

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

Selbstorganisation und Strukturbildung multiskaliger Polymermischungsfilme

Dipl.-Chem. Univ.
Panteleimon Panagiotou

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

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Kleber

Prüfer der Dissertation: 1. Priv.-Doz. Dr. Müller-Buschbaum

2. Univ.-Prof. Dr. Rief

Die Dissertation wurde am 26.09.2006 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 07.12.2006 angenommen.

για τους γονεις μου, προπάντων
τον πατέρα μου, ο οποίος άρχισε
αυτο το οποίο ολοκλήρωσα.

Es wurden ternäre Mischungen aus Poly(α -methylstyrol), volldeutertem Polystyrol und Polyisopren auf Selbstorganisation und Strukturbildung untersucht.

Dabei wurden verschiedene Mischungsverhältnisse angesetzt. Die Polymerfilme wurden mittels der Lackschleudermethode (*spin-coating*) hergestellt und getempert.

Laterale Strukturen wurden mit Rasterkraftmikroskopie und Kleinwinkel-Streumethoden unter streifendem Einfall (Grazing Incidence Small Angle Scattering) mit Synchrotron-(GISAXS) und Neutronenstrahlung (GISANS) ermittelt.

In kinetischen Untersuchungen wurde mit der Flugzeit-Spektroskopie (*time-of-flight*) die Diffusion der deuterierten Komponente normal zur Oberfläche bestimmt. Hierzu waren Polymerfilme einer mit Lösungsmittel-Dampf gesättigten Atmosphäre ausgesetzt.

In dem untersuchten ternären Mischungssystem bilden sich multiskalige Strukturen, d.h. auf verschiedene Längenskalen auf μm - und nm-Bereich erfolgt Strukturbildung.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Grundlagen: Polymere	5
1.1 Grundbegriffe	5
1.2 Polymere	6
1.3 Physikalische Kenngrößen	7
1.4 “Freie Volumen“-Theorie	9
1.5 Phasenseparation	13
1.6 Lösungsmittelsorption	14
2 Experimentelle Methoden	17
2.1 Rasterkraftmikroskopie	17
2.2 Streumethoden	26
2.3 Methodenvergleich	44
3 Experimenteller Aufbau	47
3.1 Abbildende Techniken	47
3.2 Streumethoden	49
4 Probenpräparation	57
4.1 Polymermischungen	57
4.2 Substrat und Reinigung	58
4.3 Lackschleudermethode	59

4.4	Tempern	60
5	Strukturbildung durch Lösungsmittel-Dampf	61
5.1	Toluol-Behandlung bei 30°C	62
5.2	Toluol-Behandlung bei 40°C	76
5.3	Diskussion	92
5.4	Zusammenfassung	111
6	Strukturbildung durch Tempern	113
6.1	Mischungsverhältnis MSI:154	113
6.2	Mischungsverhältnis MSI:244	142
6.3	Mischungsverhältnis MSI:514	154
6.4	Zusammenfassung	165
7	Resümee & Ausblick	167
A	Konstruktionspläne	171
	Literaturverzeichnis	175
	Eigene Publikationen	191
	Danksagung	195

Einleitung

Mittlerweile sind Polymere die wichtigsten Produkte in der Industrie. Heutzutage werden sie unter anderem als Verpackungsmaterial, im Bauwesen, in der Automobilindustrie, in der Elektronik oder als Klebstoffe wie auch als Lacke eingesetzt.

Maßgeschneiderte Morphologien und selbstorganisierte Strukturen sowie der Einsatz (halb-)leitender Polymere ermöglicht die Verwendung funktioneller Polymerfilme in der Elektronik, wie z.B. in den selbstleuchtenden OLEDs (*organic light emitting diodes*), in den flexiblen RFIDs (*radio frequency identification*) oder in den preisgünstigen Solarzellen.

WARUM POLYMERE:

In der modernen Gesellschaft werden zunehmend Metalle durch Polymere ersetzt, weil sie Vorteile bezüglich ihrer Wirtschaftlichkeit in der Produktion und Verarbeitung sowie hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften aufweisen (z.B. Gewichtsreduzierung und Formstabilität beim Airbus A380). So hat Ende der 80ziger Jahre die Jahresweltproduktion an Polymeren mit 10^5 t die des Rohstahls übertroffen. Dabei ist die Herstellung des ersten vollsynthetischen Polymers (Bakelit) erst auf 1908 datiert. Seitdem wurde eine Vielzahl an verschiedenen Homopolymeren entwickelt.

WARUM POLYMERMISCHUNGEN:

Seit Menschengedenken wurden Mischungen gezielt hergestellt, um die jeweiligen technischen Bedürfnisse für Werkstoffe zu stillen. So auch die erste bekannte Legierung aus Bronze, die aufgrund ihrer Signifikanz nach dem archäologischen Zeitalter (ab 3Jht. v. Chr) benannt wurde [1]. Der immense Vorteil von Mischungen (engl.: *blend*) aus Polymeren liegt darin, dass zur Erfüllung geforderter Kriterien keine neuen Polymere durch die Entwicklung anspruchsvoller Synthesen hergestellt werden müssen, sondern auf den Fundus der verschiedenen Homopolymere zurückgegriffen werden kann. Durch Variation der Formulierung der inkompatiblen Polymere und der Rezeptur der Polymermischungen können die Vorzüge der einzelnen Komponenten kombiniert werden [2]. Dabei ist die Struktur-Eigenschaftsbeziehung der Mischung von der Zusammensetzung sowie der Verarbeitung abhängig [3]. Im Speziellen wird die Morphologie der Polymermischung von der Inkompatibilität der einzelnen Spezies bestimmt und führt zu einer Entmischung in Phasen [4–8].

WARUM DÜNNE FILME:

Bei dünnen Filmen aus Polymermischungen treten darüber hinaus zusätzliche Effekte im Vergleich zu den Volumenproben ein [9–14], die aus dem reduzierten Volumen-zu-Oberflächen-Verhältnis resultieren. So bewirkt eine zusätzliche Grenzfläche zum Substrat bzw. zur Luft Entnetzungserscheinungen [9, 15–18], respektiv oberflächenorientierte Phasenseparation [19–21]. Abhängig von der Oberflächenenergie der beteiligten Komponenten führt dies zur bevorzugten Oberflächendiffusion bzw. der Anreicherung einer Komponente an der Oberfläche [22–25]. In der Industrie werden Polymere mittels Beschichtung eingesetzt, um Materialien zu veredeln. Zum Beispiel wird in der Medizin die Oberfläche von Implantaten durch Polymerfilme biokompatibel gemacht. Ein weiterer innovativer Bereich in der Anwendung von Polymermischungsfilmen stellt der Einsatz in der Elektronik dar, wie eingangs erwähnt.

WARUM TERNÄRE MISCHUNGEN:

Als Polymerkomponenten für die ternären Mischungsfilme werden Poly(α -methylstyrol) (P α MS), Polystyrol (PS) und Polyisopren (PI) verwendet. Diese Polymere sind als Modellsysteme bekannt und wurden mehrmals als binäre Mischung von P α MS/PS [20, 26–30], P α MS/PI [31] und PS/PI [32–35] untersucht. Während binäre Polymersysteme und ihre Morphologien mehrfach determiniert wurden [13, 21, 36–47], existieren relativ wenige Untersuchungen zu ternären Polymermischungen [48–54]. So wird in der vorliegenden Arbeit erstmalig die Kombination aus den drei oben genannten Polymerkomponenten als Filme verwendet, um ihre Strukturbildung mit multiskaligen Längenskalen zu bestimmen [55].

Da die Eigenschaft des Materials entscheidend von der Morphologie bestimmt wird, gilt es im Folgenden, diese zu bestimmen. Dabei wird der Anteil der Komponenten und daraus folgernd die Struktur variiert. Dies geschieht durch Änderung des Mischungsverhältnisses der mobilen zur immobilen Phase. Diese Phasen hängen dabei von der Verarbeitung ab, namentlich der Lösungsmittel-Dampf-Behandlung sowie der Tempertemperatur und -zeit.

Die konkrete Aufgabenstellung dieser Arbeit liegt zum einen in der Ermittlung der Anreicherung bzw. Abreicherung einer Komponente an der Grenzfläche mittels der Reflektometrie in Abhängigkeit von der Quellzeit sowie der Temperatur der mit Lösungsmittel-Dampf gefüllten Kammer ab, in der die Probe während der kinetischen Messung gelagert wird. Dabei schwillt der Film durch Sorption des Toluols aus der Dampf-Phase an. Da eine Polymerkomponente volldeuteriert ist und somit im Vergleich zu den restlichen protonierten Polymeren eine signifikant höhere Streulängendichte aufweist, können sie von einander unterschieden werden. Bei der Messung wird dabei die Schichtzunahme sowie die Änderung der charakteristischen Streulängendichte beobachtet, wodurch die Anreicherung der deuterierten Polymerspezies an der Grenzfläche und der Diffusionskoeffizient des Toluols gemessen werden kann. Zur Realisierung der Zielsetzung bedarf es dabei der Neutronen-

Reflektometrie in der Flugzeit-Spektroskopie. In diesem Modus wird der Einfallswinkel des Neutronenstrahls konstant gehalten und stattdessen die Wellenlänge des einfallenden Strahls variiert. Der Vorteil liegt darin, dass während der gesamten Messdauer die Probe nicht bewegt werden muss, was den mit Toluol anschwellenden Polymerfilm empfindlich stören würde. Da des Weiteren ein breiter Wellenlängenbereich des eintretenden Strahls verwendet wird, ergibt sich eine hohe Intensität der Neutronen. Dies ermöglicht schnelle *in-situ* Messungen im Minuten-Takt.

Zum anderen wird die Phasenseparation der dünnen Polymerfilme in Abhängigkeit von der Temperzeit sowie dem Mischungsverhältnis der ternären Komponenten gemessen.

Dazu werden die dünnen Filme mittels der Lackschleudermethode (engl.: *spin-coating*) aus der Lösung der Polymermischung mit dem Gewichtsverhältnis von P α MS:PS:PI=MSI auf einem speziell gereinigtes Si-Substrat hergestellt.

So werden drei Temperserien aus jeweils 14 Mischungsfilmern (eine ungetemperte und 13 getemperte Proben mit einer maximalen Temperdauer von 500min) mit drei verschiedenen Komponentenzusammensetzungen angesetzt. Um die Morphologie der Filme zu bestimmen, genügt nicht die optische Auflichtmikroskopie, aus der nur qualitativ die Oberfläche bestimmt werden kann. Dazu wird die Rasterkraftmikroskopie (RKM, engl.: *scanning force microscopy, atomic force microscopy, AFM*) als Realraummethode eingesetzt. Diese rekonstruiert durch Rasterung entlang der Oberfläche ein Topographiebild, das der Höhenverteilungsfunktion entspricht. Durch radiale Fouriertransformation in den reziproken Raum ergibt sich daraus die Höhen-Höhen- oder Auto-Korrelationsfunktion, aus der dann quantitativ die lateralen oder *in-plane* Strukturen auf der Oberfläche resultieren. Um jedoch zusätzlich den Strukturfaktor im Innern des Films zu ermitteln, wird Kleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall (engl.: *Grazing Incidence Small Angle Scattering*) mit Synchrotron- (GISAXS) und Neutronenstrahlung (GISANS) im reziproken Raum gemessen. GISAS ist eine zu RKM ergänzende Methode, da sie nicht nur oberflächenspezifische und innere Strukturaussagen über den Film macht, sondern durch entsprechende Auswertung des diffus gestreuten Strahls (am sogenannten *Yoneda-peak*) ebenso komponentenspezifische Information über die *in-plane* Strukturen gibt. Somit lässt sich durch Vergleich der Autokorrelationsfunktion aus den RKM-Messungen mit der Streufunktion aus den GISAS-Messungen eindeutig die Herkunft der Strukturen (ob im Film, auf der Oberfläche oder in beiden Bereichen), sowie die chemische Zusammensetzung der einzelnen Domänen bestimmen.

Zunächst werden jedoch in den folgenden Kapiteln die Grundlagen über die eingesetzten Polymere sowie die experimentellen Messmethoden und deren entsprechenden Messaufbauten vorgestellt, gefolgt von der Probenpräparation der ternären Polymermischungen. Abgeschlossen wird die Arbeit mit einem Resümee der Ergebnisse sowie einem Ausblick über weitere Fragestellungen.

1 Grundlagen: Polymere

1.1 Grundbegriffe

Moleküle, die kovalent aus mehreren Monomeren (Repetiereinheiten [56] genannt) aufgebaut sind, lassen sich durch ihre Anzahl an Wiederholeinheiten N und demzufolge ihres (niedrigen, mittleren oder hohen) Molekulargewichts M in drei Klassen unterteilen. Dabei sind die Grenzen aufgrund der Eigenschaften, z.B. bezüglich des Diffusionskoeffizienten oder der Glasübergangstemperatur, fließend:

- Mikromoleküle: niedermolekulare Verbindungen mit $M < 1\,000\text{g/mol}$,
- Oligomere: Verbindungen mit $M \sim (1\,000 - 10\,000)\text{g/mol}$,
- Makromoleküle¹: Polymere mit $M > 10\,000\text{g/mol}$.

Nach der IUPAC²-Nomenklatur ist ein Polymer eine Substanz, die sich durch vielfache Wiederholungen von Monomeren auszeichnet. Danach ist das Makromolekül in der Gesamtlänge der Polymerkette groß, so dass sich die Eigenschaft bei Hinzufügen oder bei Entfernen einer oder mehrerer Monomere nicht wesentlich ändert [58].

Da Polymere nicht monodispers sind, d.h. keine einheitliche Molmasse haben, werden sie durch das Zahlenmittel M_n und das Gewichtsmittel M_w der Molmasse charakterisiert. Mit der Molmasse M_i , der Anzahl n_i des i -ten Makromoleküls und dem Zahlenmittel, also der Gesamtanzahl der Polymere $n = \sum n_i$ sowie dem Gewichtsmittel $w = \sum w_i = m_i / \sum m_i$ mit der Masse m_i des i -ten Polymers, ergibt sich [56, 59]:

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum w_i N_A}{n}$$

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i}$$

¹ 1924 von H. Staudinger eingeführter Begriff [57].

² IUPAC (international union of pure and applied chemistry) ist eine Organisation, die Empfehlungen bezüglich der Nomenklatur chemischer und biochemischer Verbindungen veröffentlicht.

Die Polydispersität $P = M_w/M_n$ gibt die Breite der Molmassenverteilung an. Während anionische Polymerisation eine enge *Poisson*-Verteilung mit $P = 1.02 - 1.10$ ergibt, folgen aus Stufenwachstumsreaktionen (Polykondensation, -addition) unsymmetrische *Schulz-Flory*-Verteilungen mit $P = 1.5 - 2.0$ sowie aus Kettenwachstumsreaktionen (radikalische Polymerisation) eine weitaus höhere Polydispersität von $P = 5 - 25$. Erstere Syntheseart ist prädestiniert zur Herstellung wissenschaftlich relevanter Polymere.

1.2 Polymere

In dieser Arbeit wurden chemisch unterschiedliche Polymere und ein Oligomere eingesetzt: Poly(α -methylstyrol) (P α MS), vollständig deuteriertes Polystyrol (PS-d8) und 1,4-trans-Polyisopren (PI). Die entsprechenden Strukturformeln sind in Abbildung 1.1 zu sehen. Sie unterscheiden sich unter anderem in ihrer Kettenlänge voneinander, ausgedrückt im Zahlenmittel des Polymerisationsgrades N . Dieser wird bei bekannter molekularer Masse des Monomers M_M und des dazugehörigen Polymers M_n nach $N = M_n/M_M$ errechnet.

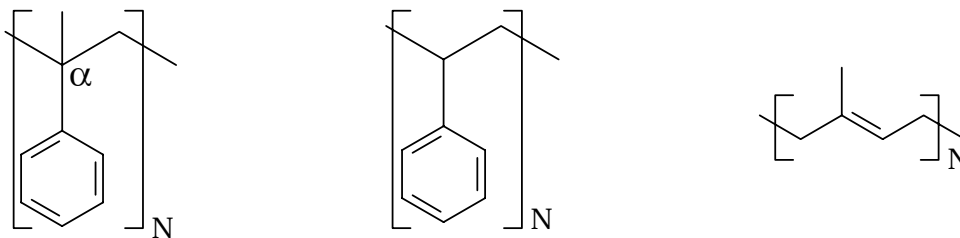


Abbildung 1.1: Die drei verwendeten Polymere als chemische Strukturformel von links nach rechts angeordnet nach fallender Glasübergangstemperatur T_g : P α MS (links), PS (mittig) und PI (rechts). Die Repetiereinheit der Monomere ist N .

Poly(α -methylstyrol) (P α MS) hat eine molare Masse von $M_w = 218\,000$ g/mol mit einer Polydispersität von $P = 1.02$ und einem Polymerisationsgrad von $N = 1\,808$. Abhängig von der molaren Masse M_w liegt der T_g bei 169°C [60]. Im Gegensatz zu PS weist P α MS in Abbildung 1.1 eine zusätzliche Methyl-Gruppe ($-\text{CH}_3$) an der α -Position der Kette auf, die diese in der Reptation sterisch behindert und somit verantwortlich für die Erhöhung des Glasübergangstemperatur ist. Im Übrigen würde eine zusätzliche Methylen-Gruppe ($-\text{CH}_2-$) entlang des "Rückrats" des Polymers die Glasübergangstemperatur erniedrigen, da die Flexibilität der Kette durch eine größere Rotationsfreiheit der Segmente erhöht wird [61, 62]. P α MS findet z.B. Einsatz als Photolack in der Lithographie [63] oder als Anodenschicht in OLEDs [64].

Als zweites Polymer kommt Polystyrol (PS-d8) zum Einsatz. Es weist, verglichen mit den

anderen eingesetzten Polymeren, die kürzeste Kettenlänge $N = 20$ auf. Es ist zwecks der durchzuführenden Neutronenmessungen volldeutert (d8) und hat ein molares Gewichtsmittel von $M_w = 2\,320\text{g/mol}$ und eine Polydispersität von $P = 1.04$. Diese konstitutive Uneinheitlichkeit [56] leitet sich aus dem Verhältnis des Gewichtsmittels der molaren Masse M_w und des Zahlenmittels M_n nach $P = M_w/M_n$ ab und beschreibt, in diesem speziellen Polymer, die enge Verteilung aller vorhandenen Kettenlängen im Polymer. Um einen solch hohen Grad der Polydispersität zu erreichen, wurde PS durch anionische Polymerisation mit LiOH als Initiator synthetisiert und enthält im vorliegenden Fall ca. 1gew.% dieses Salzes. Aufgrund seiner geringen Wiederholeinheit der Monomere liegt die Glasübergangstemperatur T_g bei 46°C im Vergleich zu handelsüblichen PS mit sehr langen Ketten bei $T_{g,\infty} = (97.5 - 104)^\circ\text{C}$ [65, 66] und ist in der Regel mit 100°C angegeben [67]. Das niedrigere T_g bewirkt eine höhere β -Relaxation der Kettensegmente und somit eine höhere Mobilität des Polymers bei tieferen Temperaturen. Streng genommen handelt es sich bei dem benutzten PS nicht um ein Polymer, sondern um ein Oligomer. Industriell hergestelltes PS hat durch die radikalische Polymerisation eine hohe Polydispersität. Aufgrund seiner wirtschaftlichen Herstellung und seines hohen Maßes an Verwendungsmöglichkeiten ist es von großer Relevanz als Thermoplast z.B. für Gehäuse und Behälter oder geschäumt als Styropor [56].

Als letztes Polymer ist das synthetische 1,4-trans-Polyisopren (PI) aufzuführen. Seine charakteristischen Merkmale sind die molare Masse von $M_w = 155\,000\text{g/mol}$, eine Polydispersität von $P = 1.05$ und die tiefste der vorliegenden Glasübergangstemperaturen von $T_g = -59^\circ\text{C}$ [65]. Mit dem Polymerisationsgrad von $N = 2\,167$ liegt PI als die Polymerkomponente mit der längsten Kette vor. Aufgrund seines deutlich höheren Anteils an Monomeren mit trans-Konfiguration unterscheidet es sich zu (Natur-)Kautschuk. Mittels Vulkanisation (durch Vernetzung der Doppelbindungen) entsteht Gummi, das als Autoreifen oder Dichtungsmaterial eingesetzt wird.

1.3 Physikalische Kenngrößen

Einige physikalische Eigenschaften der eingesetzten Polymere sind in Tabelle 1.1 mit der Glasübergangstemperatur T_g , der gewichtsgemittelten molaren Masse M_w , der Polydispersität P , dem thermischen Expansionskoeffizienten α und dem Polymerisationsgrad N zusammengefasst. Ferner sind spezifische Größen, wie die Massendichte ρ_m , der Gyrationradius R_g der Polymerknäule, die Oberflächenspannung γ und schließlich der *Flory-Huggins*-Wechselwirkungsparameter χ bei 25°C in Toluol, geltend für die Volumenfraktion ϕ der Polymere mit $\phi(\text{P}\alpha\text{MS}) = 0.3 - 0.7$, $\phi(\text{PS}) = 0.2 - 0.8$, $\phi(\text{PI}) = 1$ aus der Tabelle zu entnehmen. Weitere Spezifikationen für die Polymere sind in Tab. 5.15 ersichtlich.

Werte		PαMS	PS	PI
T_g	[K]	442 ^[60]	319 ^[68]	214 ^[65]
M_w	[kg/mol]	218	2.32	155
P		1.02	1.04	1.05
α	[10 ⁻⁴ /K]	5.76 ^[69]	5.13 ^[69]	6.51 ^[69]
N		1845	20	2279
$\rho_m(25^\circ)$	[g/cm ³]	1.065 ^[70]	1.048 ^[70]	0.960 ^[71]
R_g	[nm]	12.3 ^[72]	3.1 ^[73]	29.7 ^[73]
γ	[mN/m]	38.7 ^[74]	39.3 ^[67]	31.0 ^[67]
χ		0.48 – 0.65	0.37 – 0.16	0.36 – 0.32
ϕ		0.3 – 0.7	0.2 – 0.8	1

Tabelle 1.1: Ausgewählte Eigenschaften der drei eingesetzten Polymerkomponenten mit der Glasübergangstemperatur T_g , gewichtsgemittelten Molmasse M_w , Polydispersität P , thermischen Expansionskoeffizienten α , Anzahl der Wiederholeinheiten des Monomers N , Massendichte ρ_m bei 25°C, Gyrationradius R_g , Oberflächenspannung γ , des *Flory-Huggins*-Wechselwirkungsparameters χ sowie der Volumenfraktion ϕ der Polymere.

Die für die Auswertungen der Röntgen-Streudaten maßgeblichen kritischen Winkel α_c sind in Tabelle 1.2 mit der dazugehörigen Wellenlänge λ und der jeweiligen Mess-Station aufgelistet. Diese wurden mittels des *Snellius'schen* Brechungsgesetzes nach Gl. 2.11 errechnet. Darüber hinaus sind ebenso die Dispersion- δ und Absorptionskoeffizienten β gezeigt. Aus Tab. 1.2 ist zu entnehmen, dass sich zwischen den einzelnen Polymerkomponenten untereinander und dem Substrat unterschiedliche Differenzen in den kritischen Winkeln α_c ergeben, was zur Unterscheidbarkeit der Komponenten in der Auswertung führt.

Für die Neutronen-Experimente ergeben sich die kritischen Winkel α_c und die Streulängendichten ρ_{SLD} der einzelnen Polymerkomponenten aus der Näherung der externen Totalreflektion in Gl. 2.12 und aus dem Dispersionsanteil in Gl. 2.9 mit der kohärenten Streulänge b_{coh} . Der Imaginäranteil $\text{Im}(\rho_{\text{SLD}})$ berechnet sich aus dem Absorptionsanteil des Brechungsindex mit dem tabellierten Absorptionssquerschnitt³ $\sigma_{\text{abs}, \text{Tab}}$ bei der Wellenlänge λ_{Tab} und wird auf die verwendete Wellenlänge $\lambda = 6 \text{ \AA}$ umgerechnet.

Die tabellierten Werte für b_{coh} sowie $\sigma_{\text{abs}, \text{Tab}}$ sind aus [75] entnommen und aus denen umgerechnete Größen in Tabelle 1.3 aufgelistet. Aus dieser ist zu entnehmen, dass für ρ_{SLD} eine obere und eine untere Grenze existiert, die durch das PS bzw. durch das PI in dem Polymerblend definiert ist.

Alle in dieser Arbeit eingesetzten Polymere wurden bei PSS (Fa. Polymer Standards Service GmbH, Mainz) käuflich erworben.

³ Dimension: [barn] = [10⁻²⁸ m²]

Beamline	λ [Å]	Substanz	α_c $\times 10^{-1}$	δ $\times 10^{-4}$	β $\times 10^{-7}$ [°]
A2	1.50	PαMS	1.522	2.023	2.554
		PS	1.446	1.826	2.342
		PI	1.464	1.869	2.208
		Si	2.171	4.115	95.324
BW4	1.38	PαMS	1.400	1.712	2.161
		PS	1.330	1.545	1.982
		PI	1.346	1.582	1.869
		Si	1.998	3.483	80.683

Tabelle 1.2: Kritische Winkel α_c , Dispersion- δ und Absorptionskoeffizienten β der einzelnen Polymerkomponenten entsprechend der eingesetzten Wellenlänge λ an den entsprechenden Synchrotron-Mess-Stationen A2 und BW4.

Substanz	α_c [°]	ρ_{SLD} $\times 10^{-6}$ [Å ⁻²]	$\text{Im}(\rho_{\text{SLD}})$ $\times 10^{-54}$ [Å ⁻²]
PαMS	0.103	1.223	18.473
PS	0.475	5.993	0.171
PI	0.214	0.282	9.467
Si	0.279	2.073	0.103

Tabelle 1.3: Der kritische Winkel α_c , die dazugehörigen Streulängendichten ρ_{SLD} und dessen Imaginäranteil $\text{Im}(\rho_{\text{SLD}})$ der einzelnen Polymerkomponenten bei einer Wellenlänge $\lambda = 6$ Å für die Neutronen-Experimente.

