \hat{=}$ Neutronenstrahlung)
ϕ, ϕ_i Volumenbruch	$\Psi(\vec{r})$ Amplitude am Ort $\vec{r}$
N_i Polymerisationsgrad	λ Wellenlänge
$\kappa(\phi)$ Gradiententerm	e Elementarladung des Elektrons
μ chemisches Potential	c Lichtgeschwindigkeit
$\vec{v}_i$ (relativ) Geschwindigkeit	m_e Ruhemasse des Elektrons
Π Spannungstensor	ϱ Massendichte
F_i Kraftdichte	M Atomgewicht
ζ Reibungskoeffizient	ϵ_0 Dielektrizitätskonstante
α Waschtumskoeffizient	$f'(\lambda), f''(\lambda)$ Dispersionskorrekturen des Atomformfaktors
XTM Röntgentransmissionsspektroskopie	N Anzahldichte
DSIMS Dynamische sekundärionen Massenspektroskopie	σ_N Spin eines Neutrons
BA Bornsche Näherung	
DWBA "Distorted wave Born approximation"	
$\vec{r}$ Ortsvektor	
$\vec{R}$ Relativkoordinaten	

G. Abkürzungen und Symbole

$\langle b_c \rangle$	Kernstreu­längendichte für Neutronen	$\sim$	Größe im Streumedium
$\langle b_m \rangle$	Magnetische Streu­längendichte für Neutronen	$P(\vec{r})$	Wahrscheinlichkeitsdichte
σ_{inc}	Inkohärenter Streuquerschnitt für Neutronen	ρ_i	Elektronendichte
σ_a	Streuquerschnitt für Neutronen durch Kernreaktionen	RKM	Rasterkraftmikroskopie
α_c	Kritischer Winkel der Totalreflektion	ϕ	Zusammensetzung, Volumenbruch
α_i	Einfallswinkel	ξ	Korrelationslänge
α_f	Ausfallswinkel	F	Minkowski-Funktional: Bedeckte Fläche
Φ	Out-of-plane Winkel	U	Minkowski-Funktional: Umfang
x, y, z	Realraumkoordinaten	χ	Mikowski-Funktional: Euler-Charakteristik
$h(\vec{r})$	Oberflächen Kontourfunktion		
$\mathcal{T}$	Fresnelsche Transmissionsfunktion		
$\mathcal{R}$	Fresnelsche Reflexionsfunktion		
$V(\vec{r})$	Streupotential		
$W(\vec{r})$	Störung des Streupotentials		
l_{cor}	Ausdehnung des kohärent beleuchteten Probenbereiches		
ξ_{trans}	Transversale Kohärenzlänge		
R_s	Abstand Quelle $\leftrightarrow$ Probe bei Streuexperimenten		
Δd_s	Ausdehnung der Strahlungsquelle		
$S(\vec{q})$	Strukturfaktor		
$C_h(\vec{r}) \equiv C_{h_{j,j}}(\vec{r})$	Höhen-Autokorrelationsfunktion		
$C_{h_{j,k}}(\vec{r})$	Höhen-Kreuzkorrelationsfunktion		
σ, σ_{rms}	RMS-Rauigkeit		
Λ	Streutiefe, Strukturgröße, oder unterer cutt-off der Replikationslängen bei korreliert rauen Filmen		
$\wedge$	Fouriertransformierte		

Literaturverzeichnis

- [1] O. Olabisi, L. M. Robeson, M. T. Shaw. Polymer/polymer miscibility, Kapitel 2, Seiten 19–116. Academic Press (1979).
- [2] R. A. L. Jones, L. J. Norton, E. J. Kramer, F. S. Bates, P. Wiltzius. Physical Review Letters, **66**, 1326 (1991).
- [3] G. Krausch. *Surface induced self assembly in thin polymer films*. Material Science and Engineering, **R14**(1), 1–94 (1995).
- [4] G. Brown, A. Chakrabarti. *Surface-directed spinodal decomposition in a two-dimensional model*. Physical Review A, **46**(8), 4829–4835 (1992).
- [5] G. Krausch, C.-A. Dai, E. J. Kramer, F. S. Bates. *Real space observation of dynamic scaling in a critical polymer mixture*. Physical Review Letters, **71**, 3669 (1993).
- [6] J. F. Marko. *Influence of surface interactions on spinodal decomposition*. Physical Review E, **48**(4), 2861–2879 (1993).
- [7] F. Bruder, R. Brenn. *Surface phase transition in a polymer blend*. Europhysics Letters, **22**(9), 707–712 (1993).
- [8] S. Affrossman, G. Henn, S. A. O’Neil, R. A. Pethrick, M. Stamm. *Surface topography and composition of deuterated polystyrene–poly-(bromostyrene) blends*. Macromolecules, **29**(14), 5010–5016 (1996).
- [9] S. Affrossman, S. A. O’Neil, M. Stamm. *Topography and surface composition of thin films of blends of polystyrene with brominated polystyrenes: Effects of varying the degree of bromination and annealing*. Macromolecules, **31**, 6280–6288 (1998).
- [10] M. Böltau, S. Walheim, J. Mlynek, G. Krausch, U. Steiner. *Surface-induced structure formation of polymer blends on patterned substrates*. Nature, **391**, 877–879 (1998).