1.4 “Freie Volumen“-Theorie

Bei Untersuchungen von Paraffin in einem weiten Temperaturbereich ermittelte Doolittle empirisch, dass die Viskosität η der Newtonschen-Flüssigkeit [76] vom “freien“, also nicht mit Molekülen besetzten Volumen V_f im System und dem Gesamtvolumen V abhängig ist. Danach gilt mit der Konstante C :

$$\ln \eta \sim C \frac{V - V_f}{V_f} \quad (1.1)$$

Dabei ist $V - V_f$ das von den Molekülen belegte Volumen V_0 , das aus sterischen Gründen die Hohlräume (engl.: *voids*) nicht besetzen kann. Es wurde davon ausgegangen, dass η nicht von der Temperatur T nach der *Arrhenius*-Gleichung $\ln \eta \sim \frac{E_A}{k_B T}$ (mit der *Boltzmann*-Konstante k_B) abhängig ist, sondern die Aktivierungsenergie E_A für den Fluss

reziprok proportional zu V_f/V ist, da die Dichte mit fallender Temperatur zunimmt und das "freie" Volumen und die Viskosität dabei abnimmt, was auf die Erniedrigung der molekularen Beweglichkeit und somit Erhöhung von E_A zurückzuführen ist.

Auf der Grundlage dieses Konzeptes des "freien Volumens" entstand die "freie Volumen"-Theorie [77–80]. Demnach besagt sie, dass sich Moleküle oder Segmente im System nur bewegen können, wenn die *voids* eine kritische Größe V_c erreicht haben, um sie dann zu besetzen. Wobei die Leervolumina aus Konzentrationsfluktuation bzw. aus der teilweise kollektiven Bewegung aller Moleküle resultiert. Mit dem thermischen Expansionskoeffizienten α folgt für das "freie" Volumen $V_f = V - V_0$ die lineare Temperaturabhängigkeit:

$$V_f = \alpha V (T - T') \quad (1.2)$$

Dabei ist T' die *Vogel-Fulcher*-Temperatur und liegt bei Polymeren ca. 50K unterhalb ihrer Glasübergangstemperatur T_g . Für die meisten Polymere beträgt das Verhältnis $V_f/V \approx 0.025$ bei T_g [59]. Unter der Annahme, dass sämtliche Leervolumina im Material statistisch verteilt sind und es für eine Umlagerung eines Moleküls eines kritischen Volumens V_c bedarf, ergibt sich für die Viskosität, die zur Anzahl der Umlagerung pro Volumeneinheit proportional ist, die *Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse*-Gleichung (VFTH) [81]:

$$\begin{aligned} \eta &= \exp\left(\frac{V_c}{V_f}\right) = \exp\left(\frac{V_c}{\alpha V (T - T')}\right) \\ &= \eta_0 \exp\left(\frac{B}{T - T'}\right) \end{aligned} \quad (1.3)$$

Mit den empirischen Konstanten B sowie η_0 entspricht Gl. 1.3 der gängigen Schreibweise der VFTH-Relation und beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Viskosität [82–84].

Glasübergangstemperatur

Die Glasübergangstemperatur T_g ist eine wichtige Eigenschaft von Polymeren. Sie gibt die Temperatur an, bei der der Phasenübergang vom glasartigen zum viskosen Zustand stattfindet. Unterhalb von T_g liegt das Polymer als unterkühlte Flüssigkeit vor, da nur Nahordnung der Ketten zueinander bestehen. In diesem Nicht-Gleichgewichtszustand sind die Freiheitsgrade der Polymerkonfigurationen eingefroren [85]. Dabei dominiert die β -Relaxation, die verantwortlich ist für lokale Umlagerungsprozesse von Polymersegmenten oder Substituenten an diesen [86]. Daraus folgt eine Einschränkung der Mobilität der gesamten Ketten, die zu einer erhöhten Viskosität des Polymers führt [65]. Im Gegensatz

dazu befindet sich das Polymer oberhalb von T_g in einem "gummiartigen" Zustand, in dem die gesamten Polymerketten durch die langsamere α -Relaxation kollektiv fließen, da sie ihren Massenschwerpunkt verschieben [81, 87]. In der Eigenschaft als Flüssigkeit ist die Viskosität erniedrigt und es besteht weder Fern- noch Nah-Ordnung.

Da nun oberhalb T_g die Mobilität der Ketten ansteigt und somit aufgrund der Konzentrationsfluktuation mehrere Konfigurationen eingenommen werden können, ist eine Erhöhung der Entropie S (bzw. der Enthalpie H) am Phasenübergang zu erwarten. Diese ist über die Wärmekapazität c_p zugänglich, da bei konstantem Druck p gilt:

$$c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Mittels DSC (*differential scanning calorimetry*) oder DTA (*differential thermal analysis*) ist die Wärmekapazität messbar, die beim T_g eine Unstetigkeit aufweist.

Die Glasübergangstemperatur weist unter anderem Abhängigkeiten von der Zusammensetzung in der Polymermischung sowie von der Molmasse der Polymerketten auf.

So existiert eine Vielzahl von Beziehungen, um den T_g der Mischung vorherzusagen [37, 88–93]. Die wohl bekannteste und trivialste ist die *Fox-Relation* [88] und entspricht der *Gordon-Taylor-Gleichung* [37]. Für eine ternäre Mischung lautet sie folgendermaßen:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} + \frac{w_3}{T_{g3}} \quad \text{Fox}$$

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2} + k' w_3 T_{g3}}{w_1 + k w_2 + k' w_3} \quad \text{Gordon - Taylor}$$

Dabei sind w_n und T_{gn} der Gewichtsanteil und die Glasübergangstemperatur der einzelnen Komponenten ($n = 1, 2, 3$). Für die Konstanten gilt: $k = \rho_{m1} T_{g1} / \rho_{m2} T_{g2}$ bzw. $k' = \rho_{m1} T_{g1} / \rho_{m3} T_{g3}$ mit der Massendichte ρ_{mn} . Mit $\rho_{m1} / \rho_{m2} = \rho_{m1} / \rho_{m3} = 1$ geht die *Fox-Gleichung* in die *Gordon-Taylor-Gleichung* über. Eine weitere, verwandte Gleichung ist die *Kelley-Bueche-Gleichung*. Diese lässt sich insbesondere auf Polymerlösungen anwenden, wie sie in Gleichung 5.7 (Seite 100) aufgeführt ist.

Es besteht allgemeine Übereinstimmung, dass die Glasübergangstemperatur abhängig ist von der Schichtdicke des Polymerfilms [94, 95], wie es z.B mit AFM [96], mit Raman-Spektroskopie [97], mit Ellipsometrie [98–100] und zusätzlich mit Brillouin Streuung [101–103] P α MS- [104, 105] und an PS-Filmen [106–110] gemessen worden ist. Jedoch ist deren Ursache weiterhin umstritten und noch nicht eindeutig geklärt. Als Grund für die Erniedrigung von T_g wird unter anderem angegeben, dass bei Anwesenheit einer Oberfläche (bzw. einer "freien" Grenzfläche ohne Nachbarschaft zu einem wechselwirkenden Medium) die

Mobilität der Polymersegmente erhöht wird, insbesondere in Abhängigkeit von den Kettenenden an der Oberfläche [111, 112] oder bei beidseitig fehlendem Kontakt des Polymers zu einem wechselwirkenden Medium (*freely standing films*) [103, 106, 113]. Dadurch lässt sich erklären, warum die Grenzfläche zum Substrat auf dem der Polymerfilm aufgetragen ist eine wichtige Rolle spielt [114–116]. Denn dabei kommt es nicht nur auf die chemische oder physikalische Bindung des Polymers auf dem Substrat an, sondern ebenso auf seine Oberflächenbehandlung [117], wodurch sogar der T_g erhöht wird [118]. Als weiterer Grund wird angegeben, dass sich bei einer Filmdicke kleiner als der Gyrationradius die Polymerketten parallel zur anliegenden Grenzfläche orientieren und somit zu einem niedrigeren T_g führen.[62] Dabei ist der Gyrationradius R_g als der mittlere quadratische Abstand des j -ten Atoms des Polymers an der Position \mathbf{r}_j zum Ort \mathbf{r}_s des Schwerpunkts des Polymers definiert. Er gibt die Ausdehnung des Knäuels in einer Lösung oder Polymerschmelze an. Mit den eckigen Klammern als Mittelung aller möglichen Konformationen der Kette und dem Polymerisationsgrad N gilt [65]:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N+1} \sum_{j=0}^N \langle (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_s)^2 \rangle$$

Die Gyrationradien der eingesetzten Komponenten sind aus Tabelle 1.1 zu entnehmen. Da jedoch sämtliche in dieser Arbeit erstellten Polymerfilme eine Schichtdicke weit oberhalb von R_g haben, wird diesem Zusammenhang keine weitere Beachtung beigemessen.

Die Glasübergangstemperatur hängt ebenso von der molaren Masse des Polymers ab und dementsprechend bei linearen Polymeren von ihrer Kettenlänge. Je kürzer die Polymerkette ist, desto stärker ist der Abfall von T_g . Fox und Flory [119] entwickelten mittels viskosimetrischer Messungen einen Datensatz aus 22 Polystyrolen verschiedener Molmassen und leiteten daraus eine empirische Formel her:

$$T_g = T_{g,\infty} - \frac{\kappa}{M_n} \quad (1.4)$$

Danach ist T_g die errechnete Glasübergangstemperatur mit der Molmasse M_n und $T_{g,\infty}$ die Glasübergangstemperatur der dazugehörigen unendlich langen Polymerkette. Für Polystyrol liegt sie bei $T_{g,\infty} = 100^\circ\text{C}$. Der Parameter κ ist proportional zum “freien“ Volumen V_e einer Endgruppe an der Polymerkette. Im Falle des Polystyrols handelt es sich um die zwei Ethylphenyl-Gruppen an den beiden Enden der Kette. Mit der *Avogadro*-Zahl N_A , der Massendichte des betrachteten Polymers ρ_m und dem thermischen Expansionskoeffizienten α gilt für κ :

$$\kappa = 2N_A \frac{\rho_m}{\alpha} V_e$$

Nach der “freien“ Volumen-Theorie für die T_g -Abhängigkeit von der molaren Masse nimmt jedes Gruppenende den Raum V_e ein, der der Kette beim Relaxieren durch Bewegung der Kettensegmente zur Verfügung steht. Je größer V_e durch die höhere Dichte der Kettenenden ist, desto weniger Energie muss von dem System aufgebracht werden, um benachbarte Kettensegmente zu verdrängen. Denn Kettenenden lassen sich mit geringerem Energieaufwand in die freien Volumina verschieben, um so Platz zu schaffen als Segmente, die beidseitig an der Kette gebunden sind. Dadurch fällt die Glasübergangstemperatur mit steigender Zahl an Gruppenenden ab. Die Dichte der Gruppenenden steigt dabei an, je kürzer die Kette ist. Unendlich lange Ketten haben demnach vergleichsweise ein geringes “freies“ Volumen V_e an Kettenenden im Vergleich zu der restlichen Kette. Dadurch steigt die Glasübergangstemperatur asymptotisch auf $T_{g,\infty}$ an, an dem die Endgruppen T_g nicht so stark beeinflussen. Für längere Polymere wird für $\kappa = 10^5 \text{ K}\cdot\text{g/mol}$ als universeller Parameter eingesetzt. Da das eingesetzte Polystyrol als Oligomer mit kurzen Ketten vorliegt, ist das Verhältnis der Gruppenenden zu den restlichen Kettensegmenten groß. Zur genauen Berechnung der molaren Masse von PS bedarf es dazu dem angepassten Wert für κ . Nach Fox und Flory [119–121] entspricht für Polystyrol $\kappa = (1.2 \pm 0.1) \cdot 10^5 \text{ K}\cdot\text{g/mol}$. Das ergibt mit $M_n(\text{PS}) = 2230 \text{ g/mol}$ nach Gleichung 1.4 einen T_g von 46°C und ist in guter Übereinstimmung zu Messungen an (d-8)PS mit $M_w = 2040 \text{ g/mol}$. [68] Synthetisch hergestelltes trans-PI hat einen T_g von $-(62 - 58)^\circ\text{C}$ [65, 67]. Aus dem Mittelwert ergibt sich nach Gl. 1.4 mit $M_n = 147619 \text{ g/mol}$ und mit dem universellen Parameter κ ein T_g von -59°C .

1.5 Phasenseparation

Polymermischungen und ihre Lösungen können sich vermischen, wenn für die *Gibbs'sche* Freie Enthalpie gilt: $\Delta G_{mix} < 0$, ansonsten phasensepariert das System für $\Delta G_{mix} > 0$. Dabei bedeutet thermodynamisches Gleichgewicht Minimierung von ΔG_{mix} .

Die Änderung der *Gibbs'schen* Freien Enthalpie für eine ternäre Mischung mit den Komponenten $i, j = 1, 2, 3$ ist nach der *Flory-Huggins*-Gleichung von dem Volumenbruch ϕ_i (mit $\sum_i^3 \phi_i = 1$), der Repetiereinheit N_i , der Temperatur T und dem binären *Flory-Huggins*-Wechselwirkungsparameter χ_{ij} abhängig.

$$\frac{\Delta G_{mix}}{k_B T} = \sum_{i=1}^3 \frac{\phi_i}{N_i} \ln \phi_i + (\phi_1 \phi_2 \chi_{12} + \phi_1 \phi_3 \chi_{13} + \phi_2 \phi_3 \chi_{23})$$

Der erste Summand entspricht dem entropischen Anteil, der im Vergleich zum Ein-Komponenten-System aus der Erhöhung der möglichen Konfigurationen der verschiedenen

Polymere zueinander resultiert. Die Summanden in der Klammer geben die enthalpischen Wechselwirkungen wieder. Dabei ist χ_{ij} ein Maß für die attraktive bzw. repulsive Kraft der Monomere zueinander. In der Regel wird χ als einfache reziproke Abhängigkeit von T mit den Konstanten A und B angegeben:

$$\chi = A + \frac{B}{T} \quad (1.5)$$

Üblicherweise wird in einem Phasendiagramm einer binären Mischung die Temperatur gegen die Zusammensetzung aufgetragen. Dabei trennt die Koexistenzkurve oder sogenannte Binodale das Ein-Phasen-Gebiet von dem metastabilen Bereich und die (einhüllende) Spinodale die metastabile Mischung vom Zwei-Phasen-Gebiet. Bei einer ternären Mischung wird das Phasendiagramm bei einer Temperatur in einem Dreieck mit den drei Achsen als Zusammensetzung ϕ_i , entsprechend Abbildung 4.1 dargestellt. Im Ein-Phasen-Gebiet sind die Polymere homogen gemischt, während sie sich im Zwei-Phasen-Bereich durch spontane Phasenseparation aufgrund von geringer Konzentrationsfluktuation spontan oder "spinodal" entmischen. Dagegen tritt im metastabilen Gebiet Entmischung durch starke Fluktuationen in der Konzentration auf, die ausgelöst wird durch homogene oder heterogene Nukleation [85].

Das chemische Potential μ ist die molare Ableitung der Freien Enthalpie bei konstantem Druck p und Temperatur T :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T} = \mu \quad (1.6)$$

Die Binodale liegt vor, wenn das chemische Potential μ_i der i -ten Komponente für die homogene sowie für die metastabile Phase gleich ist. Das Kriterium für die Spinodale einer binären Mischung ergibt sich aus der zweiten Ableitung der Freien Enthalpie nach dem Volumenbruch mit $\partial^2 \Delta G_{mix} / \partial \phi_i^2 = 0$. Mit i und j für zwei der drei Komponenten $n = 3$ folgt für eine ternäre Mischung als Bedingung der Spinodalen [122, 123]:

$$0 = \frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial \phi_i^2} \frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial \phi_j^2} - \frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial \phi_i \partial \phi_j} \frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial \phi_j \partial \phi_i}$$

1.6 Lösungsmittelsorption

Im Folgenden wird der Prozess der Lösungsmittelsorption während der Einwirkung des Polymerfilms in gesättigter Toluol-Dampf-Atmosphäre in der Dampf-Zelle bei der Neutronen-Reflektometrie-Messungen aus Kapitel 5 betrachtet.

Die Toluolsorption in den Film kann äquivalent mit der Thermodynamik der Permeation eines Lösungsmittels durch eine semi-permeable Membran betrachtet werden [124]. Dabei stellt die Polymer-Luft-Grenzfläche die semi-permeable Membran dar, durch die ausschließlich das Toluol, jedoch nicht das Polymer, diffundiert.

Für das betrachtete System kann die *Gibbs'sche* Fundamentalgleichung 1.7 angewendet werden. Die Freie Enthalpie dG ergibt sich aus dem Volumen V , der Druckänderung dp , der Entropie S und der Temperaturänderung dT des Systems. Da gegenseitiger Übergang von Teilchen der i -ten Komponenten aus der gasförmigen Phase μ_g in die feste Polymermisch-Phase stattfindet, müssen noch das chemische Potential μ_i sowie die Änderung der molaren Teilchenzahl dn_i beachtet werden:

$$dG = V dp - S dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.7)$$

Da ausschließlich Toluol zwischen der Gas-Phase g und der flüssigen Phase f überführt wird, gilt für die Freie Enthalpie bei Variation der Stoffmenge an Toluol dn_{Tol} und bei festem Druck sowie gleichbleibender Temperatur nach Gleichung 1.6:

$$dG = (\mu_{\text{Tol}}^g - \mu_{\text{Tol}}^f) dn_{\text{Tol}}$$

Da im thermodynamischen Gleichgewicht $dG = 0$ gilt, folgt daraus, dass die chemischen Potentiale der gasförmigen sowie der festen Phase gleich sein müssen, was durch Übergang von dn_{Tol} mol Toluol eine Abnahme der Freien Enthalpie in der Gasphase um $-\mu^g dn_{\text{Tol}}$ und eine Zunahme von dG in der festen Misch-Phase um $\mu^f dn_{\text{Tol}}$ bedeutet. Zu Beginn des Prozesses befindet sich kein Toluol in dem trockenen Polymerfilm und somit ist das chemische Potential des Lösungsmittels in der Dampf-Phase μ^g größer als in der festen Misch-Phase μ^f . Durch Aufnahme von Toluol in den Film nimmt das chemische Potential des Lösungsmittels in der Polymermischung zu. Sorption findet nun solange statt, bis das chemische Potential der Dampf-Phase mit der der festen Phase im Film gleich ist und sich ein dynamisches Gleichgewicht⁴ nach Gleichung 1.8 einstellt, bei dem die Änderung der chemischen Potentiale $d\mu_g$ und $d\mu_f$ übereinstimmen:

$$\mu^g = \mu^f \quad d\mu^g = d\mu^f \quad (1.8)$$

Bei Lösungen gilt für das chemische Potential der Gasphase μ_g mit der allgemeinen Gaskonstante R bei der Temperatur T die Beziehung nach Gleichung 1.9 zum Dampfdruck

⁴ Im Gegensatz zum Fließgleichgewicht wird das dynamische Gleichgewicht durch die Angleichung der Absorptions- sowie Desorptionsgeschwindigkeit des Toluols im Polymerfilm charakterisiert und macht sich dadurch bemerkbar, dass in der Summe kein weiteres Lösungsmittel sorbiert ($dn_{\text{Tol}} = 0$) wird.

des reinen Lösungsmittels in der Dampf-Phase p_{Tol} und des Dampfdruckes über der Mischung p^f [125]:

$$\mu^g = RT \ln \left(\frac{p^f}{p_{\text{Tol}}} \right) \quad (1.9)$$

Der Toluol-Partialdruck in der Gasphase ist abhängig von der eingestellten Temperatur in der Zelle und somit das chemische Potential. Damit ist $\mu^g(40^\circ) < \mu^g(30^\circ)$. Da im Gleichgewicht die chemischen Potentiale der gasförmigen wie auch der festen Phase gleich sind, führt das bei gleicher Diffusionsgeschwindigkeit des Toluols in dem Film zu einem früheren Erreichen des Gleichgewichtszustandes des Systems bei $\mu^g(40^\circ)$.

2 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der eingesetzten Methoden vorgestellt. Dabei lassen sich diese folgendermaßen unterteilen: Während die Rasterkraftmikroskopie als abbildende Technik zu der Realraum-Methode zählt, sind die Streumethoden Messverfahren im reziproken Raum.

2.1 Rasterkraftmikroskopie

Rastersondenmikroskopie, vorwiegend in der angelsächsischen Fachliteratur bekannt als *scanning probe microscopy* (SPM), umfasst ein weites Feld abbildender Techniken im Realraum von strukturierten Oberflächen bis zur atomaren Auflösung. Darüber hinaus können Kräfte kovalenter Bindungen gemessen werden und Atome sowie Moleküle auf Oberflächen mittels Lithographie lokal verschoben werden [126, 127].

Bekanntere Vertreter dieser Methoden ist neben Rastertunnelmikroskops (engl.: *scanning tunneling microscope*, STM) die Rasterkraftmikroskopie (engl.: *atomic force microscopy*, AFM) [128]. Letztgenannte Technik wurde extensiv zur Ermittlung von Oberflächenstrukturen verwendet und wird im folgenden Kapitel detailliert erläutert.

R. Young *et al.* konstruierte 1971 den 'Topografier' [129, 130]. Ausgehend von dieser kontaktlosen Messung der Topographie leitender Materialien entwickelten G. Binnig und H. Rohrer 1982 das Rastertunnelmikroskop (engl.: *scanning tunnel microscope*, STM) [131–133], das hochauflösende Abbildungen der Oberfläche ergab.

Messungen mit dem STM beschränken sich jedoch auf leitende Stoffe, die die Einsetzbarkeit auf Metalle und Halbleiter beschränkt und nicht-konduktive Materialien, z.B. biologischer wie auch organischer (polymerer) Art, ausgrenzt. G. Binnig *et al.* entwickelte 1986 einen konsequenten Ausbau des STMs, das zusätzlich die Topographie nicht-leitender Materialien darstellen konnte [128].

Das von den Erfindern getaufte AFM (engl.: *atomic force microscopy*) oder ebenso genannte SFM (engl.: *scanning force microscopy*) fand Zugang als Rasterkraftmikroskop (RKM).

Bei Messungen in Luft wurde eine Graphit-Oberfläche mit einer vertikalen Auflösung von einem 1 Å und einer lateralen Auflösung von 30 Å rekonstruiert [134]. Ohnesorg und Binnig gelang 1993 bei Messungen unter Wasser die atomare Auflösung von CaCO_3 (Calcit, Kalkspat) bei Raumtemperatur [135]. Neben der akademischen Relevanz der Messmethode, kommt RKM im Rahmen des 1995 initiierten Millipede-Projekts als zukünftiges Speichermedium zum Einsatz [136–139].

2.1.1 Funktionsweise

Um die Oberflächenstruktur der zu untersuchenden Probe abbilden zu können, ist ein Federbalken (engl.: *cantilever*) mit bekannter Federkonstante k_0 oberhalb der Probe vorinstalliert. Dieser ist an der Unterseite mit einer Mess-Spitze (engl.: *tip*) versehen. Die Probe liegt während der Messung auf einem Rastertisch und wird mit Hilfe eines Piezo-Kristalls, dem Aktuator, in der lateralen Raum-Richtung x oder y mit einer konstanten Frequenz zeilenweise abgerastert (engl.: *scan*). Dabei interagiert der *tip* mit der Probenoberfläche. Die Wechselwirkungen resultieren aus den kurzweitreichenden Kräften, wie Morse- oder Lennard-Jones-Potential, sowie aus den langweitreichenden Kräften, der *van der Waals*- und Kapillar-Kraft [126]. Diese werden zur Abbildung der Oberfläche detektiert. Abhängig von der Topographie der Probe kann nun der *cantilever* auf- und abgelenkt werden. Hierbei wird zur Aufnahme der Oberflächenstruktur diese Ablenkung δz parallel zur Flächennormale der Probe mit Hilfe einer position-sensitiven Photo-Diode (PSPD) gemessen. Gemäß $F = k_0 \cdot \delta z$ lässt sich bei bekannter Federkonstante die auf die Mess-Spitze wirkende Kraft F ermitteln. Die aus vier Quadranten bestehende Photo-Diode ist derart aufgeteilt, dass sie den von der Rückseite des *cantilevers* reflektierten Laserstrahl ortsabhängig registrieren kann. So wirkt außer der Oszillation des Federbalkens in z -Richtungen zusätzlich noch Torsion, verursacht durch laterale Kräfte zwischen *tip* und Probe. Diese Detektionstechnik kommt in der lateralen Kraft-Mikroskopie (engl.: *lateral force microscopy*, LFM) zum Einsatz¹.

Zur Detektion der Ablenkung des *cantilever* aus der Ruhestellung wurde bei dem Prototyp des Rasterkraftmikroskops von Binnig *et al.* der Tunnel-Effekt genutzt, indem eine Spannung an der metallisierten Rückseite des *cantilevers* und eine oberhalb der angebrachten STM-Spitze angelegt wurde. Dadurch konnte indirekt die Modulation des Federbalkens und somit die Topographie bestimmt werden [128].