- [11] S. Walheim, M. Böltau, J. Mylnek, G. Krausch, U. Steiner. *Structure formation via polymer demixing in spin-cast films*. Macromolecules, **30**, 4995–5003 (1997).
- [12] E. Helfand. Polymer compatibility and incompatibility (principles and practices), Kapitel Polymer Interfaces, Seiten 143–163. Harwood Academic Publishers (1982).
- [13] G. R. Strobl. The physics of polymers: Concepts for understanding their structure and behaviour. Springer (1996).
- [14] R. Konigsveld. *Thermodynamics of polymer blends*. Macromolecular Symposia, **78**, 1–13 (1994).
- [15] J. Dudowicz, K. F. Freed. *Effect of monomer structure and compressibility on the properties of multicomponent polymer blends and solutions: 1. Lattice cluster theory of compressible systems*. Macromolecules, **24**, 5076–5095 (1991).
- [16] J. Dudowicz, K. F. Freed. *Effect of monomer structure and compressibility on the properties of multicomponent polymer blends and solutions: 2. Application to binary blends*. Macromolecules, **24**, 5096–5111 (1991).
- [17] J. Dudowicz, K. F. Freed. *Effect of monomer structure and compressibility on the properties of multicomponent polymer blends and solutions: 3. Application to PS(D)/PVME blends*. Macromolecules, **24**, 5112–5123 (1991).
- [18] J. Dudowicz, K. F. Freed. *Molecular origin of the free energy dependence on the monomer sequence in random copolymer systems*. Macromolecules, **29**, 7826–7837 (1996).
- [19] J. Dudowicz, K. F. Freed. *Energetically driven asymmetries in random copolymer miscibilities and their pressure dependence*. Macromolecules, **30**, 5506–5519 (1997).
- [20] F. E. Karasz, W. J. MacKnight. Multicomponent Polymer Materials, Band 211 von *Advances in Chemistry*, Kapitel 4: Miscibility in random copolymer blends, Seiten 67–75. American Chemical Society (1986).
- [21] R. Konigsveld, L. A. Kleintjens. *Liquid-liquid phase separation in multicomponent polymer systems 22. thermodynamics of statistical copolymers*. Macromolecules, **18**, 243–252 (1985).
- [22] G. R. S. and J. T. Bendler, R. P. Kambour, A. R. Shultz. *Thermally reversible phase separation in polystyrene/poly(styrene-co-4-bromostyrene) blends*. Macromolecules, **19**, 2683–2689 (1986).

- [23] G. R. Strobl, G. Urban. *Structure relaxation after temperature jumps in homogeneous polystyrene/poly(styrene-co-bromostyrene) blends*. Colloids and Polymer Science, **266**, 398–404 (1988).
- [24] K. Binder. *Collective diffusion, nucleation, and spinodal decomposition in polymer mixtures*. Journal of Chemical Physics, **79**(12), 6387–6409 (1983).
- [25] K. Binder. *Phase transitions of polymer blends and block copolymer melts in thin films*. Advances in Polymer Science, **138**, 1–89 (1999).
- [26] R. A. L. Jones, R. W. Richards. *Polymers at Surfaces and Interfaces*. Cambridge University Press (1999).
- [27] P. J. Flory. *Statistical thermodynamics of liquid mixtures*. Journal of the American Chemical Society, **87**(9), 1833–1838 (1965).
- [28] M. L. Huggins. *A revised theory of high polymer solutions*. Journal of the American Chemical Society, **86**, 3535–3540 (1964).
- [29] D. Greszta, K. Matyjaszewski. *Gradient copolymers - a new class of materials*. ACS Polymer preprints, **37**, 569–570 (1996).
- [30] K. Matyjaszewski. *Controlled radical polymerization*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, **1**, 769–776 (1996).
- [31] Y. Nakagawa, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski. *The synthesis of end functional polymers by living radical polymerisation*. ACS Polymer Preprints, **37**(1), 577–578 (1996).
- [32] J. Qiu, K. Matyjaszewski. *Metal complexes in controlled radical polymerization*. Acta Polymerica, **48**, 169–180 (1997).
- [33] D. W. Schubert. *Bestimmung der Grenzflächenbreite zwischen unverträglichen Polymeren mit Neutronenreflexion*. Doktorarbeit, Universität Mainz (1996).
- [34] R. Konigsveld, L. A. Kleintjens, G. Markert. *Liquid-liquid phase separation in multicomponent polymer systems. 16. mixtuers of random copolymers*. Macromolecules, **10**(5), 1105–1108 (1977).
- [35] A. Onuki, T. Taniguchi. *Viscoelastic effects in early stage phase separation in polimeric systems*. Journal of Chemical Physics, **106**(13), 5761–5770 (1996).
- [36] H. Tanaka. *Unusual phase separation in a polymer solution caused by asymmetric molecular dynamics*. Physical Review Letters, **71**(19), 3158–3161 (1993).

- [37] H. Tanaka. *Interplay between phase separation and wetting for a polymer mixture confined in a two-dimensional capillary: Wetting-induced domain ordering and coarsening*. Europhysics Letters, **24**(8), 665–671 (1993).
- [38] H. Tanaka. *Wetting dynamics in a confined symmetric binary mixture undergoing phase separation*. Physical Review Letters, **70**(18), 2770–2773 (1993).
- [39] H. Tanaka. *Hydrodynamic interface quench effects on spinodal decomposition for symmetric binary fluid mixtures*. Physical Review B, **51**(2), 1313–1329 (1995).
- [40] H. Tanaka, T. Sigehuzi. *Spinodal decomposition of a symmetric binary fluid mixture in quasi two dimensions: local orientational ordering of fluid tubes*. Physical Review E, **52**(1), 829–834 (1995).
- [41] H. Tanaka. *Universality of viscoelastic phase separation in dynamically asymmetric fluid mixtures*. Physical Review Letters, **76**(5), 787–791 (1996).
- [42] Y. Wu, H. Skrdla, T. Lookman, S. Chen. *Spinodal decomposition in binary fluids under shear flow*. Physica A, **239**, 428–436 (1997).
- [43] K. Binder, H. L. Frisch. *Interfacial profile between coexisting phases of a polymer mixture*. Macromolecules, **17**, 2928–2930 (1984).
- [44] F. Bruder, R. Brenn. *Spinodal decomposition in thin films of a polymer blend*. Physical Review Letters, **69**(4), 624–627 (1992).
- [45] K. Dalnoki-Veress, J. A. Forrest, J. R. Stevens, J. R. Dutcher. *Phase separation morphology of thin films of polystyrene/polyisoprene blends*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, **34**, 3017–3024 (1996).
- [46] K. Dalnoki-Veress, J. A. Forrest, J. R. Stevens, J. R. Dutcher. *Phase separation morphology of spin-coated polymer blend thin films*. Physica A, **239**, 87–94 (1997).
- [47] R. P. Kambour, J. T. Bendler. *Miscibilities in monodisperse mixtures of polystyrene, poly(*p*-bromostyrene), and their copolymers*. Macromolecules, **19**, 2679–2682 (1986).
- [48] A. Karim, J. F. Douglas, B. P. Lee, S. C. Glotzer, J. A. Rogers, R. J. Jackman, E. J. Amis, G. W. Whitesides. *Phase separation of ultrathin polymer-blend films on patterned substrates*. Physical Review E, **57**(6), R6273–R6276 (1998).

- [49] G. Krausch, J. Mlynek, W. Straub, R. Brenn, J. F. Marko. *Order-induced period doubling during surface-directed spinodal decomposition*. Europhysics Letters, **28**(5), 323–328 (1994).
- [50] G. Krausch, E. J. Kramer, M. H. Rafailovich, J. Sokolov. *Self-assembly of a homopolymer mixture via phase separation*. Applied Physics Letters, **64**(20), 2655–2657 (1995).
- [51] G. Krausch. *Dewetting at the interface between two immiscible polymers*. Journal of Physics: Condensed Matter, Seiten 7741–7752 (1997).
- [52] S. Walheim, E. Schäffer, J. Mlynek, U. Steiner. *Nano phase-separated polymer films as high-performance antireflection coatings*. Nature, **283**, 520–521 (1999).
- [53] S. Puri, H. L. Frisch. *Surface-directed spinodal decomposition: Modelling and numerical simulations*. Journal of Physics: Condensed Matter, **9**, 2109–2133 (1997).
- [54] W. Straub, F. Bruder, R. Brenn, G. Krausch, H. Bielefeldt, A. Kirsch, O. Marti, J. Mlynek, J. F. Marko. *Transient wetting and 2D spinodal decomposition in a binary polymer blend*. Europhysics Letters, **29**(5), 353–358 (1995).
- [55] K. Binder, S. Puri, H. L. Frisch. *Surface-directed spinodal decomposition versus wetting phenomena: Computer simulations*. Faraday Discussion, **112**, 103–117 (1999).
- [56] G. Brown, A. Chakrabarti, J. F. Marko. *Surface-induced nucleation*. Physical Review E, **50**(2), 1674–1677 (1994).
- [57] A. J. Wagner, J. M. Yeomans. *Breakdown of scale-invariance in the coarsening of phase-separating binary fluids*. Physical Review Letters, **80**, 1429–1432 (1998).
- [58] D. Selp, J. Asselta, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, D. A. Winesett, A. P. Smith, H. Ade, Y. Strzhemechny, S. A. Schwarz, B. B. Sauer. *Phase separation of polystyrene and bromo-polystyrene mixtures in equilibrium structures in thin films*. Langmuir, **14**, 4860–4864 (1998).
- [59] O. Glatter, O. Kratky, Herausgeber. *Small angle X-ray scattering*. Academic Press (1982).
- [60] J. S. Higgins, H. C. Benoît. *Polymers and neutron scattering*. Oxford University Press (1994).