Für die Annäherung der Mess-Sonde über der Probe und zum Abrastern derselben

¹ Während für die aufgenommenen Intensitäten I des reflektierten Strahls der vier einzelnen Dioden (A, B, C und D wie in Abb. 3.1 dargestellt) beim RKM-Signal $I_{\text{RKM}} = (I_A + I_C) - (I_B + I_D)$ genutzt wird, erfordert das LFM-Signal $I_{\text{LFM}} = (I_A + I_B) - (I_C + I_D)$.

in beiden lateralen Raumrichtungen während der Messung wird ein Piezo-Kristall in Röhrenform eingesetzt. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes verändert sich aufgrund der Anisotropie des Kristalls dieser in seiner Form, indem eine der ursprünglichen Gitterstruktur andere entsteht, was in einer unterschiedlichen Gitterkonstanten resultiert und sich so in einer Stauchung oder Dehnung (Deformation) auswirkt. Dazu sind drei Elektrodenpaare am Röhrenpiezo orthogonal zueinander angebracht, um sämtliche Raumrichtungen abzudecken (jeweils zwei Paare an der Mantelfläche und eins an den Stirnflächen für die Pendelbewegung). Bekanntester Stoff ist Quarz (SiO_2). Üblicherweise kommen metallische Legierungen aus Blei, Zirconium und Titanat als Piezo-Aktuator zum Einsatz. Vorteil bei der Verwendung eines piezoelektrischen Kristalls zum Abrastern der Probe ist die schnelle Ansprechwahrscheinlichkeit und die auf Pikometer genaue Einstellbarkeit der Verformung und dementsprechend der Orientierung der Probe zum *cantilever*, was eine wesentliche Grundvoraussetzung für die Entwicklung der Rastersondenmikroskopie war. Zu erwähnende Nachteile sind, dass der *tip* durch seine endliche Ausdehnung und nicht einatomige Spitze nicht nur Kräfte zwischen der Mess-Sonde, sondern ebenso zwischen den Seiten der Mess-Sonde und der Probenoberfläche misst. Darüber hinaus wird durch die Nicht-Linearität des Piezo-Kristalls beim Anlegen eines elektrischen Feldes vertikal zur Scanrichtung ein Höhen-Versatz durch die Pendelbewegung dazu gemessen. Bei sehr kleinen Rasterbereichen ist diese zu vernachlässigen, was sich aber für größere Abtastfelder in einem nicht kongruenten Kurvenverlauf der Hin- und Rückscans stark bemerkbar macht. Die Artefakte lassen sich jedoch durch Anpassen der beiden Scans aus den gemessenen Höhenbildern durch *flatten* herausgerechnet.

2.1.2 Bedienungsmodi

Im Weiteren wird auf die drei bedeutenden Messmodi des RKMs (ein statischer und zwei dynamische) eingegangen. Dabei wird der dieser Arbeit zu Grunde liegende Messmodus diskutiert.

- STATISCHER MODUS: *Contact-force mode*

Eingeführt wurde erstmalig beim RKM der statische *contact-force mode*, der wie der Name schon andeutet, mit einer statischen Auflagekraft bei Kontakt des *tips* mit der Probe die resultierende Kraft bei bekannter Ablenkung des *cantilevers* aus dem PSPD-Signal und der Federkonstante k_0 misst. Der *tip* wird aufgrund seines Abstandes zur Probe entsprechend des *Lennard-Jones*-Wechselwirkungspotentials U_{LJ} in Abbildung 2.1 im repulsiven Bereich angenähert. Dabei wird der idealisierte Fall betrachtet, bei dem der *tip* und die Probe aus einem Atom bestehen.

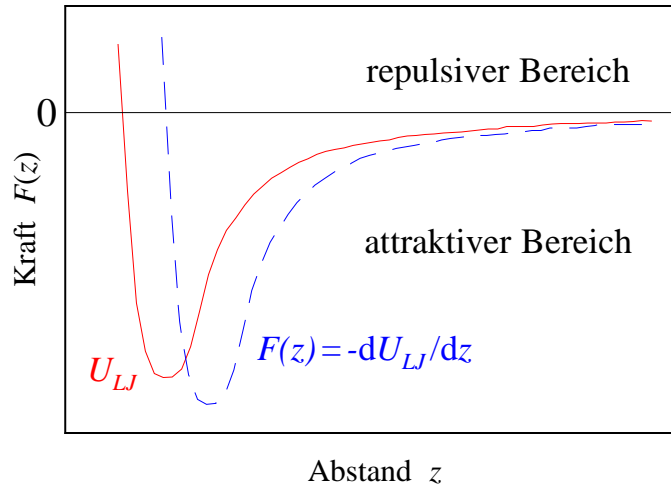


Abbildung 2.1: Das *Lennard-Jones*-Potential in Abhängigkeit des Abstandes annähernder Objekte und die daraus resultierenden anziehenden und abstoßenden Bereiche.

Das *Lennard-Jones*-Potential U_{LJ} beschreibt ein Kraftgesetz zwischen zwei wechselwirkenden Objekten und leitet sich als Spezialfall des Paar-Potentials ab. Es setzt sich aus einem repulsiven sowie einem attraktiven Anteil zusammen, bei dem letzterer mit der 6ten Potenz zum Abstand z beider Objekte abfällt und das *van der Waals* Potential U_{vdW} entspricht [140]:

$$U_{LJ} = \frac{B}{z^{12}} - \frac{A}{z^6}$$

Für das kurzweitreichende *van der Waals* Potential U_{vdW} gilt zwischen zwei Atomen mit dem Abstand z und B als Koeffizient:

$$U_{vdW}(\text{Atom} - \text{Atom}) = -\frac{B}{z^6}$$

Es stellt sich ein Gleichgewicht der Normalkräfte F_N zwischen der abstoßenden Kraft der *tip*-Probe und der Federkraft des *cantilevers* ein. Aufgrund des ständigen Kontakts des *tips* zur Probenoberfläche kann sich abhängig von der Elastizität des Probenmaterials diese deformieren und somit eine verfälschte Topographie wiedergegeben werden. So lässt sich die Eindringtiefe $-\delta z$ des kugelförmig angenommenen *tips* in die ebene Probe abhängig von dem effektiven Elastizitätsmoduls E_{eff} nach dem *Hertz*-Modell herleiten [141]. Unter Berücksichtigung der auf dem *tip* wirkenden Normalkraft F_N und der Vernachlässigung weiterer Kräfte verursacht durch Adhäsion oder Reibung gilt für den Radius r der kreisförmigen Kontaktfläche mit Radius R der Mess-Sonde:

$$r^3 = \frac{3 F_N \cdot R}{4 E_{eff}}$$

Für die Eindringtiefe $-\delta z$ gilt:

$$-\delta z = \frac{r^2}{R} = \sqrt[3]{\frac{9F_N^2}{16RE_{eff}^2}}$$

Durch die starken Auflagekräfte kann darüber hinaus der *tip* verformt werden. Dies gilt insbesondere für Spitzen einkristalliner Si-*cantilever*, da die entstehenden Kräfte auf den *tip* Druck ausüben, der der Festigkeit des Sonden-Materials nahe kommt [142].

Aus den oben erwähnten Gründen ist die Federkonstante k_0 des *tips* nicht zu groß zu wählen. Wird sie andererseits zu klein abgestimmt, erfolgt beim Annähern der Mess-Spitze eine sprunghafte Kontaktaufnahme zur Probe, dem sog. 'jump-to-contact' Effekt. Dieser tritt ein, wenn der Gradient der ansteigenden attraktiven Kraft $\partial F/\partial z$ gleich der Federkonstante k_0 ist, was zu einer Hysterese in der statischen Kraft-Abstands-Kurve führt. In der Regel werden für diesen Messmodus Federkonstanten mit $k = (0.01 - 5) \text{ N/m}$ benutzt. Des Weiteren kann durch Reibungskräfte, verursacht durch kontaktbedingte Abrasterung des *tips* über die Oberfläche, eine Torsion des *cantilevers* stattfinden, welche die Normalkraft verfälscht und so ein zusätzliches Artefakt in die Abbildung einbringt. So werden im *contact-force mode* weiche Proben, wie Polymeroberflächen, nicht zerstörungsfrei und abbildungsgetreu dargestellt. Daraus erwächst die Notwendigkeit einen dynamischen und somit kontaktlosen Messmodus einzusetzen, den es im Folgenden zu beschreiben gilt.

- DYNAMISCHER MODUS: *non-contact mode*

Um Modifikation der Oberfläche durch den *tip* zu vermeiden, wird ein dynamischer Messmodus eingesetzt. Bei dieser Methode wird der *cantilever* zum Schwingen angeregt, wobei der *tip* abhängig von dem Abstand zur Oberfläche nur kurz (im *tapping mode*) oder überhaupt nicht (im *non-contact mode*) die Probe berührt. Letzterer Modus gewährleistet eine zerstörungsfreie Messung.

Bei dem folgenden dynamischen Operationsmodus wird der *non-contact* Modus (NC) betrachtet. Das ist auch der Modus, in dem die meisten in dieser Arbeit durchgeführten Messungen realisiert wurden.

Erste erfolgreiche Abbildungen der Topographie mit atomarer Auflösung der Si(111)7x7 Oberfläche und der InP Oberfläche [143] wurden 1995 im Ultrahoch-Vakuum bei Raumtemperatur durchgeführt.

Bei dieser Vorgehensweise wird der *cantilever* über einen separaten Piezo-Kristall knapp oberhalb seiner Eigenfrequenz f_0 mit der Federkonstante k_0 zum Schwingen angeregt. Der *tip* oszilliert ungefähr $(50 - 100) \text{ \AA}$ oberhalb der Probenoberfläche und berührt diese zu

keinem Zeitpunkt. Der Abstand z zwischen der Sonde und der Probenoberfläche wird so eingestellt, dass sich das System im attraktiven Bereich des *Lennard-Jones-Potentials* befindet, wodurch sich ein z -abhängiger Kraftgradient $\partial F/\partial z > 0$ einstellt, der die effektive Federkonstante k_{eff} beeinflusst. Aus der Masse m und der Resonanzfrequenz f_0 ergibt sich die Abhängigkeit vom Kraftgradienten:

$$f_0 = \sqrt{k_{eff}/m} = \sqrt{\left(k_0 - \frac{\partial F}{\partial z}\right) / m} \quad (2.1)$$

Wirkt nun eine (attraktive) Kraft auf die Mess-Sonde, erniedrigt sich k_{eff} und somit verschiebt sich die Eigenfrequenz des Federbalkens zu kleineren Frequenzen, was einer Abnahme der Amplitude entspricht. Dabei wird mittels des Rückkopplungsmechanismus gewährleistet, dass durch Modulation der Amplitude des *cantilevers* diese während der gesamten Messung konstant gehalten wird. Die Änderung der Amplitude wird abhängig von der Proben-Sonden-Wechselwirkung über die Vier-Quadranten-Photo-Diode detektiert und ergibt somit ein Topographiebild. Die verwendeten Federbalken haben eine höhere Federkonstante k_0 verglichen zu dem im *contact-force mode*, da sie starr genug sein müssen, um nicht durch die attraktiven Kräfte zu der Oberfläche hingebogen zu werden. Die Balken-Auslenkung beträgt (10 – 100)nm und muss groß genug sein, damit die Rückstellkraft des oszillierenden *cantilevers* am Umkehrpunkt die anziehenden Kräfte zwischen dem *tip* und der Oberfläche dominiert.

- DYNAMISCHER MODUS: *Tapping mode*

Im Gegensatz zum *non-contact mode* wird im *tapping mode* (TM), auch bekannt als *intermittent contact mode*, der Federbalken unterhalb seiner freien Eigenfrequenz f_0 mit einer Auslenkung von ca. (20 – 100)nm angeregt und der *tip* näher an der Oberfläche angebracht [144], was eine Wechselwirkung im repulsiven Bereich des *Lennard-Jones-Potentials* bewirkt. Dabei berührt die Mess-Sonde jeweils am unteren Umkehrpunkt seiner Schwingung die Oberfläche, wodurch sich abhängig vom Elastizitätsmoduls der Probe die Resonanzfrequenz des *tips* verschiebt. Diese Verschiebung zwischen der anregenden und der resultierenden Frequenz des *cantilevers* wird als Phase φ detektiert und als 2-dim Phasenbild ausgegeben, bei dem “weichere“ Materialien auf der Oberfläche einen anderen Kontrast aufweisen als “härtere“ Komponenten. Gilt im NC-Mode eine konstante Phase mit $\varphi = \pi/2$, so variiert φ im TM von $0 - \pi$ mit [143]:

$$\frac{\varphi}{f_0} = -\frac{1}{2k_0} \frac{\partial F}{\partial z}$$

Die Phasendifferenz kann als Energie-Übertrag beim mechanischen Kontakt des *tips* auf die Probenoberfläche gedeutet werden [145], was die viskoelastische Eigenschaft des Materials auf der Oberfläche wiedergibt [146]. Beim Aufkommen der Mess-Sonde gegen eine “harte“ Grenzfläche wird sie elastisch zurückgestoßen und φ ist somit klein. Trifft sie jedoch auf eine “weiche“ Oberfläche wird die Schwingungsenergie teilweise vom Material dissipiert und die Phasenverschiebung ist groß.

Da der *tip* kurzzeitig mit der Oberfläche in Kontakt kommt, muss er eine gewisse Steifigkeit aufweisen, damit er nicht verformt wird. Typischerweise werden dazu steife Federbalken mit einer Federkonstante von $k_0 = (30 - 50)\text{N/m}$ eingesetzt, wodurch eine Minimierung der adhäsiven sowie lateralen Kräfte [126] auf den *tip* erzielt werden.

2.1.3 Statistische Oberflächenanalyse

Um die aus den Realraum-Messungen rekonstruierten Oberflächen auszuwerten und miteinander vergleichen zu können, bedarf es statischer Methoden. So kann mittels der spektralen Leistungsdichtefunktionen aus den RKM-Bildern der Strukturfaktor extrahiert werden und denen aus den Streumethoden gegenübergestellt werden. Neben der Ermittlung der lateralen Struktur, können zur Charakterisierung des Oberflächenprofils ebenso die Rauigkeit wie auch die fraktale Dimension herangezogen werden. Wenn auch die aus den statistischen Methoden ermittelten Parameter die Oberfläche nicht vollständig und eindeutig rekonstruieren können, so eignen sich folgende Verfahren hervorragend für die geforderte Möglichkeit, Oberflächen miteinander zu vergleichen.

- SPEKTRALE LEISTUNGSDICHTEFUNKTION

Die mit dem RKM aufgenommenen Topographiebilder stellen eine 2-dim Höhenverteilung der Oberfläche dar. Diese werden in den reziproken Raum radial fouriertransformiert. Aus den resultierenden spektralen Leistungsdichtefunktionen, bei denen die Intensität gegen den Streuvektor $q[\text{nm}^{-1}]$ entsprechend der Abbildung 6.13 aufgetragen ist, können die dominanten (auch: *in-plane*) Längenskalen ξ lateral zur Oberfläche über die Lage des Kurven-Maximums ermittelt werden.

Liegt ein orthogonales Koordinatensystem derart in der Probenebene, dass sich der Ortsvektor $\mathbf{r} = (x, y)$ in der Oberfläche befindet und z parallel zur Flächennormale ist, so gilt für die Höhenfunktion $\tilde{z}(x, y) = z$. Diese beschreibt die Abhängigkeit der Höhe der Probe vom Mittelwert der (rauh) Oberfläche \bar{z} , wie sie aus den RKM-Messungen resultieren. Für einen benachbarten Ort auf der Grenzfläche gilt der Vektor der Raumkoordinate $\mathbf{R} = (X, Y)$ in der (x, y) -Ebene. Die Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion $C(\mathbf{R})$ ist auf den

gesamten Bereich A der betrachteten Oberfläche normiert. Die Funktion ist definiert als das Integral über die Höhendifferenz der benachbarten Ortspunkte \mathbf{r} und \mathbf{R} :

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

Somit ist $C(\mathbf{R})$ ein Maß dafür, dass zwei Ortspunkte mit dem Abstand \mathbf{R} zueinander auf der gleichen Höhe in der Oberfläche liegen. Am Ort $\mathbf{r} = \mathbf{R}$ nimmt die Autokorrelationsfunktion einen maximalen Wert von $C(\mathbf{R}) = 1$ ein.

Die angewandten Streumethoden ergeben ebenso die Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion $\tilde{C}(\mathbf{q})$ im reziproken Raum mit dem lateralen Wellenvektor $\mathbf{q} = (q_x, q_y)$, der in der Oberflächenebene liegt. Um die aus der abbildenden Technik ermittelte Höhenfunktion $\bar{z}(\mathbf{r})$ mit $\tilde{C}(\mathbf{q})$ vergleichen zu können, wird sie radial fouriertransformiert, sofern die Strukturen auf der Probe in den lateralen Raumrichtungen x und y isotrop sind:

$$\tilde{z}(\mathbf{q}) = \int z(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = |\tilde{z}(\mathbf{q})| e^{-i\mathbf{q}\cdot\varphi}$$

Es ergibt sich das Produkt aus dem Amplitudenbetrag, der spektralen Leistungsdichtefunktion (engl.: *power spectral density*, PSD) $|\tilde{z}(\mathbf{q})|^2$ und der Phase $\varphi(\mathbf{q})$. Für kleine Beträge des Wellenvektors $|\mathbf{q}| < 0.1 \text{ nm}^{-1}$ gilt dann [147]:

$$\tilde{C}(\mathbf{q}) = |\tilde{z}(\mathbf{q})|^2 \quad (2.2)$$

und aus Gleichung 2.2 folgt schließlich [148]:

$$\tilde{C}(\mathbf{q}) = \int C(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{R} \quad (2.3)$$

Die statistische Eigenschaft der Oberfläche wird ausschließlich über die Amplitude $|\tilde{z}(\mathbf{q})|$ charakterisiert und nicht über die Phase $\varphi(\mathbf{q})$, wodurch die Autokorrelationsfunktion im Realraum nicht abhängig von der absoluten Position zweier Punkte ist, sondern von deren relativen Lage über \mathbf{R} zueinander.

Weist die Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion eine Periodizität \mathbf{R}_p auf, so liegt in der PSD-Kurve ein Maximum bei $|\mathbf{q}| = 2\pi/|\mathbf{R}_p|$ vor. Diese Periode ist der laterale Strukturfaktor ξ . Konkret beschreibt diese *in-plane* Längenskala den periodischen Abstand ξ zwischen zwei Strukturen, z.B. von Tropfen auf der Oberfläche. Aus Gl. 2.3 folgt bei $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ mit der *rms*-Rauhigkeit σ des Weiteren [147]:

$$\sigma^2 = \tilde{C}(\mathbf{0}) = \int \tilde{C}(\mathbf{q}) \, d\mathbf{R} \quad (2.4)$$

Bedingt durch den experimentellen Aufbau bei den Messungen ist jedoch ein beschränkter q -Bereich $[q_{min} - q_{max}]$ zugänglich, womit sich aus Gleichung 2.4 ergibt:

$$\sigma^2 = \int_{q_{min}}^{q_{max}} \tilde{C}(\mathbf{q}) \, d\mathbf{R} \quad (2.5)$$

Indes zeigt Gleichung 2.5, dass die *rms*-Rauhigkeit abhängig von der Messanordnung ist [147, 149]. Aus diesem Grund wurde bei den Vergleichen verschiedener Proben immer dieselbe Rastergröße gewählt.

Um den q -Bereich der PSD-Graphen auf vier Zehnerpotenzen ($q = (10^0 - 10^{-4}) \text{nm}^{-1}$) zu erweitern, wurde jede Kurve ungleicher Scangröße entsprechend einer Masterkurve aus den fouriertransformierten Höhenbildern mit aufeinanderfolgenden großen Rasterbereichen zusammengesetzt. Diese Methode ergab aufgrund der Überlagerung der benachbarten Teilstücke der Scangebiete eine adäquate Statistik der Messpunkte und eine Verifizierung der Messung. Den größten Wert des Streuvektors q lieferte indes der Rasterbereich $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Die weiteren durchgeführten Größen entsprechen: $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, $15 \times 15 \mu\text{m}^2$, $30 \times 30 \mu\text{m}^2$, $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ und $95 \times 95 \mu\text{m}^2$. Somit wurde in der Regel jede der in dieser Arbeit vorgestellten Proben in den neun verschiedenen großen Rasterbereichen gemessen.

- *rms*-RAUHIGKEIT

Eine Möglichkeit zur Berechnung der *rms*-Rauhigkeit (*root-mean-square*) σ über die Autokorrelationsfunktion wurde oben bereits vorgestellt. Sie ist ebenso als Standardabweichung der Funktion des Höhenprofils $z_i(\mathbf{r})$ am Ort $\mathbf{r} = (x, y)$ von der mittleren Höhe \bar{z} aus n Messpunkten² in Gleichung 2.6 definiert. Danach ist σ ein Maß der Höhenverteilung um den Mittelwert der Höhe:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (z_i(\mathbf{r}) - \bar{z})^2} \quad \text{mit} \quad \bar{z} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

Die *rms*-Rauhigkeit wurde jeweils über den gesamten Rasterbereich und für ein und dieselbe Scangröße der RKM-Bilder ermittelt, um sie miteinander vergleichen zu können.

² Die Höhenbilder sind in einer Auflösung von (256×256) Messpunkten gemessen worden.

- FRAKTALE DIMENSION

Eine weitere Möglichkeit, Oberflächen statistisch auszuwerten, ist die fraktale Analyse. Durch die ermittelte fraktale oder *Hausdorff*-Dimension D_f lassen sich “scheinbar“ verschiedene Oberflächen miteinander vergleichen und geben ein Maß für die Selbstähnlichkeit von Strukturen an.

Wird ein Kreis oder ein Quadrat betrachtet, gilt nach der Perimeter-Fläche-Relation (PF) für das Verhältnis v der Konturlänge L und der in dieser eingeschlossenen Fläche A [150, 151]:

$$v = L/A^{1/2}$$

Somit ergibt sich für Kreise und für Quadrate $v = 2\sqrt{\pi}$ bzw. 4. Daran ist zu sehen, dass v unabhängig vom Radius, respektiv von der Kantenlänge und somit vom benutzten Maßstab ist. Das gilt nicht für fraktale Objekte [150, 151]. Somit folgt für die PF-Beziehung die Abhängigkeit von D_f :

$$v = L^{1/D_f-1}/A^{1/2} \quad (2.7)$$

Die einheitslose fraktale Dimension nimmt Werte zwischen $2 \leq D_f < 3$ an.

Nach Gleichung 2.7 wird D_f als Steigung des linearen *fits* aus der doppellogarithmischen Auftragung der Konturlänge L der betrachteten Partikel gegen ihre Fläche A ermittelt. Um eine akkurate Statistik zu erhalten, ist es jedoch notwendig, eine ausreichende Anzahl an Objekten auf der Oberfläche zu gewährleisten. Aus diesem Grund ist für die Auswertung ein relativ großer Rasterbereich von $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ bei der verwendeten Auflösung der RKM-Aufnahmen Voraussetzung [152].

2.2 Streumethoden

In dem folgenden Abschnitt werden die theoretischen Grundlagen der verwendeten Streumethoden beschrieben. Zunächst wird zu Beginn die zu Grunde liegende Interaktion der verwendeten Strahlungsarten mit der Materie aufgezeigt, im zweiten und letzten Abschnitt dann die theoretischen Grundlagen der Streumethoden.

Der Vorteil in der Verwendung von Neutronenstrahlung liegt im Unterschied der kernspezifischen Größen zwischen Wasserstoff ^1_1H und Deuterium ^2_1D , welche die Differenzierung von protonierten zu deuterierten Polymeren ermöglicht. Mit seiner typischen Strahlcharakteristik bietet Synchrotron-Strahlung im Gegensatz zu konventionellen Röntgen-Quellen aufgrund seiner guten Brillanz³ eine hohe Intensität und geringe Strahldivergenz. In Kom-

³ Die Brillanz mit der Einheit [Photonen/s·mrad²·mm²] ist definiert als der Photonfluss dividiert durch den ausgeleuchteten Raumwinkel und der Fläche der Lichtquelle. Weiterer Vorteil der Synchrotron-

bination mit dem Messaufbau in der Reflektionsgeometrie wird im Vergleich zur Transmissionsgeometrie eine größere Oberfläche und dementsprechend mehr Streuvolumen der Probe beleuchtet, da der Strahl in einem kleinen Winkel einfällt (streifender Einfall). Darüber hinaus wird die Absorption durch das Substrat vermieden und die Streuung an ihr minimiert, was die Messungen an Polymeren als schwache Streuer mit geringer Elektronendichte in einer akkuraten Messzeit erst durchführbar macht.

2.2.1 Wechselwirkung mit Materie

Zu unterscheiden ist die Streuung an den Proben mittels Röntgenstrahlung bzw. Neutronen.

Im ersten Fall dringt die einfallende, ebene elektrische Welle $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ am Ort \mathbf{r} an dem Probenvolumen mit dem Wellenvektor \mathbf{k} und dem materialspezifischen Brechungsindex n ein. Sie propagiert am Probenort entsprechend der *Helmholtz*-Gleichung:

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

Bei Röntgenstrahlung gilt für den komplexen Brechungsindex am Ort \mathbf{r} im Medium mit dem Dispersionsanteil $\delta_X(\mathbf{q}, \lambda)$ in Abhängigkeit von dem Streuvektor \mathbf{q} sowie der Wellenlänge λ und dem Absorptionsanteil $\beta_X(\lambda)$:

$$\begin{aligned} n &= 1 - \delta_X + i\beta_X \\ &= 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} r_0 \rho_e + i \frac{\lambda}{4\pi} \mu_X \end{aligned}$$

Dabei entspricht r_0 dem Elektronenradius, ρ_e der Elektronendichte und μ_X dem linearen Absorptionskoeffizienten für Röntgenstrahlung. Daraus folgt mit der Elementarladung e , der Ruhemasse des Elektrons m_e , der Lichtgeschwindigkeit c , der Dielektrizitätskonstante ϵ_0 , das Molmassengewicht des j -Atoms in der Elementarzelle, der Massendichte ρ_m , der komplexen Wellenlängen-abhängigen Dispersions- und Absorptionskorrekturen nach $f_j = f_j^0 + f'(\lambda) + i f''(\lambda)$:

$$\delta_X(\mathbf{q}, \lambda) = \frac{\lambda^2 e^2}{8\pi m_e c^2 \epsilon_0} \frac{\sum_j (f_j^0(\mathbf{q}, \lambda) + f'_j(\lambda))}{\sum_j M_j} \rho_M$$

Strahlung ist sein kontinuierliches Wellenlängenspektrum ($(10^{-1} - 10^6) \text{Å}$), die lineare Polarisation und die gepulste Zeitstruktur [μs] [153].

$$\beta_X(\lambda) = \frac{\lambda^2 e^2}{8\pi m_e c^2 \epsilon_0} \frac{\sum_j f_j''(\lambda)}{\sum_j M_j} \rho_M$$

Dabei wird über alle j -Atome der Elementarzelle, bei Polymeren über das zugehörige Monomer, aufsummiert. Bei kleinen Einfallswinkel- bzw. Ausfallswinkeln des Strahls ist der Streuvektor \mathbf{q} klein, womit $f_j^0(\mathbf{q}, \lambda)$ durch die Gesamtanzahl der Elektronen in der Elementarzelle ersetzt wird.