- [61] R. A. L. Jones, S. K. Kumar, D. L. Ho, R. M. Briber, T. P. Russell. *Chain conformation in ultrathin polymer films*. Nature, **400**, 146–149 (1999).
- [62] H. Dosch, B. W. Batterman, D. C. Wack. *Depth-controlled grazing incidence diffraction of synchrotron X radiation*. Physical Review Letter, **56**(11), 1144–1147 (1986).
- [63] H. Dosch. *Evanescent absorption in kinematic surface Bragg diffraction*. Physical Review B, **35**(5), 2137–2143 (1987).
- [64] H. Dosch, L. Mailänder, H. Reichert, J. Peisl, R. L. Johnson. *Long-range order near the Cu₃Au(001) surface by evanescent X-ray scattering*. Physical Review B, **43**(16), 13172–13186 (1991).
- [65] S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, H. B. Stanley. *X-ray and neutron scattering from rough surfaces*. Physical Review B, **38**(4), 2297–2311 (1988).
- [66] S. K. Sinha. *Diffuse neutron scattering from surfaces and interfaces*. Materials Research Society Symposia Proceedings, **376**, 175–183 (1995).
- [67] S. K. Sinha. *Surface structure reflectometry with X-rays*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, **1**, 645–652 (1996).
- [68] M. Rauscher, T. Salditt, H. Spohn. *Small-angle X-ray scattering under grazing incidence: The cross section in the distorted-wave born approximation*. Physical Review B, **52**(23), 16855–16863 (1995).
- [69] S. Dietrich, A. Haase. *Scattering of X-rays and neutrons at interfaces*. Physics Reports, **260**, 1–138 (1995).
- [70] M. Tolan. X-ray scattering from soft-matter thin films – Materials science and basic research, Band 148 von *Springer tracts in modern physics*. Springer-Verlag (1999).
- [71] H. Dosch. Critical phenomena at surfaces and interfaces – Evanescent X-ray and neutron scattering, Band 126 von *Springer tracts in modern physics*. Springer-Verlag (1992).
- [72] R. W. James. The optical principles of the diffraction of X-rays. Ox Bow Press, Woodbridge Connecticut (1962).
- [73] Y. Yoneda. *Anomalous surface reflection of X-rays*. Physical Reviews, **131**, 2010 (1963).

- [74] G. H. Vineyard. *Grazing-incidence diffraction and the distorted-wave approximation for the study of surfaces*. Physical Reviews B, **26**, 4146 (1982).
- [75] V. Holý, T. Baumbach. *Nonspecular X-ray reflection from rough multilayers*. Physical Review B, **49**(15), 10668–10676 (1994).
- [76] V. Holý, T. Baumbach, M. Bessière. *Interface roughness in surface-sensitive X-ray methods*. Journal of Physics D: Applied Physics, **28**, A220–A226 (1995).
- [77] J. Stettner, L. Schalowsky, O. H. Seek, M. Tolan, W. Press, C. Schwarz, H. v. Känel. *Interface structure of mbe-grown CoSi₂/Si/CoSi₂ layers on si(111): Partially correlated roughness and diffuse X-ray scattering*. Physical Review E, **53**(3), 1398–1412 (1996).
- [78] D. Babonneau, A. Naudon, T. Cabioch, D. Thiaudiere, O. Lyon, F. Petroff. *Étude morphologique d'agrégats inclus dans ses couches minces superficielles par diffusion centrale des rayons X en incidence rasante*. Journal Physique IV France, **8**, 295–302 (1998).
- [79] A. Naudon, D. Thiaudiere. *Grazing-incidence small-angle scattering. morphology of deposited clusters and nanostructure of thin films*. Journal of Applied Crystallography, **30**, 822–827 (1997).
- [80] A. Naudon, D. Babonneau, F. Petroff, A. Vaurès. *Morphological study of cobalt aggregates in magnetic multilayers by grazing-incidence small-angle scattering*. Thin Solid Films, **319**, 81–83 (1998).
- [81] J. Lekner. *Theory of Reflection*. Martinus Nijhoff, Dordrecht, Boston, Lancaster (1987).
- [82] L. G. Parratt. Physical Reviews, **95**, 359 (1954).
- [83] K. Kunz, J. Reiter, A. Götzelmann, M. Stamm. *Model-free analysis of neutron reflectivity data from polymer thin films with the simulated annealing technique*. Macromolecules, **26**, 4316–4323 (1993).
- [84] K. Kunz, M. Stamm. *Initial stages of interdiffusion of PMMA across an interface*. Macromolecules, **29**(7), 2548–2554 (1996).
- [85] K. Kunz, M. Stamm, M. Hartshorne, S. Affrossman. *Surface enrichment in thin films of PVC and PMMA*. Acta Polymerica, **47**, 234–242 (1995).

- [86] M. Stamm. Physics of polymer surfaces and interfaces, Kapitel 8: Reflection of Neutrons for the investigation of polymer interdiffusion at interfaces, Seiten 163–201. Butterworth-Heinemann (1992).
- [87] G. Vignaud, A. Gibaud, F. Paris, D. Ausserré, G. Grübel. *Analysis of X-ray reflectivity curves of non-Gaussian surfaces*. Thin Solid Films, **323**, 1–5 (1998).
- [88] A. Faldi, J. Genzer, R. J. Composto, W. D. Dozier. *Segregation at the interface between a homopolymer and a binary polymer blend*. Physical Review Letters, **74**(17), 3388–3391 (1995).
- [89] J. Genzer, A. Faldi, R. J. Composto. *Self-consistent mean-field calculation of surface segregation in a binary polymer blend*. Physical Review E, **50**(3), 2373–2376 (1994).
- [90] T. P. Russel. *X-ray and neutron reflectivity for the investigation of polymers*. Material Science Reports, **5**, 171–271 (1990).
- [91] M. Stamm, S. Hüttenbach, G. Reiter, T. Springer. *Initial stages of polymer interdiffusion studied by neutron reflectometry*. Europhysics Letters, **14**(5), 451–456 (1991).
- [92] M. Stamm, D. W. Schubert. *Interfaces between incompatible polymers*. Annual Reviews in Materials Science, **25**, 325–356 (1995).
- [93] D. W. Schubert, M. Stamm. *Influence of chain length on the interface width of an incompatible polymer blend*. Europhysics Letters, **35**(6), 419–424 (1996).
- [94] T. Kuhlmann, J. Kraus, P. Müller-Buschbaum, D. W. Schubert, M. Stamm. *Effects of confined geometry and substrate interaction on the initial stages of interdiffusion in polystyrene films*. Journal of Non-Crystalline Solids, **235–237**, 457–463 (1998).
- [95] J. Kraus. Einfluß der eingeschränkten Dimension auf die Kettenkonformation und Rauigkeit in dünnen Filmen im Glaszustand. Doktorarbeit, Universität Mainz (1999).
- [96] S. K. Sinha. *Reflectivity using neutrons or X-rays? A critical comparison*. Physica B, **173**, 25 – 34 (1991).
- [97] S. K. Sinha. *X-ray diffuse scattering as a probe for thin film and interface structure*. Journal de Physique III France, **4**, 1543 – 1557 (1994).

- [98] T. Salditt, T. H. Metzger, J. Peisel, B. Reineker, M. Moske, K. Samwer. *Determination of the height-height correlation function of rough surfaces from diffuse scattering*. Europhysics Letters, **32**(4), 331–336 (1995).
- [99] P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, M. Stamm. *Dewetting of confined polymer films: an X-ray and neutron scattering study*. PCCP, **1**, 3857–3863 (1999).
- [100] P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, R. Cubitt, M. Stamm. *Probing the in-plane composition of thin polymer films with grazing incidence small-angle neutron scattering and atomic force microscopy*. Colloid and Polymer Science, **277**, 1193–1199 (1999).
- [101] P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, C. Lorenz, T. Schmitt, M. Stamm. *Decay of interface correlations in thin polymer films*. Macromolecules, **31**, 9265–9272 (1998).
- [102] T. Salditt, T. H. Metzger, J. Peisl, C. Morawe, H. Zabel. *Interface morphology of RF-sputtered Nb/Al₂O₃ multilayers studied by X-ray reflectivity and diffuse scattering*. Materials Research Society Symposia Proceedings, **355**, 269–274 (1995).
- [103] T. Salditt, T. H. Metzger, C. Brandt, U. Klemradt, J. Peisl. *Determination of the static scaling exponent of self-affine interfaces by nonspecular X-ray scattering*. Physical Review B, **51**(9), 5617–5627 (1995).
- [104] P. Müller-Buschbaum, P. Vanhoorne, V. Scheumann, M. Stamm. *Observation of nano-dewetting structures*. Europhysics Letters, **40**(6), 655–660 (1997).
- [105] P. Müller-Buschbaum, M. Casagrande, J. Gutmann, T. Kuhlmann, M. Stamm, G. v. Krosigk, U. Lode, S. Cunis, R. Gehrke. *Determination of micrometer length scales with an X-ray reflection ultra small-angle scattering set-up*. Europhysics Letters, **42**(5), 517–522 (1998).
- [106] J. Kraus, P. Müller-Buschbaum, D. C. Bucknall, M. Stamm. *Roughness correlation and interdiffusion in thin films of polymer chains*. Journal of Polymer Science Part B; Polymer Physics, **37**, 2862–2874 (1999).
- [107] P. Dumas, B. Bouffakhreddine, C. Amra, O. Vatel, E. Andre, R. Galindo, F. Sullivan. *Quantitative microroughness analysis down to the nanometer scale*. Europhysics Letters, **22**(9), 717–722 (1993).
- [108] J. Jacobs, S. Herminghaus. *Thin liquid polymer films rupture via defects*. Langmuir, **14**, 965–969 (1998).