Im zweiten Fall handelt es sich bei der Neutronenstreuung um Strahlen neutraler Teilchen, wodurch die Neutronen nicht mit den Elektronen der durchdringenden Materie wechselwirken, sondern mit deren Nukleonen. Es findet Streuung des einkommenden Neutrons mit den zu untersuchenden Atomkernen statt. Da jedoch diese Kerne über elektromagnetische Kräfte mit ihren Elektronen im Atom mit dem Nachbarn gekoppelt sind, ist somit das Streuspektrum und seine Intensität indirekt abhängig von der Lage der Bausteine sowie deren Zusammensetzung [154].

Ausgehend von der *Schrödinger*-Gleichung mit der Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}) = \Psi_0(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ und dem 'optischen' oder dem *Fermi*-Pseudo-Potential $V(\mathbf{r}) = 2\pi\hbar^2 \rho_{\text{SLD}}(\mathbf{r})/m_n$ am Ort \mathbf{r} des Neutrons mit der Masse m_n [155]:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_n} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \Psi(\mathbf{r}) = E_{kin} \Psi(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

ergibt sich durch Umformen mit der kinetischen Energie $E_{kin} = \hbar^2 k^2 / 2m_n$ der Teilchen:

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

mit dem Ausbreitungsvektor k der Teilchenwelle der Brechungsindex n_n für Neutronen:

$$n^2 = 1 - \frac{V(\mathbf{r})}{E_{kin}}$$

Dieser setzt sich aus dem Dispersions- δ_n sowie dem Absorptionsterm β_n zusammen [154]:

$$\begin{aligned} n &= 1 - \delta_n + i\beta_n \\ &= 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} b_{coh} \rho_{\text{SLD}} + i \frac{\lambda}{4\pi} \mu_n \end{aligned}$$

Unter Vernachlässigung der magnetischen Wechselwirkung der Neutronen mit den Atomkernen und deren Elektronen ergibt sich aus der starken (attraktiven, kurzreichweitigen) Wechselwirkung zwischen der Teilchenwelle und den Atomkernen bei der Streuung die

Dispersion aus der kohärenten (Kern-)Streulänge b_{coh} und der Teilchenzahldichte ρ_n der Neutronen. Die komplexe Absorption ist mit dem linearen Absorptionskoeffizienten μ_n gleich der Summe aus dem inkohärenten Streuquerschnitt σ_{inc} und dem Absorptionsstreuquerschnitt σ_{abs} , der aus der Kernreaktion der beteiligten Neutronen mit den Atomkernen resultiert. Demnach gilt mit der Wellenlänge λ der Neutronenwelle [155]:

$$\begin{aligned}\delta_n &= \frac{\lambda^2}{2\pi} \rho_{SLD} \\ \beta_n &= \frac{\lambda}{4\pi} (\sigma_{inc} + \sigma_{abs})\end{aligned}\tag{2.9}$$

Darin ist ρ_{SLD} in Tabelle 1.3 (Seite 9) die Streulängendichte (SLD) der vorliegenden Polymerkomponenten. Sie gibt Auskunft über das Maß der Streuung einzelner Atome und ist für das deuterierte Polymer (hier: PS) höher als für protonierte Substanzen (hier: P α MS, PI), wodurch die Kontrastierung und somit Unterscheidung der deuterierten von den nicht-deuterierten Domänen im Polymer bei den Neutronen-Experimenten erst ermöglicht wird. SLD hat die Einheit [\AA^{-2}] und wird nach $\rho_{SLD} = b_{coh} \rho_m N_A / M_n$ aus der Massendichte ρ_m , dem molaren Zahlenmittel des Monomers M_n und der *Avogadro*-Konstante N_A berechnet.

Die Streulänge b ist eine für jedes Atom und Isotop charakteristische Größe und für die meisten Elemente im Periodensystem positiv, außer z.B. für ^1H mit $b_{coh} = -3.74\text{fm}$. Im Vergleich dazu hat ^2D eine kohärente Streulänge von 6.67fm [75]. Diese hohe Differenz der Streulänge macht die Unterscheidbarkeit zwischen protonierten und deuterierten Substanzen aus. Die Streulänge wird in Femtometer angegeben und ist wie folgt definiert: Betrachtet sei ein Polar-Koordinatensystem mit den Polarwinkeln ϑ und ϕ . Liegt im Ursprung ($\mathbf{r} = \mathbf{0}$) des Koordinatensystems ein Streuzentrum, wird die einfallende, ebene Welle $\Psi(\mathbf{r})$ mit der Ausbreitungsrichtung \mathbf{k}_i an diesem gestreut. Die Streuamplitude der resultierenden Kugelwelle ist abhängig vom Raum- oder Streuwinkel $\Omega(\vartheta, \phi)$ und wird im Falle der Neutronen als die Streulänge b bezeichnet. Diese entspricht dem differentiellen Wirkungs- oder Streuquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ und gibt die Anzahl der Neutronen an, die in den Raumwinkel $d\Omega$ in Richtung \mathbf{k}_f gestreut werden, womit folgt:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = b^2$$

Bei Streuung am mehratomigen System ist noch der Strukturfaktor $S(\mathbf{q})$ in Abhängigkeit vom Streuvektor $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$ zu beachten, der aus Interferenzeffekten zwischen den an den Atomen ℓ und ℓ' an den Orten \mathbf{r}_ℓ und $\mathbf{r}_{\ell'}$ gestreuten Wellen resultiert. Er wird aus

der Lage der Atome bei \mathbf{r}_ℓ und $\mathbf{r}_{\ell'}$ über alle N Atome aufsummiert:

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\ell, \ell'} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_\ell - \mathbf{r}_{\ell'})}$$

Somit gilt für $d\sigma/d\Omega$ bei Mehrfachstreuung an identischen Kernen:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = b^2 S(\mathbf{q})$$

Mit der Anzahl vorhandener Isotope N_i beträgt die Konzentration in dem Streukörper $c_i = N_i/N$ und für alle Isotope gilt dann $\sum_i c_i = 1$. Mit der Annahme, dass die Verteilung der Isotope im System nicht gleichmäßig ist, also keine Abhängigkeit zwischen den einzelnen Streulängen b_i der Isotope zueinander besteht, ist die mittlere bzw. mittlere quadratische Abweichung der Streulänge über Summation aller Isotope wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} \bar{b} &= \sum_i c_i b_i \\ \bar{b}^2 &= \sum_i c_i b_i^2 \end{aligned}$$

Werden alle möglichen Kombinationen der Streulängen zwischen den Isotopen sowie die Zeitvarianz der Position der Kerne, die durch *Brownsche*-Bewegung mit der Zeit ihre Lage ändern, berücksichtigt, ergibt sich der differentielle Streuquerschnitt $d\sigma/d\Omega$. Dieser ist zusammengesetzt aus dem kohärenten (differentiellen) $d\sigma/d\Omega|_{coh}$ und dem inkohärenten (differentiellen) $d\sigma/d\Omega|_{inc}$ Streuquerschnitt:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \bar{b}^2 S(\mathbf{q}) + (\bar{b}^2 - \bar{b}^2) \\ &= \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{coh} + \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{inc} \end{aligned} \tag{2.10}$$

Darin ist zu erkennen, dass der kohärente Anteil aufgrund des Strukturfaktors $S(\mathbf{q})$ Interferenzeffekte, durch Mehrfachstreuung ausgelöst, berücksichtigt. Dies ist auf die jeweilige Korrelation der Orte verschiedener sowie gleicher Kerne bei unterschiedlichen Zeiten zurückzuführen. Diese Korrelation gibt an, dass das System mit Atomen verschiedener Streulängen als Mittelwert \bar{b} hat. Dagegen entspricht der inkohärente Beitrag nur der Korrelation der Positionen gleicher Kerne bei verschiedenen Zeiten und geht aus der Abweichung der Streulängen vom Mittelwert \bar{b} des gesamten Systems hervor, da verschiedene Atomkerne bzw. nicht identische Isotope im zeitlichen Mittel nicht dieselbe Position einhalten [156].

2.2.2 Spekuläre Streuung an Grenzflächen

- EXTERNE TOTALREFLEKTION

Zunächst wird Reflektion und Transmission an einer Grenzfläche betrachtet, durch die die beiden Medien mit dem Brechungsindex n_1 und n_2 voneinander separiert sind.

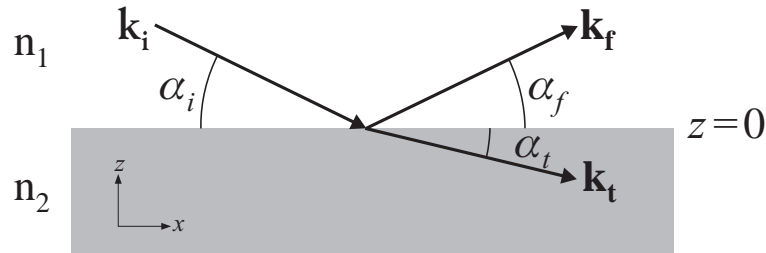


Abbildung 2.2: Eine ebene einfallende Welle mit \mathbf{k}_i als Wellenvektor und α_i als Einfallswinkel. Diese wird an der Grenzfläche beim Übergang vom Medium mit dem Brechungsindex n_1 in das Medium mit n_2 mit dem ausfallenden Wellenvektor \mathbf{k}_f reflektiert und mit \mathbf{k}_t transmittiert.

Fällt nun eine ebene Welle mit der Ausbreitungsrichtung \mathbf{k}_i und dem Einfallswinkel α_i auf eine Grenzschicht, so wird sie an dieser zum einen mit dem Austrittswinkel α_f sowie dem Wellenvektor \mathbf{k}_f reflektiert und zum anderen in die Transmissionsrichtung \mathbf{k}_t mit dem Winkel α_t transmittiert, wie in Abbildung 2.2 dargestellt. Die angegebenen Winkel beziehen sich dabei auf die Grenzfläche⁴.

Spekuläre Streuung liegt dann vor, wenn gilt: $\alpha_i = \alpha_f$. Damit folgt für den Wellenvektorübertrag $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i = (0, 0, q_z)$. Das bedeutet, dass ausschließlich die z -Komponente von \mathbf{q} einen Beitrag zum Streuvektor liefert. Nach dem *Snell's*-Brechungsgesetz lautet der Zusammenhang zwischen dem einfallenden und gebrochenen Strahl:

$$n_1 \cos \alpha_i = n_2 \cos \alpha_t \quad (2.11)$$

Wird für das obere Medium nun Vakuum oder Luft angenommen, gilt $n_1 = 1$ und mit $n_2 < 1$ ist das untere Medium optisch dünner. Darüber hinaus ist die Absorption β vernachlässigbar⁵. Somit folgt mit $n_2 = 1 - \delta_2$ für den Einfallswinkel $\alpha_i \leq \alpha_c$ kleiner als der kritische Winkel α_c externe Totalreflektion. Durch Entwicklung des Kosinus gilt dann:

$$\alpha_c \approx \sqrt{2\delta_2} \quad (2.12)$$

⁴ Anders als in der Optik richtet sich der Winkel nicht auf die Flächennormale sondern auf die Grenzfläche.

⁵ Die Absorption ist im Falle der elektromagnetischen Strahlung bis zu zwei Größenordnungen kleiner als der zugehörige Dispersionsanteil und bei Neutronenwellen mit $\beta_n \sim 10^{-12}$ weitaus geringer.

- *Fresnel*-REFLEKTIVITÄT

Bei Annahme einer idealisierten glatten Grenzfläche zwischen den Medien mit Brechungsindex $n_1 = 1$ (Vakuum) und n_2 folgt aus den *Maxwell'schen* Wellengleichungen die Stetigkeit der Tangentialkomponenten des elektrischen Feldes \mathbf{E} , in denen Feldkomponenten tangential zur Grenzfläche vorherrschen. Danach gilt für das einfallende (Index i), das reflektierte (Index f) und das transmittierte Wellenfeld (Index t) mit den entsprechenden Wellenvektoren k für s -polarisierte Wellen:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) &= (0, E_{i,y}, 0) e^{i\mathbf{k}_i \mathbf{r}} & \text{mit } \mathbf{k}_i &= k (\cos\alpha_i, 0, -\sin\alpha_i) \\ \mathbf{E}_f(\mathbf{r}, t) &= (0, E_{f,y}, 0) e^{i\mathbf{k}_f \mathbf{r}} & \text{mit } \mathbf{k}_f &= k (\cos\alpha_f, 0, \sin\alpha_f) \\ \mathbf{E}_t(\mathbf{r}, t) &= (0, E_{t,y}, 0) e^{i\mathbf{k}_t \mathbf{r}} & \text{mit } \mathbf{k}_t &= k (\cos\alpha_t, 0, -\sin\alpha_t) \end{aligned}$$

Da sich die Amplitude der einfallenden Wellen in einen reflektierenden sowie transmittierten Anteil aufspalten, folgt aus der Stetigkeitsbedingung mit $k_t = n_2 k_i$ für spekuläre Reflektion: $E_i + E_f = E_t$. Unter Verwendung des Brechungsgesetzes geht dann die *Fresnel*-Formel mit den Koeffizienten der Reflektion r sowie der Transmission t aus dem Verhältnis der entsprechenden Amplituden hervor:

$$\begin{aligned} r &= \frac{E_f}{E_i} = \frac{\sin(\alpha_i - \alpha_t)}{\sin(\alpha_i + \alpha_t)} \approx \frac{\alpha_i - \alpha_t}{\alpha_i + \alpha_t} \\ t &= \frac{E_t}{E_i} = \frac{2\sin\alpha_i}{\sin(\alpha_i + \alpha_t)} \approx \frac{2\alpha_i}{\alpha_i + \alpha_t} \end{aligned} \tag{2.13}$$

Wobei für die gesamte Intensität gelten muss $r + t = 1$. Wurden in obiger Herleitung s -polarisierte Wellenfelder⁶ betrachtet, so gilt entsprechendes für p -polarisierte Wellen, da in der Regel der Brechungsindex $n_2 \approx 1$ ist [147].

Unter Berücksichtigung der komplexen Eigenschaft des Brechungsindex lässt sich der Transmissionswinkel α_f mittels des Einfallswinkels α_i beschreiben und in einen Real- und Imaginärteil aufteilen:

$$\alpha_t = \sqrt{\alpha_i^2 - 2\delta_2 - i2\beta_2} = p_+ + ip_- \tag{2.14}$$

$$\text{mit } p_{\pm}^2 = \frac{1}{2} \sqrt{(\alpha_i^2 - 2\delta_2)^2 + 4\beta_2^2} \pm (\alpha_i^2 - 2\delta_2) \tag{2.15}$$

⁶ Linear polarisierte Wellen, deren Amplitude senkrecht zur aus dem einfallenden und reflektierten Strahl aufgespannten Ebene vorliegen. In diesem Fall liegen die Feldbeträge E parallel zur y -Richtung.

Somit folgt für die transmittierte Welle durch die Grenzfläche ins Medium:

$$|\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t)| = E_{i,y} e^{i(k_i x - k p_+)} e^{-k p_- z}$$

Hierbei ist zu sehen, dass außer der Propagation der transmittierten Welle, ein exponentieller Abfall im Material mit dem Faktor $e^{-k p_- z}$ auftritt. Dabei charakterisiert die Abklinglänge $z_\perp = 1/k p_-$ die Dämpfung des einfallenden Strahls in der Tiefe z_\perp von der Grenzfläche in der Probe auf den $1/e$ -Teil der ursprünglichen Intensität. Während diese Eindringtiefe $z_\perp = 1/\sqrt{4\pi r_0 \rho_e}$ für $\alpha_i \ll \alpha_c$ mit α_i gegen Null unabhängig von der Wellenlänge ist und Werte um 5nm annimmt, steigt sie indes für $\alpha_i > \alpha_c$ bis in den Mikrometer-Bereich stark an und wird nur durch die Absorption β_2 der Probe begrenzt. Darin liegt die Oberflächensensitivität der Röntgen- und Neutronenstreuexperimente bei streifendem Einfall des Strahls.

Per Substitution von α_t mit α_i aus Gleichung 2.14 für die Koeffizienten der Reflektion r und Transmission t und Multiplikation des konjugiert komplexen Größe r^* und t^* , resultiert die Intensität der Reflektion R bzw. der Transmission T , die durch Experimente registriert werden können:

$$\begin{aligned} R &= r r^* = |r|^2 = \left| \frac{E_f}{E_i} \right|^2 = \frac{(\alpha_i - p_+)^2 + p_-^2}{(\alpha_i + p_+)^2 + p_-^2} \\ T &= t t^* = |t|^2 = \left| \frac{E_t}{E_i} \right|^2 = \frac{4\alpha_i^2}{(\alpha_i + p_+)^2 + p_-^2} \end{aligned} \tag{2.16}$$

In Abbildung 2.3 sind entsprechend der aus Gl. 2.17 hergeleiteten Intensitätskurven der Transmission und der Reflektion für die verwendeten Polymere gegen den auf den kritischen Winkel von PS normierten Einfallswinkel α_i/α_c dargestellt. Es wurden beispielhaft die dazugehörigen Werte von α_c , δ_2 und β_2 aus der Messung an der Beamline A2 für die Polymerkomponenten eingesetzt, nachzuschlagen in Tabelle 1.2 auf Seite 9, in der ebenso Werte der Beamline BW4 wiedergegeben sind.

Zunächst werden die allgemeinen Charakteristika der Kurven diskutiert. Die Intensität der transmittierten Welle T in Abb. 2.3a) steigt anfangs linear an und erreicht bei $\alpha_i = \alpha_c$ einen Maximalwert von 4, der aus der konstruktiven Interferenz mit der reflektierten Welle resultiert [147]. Dieses Transmissionsmaximum ist als *Vineyard-* [157] oder in der diffusen Streuung besser als *Yoneda-peak* [158] bekannt und für nachfolgende Auswertungen in dieser Arbeit von Bedeutung. Mit zunehmender Absorption des Mediums erniedrigt sich dabei dieser Wert und das Maximum liegt dann abgerundet vor,

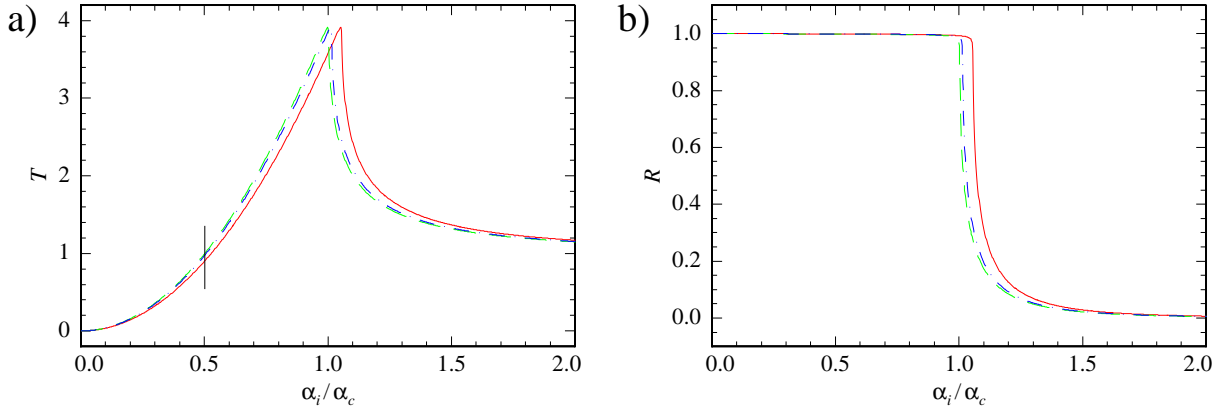


Abbildung 2.3: In a) sind die Transmissionskurven T und in b) die Reflektionskurven R für Röntgenstreuung bei $\lambda = 1.5\text{\AA}$ der eingesetzten Polymere gegen den normierten Einfallswinkel α_i/α_c (PS) wiedergegeben für PαMS (durchgezogene Linie), PS (gestrichelte Linie) und PI (gestrichelt-gepunktete Linie). Die vertikale Linie in a) markiert die Hälfte des kritischen Winkels $\alpha_c/2$ von PS.

siehe dazu einschlägige Literatur z.B. in [147, 154, 155]. Bei höherem Einfallswinkel mit $\alpha_i \gg \alpha_c$ konvergiert die Intensität asymptotisch gegen 1 und der kinematische Grenzfall tritt ein, bei dem die Welle ungestört das Medium penetriert. In Abb. 2.3b) herrscht im Winkelbereich $\alpha_i \leq \alpha_c$ Totalreflektion und die Intensität der Reflektion nimmt den Wert 1 an. Für $\alpha_i > \alpha_c$ fällt die Reflektivität bis auf Auslöschung stark ab, und zwar mit q_z^{-4} respektiv α_i^{-4} , da gilt: $\mathbf{q}_z = (0, 0, q_z)$ mit $q_z = 2k_i\alpha_i$. Bei Vorliegen eines größeren Absorptionskoeffizienten β_2 wäre die Kante am kritischen Winkel abgerundeter.

Im speziellen Fall der Transmission und Reflektion der verwendeten drei Polymere ist in Abb. 2.3 und in Tab. 1.2 zu erkennen, dass die Differenz des kritischen Winkels $\Delta\alpha_c$ von PS zu PαMS größer ist als zu PI, wodurch PαMS von den restlichen Polymeren unterschieden werden kann. Da nun die Intensität der Transmission für PI stärker abfällt als für PS, ermöglicht dies eine weitere Differenzierung der Komponenten bei der Hälfte des kritischen Winkels von PS (vertikaler Strich in Abb. 2.3a)), wie in Abschnitt 2.3 und in Abb. 2.5 dargestellt. Der Intensitätsunterschied beträgt in diesem Falle $\Delta|t|^2 \approx 3\%$.

• MULTIPLES SCHICHTSYSTEM

Betrachtet sei nun ein aus mehreren glatten Schichten aufgebautes System entsprechend der Abbildung 2.4. Mit $(N+1)$ Schichten getrennt durch N Grenzflächen ist die erste und oberste Schicht bei $z = 0$ Vakuum (oder Luft) mit $n_1 = 1$. Alle darunterliegenden Schichten bei $z_j < 0$ haben eine Dicke von $d_j = z_{j-1} - z_j$ mit $n_j = 1 - \delta_j + i\beta_j$.

Zur Berechnung der Streuprozesse am Mehr-Schichtsystem wird der von Parratt hergeleitete Rekursionsformalismus angewandt [159]. Hierzu wird von der Stetigkeit der Tan-

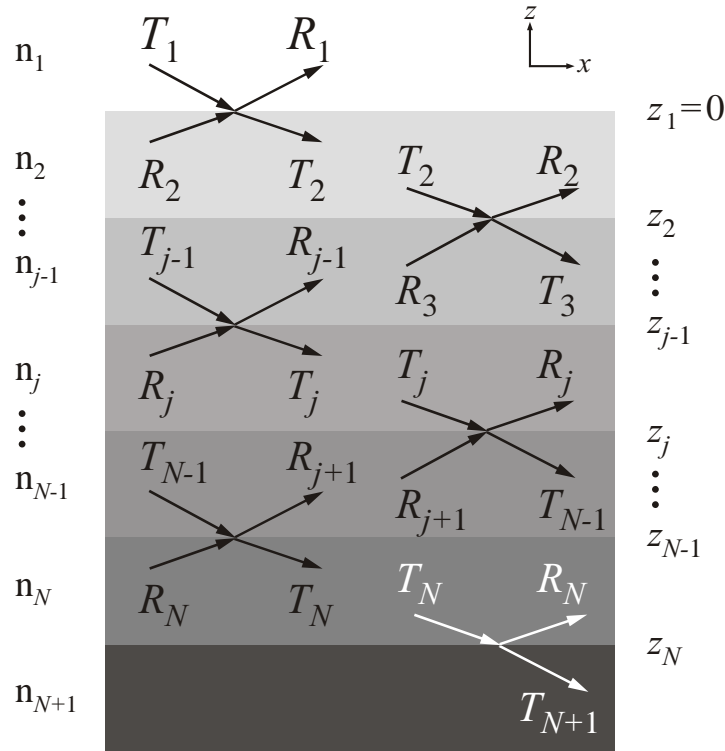


Abbildung 2.4: Darstellung des aus $(N + 1)$ Schichten bestehenden Systems mit den entsprechenden N Grenzflächen, an denen Transmission und Reflexion stattfindet.

gentialkomponente des Wellen-Feldes ausgegangen. Dabei hat die einfallende Welle an der obersten Grenzschicht die normalisierte Intensität von $T_1 = 1$. Es wird angenommen, dass von der untersten Schicht keine Welle (rück-)reflektiert wird, da dies das Substrat und dicker als die Abklinglänge z_{\perp} ist. Mit dem Verhältnis X_j aus der Intensität der reflektierten R_j und transmittierten T_j -Welle an der j -ten Schicht, ergibt sich die Rekursionsformel in der Schichthöhe z_j :

$$X_j = \frac{R_j}{T_j} = e^{-2ik_{z,j}z_j} \frac{r_{j,j+1} + X_{j+1} e^{2ik_{z,j+1}z_j}}{1 + r_{j,j+1} + X_{j+1} e^{2ik_{z,j+1}z_j}} \quad (2.17)$$

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

Darin ist $r_{j,j+1}$ der *Fresnel*-Reflektionskoeffizient der j -ten Grenzfläche ausgedrückt, durch die z -Komponente des Wellenvektors $k_{z,j} = (k(n_j^2 - \cos^2\alpha_i))^{1/2}$ in der j -Schicht und dem Intensitätsverhältnis X_{j+1} der darunterliegenden $(j + 1)$ -ten Schicht. Beginnend von der untersten Grenzfläche $(N + 1)$, an der keine Reflexion stattfindet ($R_{N+1} = X_{N+1} = 0$), wird rekursiv durch N Iterationen schichtweise X_j bis zur Oberfläche bestimmt. Mit

$T = 1$ und der gemessenen Gesamt-Reflektion $R = |R_1|^2 = |X_1|^2$ des Systems können die Amplituden der reflektierten R_j und der transmittierten T_j -Welle rekursiv für alle N Schichten mit Gleichung 2.19 berechnet werden.

$$\begin{aligned} R_{j+1} &= \frac{1}{t_{j+1,j}} (T_j r_{j+1,j} e^{-i(k_{z,j+1}+k_{z,j})z_j} + R_j e^{-i(k_{z,j+1}-k_{z,j})z_j}) \\ T_{j+1} &= \frac{1}{t_{j+1,j}} (T_j e^{-i(k_{z,j+1}-k_{z,j})z_j} + R_j r_{j+1,j} e^{-i(k_{z,j+1}+k_{z,j})z_j}) \end{aligned} \quad (2.18)$$

Konkret werden die Reflektionskurven durch Eingabe eines angenommenen Schichtmodells mit geschätzten Parametern mit dem Programm Parratt32 [160] so lange durch mehrmalige Iterationen angefitet, bis die berechnete Kurve die der gemessenen entspricht. Daraus ergeben sich dann das Dichteprofil, die Dicke d_j der einzelnen Schichten j sowie ihre *rms*-Rauigkeit. Entsprechende Ergebnisse werden in Kapitel 5 diskutiert. Die Schichtdicken resultieren dabei aus den Oszillationen der aus der Reflektion an den Grenzflächen überlagerten Interferenzen, den sogenannten *Kiessig-fringes* [161, 162], mit der Periode $\Delta\alpha_i$. Somit lässt sich die Dicke mit $d_j = 2\pi/\Delta q_z \approx \lambda/2\Delta\alpha_i$ abschätzen, wobei gilt: $q_z = 2k \sin\alpha_i$.