- [109] C. N. Likos, K. R. Mecke, H. Wagner. *Statistical morphology of random interfaces in microemulsions*. Journal of Chemical Physics, **102**(23), 9350–3961 (1995).
- [110] K. R. Mecke. *Morphological characterization of patterns in reaction-diffusion systems*. Physical Review E, **53**(5), 4794–4797 (1996).
- [111] K. R. Mecke, V. Sofonea. *Morphology of spinodal decomposition*. Physical Review E, **56**(4), R3761–R3764 (1997).
- [112] K. Mecke. *Integral geometry in statistical physics*. International Journal of Modern Physics B, **12**(9), 861–899 (1998).
- [113] P. Müller-Buschbaum. Röntgenstreuung an flüssigen Benetzungsfilmen. Doktorarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (1996).
- [114] T. Koch, G. R. Strobl. *Concentration dependence of the Flory-Huggins parameter for a polymer blend as determined by small angle X-ray scattering*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, **28**, 343–353 (1990).
- [115] V. A. Burrows, Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari, S. B. Christman. *Infrared spectroscopy of Si(111) surfaces after HF treatment: Hydrogen termination and surface morphology*. Applied Physics Letters, **53**(11), 998–1000 (1988).
- [116] N. Hirashita, M. Kinoshita, I. Aikawa, T. Ajioka. *Effects of surface hydrogen on air oxidation at room temperature of HF-treated Si(100) surfaces*. Applied Physics Letters, **56**(5), 451–453 (1990).
- [117] M. Köhler. Ätzverfahren für die Mikrotechnik. Wiley-VCH (1998).
- [118] A. Liccardello, O. Puglisi, S. Pignataro. *Effect of organic contaminants on the oxidation kinetics of silicon at room temperature*. Applied Physics Letters, **48**(1), 41–43 (1985).
- [119] A. Acrivos, M. J. Shah, E. E. Petersen. *On the flow of a non-Newtonian liquid on a rotating disk*. Journal of Applied Physics, **31**(6), 963–968 (1960).
- [120] A. G. Emslie, F. T. Bonner, L. G. Peck. *Flow of a viscous liquid on a rotating disk*. Journal of Applied Physics, **29**(5), 858–862 (1958).
- [121] L. E. Scriven. *Physics and applications of dip coating and spin coating*. Material Research Society Research Symposia Proceedings, **121**, 717–729 (1988).

- [122] K. A. Vorotilov, V. I. Petrovsky, V. A. Vasiljev. *Effect of processing temperature during spin-on application on the properties of sol-gel silica films*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, **2**, 559–562 (1994).
- [123] K. Vorotilov, V. Petrovsky, V. Vasiljev. *Spin coating process of sol-gel silicate films deposition: Effect of spin speed and processing temperature*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, **5**, 173–183 (1995).
- [124] A. V. Borkar, J. A. Tsamopoloulos, S. A. Gupta, R. K. Gupta. *Spin coating of viscoelastic and nonvolatile fluids over a planar disk*. Physics of Fluids, **6**(11), 3539–3553 (1994).
- [125] W. L. Daughton, F. L. Givens. *An investigation of the thickness variation of spun-on thin films commonly associated with the semiconductor industry*. Journal of the Electrochemical Society: Solid State Science and Technology, **129**(1), 173–179 (1982).
- [126] F. L. Givens, W. J. Daughton. *On the uniformity of thin films: A new technique applied to polyimides*. J. Electrochemical Society: solid state science and technology, **126**(2), 269–272 (1979).
- [127] D. E. Bornside. *Mechanism for the local planarization of microscopically rough surfaces by drying thin films of spin-coated polymer/solvent solutions*. Journal of the Electrochemical Society, **137**(8), 2589–2595 (1990).
- [128] T. Yada, M. Aoki, T. Maejima, A. Ishizu. *Formation of a positive photoresist thin film by spin coating: Influence of the atmospheric temperature*. Japanese Journal of Applied Physics, **36**, 371–377 (1997).
- [129] S. A. Gupta, R. K. Gupta. *A parametric study of spin-coating over topography*. Industrial Engineering and Chemical Research, **37**, 2223–2227 (1998).
- [130] D. E. Bornside, C. W. Macosco, L. E. Scriven. *Spin coating: One-dimensional modell*. Journal of Applied Physics, **66**(11), 5185–5193 (1989).
- [131] C. J. Lawrence. *The mechanics of spin coating of polymer films*. Physics of Fluids, **31**(10), 2786–2795 (1988).
- [132] J. Gu, M. D. Bullwinkel, G. A. Campbell. *Measurement and modeling of solvent removal for spin coating*. Polymer Engineering and Science, **36**(7), 1019–1026 (1996).