• STREUUNG AN RAUHEN GRENZFLÄCHEN

Wurden bisher perfekt glatte Grenzflächen betrachtet, kommen bei Polymerfilmen auch rauhe Grenzflächen vor. Diese *rms*-Rauigkeit σ wird durch Lösen des von der z -Koordinate abhängigen Brechungsindex $n(z)$ im Wellenvektor $k_z(z) = k(n^2(z) - \cos^2\alpha_i)^{1/2}$ der Wellengleichung berücksichtigt [154].

Bei rauhen Flächen ist der Brechungsindex nun nicht mehr als eine Konstante n_j , die stufenweise zwischen der Schicht j und der darauffolgenden $(j+1)$ variiert, anzunehmen, sondern durch ein Brechungsindexprofil $n_j(x, y, z)$ zu ersetzen, dass sich kontinuierlich durch Übergänge an den Grenzschichten ändert. Da zunächst nur der spekuläre Fall betrachtet wird, besitzt der Streuvektor $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$ ausschließlich die z -Komponente, wodurch die über die (x, y) -Ebene gemittelt Fläche untersucht wird. Somit folgt für das 1-dim Profil des Brechungsindex $n_j(z)$:

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

Während laterale Anisotropien diffuse Streuung zur Folge haben, ergeben Rauigkeiten an der Grenzfläche einen stärkeren Abfall und somit Dämpfung der Reflektivitätskurve bzw. Erhöhung der Transmission im spekulären Fall. Dieser Tatsache wird insofern Rech-

nung getragen, als bei der Reflektion und Transmission ein von Névoť und Croce [163] exponentieller Korrekturfaktor für die *Fresnel*-Koeffizienten $r_{j,j+1}^{rauh}$ und $t_{j,j+1}^{rauh}$ für raue Grenzflächen eingeführt wird. Somit ergibt sich mit der *rms*-Rauhigkeit an der Grenzfläche zur j -ten und $(j + 1)$ -ten Schicht [147, 164]:

$$\begin{aligned} r_{j,j+1}^{rauh} &= r_{j,j+1} e^{-(k_{z,j} k_{z,j+1}) 2\sigma_j^2} \\ t_{j,j+1}^{rauh} &= t_{j,j+1} e^{(k_{z,j} - k_{z,j+1}) \sigma_j^2 / 2} \end{aligned} \quad (2.19)$$

Dabei wird der Verlauf des Brechungsindex-Profiles $n_j(z)$ durch eine Fehler-Funktion angenommen, wodurch ein kontinuierlicher Übergang von $n_j(z)$ an den Grenzflächen gewährleistet wird. Dies wird durch Unterteilung des Systems in mehreren dünnen Schichten mit glatten Grenzflächen entsprechend Abb. 2.4 rekonstruiert.

Im *Parratt*-Formalismus wird die von σ_j und z_j abhängige Fehler-Funktion ('erf') mit einem Polynom fünfter Ordnung abgeschätzt [165], wodurch numerisch ein Dichteprofil des anfangs angenommenen Schichtsystems resultiert. Für Neutronen mit $n \sim \lambda^2 \rho_{\text{SLD}}$ ergibt sich nach Gleichung 2.20 das stetige Streulängendichte-Profil $\rho_{\text{SLD}}(z)$ über Summation aller N Schichten:

$$\rho_{\text{SLD}}(z) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N (\rho_j - \rho_{j+1}) \left(1 + \text{erf} \left(\frac{z - z_j}{\sqrt{2}\sigma_j} \right) \right) \quad (2.20)$$

- NEUTRONEN-REFLEKTOMETRIE

Reflektometrie mit Neutronen folgt denselben Gesetzmäßigkeiten wie die Berechnung der reflektierten und transmittierten Intensitäten elektromagnetischer Wellenfeldern. Die *Fresnel*-Koeffizienten sind identisch [155]. Als Ansatz zum Lösen der Wellengleichung wird jedoch die 1-dim von der z -Komponente abhängigen *Schrödinger*-Gleichung analog Gl. 2.8 mit dem Wellenvektor $k_z(z)$ eingesetzt:

$$k_z(z) = \sqrt{\frac{2m_n}{\hbar^2} (E_{kin} - V(z)) - k_x^2}$$

Dabei ist E_{kin} die kinetische Energie des Neutrons im Vakuum und $V(z)$ das 'optische' Potential im Material. Für die kinetische Energie $E_{kin,2}$ der reflektierten Neutronenwelle in der Schicht folgt dann: $E_{kin,2} = E_{kin} - V(z) = (\hbar k_2)^2 / 2m_n = (\hbar n k)^2 / 2m_n$ mit $n \sim \lambda^2 \rho_{\text{SLD}}$. Bei Neutronen-Reflektion kann somit das Streulängendichte-Profil berechnet werden, wie in Gl. 2.20 mittels des modifizierten *Parratt*-Formalismus für diese Arbeit durchgeführt wurde.

Prinzipiell existieren zwei Möglichkeiten zur Durchführung von Neutronen-Reflektionsmessungen, die aus der Proportionalität des Wellenvektorübertrages $q_z \sim \sin\alpha_i/\lambda$ herühren [166]. Zur Messung des Wellenvektorübertrags q_z , kann entweder im *angle dispersive* Modus die Wellenlänge des einfallenden Strahls konstant gehalten und der Einfallswinkel α_i variiert werden oder die Flugzeit-Spektroskopie (engl.: *time-of-flight*, ToF), in der λ verändert und α_i fix gehalten wird [166]. Letztgenannter Modus kommt in der vorliegenden Arbeit zum Einsatz.

Der Vorteil des ToF-Modus liegt darin, dass durch Einsatz eines von der Neutronenquelle zur Verfügung stehenden breiten Wellenlängenspektrums der 'weißen' Neutronen, die Gesamtzählrate nicht durch Monochromatisierung vermindert werden muss, da über alle Wellenlängen gemessen wird. Aufgrund des hohen Neutronenflusses können somit schnelle kinetische Messungen durchgeführt werden. Dies gewährleistet einen größeren zugänglichen q_z -Bereich. Darüber hinaus ist von großem Nutzen, dass die Probe während der gesamten Messung nicht durch Verkippung bewegt werden muss, um den Einfallswinkel einzustellen, sondern über die Einstellung der Chopper-Paare die Wellenlänge durchgescannt wird. Somit wird der zu untersuchende Polymerfilm ungestört von externen Einflüssen vermessen.

Zur Berechnung der Reflektionskurven ist der Übertrag q_z erforderlich, der über die Wellenlänge und den Einfallswinkel bestimmt wird. Dabei ist die Wellenlänge λ der Neutronen über ihre kinetische Energie E_{kin} definiert und wird aus der Neutronengeschwindigkeit v_n ermittelt. Diese ist bei festgelegtem Chopper-Detektor-Abstand d_{Ch-Det} mit der gemessenen Flugzeit t_{ToF} ⁷ vom Chopper bis zum Detektor bekannt: $v_n = d_{Ch-Det}/t_{ToF}$. Mit der *de Broglie*-Relation $p = h/\lambda$ für den Neutronen-Impuls p_n und seiner Masse m_n folgt somit der Zusammenhang zwischen der Flugzeit und der Wellenlänge:

$$E_{kin} = \frac{1}{2}m_nv_n = \frac{p_n^2}{2m_n} = \frac{h^2}{2m_n\lambda^2}$$

Trifft nun ein Neutron die Probe, so kann es entsprechend des 'optischen' Potentials des Materials nach dem Stoß seine ursprüngliche kinetische Energie ändern, was in der Änderung der ausfallenden Wellenlänge resultiert. Gemessen wird die reflektierte Neutronen-Intensität $I(\lambda, \alpha_f)$ in Abhängigkeit vom Ausfallswinkel und der Zeit und somit von der Wellenlänge. Eine typische 2-dim Intensitätsaufnahme aus der ToF-Reflektion ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Sie ergibt den senkrecht zur Oberfläche stehenden Streuvektor $q_z = k_f - k_i$ mit:

⁷ Die Flugzeit wird durch die Rotationsgeschwindigkeit des Chopper-Paars eingestellt. Während der erste Chopper den kontinuierlichen Neutronenstrahl in Teilchenpakete aufteilt, lässt der zweite (probennahe), phasenverschobene Chopper nur Teilchen bestimmter kinetischer Energie durch. Die Pulslänge der Neutronenpakete ist durch den Abstand der beiden Chopper zueinander gegeben.

$$q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\alpha_i$$

im spekulären Fall ($\alpha_i = \alpha_f$). In Kapitel 5 werden die mit dem *Parratt*-Formalismus angepassten Kurven der Reflektivitäten und die Streulängendichte-Profile diskutiert.

2.2.3 Diffuse Streuung an Grenzflächen

- KINEMATISCHE STREUTHEORIE

Zunächst wurden in den obigen Abschnitten mit der *Fresnel*-Theorie in Gl. 2.13 Einfachstreuung an glatten und mit dem *Névo-Croce*-Korrektur-Faktor aus Gl. 2.19 ebenso raue Oberflächen beschrieben. Dabei bewirken raue Oberflächen eine Dämpfung der Reflektivität und somit der spekulären Intensität. Diese Abschwächung tritt zugunsten der diffusen oder *off*-spekulären Streuung bei $\alpha_i \neq \alpha_f$ auf und trägt zusätzlich zu einem Streuvektor $\mathbf{q}_{\parallel} = (q_x, q_y)$ parallel zur Oberfläche bei, wodurch sich laterale Informationen der Grenzfläche ergeben. Für den 3-dim Wellektorübertrag \mathbf{q} gilt dann mit dem neu eingeführten *out-of-plane* Winkel θ , der den Winkel in Abb. 3.4 zwischen der austretenden Welle k_f und der Einfallsebene parallel zur Oberfläche beschreibt [147]:

$$\mathbf{q} = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{pmatrix} \cos\theta \cos\alpha_f - \cos\alpha_i \\ \sin\theta \cos\alpha_f \\ \sin\alpha_i + \sin\alpha_f \end{pmatrix}$$

Mittels der kinematischen Streutheorie, auch bekannt als *Bornsche* Näherung erster Ordnung, kann der diffuse Anteil der reflektierten Welle beschrieben werden und somit auf ungeordnete Systeme angewendet werden. Dabei liegen die Grenzen in der Beschreibung von Medien mit (zunehmend) perfekten Zuständen, da diese Mehrfachstreuung und Brechung auslösen sowie in der Nähe des kritischen Winkels, also bei α_i bzw. $\alpha_f \approx \alpha_c$, jedoch nicht für $\alpha_i > \alpha_c$, in der die Reflektivität R in Gl. 2.16 stark abnimmt. Dadurch liegt der Geltungsbereich im sogenannten schwachen Streuregime, in dem der Streuquerschnitt der gestreuten Strahlung klein ist.

Unter der Annahme der Einfachstreuung und dass die einfallende Welle außerhalb des Materials identisch ist wie innerhalb des Mediums, d.h. keine Störung der Welle im System stattfindet, wird die Streufunktion als Quadrat der räumlichen Fouriertransformierte beschrieben. Für die über das beleuchtete Streuvolumen V integrierte Streufunktion $S(\mathbf{q})$ von elektromagnetischen Wellen mit der Elektronendichte ρ_e an den Orten \mathbf{r} und \mathbf{R} , gilt:

$$S(\mathbf{q}) = \iint_{VV} \rho_e(\mathbf{r}) \rho_e(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{R})} d\mathbf{r}d\mathbf{R} \quad (2.21)$$

Des Weiteren wird die Dichte $\rho_e(\mathbf{r})$ ausgedrückt durch die Höhenfunktion $\tilde{z}(x, y)$ der betrachteten Grenzfläche, den Dichtekontrast $\Delta\rho = \rho_2 - \rho_1$ an der Grenzfläche zweier Medien und der Stufenfunktion $\aleph(z)$ mit $\aleph(z) = 0$ für $z \leq 0$ und $\aleph(z) = 1$ für $z > 0$:

$$\rho_e(\mathbf{r}) = \Delta\rho \aleph(z - \tilde{z}(x, y)) \quad (2.22)$$

Durch Einsetzen der Gleichung 2.22 in Gleichung 2.21 und Separation der Streufunktion in einem spekulären $S_{spek}(\mathbf{q})$ sowie einem diffusen $S_{diff}(\mathbf{q})$ Term, ergibt sich mit der *rms*-Rauhigkeit σ [147]:

$$S(\mathbf{q}) = S_{spek}(\mathbf{q}) + S_{diff}(\mathbf{q}) \quad (2.23)$$

$$\text{mit } S_{spek}(\mathbf{q}) = \left(\frac{\Delta\rho}{q_z}\right)^2 e^{-(q_z\sigma)^2} \delta(\mathbf{q}_{\parallel}) \quad (2.24)$$

$$\text{und } S_{diff}(\mathbf{q}) = \left(\frac{\Delta\rho}{q_z}\right)^2 e^{-(q_z\sigma)^2} \int (e^{q_z^2 C(\mathbf{r}_{\parallel})} - 1) e^{-iq_{\parallel}\mathbf{r}_{\parallel}} d\mathbf{r}_{\parallel} \quad (2.25)$$

Dabei ist $C(\mathbf{r}_{\parallel})$ die Autokorrelationsfunktion mit $\mathbf{r}_{\parallel} = \mathbf{r} - \mathbf{R}$, wie sie zur Berechnung der PSD-Kurven eingeführt wurde und geht für $(\mathbf{r}_{\parallel}) \rightarrow \infty$ gegen Null.

Die Delta-Funktion $\delta(\mathbf{q}_{\parallel})$ beschränkt $S_{spek}(\mathbf{q})$ auf den spekulären Fall und ergibt durch Faltung der Streufunktion mit der Auflösungsfunktion des Messaufbaus eine Gauß-Funktion.

Im spekulären sowie im diffusen Anteil von $S(\mathbf{q})$ ist in der *Bornschen* Näherung die durch die Rauhigkeit ausgelöste Dämpfung im exponentiellen Argument $(q_z\sigma)^2$ [167] ähnlich dem des *Névo-Croce*-Korrektur-Faktor mit $q_{z,j}q_{z,j+1}\sigma^2$. Anhand Gleichung 2.24 und 2.25 ist zu erkennen, dass $S_{spek}(\mathbf{q})$ bzw. $S_{diff}(\mathbf{q}) \sim \Delta\rho$ ist. Somit tritt bei Systemen mit einem (hohen) Dichtekontrast-Wert an der Grenzfläche benachbarter Medien eine spekuläre, respektiv ausgeprägte diffuse Streuung ein. Darüber hinaus ist $S_{diff}(\mathbf{q}) \sim \tilde{C}(\mathbf{r}_{\parallel})$, also proportional zur Fouriertransformierten, gültig, solange gilt: $q_z\sigma \ll 1$.

- *Distorted Wave Born Approximation*

Da die kinematische Theorie seine Gültigkeit in der Nähe des kritischen Winkels verliert, wird sie auf die *Distorted Wave Born Approximation* (DWBA) erweitert. Die von Vignery eingeführte [157] und von Sinha [167] auf rauhe Grenzfläche ausgedehnte Theorie

ist eine Störungstheorie, die als grundlegende Idee ein inhomogenes multiples Schichtsystem mit Grenzflächenrauhigkeit zerlegt in ein perfekt geordnetes System mit glatten Grenzflächen und in einen Störanteil, der die Inhomogenitäten und Rauigkeiten beschreibt. Der Vorteil darin ist, dass beide Terme unabhängig voneinander berechnet werden können. Wie die kinematische Näherung, beschreibt sie diffuse Streuung und berücksichtigt nur Einfachstreuungsprozesse. Im Gegensatz dazu ist sie jedoch auf kleine Streuvektorüberträge beschränkt, für die gelten: $q_z \sigma < 1$.

Als Ausgangspunkt beschreibt die inhomogene, stationäre Wellengleichung den nicht perfekten Zustand des Mediums:

$$(\nabla^2 + k^2 - V(\mathbf{r})) \Psi(\mathbf{r}) = 0$$

Wobei das Potential $V(\mathbf{r})$ des Systems durch den Wellenvektor k gegeben ist. Durch Aufteilen des ortsabhängigen Brechungsindex $n(\mathbf{r}) = n^{hom}(\mathbf{r}) + n^{inh}(\mathbf{r})$ in einen homogenen sowie inhomogenen Term, ergibt sich $V(\mathbf{r})$ als Summe aus dem idealen Potential V^{hom} und dem Störungsfeld V^{inh} :

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r}) &= k^2 (1 - n^2(\mathbf{r})) \\ &= V^{hom} + V^{inh} \end{aligned}$$

Mit der ebenen Welle $\phi_i(\mathbf{r})$ als Ansatz ergeben sich als Lösung für die Wellengleichung die Eigenzustände $\psi_i(\mathbf{r})$ und $\psi_f(\mathbf{r})$ des ungestörten Systems, für die gilt:

$$\begin{aligned} \psi_i(\mathbf{r}) &= T_i(z) e^{i\mathbf{k}_i(z)\mathbf{r}} + R_i(z) e^{i\mathbf{k}'_i(z)\mathbf{r}} \\ \psi_f(\mathbf{r}) &= T_f(z) e^{i\mathbf{k}_f(z)\mathbf{r}} + R_f(z) e^{i\mathbf{k}'_f(z)\mathbf{r}} \end{aligned}$$

Dabei sind R_i , R_f , T_i und T_f die *Fresnel*-Amplituden, die durch den rekursiven *Parratt*-Formalismus berechnet werden können. Hochgestelltes (') markiert, dass sie Größen im Medium (und nicht im Vakuum) beschreiben, wobei $\psi_f(\mathbf{r})$ zeitumgekehrt⁸ ist. Für das Übergangsmatrixelement von dem Anfangs- $|i\rangle$ in den Endzustand $|f\rangle$ folgt [169]:

$$\langle f | \mathcal{M} | i \rangle = \langle \psi_f | V^{hom} | \phi_i \rangle + \langle \psi_f | V^{inh} | \epsilon \rangle \approx$$

⁸ Die Zeitinversion entspricht dem Reziprozprinzip der Optik und geht auf Helmholtz [168] zurück. Damit ist gemeint, dass beim Austausch der Strahlungsquelle mit dem Beobachtungspunkt dieselbe Amplitude resultiert.

$$\begin{aligned}
&\approx \langle \psi_f | V^{hom} | \phi_i \rangle + \langle \psi_f | V^{inh} | \psi_i \rangle \\
&= V_{if}^{hom} + V_{if}^{inh}
\end{aligned} \tag{2.26}$$

Die einfallende Welle $\phi_i(\mathbf{r})$ befindet sich im Vakuum und löst durch den Übergang an der Grenzfläche des homogenen Systems $\psi_f(\mathbf{r})$ aus. Diese propagiert als quergedämpfte Welle im Medium unterhalb der Grenzschicht und wird am Störpotential gestreut. Diese 'gestörte' Welle (*distorted wave*) ist der unbekannte Eigenzustand $|\epsilon\rangle$ und wird in der DWBA mit der bekannten Lösung $|\psi_i\rangle$ substituiert.

Anschaulich lässt sich die Vorgehensweise in Darstellung 2.27 zeigen. Die Welle schreitet von links nach rechts voran, wobei die Berechnung im Matrixelement entsprechend der Pfeilrichtung folgt und die Zeitinversion nur in dem diffusen Teil durchgeführt wird. Das bedeutet, dass die aus dem System austretende gestreute Welle in entgegengesetzter Richtung in das System eintritt und dadurch ein Wellenfeld innerhalb der Probe erzeugt.

$$\phi_i \longrightarrow V^{hom} \longrightarrow \psi_f \longleftarrow V^{inh} \longleftarrow \psi_i \tag{2.27}$$

Zur Erinnerung ist die gestreute Intensität I im Raumwinkel $d\Omega$ abhängig vom differentiellen Wirkungsquerschnitt mit $I = d\Omega(d\sigma/d\Omega)$. Danach folgt mit *Fermis-Goldener-Regel*⁹ (eckige Klammern sind Ensemblemittelung) und Einsetzen von Gleichung 2.27:

$$\begin{aligned}
\frac{d\sigma}{d\Omega} &= \frac{1}{16\pi^2} \langle |\langle f | \mathcal{M} | i \rangle|^2 \rangle \\
&= \frac{1}{16\pi^2} \langle |V_{if}^{hom} + V_{if}^{inh}|^2 \rangle \\
&= \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{spek} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{diff}
\end{aligned}$$

Der differentielle Wirkungsquerschnitt kann somit in einen spekulären¹⁰ und einen diffusen Term getrennt werden:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{spek} &= \frac{|V_{if}^{hom} + \langle V_{if}^{inh} \rangle|^2}{16\pi^2} \\
\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{diff} &= \frac{\langle |V_{if}^{inh}|^2 \rangle - |\langle V_{if}^{inh} \rangle|^2}{16\pi^2}
\end{aligned}$$

⁹ *Fermis-Goldene-Regel* beschreibt mittels des Übergangsmatrixelements die Wahrscheinlichkeiten für den Übergang von $|i\rangle$ nach $|f\rangle$ bei dem Vorhandensein eines Störfeldes.

¹⁰Bei dem spekulären Wirkungsquerschnitt handelt es sich genau genommen um den kohärenten Teil, da nur dieser Interferenzeffekte der gestreuten Welle berücksichtigt, siehe Gl. 2.10.

Für das Ein-Schichtsystem ergibt sich somit aus dem diffusen Streuquerschnitt die messbare *off*-spekuläre Intensität in Abhängigkeit von der Streufunktion $S(\mathbf{q})$ [147]:

$$I_{diff} = |t_i|^2 S(\mathbf{q}) |t_f|^2$$

mit
$$S(\mathbf{q}) = \left(\frac{\Delta\rho}{q_{z,t}} \right)^2 e^{-(q_{z,t}^2 + q_{z,t}^{*2})\sigma^2/2} \int (e^{q_{z,t}^2 C(\mathbf{r}_{\parallel})} - 1) e^{-iq_{\parallel} \mathbf{r}_{\parallel}} d\mathbf{r}_{\parallel}$$

Bemerkenswert dabei ist, dass die Lösung der diffusen Streuung in der DWBA die der kinematischen Näherung entspricht, welche durch Multiplikation der *Fresnel*-Transmission $t_i = 2\alpha_i/(\alpha_f + \alpha_{f,t})$ der einfallenden sowie $t_f = 2\alpha_f/(\alpha_f + \alpha_{f,t})$ der ausfallenden Welle erweitert ist. Darin ist ebenso die Brechung des einfallenden und ausfallenden Strahls mit der z -abhängigen Komponente des Streuvektors $q_{z,t}$ im Medium berücksichtigt. Für den kinematischen Grenzfall $q_{z,t} \rightarrow q_z$ und $t_{i,f} \rightarrow 1$ ergibt sich dann Gl. 2.25. Mit t_i und t_f tritt ebenso in der nicht-spekulären Streuung bei $\alpha_{i,f} = \alpha_c$ das *Yoneda*-Maximum ein und verstärkt somit die diffuse Streuung auf das 16fache.

Zur Erweiterung der diffusen Einfachstreuungsprozesse an Mehrfach-Schichtsystemen sei auf Holý *et al.* verwiesen [170, 171]. Darin wird ebenso von der oben erwähnten Störfeldtheorie ausgegangen und ein Zusammenhang zwischen der Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion und dem diffusen Streuquerschnitt hergestellt.

Da $S(\mathbf{q})$ proportional zur fouriertransformierten Autokorrelationsfunktion $C(\mathbf{r}_{\parallel})$ ist, können Resultate aus den Messungen unter streifendem Einfall mit den aus den RKM-Messungen ermittelten PSD-Kurven verglichen werden.

- *Grazing Incidence Small Angle Scattering*

Bei der Kleinwinkel-Streumethode unter streifendem Einfall (GISAS, *Grazing Incidence Small Angle Scattering*) in der Reflektionsgeometrie (in Abb. 3.4a) auf Seite 54) wird die spekuläre sowie die diffuse gestreute Intensität gleichzeitig gemessen. Abb. 3.4b) zeigt eine typische 2-dim Intensitätsaufnahme. Hierbei liegt der charakteristische Primär-, *Yoneda* ($\alpha_i = \alpha_c$) und spekuläre *peak* ($\alpha_i = \alpha_f$) entlang des (vertikalen) Detektor-Schnitts bei dem *out-of-plane* Winkel $\theta = 0$ vor. Indes ergibt der (horizontale) *out-of-plane* Schnitt bei $\theta \neq 0$ am *Yoneda*-Transmissionsmaximum (also am kritischen Winkel) der jeweiligen Komponente die Streufunktion $S(\mathbf{q}_y)$, aus der durch Anfitzen von Gauß-Funktionen die *in-plane* Strukturen ξ der Probe modellfrei ermittelt werden.

2.3 Methodenvergleich

Anhand der optischen Auflichtmikroskopie lassen sich die Probenoberflächen nur qualitativ im Mikrometer-Bereich charakterisieren. Die durch die RKM-Messungen registrierten und in PSD-Kurven umgerechneten Topographien ergeben die lateralen Oberflächenstrukturen ξ quantitativ. Die GISAS-Messungen ermitteln zusätzlich die dominanten Längenskalen ξ im Inneren eines Films und entsprechend der Auswertung am kritischen Winkel die der jeweiligen Polymerkomponenten.

So werden bei einem direkten Vergleich der dominanten Längenskalen ξ aus den RKM- sowie aus den GISAS-Messungen die Strukturen entsprechend ihres Ursprungs und chemischen Zusammensetzungen zugeordnet. Hieraus lassen sich abhängig von den eingesetzten Messmethoden Strukturen einzelner Polymerkomponenten bestimmen. Abhängig von der Nähe der kritischen Winkel α_c , der einzelnen Bestandteile einer Mischung und der Möglichkeit diese entsprechend der Detektoren messtechnisch aufzulösen, ergeben sich beim Einsatz eines ternären Probensystems verschiedene Dubletts mit den dazugehörigen komplementären Einzelkomponenten. Im Falle der RKM-Messung im NC-Mode ergibt sich ein Tripel, da keine Unterscheidung nach Komponenten durchführbar ist, während im TM aufgrund der Phasenunterscheidung zwischen "härterem" und "weicherem" Polymer differenziert werden kann. So sind die Dubletts bzw. Tripel an Polymerkomponenten in der Abbildung 2.5 in ovalen Kreisen, respektiv im runden Kreis in entsprechenden Gruppen zusammengefasst. Dabei werden die Kreise nach der Methode benannt: im Falle der Realraum-Messungen mit dem Rasterkraftmikroskop im *non-contact mode* als (NC-AFM) und im *tapping mode* als (TM-AFM) bzw. bei den Streumethoden nach Einsatzorten der Mess-Stationen, bei GISAXS-Messung an der Beamline BW4 und A2 und bei den Neutronenmessungen mittels GISANS (D22). Messungen an der Beamline A2 wurden zwecks besserer Differenzierung der Komponenten einmal beim kritischen Winkel α_c ($A2_{\alpha_c}$) und das andere Mal bei der Hälfte des kritischen Winkels ($A2_{\alpha_c/2}$) ausgewertet¹¹.

Anhand der zusammengefassten Gruppen der Abb. 2.5 wird deutlich, dass bei der GISANS-Messung (D22) das deuterierte PS von den zwei protonierten Komponenten (P α MS und PI) aufgrund der höheren Neutronen-Streulängendichte ρ_{SLD} zu unterscheiden ist. Bei den Synchrotron-Messungen an der Beamline BW4 sowie an der A2 mit Auswertungen am kritischen Winkel ergibt sich eine Differenzierung von P α MS zu den beiden Polymeren PS und PI, wobei sich die zugänglichen Messbereiche beider Mess-Stationen variieren und sich über ein gewissen Längenbereich überschneiden.

¹¹Ausgehend von den einzelnen kritischen Winkeln α_c der Polymere ist bei gesonderter Betrachtung des entsprechenden Verlaufs der *Fresnel*-Transmissionskurven eine eindeutige Unterscheidung der Komponenten bei $\alpha_c/2$ gegeben.

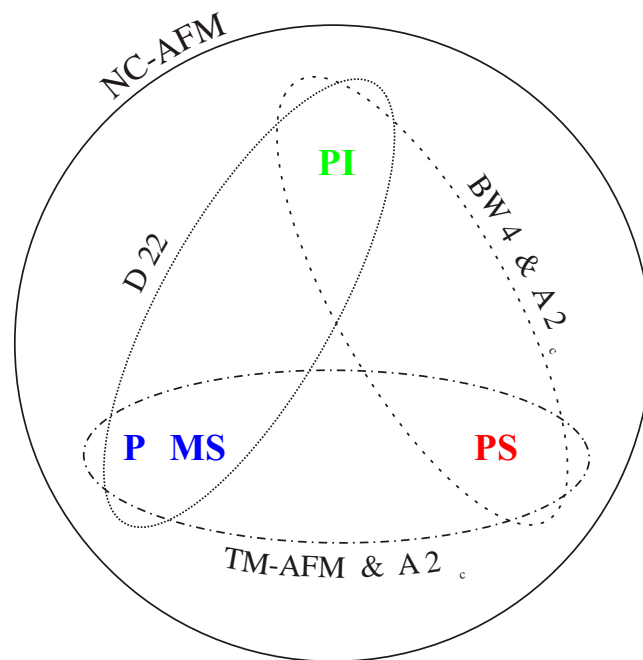


Abbildung 2.5: Verwendete Mess-Stationen entsprechend ihrer technisch möglichen Auflösung in Gruppen von detektierbaren Komponenten zusammengefasst.

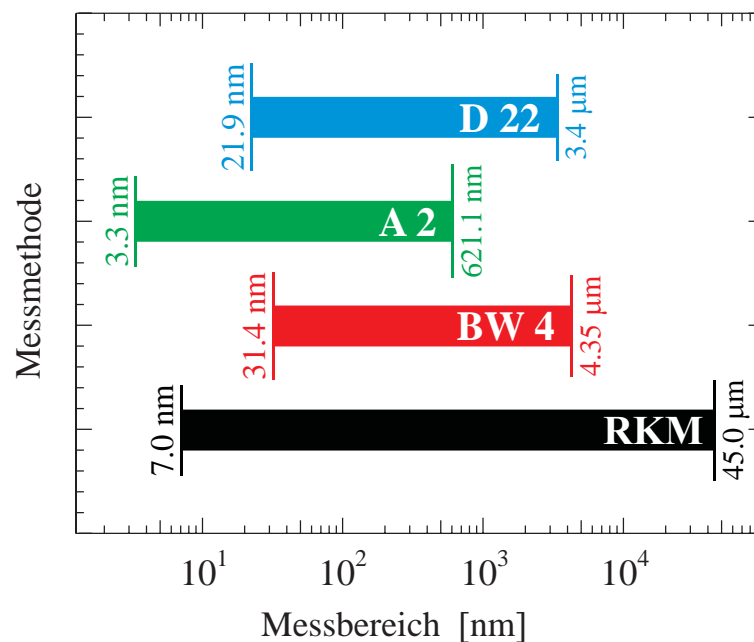


Abbildung 2.6: Angewandte Messmethoden nach Mess-Station (Röntgenstrahlung an der A2 und BW4 sowie mit Neutronen an der D22) benannt und mit den dazugehörigen zugänglichen Messbereichen versehen.

Des Weiteren werden die zu den gemessenen Proben angewandten Messmethoden mit den entsprechend zugänglichen Messbereichen graphisch dargestellt. Aus Skizze 2.6 wird deutlich, dass sich teilweise einzelne Bereiche überschneiden, wodurch sich eine Übereinstimmung der extrahierten *in-plane* Strukturen verschiedener Messmethoden erkennen lässt und sich die lateralen Strukturen nach ihrer Herkunft sowie chemischen Zusammensetzung charakterisieren lassen. Bei den Streumethoden ist die untere Grenze der messbaren Längenskala durch die endliche Größe des Detektorbildes und die obere Grenze durch die Auflösung des Detektors bestimmt, respektiv für abbildende Techniken durch die Ausdehnung der Mess-Sonde bzw. durch die Größe des Rasterbereichs [147].

3 Experimenteller Aufbau

3.1 Abbildende Techniken

Abbildende Techniken finden im Realraum statt. Die aus diesen Methoden gewonnenen Aufnahmen können direkt abgelesen und interpretiert werden. Im Folgenden werden zwei Mikroskopie-Methoden eingeführt, die ausschließlich die Oberfläche charakterisieren können. Zum einen wird die Auflichtmikroskopie eingesetzt, die nur qualitative Strukturinformationen im μm -Bereich ergibt, aber keine Höhenverteilung. Zum anderen erlauben die mit dem Rasterkraftmikroskop aufgezeichneten Topographiebilder neben den lateralen ebenso vertikale Längenaussagen bis in den nm-Bereich.

3.1.1 Auflichtmikroskop

Um erstmalig einen qualitativen Überblick der Oberfläche des Polymerfilms zu erhalten, wurde ein Auflichtmikroskop des Typs "Axiolab A" verwendet. Objektive vom Typ "Epiplan" mit verschiedenen Vergrößerungsfaktoren kamen dabei zum Einsatz. Dadurch konnten Strukturen auf der μm -Skala identifiziert werden. Dazu wurden die Mikroskopbilder mit einer CCD-Kamera in einer Bildgröße von $500 \times 375 \text{px}^2$ aufgenommen (Fa. Sony). Mittels eines Kalibriergitters wurde die Pixel-Auflösung ermittelt und in Tabelle 3.1 aufgelistet. In dieser Arbeit werden Mikroskopbilder mit 10- sowie 100-facher Vergrößerung vorgestellt. Auflichtmikroskop sowie Objektive sind von der Fa. Zeiss aus Göttingen.

Objektiv	Bildgröße [μm^2]	Auflösung [$\text{px}/\mu\text{m}^2$]
10-fach	(652.5 \times 487.5)	1.30
100-fach	(65.5 \times 49.0)	0.13

Tabelle 3.1: Bildgrößen sowie Pixel-Auflösungen in Abhängigkeit von den Objektiven.

3.1.2 Rasterkraftmikroskop

Zur Erfassung der Topographie des Films wurde ein Rasterkraftmikroskop (RKM) vom Typ AutoProbe CP (Fa. ThermoMicroscopes (USA) mit Vertrieb durch Veeco Instruments, Mannheim) eingesetzt. Für die Durchführung der Messung ist ein schwingungsfreier Standort gewährleistet. Dazu ist das RKM auf einem aktiv gedämpften, mit Piezo-Aktuatoren geregelten Tisch aufgestellt. Dieser steht wiederum auf einem als Tiefpassfilter ausgelegten Spezialtisch.

Neben der Möglichkeit einen piezoangetriebenen $5\ \mu\text{m}$ -Scanner zu verwenden, wurden alle in dieser Arbeit aufgenommenen Höhenbilder mit einem $100\ \mu\text{m}$ piezoelektrischen Scanner durchgeführt. Somit konnten über einen weiten Längenbereich auf der Oberfläche Strukturgrößen von nm- bis zum μm -Bereich erfasst werden. Der eingesetzte Scanner hat dabei eine laterale Auflösung von $0.25\ \text{\AA}$ und eine vertikale Auflösung von $0.025\ \text{\AA}$. Mittels eines magnetischen Plättchens wurde die Probe darauf fixiert und konnte bei Bedarf vor der Messung verschoben werden, um die gewünschte Rasterregion einzustellen. In der Regel wurden mehrere Topographiebilder in einem Rasterbereich von $1 \times 1\ \mu\text{m}^2$ bis $95 \times 95\ \mu\text{m}^2$ bei einer Auflösung von 256×256 Messpunkten aufgenommen.

Als Mess-Sonde ist ein auf einem Keramikchip (engl.: *chip carrier*) montierter *cantilever* installiert, an dessen Ende sich an der Unterseite der *tip* befindet. Für sämtliche Messungen wurden wahlweise Mess-Spitzen vom Typ Ultralever ULNC-A mit einer Federkonstante $k = 0.26\ \text{N/m}$ bzw. ULNC-B mit $k = 0.40\ \text{N/m}$ (Fa. ThermoMicroscopes) benutzt. Der gesamte Federbalken besteht aus Si_3N_4 und ist somit polarer als vergleichbare Si-*tips*. Die Rückseite des *cantilevers* ist goldbeschichtet, um eine höhere Intensität des reflektierten Laserstrahls an der position-sensitiven Photo-Diode (PSPD) zu erreichen. Dadurch wird das Signal-zu-Rausch Verhältnis am PSPD verbessert. Der *cantilever* hat eine Dreiecksform, wodurch er bei lateralen Rasterbewegungen stabilisiert wird und er somit die auf ihn wirkenden Torsionskräfte, im Gegensatz zu Balken-*cantilevers*, minimiert. Die Mess-Sonde liegt dabei an einer Ecke des Triangels. Die *tips* erreichen durch ihre konische Spitzengeometrie einen Öffnungswinkel von 10° am Apex und ermöglichen somit eine hochauflösende Abbildung der Oberfläche.

Die Anregungsfrequenz ist abhängig von der Resonanzfrequenz f_{res} des geätzten *cantilevers* und wurde entsprechend des jeweiligen Federbalkens zwischen $(60 - 100)\ \text{kHz}$ angelegt. Entsprechend des Messmodus (NC oder TM) wird dabei die Anregungsfrequenz zur höheren oder niedrigeren f_{res} angesetzt, wie in Abschnitt 2.1 bereits erläutert wurde.

Grundprinzip des Aufbaus des Rasterkraftmikroskops ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

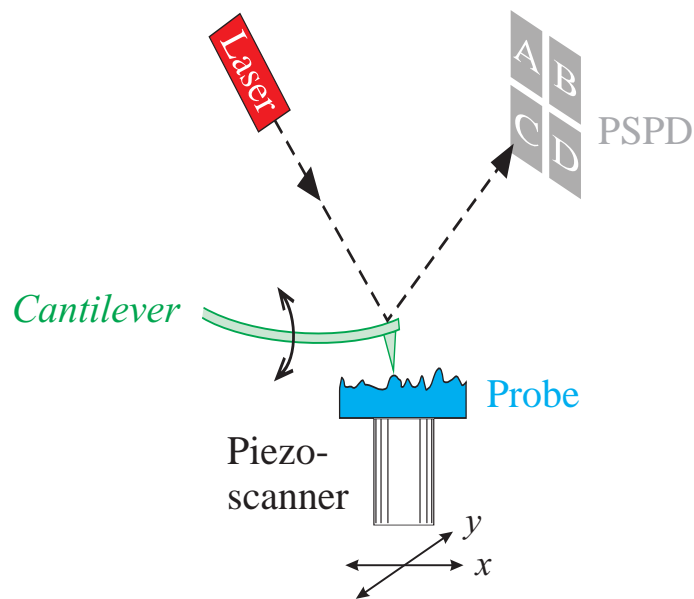


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Aufbaus eines RKM. Die Probe liegt auf der piezoelektrischen Rastereinheit aufmontiert. Der über der Probe befindliche, flexible *cantilever* mit dem *tip* auf der Unterseite fährt beim Scannen der Probe in x - oder y -Richtung die Oberflächenkonturen nach. Durch Detektion des reflektierten Laserstrahls über die Vier-Quadranten-Photo-Diode (PSPD) wird die Ablenkung gemessen, aus der letztendlich die Oberflächenrekonstruktion resultiert.

3.2 Streumethoden

Nachfolgend werden in Tabelle 3.2 die auf den verschiedenen dünnen Filmen der ternären Polymermischungen angewandten Messmethoden und ihre Mess-Stationen aufgelistet. Zusätzlich zu den Experimenten an Großforschungseinrichtungen, wird das RKM als Methode sowie das Instrument, an denen die Messungen durchgeführt wurden, mitaufgenommen. Weitere Abkürzungen gelten wie folgt:

- **GISAXS:** “*Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering*“, Röntgen-Kleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall an der Beamline BW4 und A2 (HASYLAB/DESY, Hamburg),
- **GISANS:** “*Grazing Incidence Small Angle Neutron Scattering*“, Neutronen-Kleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall an der Beamline D22 (ILL, Grenoble),
- **N-Ref:** Neutronen-Reflektometrie an der ToF-Beamline D17 (ILL, Grenoble).

Die in der Tabelle 3.2 aufgelisteten Mischungsverhältnisse der Homopolymere setzen sich aus den Gewichtsanteilen (in gew.%) in der Reihenfolge P α MS:PS:PI zusammen und werden in der vorliegenden Arbeit als MSI abgekürzt. In Abschnitt 4.1 auf Seite 57 werden detaillierte Angaben zu der Herstellung der Mischungen gemacht.

[gew.%]	Mischung	Methode	Instrument
10:50:40	MSI:154	RKM ; GISAN/XS ; N-Ref	RKM ; D22/A2, BW4 ; D17
20:40:40	MSI:144	RKM ; GISAXS ;	RKM ; BW4 ;
50:10:40	MSI:514	RKM ; GISAXS ;	RKM ; BW4 ;

Tabelle 3.2: Angewendete Messmethoden der eingesetzten ternären Polymermischungen.

3.2.1 Neutronen-Reflektometrie

Neutronen-Reflektometrie-Messungen wurden an der Beamline D17 am Institut Laue-Langevin (ILL) in Grenoble (Frankreich) durchgeführt, dabei wurde in der Flugzeitspektroskopie (ToF-Modus) gemessen.

Im ToF-Modus wurde “weißer“ Neutronenstrahl in einem Wellenlängenbereich von $\lambda = (0.25 - 2.00)$ nm eingesetzt. Damit alle Wellenlängen detektiert werden konnten, wurde ein ortsauflösender Vieldraht-Proportionalzähler als Detektor¹ (engl.: *multi wire proportional counter*, MWPC) des Typs *Gabriel*-Detektors eingesetzt. Der Neutronenstrahl wurde mittels eines in dieselbe Richtung rotierenden Chopperpaares² bei variablen Umdrehungen von bis zu 1000U/min separiert. Dadurch wurde eine Neutronen-Puls-Länge von (1 – 11)cm erreicht. Mit Hilfe der Kollimator-Blenden und der fokussierenden Spiegelleiter resultierte am Probenstandort eine Bündelung des Strahls mit einem Neutronenfluss von $9.6 \cdot 10^9$ n/s·cm² [172]. In der verwendeten Reflektionsgeometrie mit der horizontalen Einfallsebene wurde die Messzelle, in der die Probe senkrecht fixiert wurde, im Strahlengang vor dem 2-dim Detektor entsprechend Abbildung 3.2 aufgestellt. Damit konnte das benötigte Lösungsmittel im Reservoir waagrecht unterhalb der Probe ruhen. Aufgrund des großflächigen Multi-Detektors bedurfte es während der gesamten Messung keiner bewegenden Teile und somit konnten Störungen während des kinetischen Experiments vermieden werden. Die Lösungsmittel-Dampf-Zelle wurde eigens für die Messungen

¹ Im Gegensatz zu Röntgen-Detektoren ist bei Neutronenmessungen zusätzlich ein reaktives Medium im Detektor erforderlich, das über eine Kernreaktion als Zwischenschritt geladene Teilchen liefert, die schließlich messbare elektrische Ladungen im MWPC auslösen. Im vorliegenden Fall ist der Detektor mit ³He gefüllt und ein ³He(n, p)-Prozess (${}^3\text{He} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^3_1\text{T} + {}^1_1\text{p} + 0.76 \text{ MeV}$) erfolgt.

² Ein Chopper ist eine rotierende Scheibe, die mit Neutronen-absorbierendem Gadoliniumoxid bzw. Bor-Epoxidharz beschichtet ist und am Rand Kerben besitzt, durch die die Neutronen passieren können.

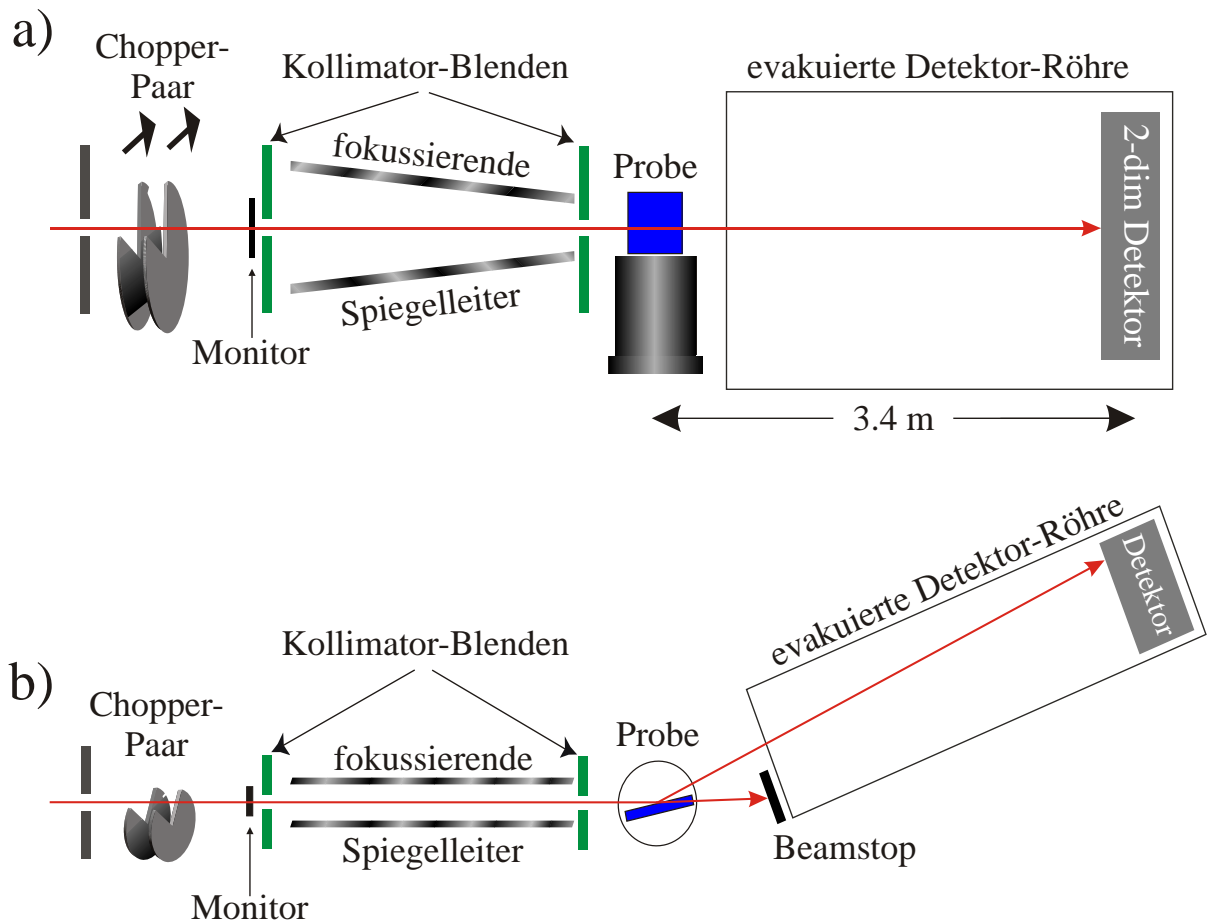


Abbildung 3.2: a) Ansicht von oben bzw. in b) Seitenansicht des Messplatzes der Beamline D17. Obige Darstellung ist modifiziert aus der Literatur entnommen [172].

an der Beamline D17 konstruiert und gebaut. Dementsprechend wurde ihr der gesonderte Abschnitt 3.2.3 gewidmet. Der Einfallswinkel des Strahls betrug 0.7° und der Proben-Detektor-Abstand war $d_{\text{Abst}} = 3.4\text{m}$ bei einer Detektorgröße von $25 \times 50\text{cm}^2$ mit einer Auflösung von $(1.5 \times 3) \frac{\text{mm}}{\text{px}}$.

Der Detektor ermöglicht 2-dim Intensitätsaufnahmen des reflektierten Strahls, wie er in Abbildung 3.3 zu sehen ist. Darin ist der reflektierte Winkel α_f gegen die Wellenlänge λ aufgetragen. Die Intensität nimmt von rot über gelb und grün nach blau ab. Die weiße gestrichelte Linie zeigt dabei den *Yoneda*- und die schwarz-gepunktete Linie den spekulären Verlauf. Durch Auswertung entlang des spekulären *peaks* konnten somit Reflektivitätskurven (gegen q_z) ermittelt werden.

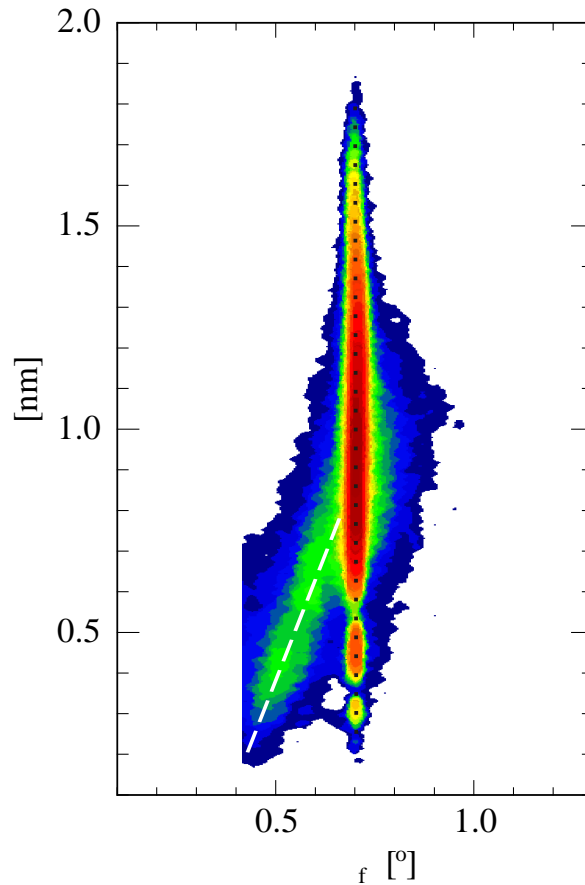


Abbildung 3.3: Typische Intensitätskarte, aufgenommen mit dem 2-dim Detektor an der Beamline D 17. Die Wellenlänge λ des Neutronenstrahls ist gegen den Ausfallswinkel α_f aufgetragen. Die gestrichelte Linie gibt den *Yoneda-peak* und die gepunktete Linie den spekulären *peak* wieder. Die Intensität fällt von rot nach blau ab.

3.2.2 Kleinwinkelstreuung

Zunächst wird der Aufbau der Neutronen-Kleinwinkelstreu-Anlage an der Beamline D22 am ILL erläutert.