- [133] D. E. Bornside, C. W. Macosko, L. E. Scriven. *On the modelling of spin coating*. Journal of Imaging Technology, **13**, 122–130 (1987).
- [134] D. E. Bornside, R. A. Brown, P. W. Ackermann, J. R. Frank, A. A. Tryba, F. T. Geyling. *The effects of gas phase convection on mass transfer in spin coating*. Journal of Applied Physics, **73**(2), 585–600 (1993).
- [135] A. Öztekin, D. E. Bornside, R. A. Brown. *The connection between hydrodynamic stability of gas flow in spin coating and coated film uniformity*. Journal of Applied Physics, **6**, 2297–2308 (1995).
- [136] D. B. Hall, P. Underhill, J. M. Thorkelson. *Spin coating of thin and ultrathin polymer films*. Polymer Engineering and Science, **38**(12), 2039–2045 (1998).
- [137] B. T. Poh, B. T. Ong. *Dependence of viscosity of polystyrene solutions on molecular weight and concentration*. European Polymer Journal, **20**(10), 975–978 (1984).
- [138] D. W. Schubert. *Spin coating as a method for molecular weight determination*. Polymer Bulletin, **38**, 177–184 (1997).
- [139] J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum, M. Stamm. *Complex pattern formation by phase separation in thin polymer blend films*. Faraday Discussion, **112**, 285–297 (1999).
- [140] J. Ziegler. *Doktorarbeit, Univ. Mainz* (2000).
- [141] P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, M. Stamm. *Influence of blend composition on phase separation and dewetting of thin polymer blend films*. Macromolecules, at press (2000).
- [142] K. D. Jandt. *Developement ans perspectives of scanning probe microscopy (spm) on organic materials systems*. Materials Science and Engineering, **R21**, 221–295 (1998).
- [143] V. V. Tsukruk. *Scanning probe microscopy of polymer surfaces*. Rubber Chemistry and Technology, **70**, 430–467 (1997).
- [144] S. N. Maganov, D. H. Reneker. *Characterization of polymer surfaces with atomic force microscopy*. Annual Reviews Material Science, **27**, 175–222 (1997).
- [145] K. Feldman, T. Tervoort, P. Smith, D. Spencer. *Toward a force spectroscopy of polymer surfaces*. Langmuir, **14**, 372–378 (1998).

- [146] M. Foster, M. Stamm, S. Hüttenbach. *Vacuum*, **41**, 1441 (1990).
- [147] *HASYLAB Jahresbericht* (1999).
- [148] W. Gläser. *The institut Max von Laue- Paul Langevin: An example of international co-operation in neutron beam research*. In Multipurpose Research Reactors, Seiten 3–12. International Atomic Energy Agency, International Atomic Energy Agency (1988).
- [149] B. D. Ermi, A. Karim, J. F. Douglas. *Formation and dissolution of phase-separated structures in ultrathin blend films*. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **36**, 191–200 (1998).
- [150] B. D. Ermi, G. Nisato, J. F. Douglas, J. A. Rogers, A. Karim. *Coupling between phase separation and surface deformation modes in self organizing polymer blend films*. *Physical Review Letters*, **81**(18), 3900–3903 (1998).
- [151] S. K. Satija, H. Zhang, P. D. Gallagher, R. M. Lindstrom, R. Paul, T. P. Russel, P. Lambooy, E. J. Kramer. *Resonance enhanced neutron standing waves in thin films*. *Materials Research Society Symposia Proceedings*, **376**, 259–267 (1995).
- [152] L. Sung, A. Karim, J. F. Doouglas, C. C. Han. *Dimensional crossover in the phase separation kinetics of thin polymer blend films*. *Physical Review Letters*, **76**(23), 4368–4372 (1996).
- [153] T. Salditt. *Diffuse Röntgenstreuung an rauhen Grenzflächen*. Doktorarbeit, Ludwigs-maximilians-Universität München (1995).
- [154] T. Salditt, T. H. Metzger, J. Peisl, X. Jiang. *Diffuse X-ray scattering of amorphous multilayers*. *Journal de Physique III France*, **4**, 1573–1580 (1994).
- [155] M. Tolan, O. H. Seek, J.-P. Schlomka, W. Press, J. Wang, S. K. Sinha, Z. Li, M. H. Rafailovich, J. Sokolov. *Evidence for capillary waves on dewetted polymer film surfaces: A combined X-ray and atomic force microscopy study*. *Physical Review Letters*, **81**(13), 2731–2734 (1998).
- [156] F.-C. Chou, P.-Y. Wu, S.-C. Gong. *Analytical solution of film planarization during spin coating*. *Japanese Journal of Applied Physics*, **37**, 4321–4327 (1998).
- [157] L. E. Stillwagon, R. G. Larson. *Planarization during spin coating*. *Physics of Fluids A*, **4**(5), 895–903 (1992).

- [158] U. Steiner, J. Klein, E. Eisner, A. Budkowski, L. J. Fetters. *Complete wetting from polymer mixtures*. Science, **258**, 1126–1129 (1992).
- [159] T. H. Metzger, I. Kegel, R. Paniago, A. Lorke, J. Peisl, J. Schulze, I. Eisele, P. Schittenhelm, G. Abstreiter. *Shape, size, strain and correlations in quantum dot systems studied by grazing incidence X-ray scattering methods*. Thin Solid Films, **336**, 1–8 (1998).
- [160] A. M. Higgins, R. A. L. Jones. *Anisotropic spinodal dewetting as a route of self-assembly of patterned surfaces*. Nature, **404**, 476–478 (2000).
- [161] R. Alexander-Katz, R. G. Barrera. *Surface correlation effects on gloss*. Journal of Polymer Science: Part B. Polymer Physics, **35**, 1321–1334 (1998).
- [162] P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, M. Stamm, R. Cubitt, S. Cunis, G. v. Krosigk, R. Gehrke, W. Petry. *Dewetting of thin polymer-blend films examined with GISAS*. Physica B, **283**, 53–59 (2000).
- [163] G. Reiter. *Dewetting of thin polymer films*. Physical Review Letters, **68**(1), 75–78 (1992).
- [164] International Tables for X-ray Crystallography. Kynoch Press, Birmingham (1974).