Die Anordnung der einzelnen Elemente entspricht dabei die der Neutronen-Reflektometrie in der Abb. 3.2. Da jedoch bei einer festen Wellenlänge λ von 6 \AA gemessen wurde, ist ein Monochromator³ dem Kollimator vorgeschaltet. Der darauffolgende Kollimator fokussiert den Neutronenstrahl auf den gewünschten Strahldurchmesser. Für die GISANS-Messungen wurde die Probe vertikal in der Reflektionsgeometrie in einem Abstand

³ Der Monochromator besteht aus einem Hochgeschwindigkeits-Rotor, dem sogenannten "*neutron velocity selector*". Die Einstellung der Wellenlänge hängt von der Wahl der Umdrehungsgeschwindigkeit sowie von der Verteilung der Neutronen-absorbierenden, propellerblattartig eingebauten Lamellen ab.

d_{Abst} von 17.70m vom 2-dim Detektor der Größe $96 \times 96 \text{cm}^2$ bei einer Auflösung von $(7.5 \times 7.5) \frac{\text{mm}}{\text{px}}$ vermessen. Der einfallende Strahl wurde durch ein Goniometer unter der Proben-Auflagefläche auf 0.71° eingestellt.

Größen	GISAXS		GISANS	N-Ref
	A2	BW4	D22	D17
Wellenlänge λ [nm]	0.154	0.138	0.600	0.25 – 2.00
Einfallswinkel α_i [°]	1.20	0.65	0.71	0.70
Abstand d_{Abst} [m]	2.02	12.78	17.70	3.40
Proben-Größe [mm^2]	30×24	30×24	60×24	80×80
Detektor-Größe [cm^2]	20×22	20×22	96×96	25×50
Detektor-Aufl. [$\frac{\text{mm}}{\text{px}}$]	0.2×0.2	0.4×0.4	7.5×7.5	1.5×3
Detektor-Typ	<i>Image-plate</i>	<i>Gabriel</i>	<i>Gabriel</i>	<i>Gabriel</i>
Messbereich [nm]	3.3 – 621.3	31.4 – 4346.9	21.9 – 3421.2	12.0 – 78.5
Messzeit [min]	30	180	360	1

Tabelle 3.3: Relevante technische Größen der für die Streumethoden eingesetzten Beamlines.

Im Folgenden wird der GISAXS-Aufbau der Beamlines A2 und BW4 an dem HASYLAB (Hamburger Synchrotronstrahlungslabor) in der DESY (Deutsches Elektron-Synchrotron) vorgestellt.

Der Synchrotron-Strahl wird über einen Spiegel an einem Monochromator abgelenkt und durch Blenden-Systeme auf die Probe fokussiert. In der Reflektionsgeometrie liegt die Probe horizontal auf einem Goniometer, mit dessen Hilfe sie in die Position gedreht werden kann, um auf den geforderten Einfallswinkel α_i justiert zu werden. Entsprechend Abbildung 3.4a) ist nach der Probe ein 2-dim *Gabriel*-Detektor geschaltet. Zur Aufzeichnung der reflektierten Intensität ist an der Beamline BW4 ein *Gabriel*-Detektor und an der Beamline A2 eine Bildplatte, ein sogenanntes Phosphor-*Image-plate*⁴, eingesetzt worden. Im Gegensatz zu der Neutronen-Beamline sind bei den Synchrotron-Messplätzen die 2-dim Detektoren ortsfest und der gesamte Strahlweg durch ein evakuiertes Strahlrohr geführt, um Streustrahlung zu reduzieren. Die Probe liegt dabei auf dem Goniometer in einem Rezipienten.

Die einzelnen spezifischen Größen der Mess-Stationen sind in Tabelle 3.3 aufgelistet. Darüber hinaus sind die erforderlichen Größen der Proben, die Detektor-Größen und ihre Auflösungen sowie der Detektor-Typ tabelliert. Der Messbereich gibt Auskunft über

⁴ Die Bildplatte ist mit einer Lage der Mischung aus dem Salz BaFBr und Eu^{2+} -Kristallen (“Phosphor“) als aktive Farbzentren beschichtet. Nach der Messung wird die Bildplatte mit einem optischen Flachbettscanner ausgelesen. [153]

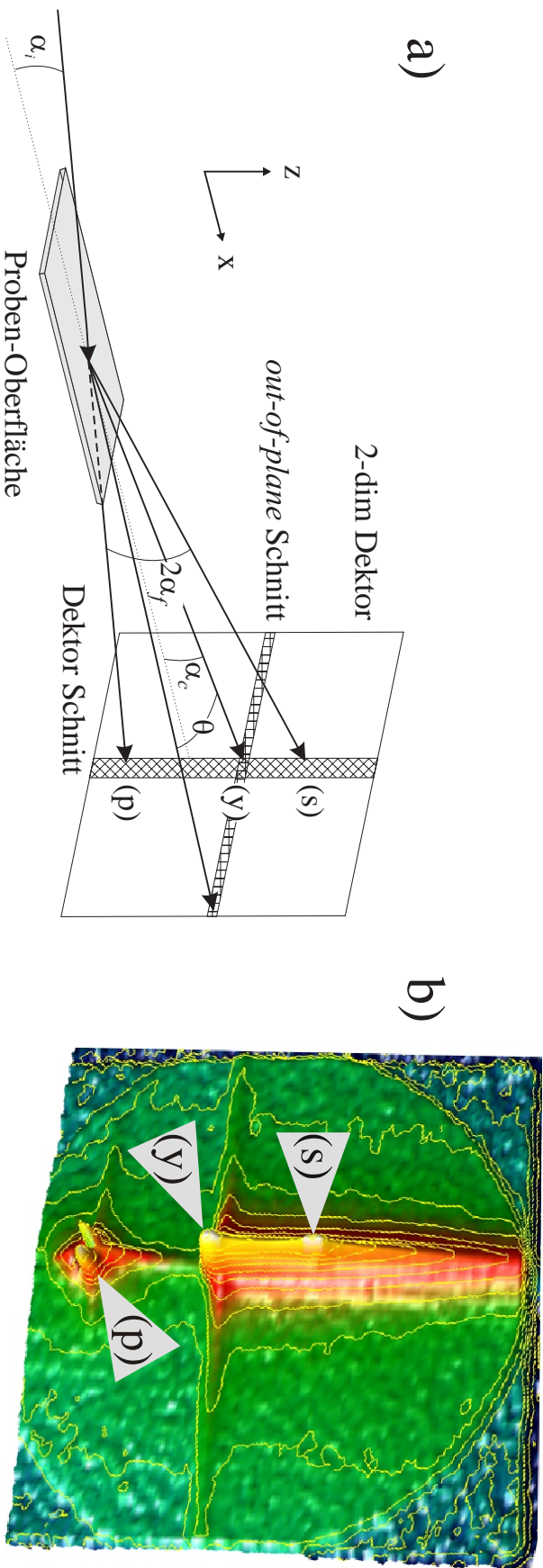


Abbildung 3.4: Abb.a): Skizze eines typischen GISAS-Aufbaus in der Reflektionsgeometrie. Die Probe liegt horizontal vor dem 2-dim Detektor. Bei einem Einfallswinkel von α_i wird der Strahl bei (s) im spekulären *peak* mit $\alpha_i = \alpha_f$ reflektiert. Der *Yoneda-peak* (y) liegt am kritischen Winkel α_c des betrachteten Materials und bei (p) liegt der primäre Strahl. Zur Bedeutung des aus der diffusen Streuung resultierenden *out-of-plane* Winkels θ sei auf Abschnitt 2.2.3 verwiesen. Abb.b): Perspektivische Ansicht einer charakteristischen Intensitätsmap aus einer GISAS-Messung aufgenommen mit einem 2-dim Detektor. Markiert sind die drei typischen *peaks*, der spekuläre (s), der *Yoneda* (y) und der primäre (p) *peak*, der aufgrund des Beamstopps in zwei Maxima aufgeteilt ist. Die aufgenommene Intensität nimmt von weiß über gelb und rot nach grün ab. Gelbe Linien zeigen Bereiche gleicher Intensität an. Deutlich auf der Karte zu erkennen ist die Abgrenzung des evakuierten Strahlrohrs mit rundem Profil. Untergrundstreuung außerhalb des Rohres ist blau abgebildet.

die zugänglichen Strukturgrößen des Polymerfilms (wie graphisch in Abb. 2.6 dargestellt) und die benötigte Messzeit, um relevante Signalintensitäten am Detektor zu erhalten.

3.2.3 Lösungsmittel-Dampf-Zelle

Die kinetischen *in-situ* Neutronen-Reflektometrie-Messungen erforderten zur temperaturabhängigen Lösungsmittel-Dampf-Behandlung der polymerbeschichteten Substrate eine dicht abgeschlossene Probenzelle entsprechend der in Abbildung 3.5. Diese eigens für die Messungen konstruierte Zelle wurde im Haus (am Lehrstuhl E13) fertiggestellt und kam an der Reflektometer-Beamline D17 im ToF-Modus zum Einsatz.

Um Reflektion und Absorption des Neutronenstrahls am Gehäusematerial zu minimieren, wurde sie gänzlich (einschließlich der Schrauben) aus der Metall-Legierung 'AlMg3' nach DIN-Norm 1725 Teil 1 (mit der Werkstoffnummer 3.3535 nach Aluminium-Knetlegierung)

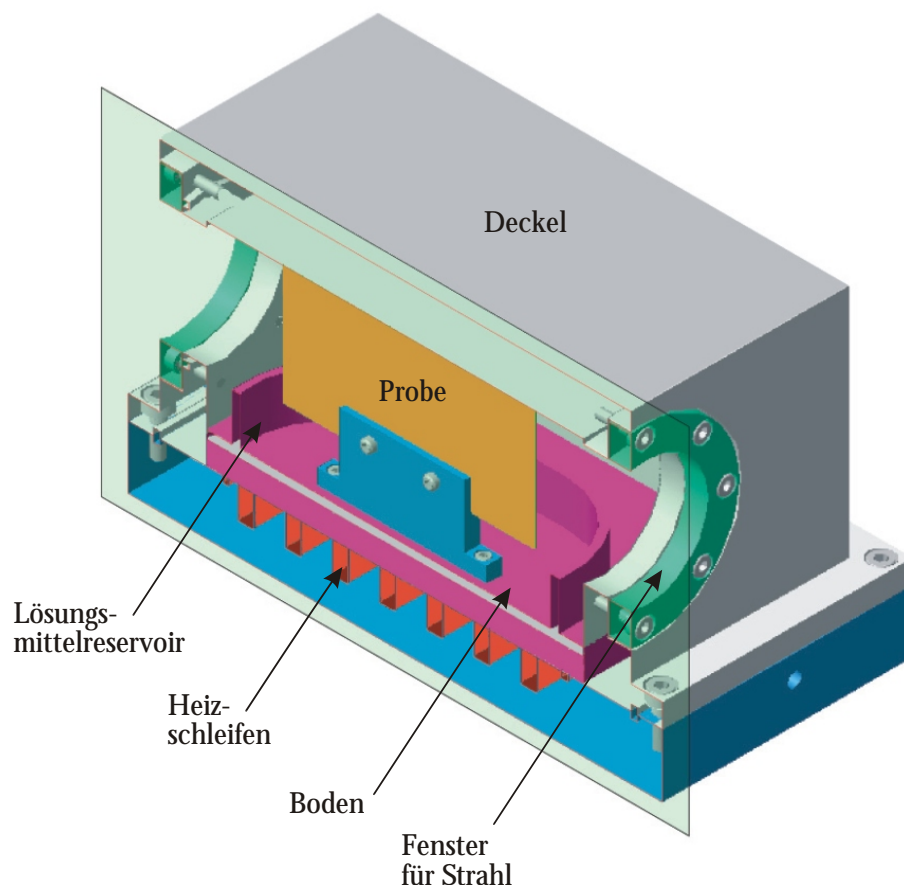


Abbildung 3.5: Längsquerschnitt der Lösungsmittelzelle mit senkrecht eingebauter Probe über dem Lösungsmittelreservoir mit beheizbarem Boden.

hergestellt, welche aus 97% Aluminium und ca. 3% Magnesium zusammengesetzt ist. Diese Metalle haben entsprechend der Werte in Tabelle 3.4 eine geringe kohärente Neutronenstreuungslänge b_{coh} und einen kleinen Absorptionsquerschnitt σ_{abs} und sind somit transparent für Neutronen. Dieses 'weiche' Material stellt dadurch einen Kompromiss für die mechanische Verarbeitung und die Anforderungen für Neutronenstreuexperimente dar.

Material	b_{coh} [fm]	σ_{abs} [barn]
Al	3.449	0.775
Mg	5.375	0.211

Tabelle 3.4: Die für Neutronen-Experimente relevanten Materialkonstanten der Messkammer.

Die Zelle ist aus drei Hauptbestandteilen aufgebaut und farblich in Abb. 3.5 dargestellt. Im unteren Teil (blau) sind die Heizschleifen (rot) eingefräst, durch die die temperierte Flüssigkeit aus dem Thermostatkreislauf läuft und so den Innenraum sowie die oberen Teile der Zelle durch Materialkontakt erwärmt. Sie wurde am Goniometer der Mess-Station angeschraubt. Der mittlere Teil (rosa) stellt den Trennboden der Heizschleifen zum Innenraum dar, der durch eine eingefasste Nut mit eingelegter Gore-Tex[®] Schnur (bestehend aus aufgeschäumtem Teflon, $\varnothing 2\text{mm}$) die Heizkammer abdichtet. In diesem befindet sich eine ovalförmige hohe Abgrenzung, die als Lösungsmittelreservoir dient. Inmitten des Reservoirs ist der Probenhalter angeschraubt (blau), so dass das Substrat (gelb) senkrecht oberhalb des Bodens fixiert werden kann. Der Deckel (grau) wird über Schrauben am mittleren Teil befestigt und bildet so den Innenraum der Zelle, welche über eine in der Nut eingespannte Teflonschnur den Kammerinnenraum abdichtet. Dieser obere Teil hat an beiden (entgegengesetzten) Stirnseiten eine Vertiefung, um auf die mit Teflonschnur ausgefüllte Nut jeweils einen Aluminiumflansch (grün) anzuschrauben. Diese Nut spannt eine Aluminiumfolie der Dicke $500\ \mu\text{m}$ als Fenster für den Neutronenstrahl ein. Um Lösungsmittel in die verschraubte Zelle zu injizieren, befindet sich auf der oberen Seite des Deckels direkt über dem Reservoir eine mit einem Flansch befestigte Vitonmembran. So wurde bei Bedarf während der laufenden Messung, ohne den Deckel abnehmen zu müssen und die Probe eventuell zu dejustieren, Lösungsmittel ins Reservoir eingespritzt (in Zeichnung nicht abgebildet). Zwecks der Korrosionsbeständigkeit gegenüber dem Lösungsmittel sowie der Temperflüssigkeit bei erhöhten Temperaturen wurden alle Teile elektropoliert und eloxiert (in der Galvanik des Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik).

4 Probenpräparation

In diesem Kapitel werden die präparativen Voraussetzungen zur Erstellung der für die Messungen maßgeblichen Proben geschildert. Dazu gehören die angesetzten Polymermischungen im gemeinsamen Lösungsmittel sowie die Reinigung der verwendeten Substrate.

4.1 Polymermischungen

Zur Lösung der oben aufgeführten Polymere wurden alle drei Komponenten jeweils einzeln in der erwünschten Konzentration (siehe unten) in einem gemeinsamen Lösungsmittel gelöst. Dazu wurde jedes Polymer entsprechend seines Gesamt-Mischungsverhältnisses zu den anderen beiden Polymeren abgewogen und entsprechend der gewünschten Lösungskonzentration in einem vorgeschriebenen Volumen an Toluol (hplc-rein, Fa. Roth, Karlsruhe) gelöst. Diese Polymeransätze wurden in einem Rollrandglas bei Raumtemperatur ca. 8 Stunden leicht gemischt. Kurz vor der Verarbeitung der einzelnen Ansätze wurden sie in ihrem Behälter ruhen gelassen. Zum Klären kleiner Verunreinigungen und Schwebeteilchen in den Lösungen wurden sie separat über eine Glas-Spritze mit einem angeschlossenen Filter aus einer Polytetrafluorethylen-Membran der Porenweite $0.2\ \mu\text{m}$ (Rotalibo, Fa. Roth, Karlsruhe) gefiltert. Anschließend wurden diese drei Polymeransätze entsprechend des gewünschten Gewichtsverhältnisses abgemessen und miteinander vermischt. Dieser Mischungsansatz wurde noch weitere 8 Stunden bis zum endgültigen Einsatz gerührt. In dieser Arbeit wurden mehrere Polymer-Mischungen (engl.: *blends*) mit verschiedenen Mischungsverhältnissen angesetzt. In der Abbildung 4.1 sind alle in der vorliegenden Arbeit gemessenen ternären Polymer-Blends in einem Diagramm veranschaulicht. Dabei setzen sie sich aus den Gewichtsanteilen der einzelnen Polymerkomponenten in der Reihenfolge von P α MS:PS:PI zusammen und werden als MSI abgekürzt. In Abschnitt 3.2 sind die bei den Polymermischungen verwendeten Messmethoden tabelliert.

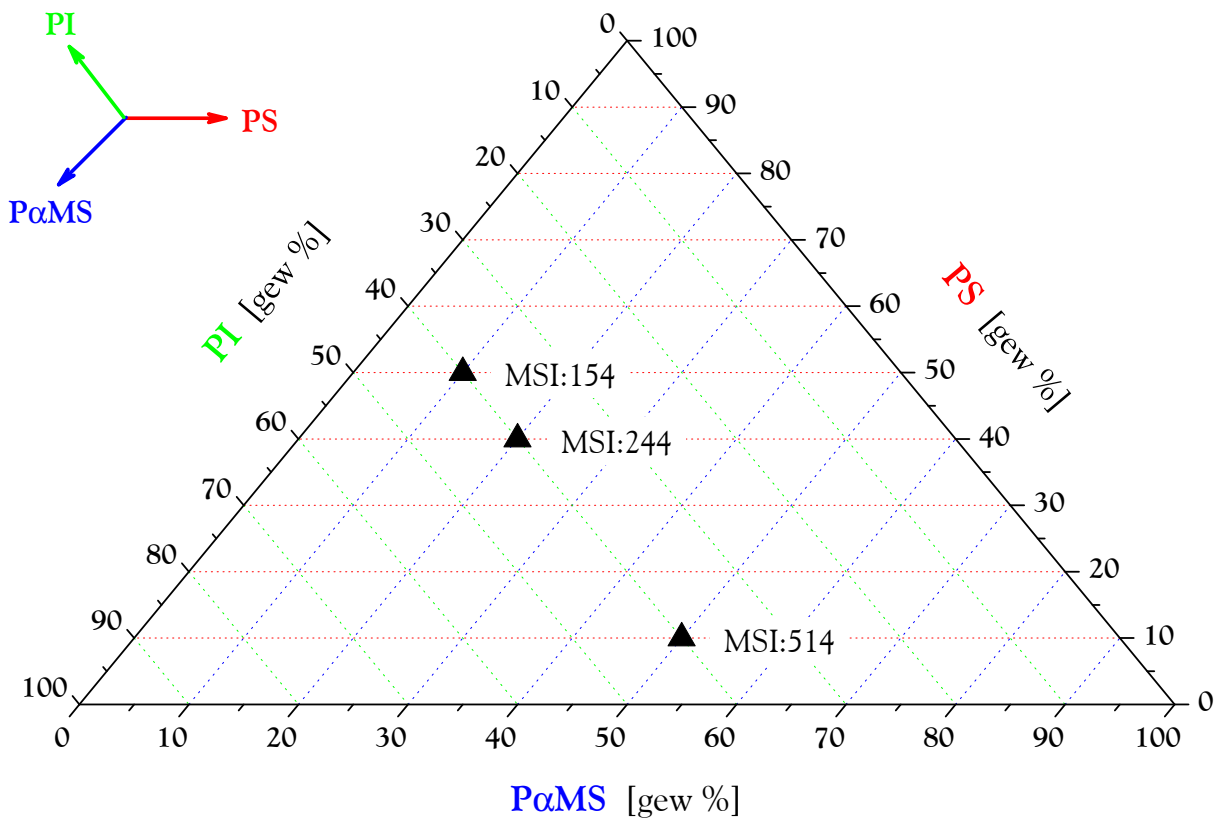


Abbildung 4.1: Ternäres Polymer Diagramm der eingesetzten Polymermischungen in der vorliegenden Arbeit.

4.2 Substrat und Reinigung

Als Substrat wurde einseitig poliertes, einkristallines Si mit der Orientierung (100) der Firma Crystec (Berlin) verwendet. Diese Einkristallscheiben haben eine mit Ellipsometrie ermittelte native Oxid-Schicht (SiO_2) von 2.8nm. Die Dicke der Substrate beträgt 525 μm . Sie sind Bor-dotiert (p-Typ) mit einem spezifischen Widerstand größer als 1 Ωcm .

Die Wafer wurden mit Hilfe eines Diamants angeritzt und entlang ihrer Kristallachse entsprechend der Verwendung des Messverfahrens in verschieden große Teilstücke zugeschnitten. Für GISAXS-Messungen durften die Proben aufgrund der Messgeometrie die Größe von 30 × 24mm² und entsprechend für GISANS 60 × 24mm² nicht unterschreiten, während sie für die Neutronen-Reflektometrie einer Mindestgröße von 80 × 80mm² bedurften.

Um eine standardisierte und reproduzierbare Oberfläche der Si-Substrate zu gewährleisten, wurden sie vor der Beschichtung mit der Polymerlösung in einem sauren Bad,

der sogenannten Piranha-Lösung, bestehend aus 96% Schwefelsäure, 30% Wasserstoffperoxid (Fa. Roth, Karlsruhe) und deionisiertem Wasser im Verhältnis 3 : 1 : 1, bei einer Temperatur von 80°C in einem temperaturgepufferten Wasserbad 15min lang gereinigt. Durch diese Reinigungsprozedur wurden vorzugsweise organische Verunreinigungen auf der Oberfläche beseitigt, indem sie durch die frisch angesetzte Piranha-Lösung aufoxidiert werden, um so in Lösung zu gehen. Dabei entsteht die Carosche Säure¹ als Zwischenprodukt und liefert dadurch naszierenden Sauerstoff [173]. Nach dem Reinigungsbad werden die Substrate ausgiebig mit deionisiertem Wasser gespült, um etwaige Säure Reste zu beseitigen. Anschließend wurden die Wafer mit Stickstoff-Druckluft (Reinheitsgrad 5.0) getrocknet. Abschließend sind die Substrate mit der fertig angesetzten Polymerlösung unter Verwendung der Lackschleudermethode beschichtet worden.

4.3 Lackschleudermethode

Zur Herstellung einer dünnen, glatten und gleichmäßig verteilten Polymer-Beschichtung auf einem Substrat wird die Lackschleudermethode (engl.: *spin-coating*, *spin-cast*) (Delta 10 TT, Fa. BLE Laboratory Equipment GmbH, Radolfzell) verwendet.

Dazu wird das gereinigte Substrat auf einer Drehablage (engl.: *chuck*) mit angeschlossener Ansaugdüse horizontal fixiert. Die Probe wird auf den *chuck* gelegt und blasenfrei mit der Polymerlösung vollständig benetzt. Auf einer Probe der Größe 30 × 24mm² werden 800 µl der Konzentration 10mg/ml Lösung mit einer Pipette gleichmäßig verteilt. Diese wird bei 2000 U/min 33 Sekunden lang *spin-gecoatet*. Aufgrund der Zentrifugalkraft wird überschüssige Lösung über den Rand des Wafers ausgeschleudert und hinterlässt entsprechend seiner Viskosität eine dünne auf der Probe haftende Polymerlösung, dessen Lösungsmittel wegen des hohen Dampfdruckes verdampft ist [174]. Dadurch bildet sich sofort ein dünner, glatter und gleichmäßiger Polymerfilm auf dem Substrat aus. Die endgültige Schichtdicke d des Polymers folgt nach [174, 175]:

$$d \propto c \cdot M_w \cdot \omega^{-\frac{1}{2}}$$

mit der Umdrehungsgeschwindigkeit ω [min⁻¹], der Massenkonzentration c [g/l] und der gewichtsgemittelten Molmasse M_w der Polymerlösung. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Strömung der Lösung zum Rand des Wafers hin laminar ist und seine Dichte ρ_{Lsg} während des Prozesses konstant bleibt [174].

¹ Trivialnamen für Peroxo(mono)schwefelsäure H₂SO₅. Das Gleichgewicht der Reaktion HO₃S – OH + HOOH ⇌ HO₃S – OOH + H₂O wird durch Erwärmung nach rechts verschoben, wobei das Produkt ein naszierendes Sauerstoff freigibt.

4.4 Tempern

Die frisch *spin-gecoateten* ternären Polymerfilme wurden auf einer eigens dafür präparierten Heizkammer bei Atmosphärendruck ($p = 1\text{bar}$) und einer Temperatur von 85°C getempert (engl.: *anneale*). Dazu wurden die Substrate auf einer vorgeheizten Kupfer-Platte mit integriertem Temperatursensor (Widerstands-Typ: Pt100) und daran angeschlossenen Temperaturregler (Fa. IKA-Werke, Ikatron ETS-D4 fuzzy, Staufen) an der Heizplatte (Fa. IKA-Werke, Ikamag RCT, Staufen) bei konstanter Temperatur gehalten. Ein Glasdeckel mit entsprechender Höhe auf der Heizablage diente zum Schutz vor Verunreinigungen und um Temperaturdivergenz zwischen Oberseite und Unterseite des aufliegenden Wafers zu vermeiden. Im Innenraum konnten bis zu drei Substrate gleichzeitig *annealed* werden. Um eine vordefinierte Temperzeit einzuhalten und eine Verzögerung durch Abkühlung der Probe zu vermeiden, wurden diese sofort nach Entnahme aus der Heizkammer auf einer metallischen Ablage auf Raumtemperatur 'abgeschreckt'. Mit diesem Verfahren wurden inklusive des ungetemperten Polymerfilms Proben in 14 verschiedenen Temperzeiten hergestellt, und zwar: die ungetemperte (also 0min) sowie 1,3,5,7,10,20,30,40,50,75,100,300 und 500min lang.

5 Strukturbildung durch Lösungsmittel-Dampf

Die Untersuchung des kinetischen Phasenverhaltens der ternären Polymermischung wird im folgenden Kapitel beschrieben. Dazu werden ungetemperte, toluolfreie Proben der Serie MSI:154 mit einer Zusammensetzung von $P\alpha MS:PS:PI=1:5:4$ verwendet. Die *spin-gecoateten* Polymerfilme quellen in einer Kammer mit gesättigter Toluol-Dampf-Atmosphäre auf und werden bei verschiedenen Temperaturen zeitabhängig gemessen.