Danksagung

An dieser Stellen möchte ich mich bei all denen, die mich im Laufe dieser Arbeit unterstützt haben, bedanken. Insbesondere gilt mein Dank:

- Prof. Dr. M. Stamm für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Betreuung der Arbeit durch viele hilfreiche Diskussionen und Anregungen.
 - PD Dr. N. Stribeck, für seine Betreuung am Institut TMC der Universität Hamburg
 - Dr. D. W. Schubert für die Betreuung im Rahmen des GKSS-Hochschulprogramms und die 'korrekt-krass' gute Atmosphäre in und um die GKSS herum.
 - Dr. P. Müller-Buschbaum für eine Zusammenarbeit, wie ich sie mir besser nicht vorstellen kann. Vorallem aber für seine schier unerschöpfliche Geduld und die Bereitschaft mir bei jeder Art von Problemen mit Rat und Tat zur Seite zu stehen.
 - Den Betreuern der Großgeräte, ohne die wesentliche Teile dieser Arbeit nicht zustande gekommen wären:
 - Dr. G. v. Krosigk, S. Cunis, Dr. U. Lode und Dr. R. Gehrke, für die Betreuung an der BW4 Beamline sowie
Dr. A. Meyer, R. Dörmann, Dr. S. Groth, Dr. I. Gurke und Dr. B. Jansen für die tolle Atmosphäre am HASYLAB.
 - M. Pannek, Dr. P. Simon, Dr. P. Staron für die Betreuung bei der GKSS
 - Dr. D. Smilgies für die Betreuung an der ID10B Messstrecke der ESRF
- sowie
- Dr. R. Cubitt für die Betreuung an der D22 Kleinwinkelstreuapparatur des ILL

- Dr. T. Wagner für die Präparation der Polymere
- Der Polymeranalytik des MPI in Mainz und des IPF in Dresden für die M_w und T_g Bestimmungen
- Der gesamten “Stammcrew”: C. Lorenz-Haas, Dr. J. Kraus, Dr. H. Walter, M. Casagrande, W. De-Odorico, Dr. G. Schreyeck, Dr. C. Cassignol, B. Malthig, O. Wunnicke, M. Wolkenhauer, M. Bach, C. Reger, A. Hexemer, T. Schmitt und Dr. R. Weidisch für ein “ultra-krass” angenehmes Klima über die Arbeit hinaus und die gegenseitige Bereitschaft, einander bei der Vielzahl anfallender Messreisen auszu helfen.
- Ganz besonders aber C. Lorenz-Haas und Dr. J. Kraus, dafür dass sie mich nicht hochkannt aus dem Büro geworfen haben, sondern mich selbst dann geduldig ertragen haben, wenn ich mich schon selber nicht mehr richtig leiden konnte...

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Frau Kerstin und meiner Familie bedanken, die durch ihre Geduld und ihr Interesse an meiner Arbeit dafür sorgten, dass ich im Laufe dieser Promotion die Bodenhaftung nicht gänzlich verloren habe.

Lebenslauf

Persönliches

<i>Name</i>	Jochen S. Stefan Gutmann
<i>Geburtsdatum</i>	21 September 1970
<i>Geburtsort</i>	Offenbach am Main
<i>Staatsangehörigkeit</i>	deutsch
<i>Familienstand</i>	verheiratet
<i>Ehefrau</i>	Kerstin Schmidt-Gutmann, geb. Schmidt, Lehramtsreferendarin
<i>Eltern</i>	Peter Gutmann (verstorben 1997), Referent für Haustechnik, IHK Frankfurt Ortrun Renate Gutmann, geb. Seifert, Lehrerin

Ausbildung

<i>1990</i>	Allgemeine Hochschulreife am Leibnizgymnasium, Offenbach am Main.
<i>1990</i>	Beginn des Chemiestudiums an der Technischen Hochschule Darmstadt
<i>1992</i>	Vordiplom
<i>1994-1995</i>	Einjähriger Studienaufenthalt an der Universität Bristol (England) Teilnahme am Kurs: »Surface chemistry and colloids« Graduierung zum Master of Science
<i>1996</i>	Abschluss des Chemiestudiums an der TH - Darmstadt Diplomarbeit bei Prof.Dr. W. Haase zum Thema: "Nahinfrarotspektroskopie an gemischtvalenten dinuklearen Eisenkomplexen"
<i>1997</i>	Beginn der Dissertation am MPI für Polymerforschung
<i>1998-1999</i>	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut TMC der Universität Hamburg
<i>seit 4/2000</i>	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Polymerforschung Dresden