Zur Bestimmung der Phasenseparation der ternären Mischung parallel zur Flächennormale des Substrats wird die Neutronen-Reflektometrie eingesetzt. Dazu wurden die *in-situ* Messungen am Reflektometer der Beamline D17 im ToF-Modus (*time-of-flight*) am ILL durchgeführt. Aus ihr ergeben sich die Reflektivitätskurven. Anhand der bekannten Streulängendichten der einzelnen Polymerkomponenten wird durch die numerische Simulation das SLD-Profil des gemessenen Films angefitet, welches aus den eingesetzten *rms*-Rauigkeiten sowie den Dicken der modellierten Polymerschichten resultiert. Da das eingesetzte PS vollständig deuteriert vorliegt (d8-PS), ist der Kontrast $\rho_{SLD}(d8-PS)$ zu den verbliebenen beiden Streulängendichten $\rho_{SLD}(P\alpha MS)$ und $\rho_{SLD}(PI)$ der protonierten Komponenten sehr hoch. Dadurch lassen sich die PS-Domänen im Polymerfilm vertikal zur Probenoberfläche unterscheiden. Über einen Zeitraum von 72min werden ab Beginn der gesamten Lösungsmittel-Dampf-Behandlung jede einzelne Minute Reflektometrie-Daten aufgenommen. Aufgrund dieser *in-situ* Messung und des hohen Kontrastes, kann der Verlauf des Polystyrols anhand der Änderung der Streulängendichte-Profile nachvollzogen werden.

Darüber hinaus ergeben die PSD-Kurven aus den Höhenbildern der RKM-Aufnahmen die lateralen *in-plane* Strukturen ξ der ungetemperten Probe der Mischungsserie MSI:154 aus Kapitel 6, sowie der 72min in Toluol-Dampf ausgesetzten Probe. So werden aus den Vergleichen der RKM-Bilder mit denen aus den Streulängendichte-Profilen die PS-Domänen auf der Topographie zugeordnet. Zusätzlich werden in Abhängigkeit von der konstant eingestellten Temperatur (30°C, 40°C) der Präparationskammer die Änderung der Oberflächenrauigkeit wie auch die der Gesamtschichtdicke des Films berechnet.

5.1 Toluol-Behandlung bei 30°C

Als erstes Beispiel wird die bei 30°C Lösungsmittel-Dampf behandelte Probe der Mischungsserie MSI:154 untersucht.

Eingangs werden für einen Überblick der Umgestaltung der Strukturen auf der Oberfläche zunächst die Auflichtmikroskopbilder bei 100facher Vergrößerung herangezogen. Dazu ist in Abbildung 5.1a) die anfänglich nicht mit Toluol-Dampf behandelte Probe, gleich der in Abb. 6.1a) des vorangegangenen Kapitels 6, gezeigt. Im Gegensatz dazu ist in Abb. 5.1b) die 72min lang unter der Toluol-Atmosphäre bei 30°C gelagerte Probe dargestellt. Bei dem Vergleich der Aufnahmen ist eine Änderung der Rauigkeiten anhand der dunkel/hell-Bereiche zu erkennen. So weist die unpräparierte Probe in a) eine gleichförmig strukturierte Topographie von (5.3 ± 0.3) nm *rms*-Rauigkeit auf, während die endbehandelte Oberfläche in b) eine erhöhte *rms*-Rauigkeit von (13.5 ± 0.2) nm zeigt. Die *rms*-Rauigkeiten wurden aus den $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ Höhenbildern der RKM-Aufnahmen entnommen.

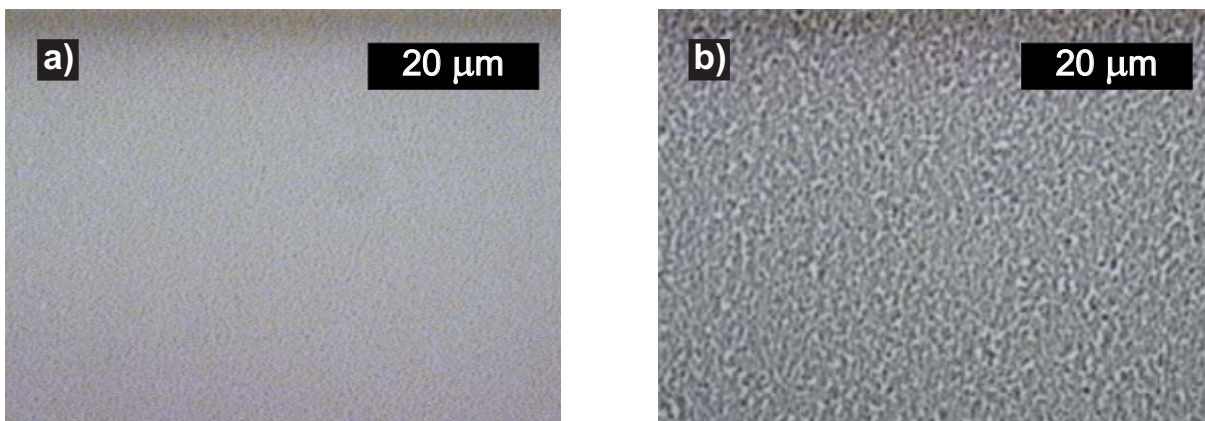


Abbildung 5.1: Auflichtmikroskop-Aufnahmen bei 100facher Vergrößerung für eine in a) unpräparierte sowie in b) 72min in Toluol-Dampf bei 30°C gelagerte Probe.

Eine detaillierte und quantitative Deutung der Ergebnisse erlauben die aus den RKM-Messungen erzielten Topographiebilder. Aus ihnen werden die Querschnittsprofile sowie die Verteilung der Partikelradien extrahiert und für beide Quellzeiten verglichen. Darüber hinaus werden aus den PSD-Kurven die lateralen Längenskalen ξ beider Proben ermittelt und in den jeweiligen Höhenprofilen veranschaulicht.

Abbildung 5.2a–c) zeigt die Höhenbilder der unbehandelten Probe bei drei verschiedenen Scangrößen ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, $30 \times 30 \mu\text{m}^2$), vergleiche dazu Abb. 6.3 und 6.22 auf Seite 113). Vorliegende Tropfenstrukturen sind klein und lassen sich vorab im

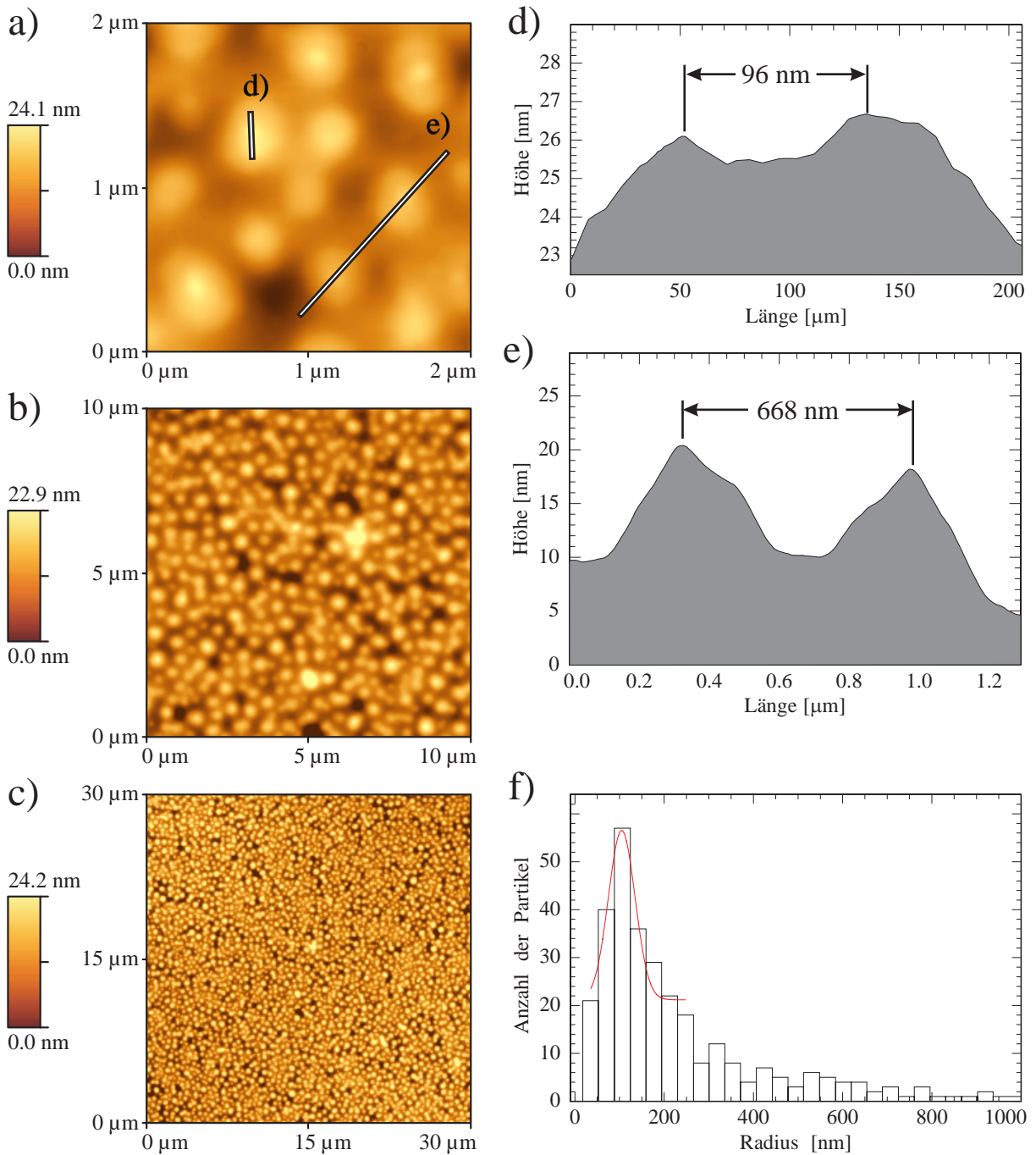


Abbildung 5.2: RKM-Bilder der unbehandelten Probe bei drei verschiedenen Scanbereichen mit den dazugehörigen Querschnittsprofilen in d) und e) entsprechend der Markierungen in a). Die abgebildeten *in-plane* Strukturen zeigen ${}^{\text{QP}}\xi(R_n^u)$ ($n = 1 - 3$). Die aus c) resultierende Radiusverteilung und der angepassten Normalverteilung (Linie) zur Berechnung des mittleren Radius ist in f) dargestellt.

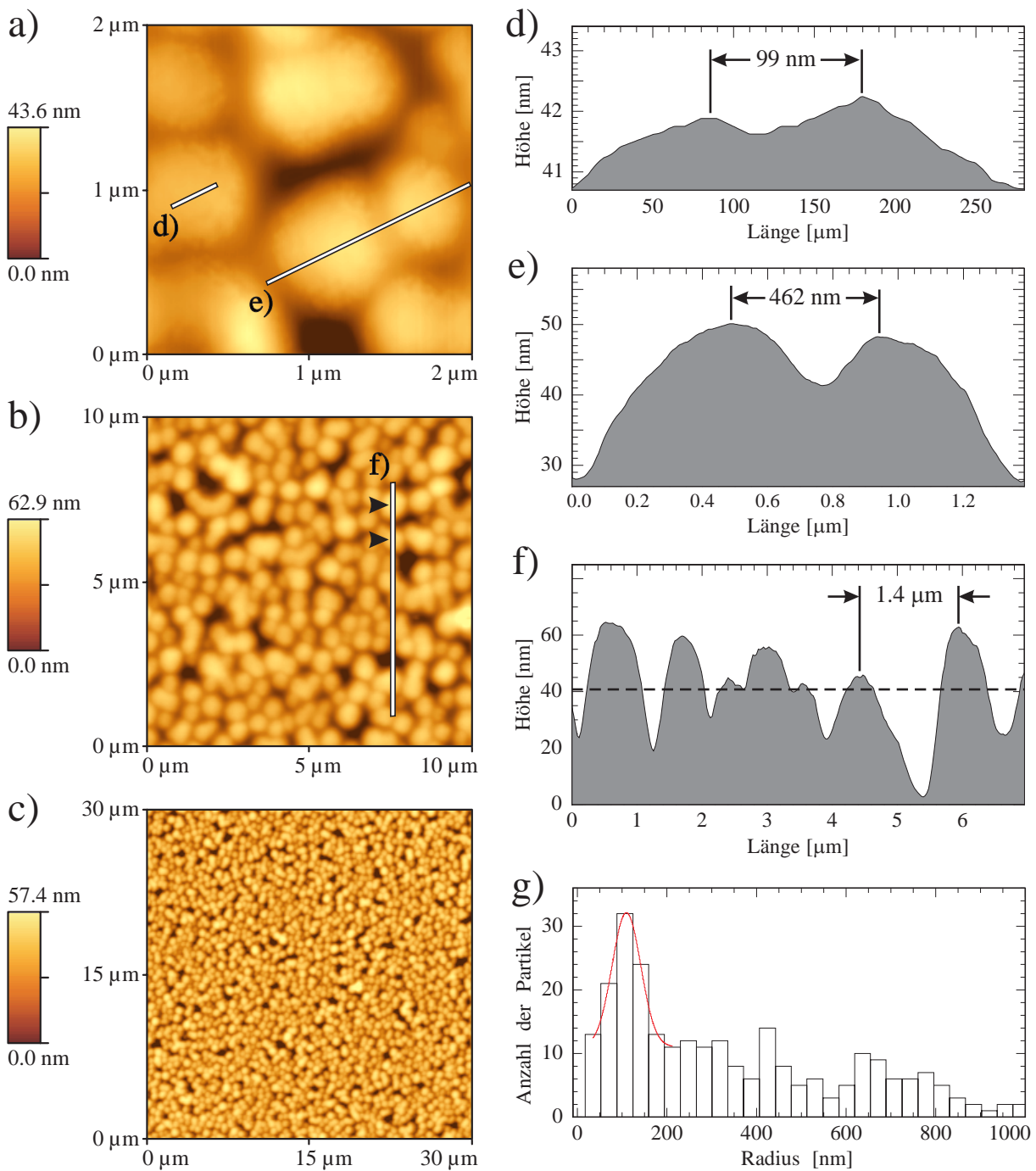


Abbildung 5.3: Höhenbilder der 72min bei 30°C in Toluol-Dampf gelagerten Probe. Aus den unterschiedlich großen Rasterbereichen in a) und b) resultieren die Querschnittsprofile in d–f) mit den eingezeichneten lateralen Strukturen ${}^{\text{QP}}\xi(R_n^{30^\circ})$ ($n = 1 - 3$). In f) ist die mittlere Höhe als gestrichelte Linie wiedergegeben. Die Radiusverteilung mit der angefitzten Normalverteilung (Linie) in g) ergibt sich aus der $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ -Topographie aus c).

Rasterbereich $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ der Abb. 5.2a) erkennen. Sie bedecken annähernd die gesamte Oberfläche des Substrats und liegen größtenteils angrenzend aneinander. Die entsprechenden Querschnittsprofile sind mittels eingezeichneter Linien in Abb. 5.2a) markiert und in den Abb. 5.2d) und e) dargestellt. Darin ist jeweils eine markante Struktur zu erkennen. Während in d) das Höhenprofil eines einzelnen Tropfens eingezeichnet ist, zeigt e) das von zwei benachbarten Tropfen aufgespannte Querschnittsprofil. So weist die Tropfenoberfläche in d) eine Substruktur mit einer lateralen Längenskala $\xi(R_1^u) = (96 \pm 2) \text{nm}$ auf. In diesem Falle handelt es sich um einen Doppel-*peak* auf dem Tropfen. Dagegen zeigen in e) zwei aneinanderliegende Tropfen eine *in-plane* Struktur von $\xi(R_2^u) = (668 \pm 3) \text{nm}$, welche den Abstand zwischen ihnen beschreibt. Aus Abb. 5.2b) ist für einen größeren Aufnahmebereich von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ eine annähernd gleichförmige Verteilung der Tropfen über dem Substrat zu erkennen.

Als weiteres Merkmal lassen sich die Radien der einzelnen Tropfen heranziehen. Dazu wurde die in Abb. 5.2c) dargestellte $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ große Topographie-Aufnahme ausgewertet, da sich in diesem Bereich genügend Tropfen für eine aussagekräftige Statistik befinden. Ausgehend von der mittleren Höhe bei 21.0nm als Schwellenwert, wurden alle darunter liegenden Strukturen ausgeblendet und der Umfang der verbliebenen Strukturen errechnet. Daraus ergibt sich ein Histogramm der Radien in Abb. 5.2g), das durch Anpassen einer Normalverteilung (Linie) einen mittleren Radius r^u für die Tropfen von $(104 \pm 2) \text{nm}$ ergibt. Die Tropfenhöhe h^u wird, analog zu Kapitel 6, aus den RKM-Aufnahmen des Rasterbereichs $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ extrahiert. Sie wird für sämtliche auf dem Substrat vorliegenden Partikel gemittelt und gibt Auskunft über den Höhenabstand zwischen den Tälern und der Tropfenspitze. In diesem Fall beträgt h^u $(31.6 \pm 0.9) \text{nm}$. Ferner wird aus den Topographien des vorangegangenen Scanbereichs der Bedeckungsgrad θ^u ermittelt (siehe Kapitel 6). Danach wird entsprechend des obengenannten Schwellenwertes (21.0nm) der prozentuale Anteil der mit Tropfen bedeckten Oberfläche zur Gesamtfläche angegeben. So liegt der Bedeckungsgrad θ^u der nicht in Toluol-Dampf gelagerten Probe bei $(88.5 \pm 2.2) \%$.

Für die 72min bei 30° C in Toluol-Dampf gelagerte Probe ergibt sich eine ähnliche Oberflächenerscheinung, wobei sich in diesem Fall der mittlere Radius der Tropfen sowie die lateralen *in-plane* Strukturen im Gegensatz zur obigen Probe unterscheiden.

Um einen adäquaten Vergleich durchzuführen, sind die Rasterbereiche beider Proben gleich gewählt worden. Dazu sei auf Abbildung 5.3a–c) verwiesen. Darin enthalten sind Scangrößen mit $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ und $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ sowie Markierungen für die dazugehörigen Querschnittsprofile in Abbildung 5.3d–f). Im Detail zeigt Abb. 5.3a) einige Tropfen, die zum Teil isoliert sowie eng angrenzend zu benachbarten Tropfen liegen. So entsprechen die eingezeichneten Linien in Abb. 5.3a) den Querschnittsprofilen (QP) in Abb. 5.3d) und e). In d) ist das Höhenprofil eines alleinstehenden Tropfens

mit einem Doppel-*peak* als Substruktur und dem zugehörigen lateralen Abstand von ${}^{\text{QP}}\xi(R_1^{30^\circ}) = (99 \pm 3)\text{nm}$ dargestellt. Das Querschnittsprofil in e) hebt zwei benachbarte Tropfen mit einer *in-plane* Struktur von ${}^{\text{QP}}\xi(R_2^{30^\circ}) = (462 \pm 3)\text{nm}$ hervor. Eine weitere in der unpräparierten Probe nicht vorhandene laterale Struktur ist aus der Topographie des Scanbereichs $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ in Abb. 5.3b) zu entnehmen. Demzufolge beträgt die zusätzliche laterale Längenskala im entsprechenden Querschnittsprofil der Abb. 5.3f) ${}^{\text{QP}}\xi(R_3^{30^\circ}) = (1437 \pm 40)\text{nm}$. Sie ist auf Abstände von Tropfen zurückzuführen, die keine gemeinsame Kontaktfläche oberhalb der mittleren Höhe haben. Dementsprechend liegt der Ursprung dieser Objekte unterhalb der mittleren Höhe.

Zur Berechnung der Tropfenradien r^{30° aus der $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ RKM-Aufnahme in Abb. 5.3c) wurde die mittlere Höhe als Schwellenwert gewählt. Dieser ist bei 41nm gemäß der eingezeichneten Linie in Abb. 5.3f). Aus dem Umfang der oberhalb des Schwellenwertes verbliebenen Objekte lässt sich die Radiusverteilung ermitteln, die an eine Normalverteilung (Linie) angepasst wird. Daraus ergibt sich der mittlere Radius von $(109 \pm 1)\text{nm}$ im Histogramm der Abb. 5.3g). Aus den Höhenbildern mit einem Rasterbereich von $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ ergibt sich die Tropfenhöhe $h^{30^\circ} = (64.5 \pm 1.5)\text{nm}$ und der Bedeckungsgrad θ^{30° der Toluol-Dampf ausgesetzten Probe $(60.2 \pm 2.3)\%$.

Zusammenfassend lassen sich die Werte für die *rms*-Rauhigkeit, dem gemittelten Tropfenradius r , sowie den Bedeckungsgrad θ beider Proben in Tabelle 5.1 auflisten. Danach ergibt sich für den Verlauf der Lösungsmittel-Dampf-Behandlung eine Erhöhung der *rms*-Rauhigkeit um das 2.5fache, während der Radius der Tropfen leicht zunimmt. Der Bedeckungsgrad nimmt von der unpräparierten Probe zur 72min in Toluol-Dampf gelagerten Probe um über $2/3$ ab.

Größen	0min	72min	
<i>rms</i>-Rauhigkeit	(5.3 ± 0.3)	(13.5 ± 0.2)	nm
Radius r	(104 ± 2)	(109 ± 1)	nm
Tropfenhöhe h	(31.6 ± 0.9)	(64.5 ± 1.5)	nm
Belegung θ	(88.5 ± 2.2)	(60.2 ± 2.3)	%

Tabelle 5.1: Aus den RKM-Bildern extrahierte Werte für die unpräparierte (0min) sowie der 72min bei 30°C in Toluol-Dampf gelagerten Probe.

Wurden aus den obigen Querschnittsprofilen der Abb. 5.2d) und e) der unbehandelten Probe sowie der in Toluol-Dampf gelagerten Probe aus Abb. 5.3d–f) lediglich einzelne Tropfen bzw. Tropfenpaare zur Ermittlung der lateralen Struktur herangezogen, so wird aus den PSD-Kurven ein für die gesamte Polymerfilm-Oberfläche repräsentativer Strukturfaktor ermittelt.

Die PSD-Kurven beider Proben sind in Abbildung 5.4 wiedergegeben. Der untere Graph errechnet sich aus den multiplen RKM-Aufnahmen der unpräparierten, nicht dem Toluol-Dampf ausgesetzten Probe. Er ist identisch zu der aus Abb. 6.13 (unterste Kurve) auf Seite 113 und entspricht der ungetemperten Probe der Mischungsserie MSI:154. Die obere Kurve stammt aus der bei 30° C und 72min lang im Lösungsmittel-Dampf gelagerten Probe. Aus den PSD-Kurven ergeben sich *in-plane* Strukturen, die sich mittels des Größenvergleichs mit denen aus dem Höhenprofil gleichsetzen lassen. Somit werden sie der Oberfläche des Polymerfilms zugeordnet. Abweichungen aus den zwischen den Querschnittsprofilen ($^{\text{QP}}\xi$) und PSD-Kurven ($^{\text{PSD}}\xi$) ermittelten Struktur-Abständen ergeben sich, da es sich im ersten Fall um einzeln bestimmte Werte (Tropfen, Tropfenpaare) handelt, während die PSD-Graphen gemittelte Aussagen aller Objekte auf dem Höhenbild treffen. Danach resultieren für die unbehandelte Probe zwei laterale Strukturen, wie in Abb. 5.2a) dargestellt: zum einen $^{\text{PSD}}\xi(R_1^u)$ mit $(125 \pm 1)\text{nm}$ für die Struktur auf einem einzelnen begutachteten Tropfen und zum anderen $^{\text{PSD}}\xi(R_2^u) = (734 \pm 1)\text{nm}$ für die Distanz zwischen zwei Tropfen. Im Fall der 72min bei 30° C in Toluol-Dampf behandelten Probe treten drei laterale Strukturen auf. Danach erweist sich $^{\text{PSD}}\xi(R_1^{30^\circ}) = (117 \pm 1)\text{nm}$ als Struktur auf der Tropfenoberfläche, während sich für Abstände angrenzender Tropfen $^{\text{PSD}}\xi(R_2^{30^\circ}) = (415 \pm 1)\text{nm}$ in Abb. 5.3a) ergibt. Für die dritte im Vergleich zur unpräparierten Probe zusätzlich auftretende laterale Struktur gilt $^{\text{PSD}}\xi(R_3^{30^\circ}) = (1405 \pm 15)\text{nm}$. Sie bildet sich aus der Distanz benachbarter, nicht dicht anliegender Tropfen, wie in Abb. 5.3b) zu sehen ist.

In Tabelle 5.2 sind die aus den Querschnittsprofilen (QP) sowie die aus den PSD-Kurven ermittelten *in-plane* Strukturen $\xi(R_n)$ ($n = 1 - 3$) zum Vergleich gegenübergestellt.

Zuordnung	$^{\text{PSD}}\xi$ aus PSD-Kurven		$^{\text{QP}}\xi$ aus Querschnittsprofilen		
	0min	72min	0min	72min	
R_1	(125 ± 1)	(117 ± 1)	(96 ± 2)	(99 ± 3)	nm
R_2	(734 ± 1)	(415 ± 1)	(668 ± 3)	(462 ± 3)	nm
R_3	—	(1405 ± 15)	—	(1437 ± 15)	nm

Tabelle 5.2: Vergleich der Struktur Faktoren ξ aus den PSD-Kurven und den Querschnittsprofilen in Abhängigkeit von der in Toluol-Dampf gelagerten Probe bei $t = 0\text{min}$ (für die unpräparierte) sowie bei $t = 72\text{min}$.

Zur *in-situ* Bestimmung des Schwellverhaltens der Polymermischung in der konstant temperierten Lösungsmittel-Dampf-Kammer wurden Experimente am ToF-Reflektometer durchgeführt. Für detaillierte Angaben über die Theorie und den Messaufbau sei auf Kapitel 2 und Kapitel 4 verwiesen. Durch Einsatz des entsprechenden experimentellen Auf-

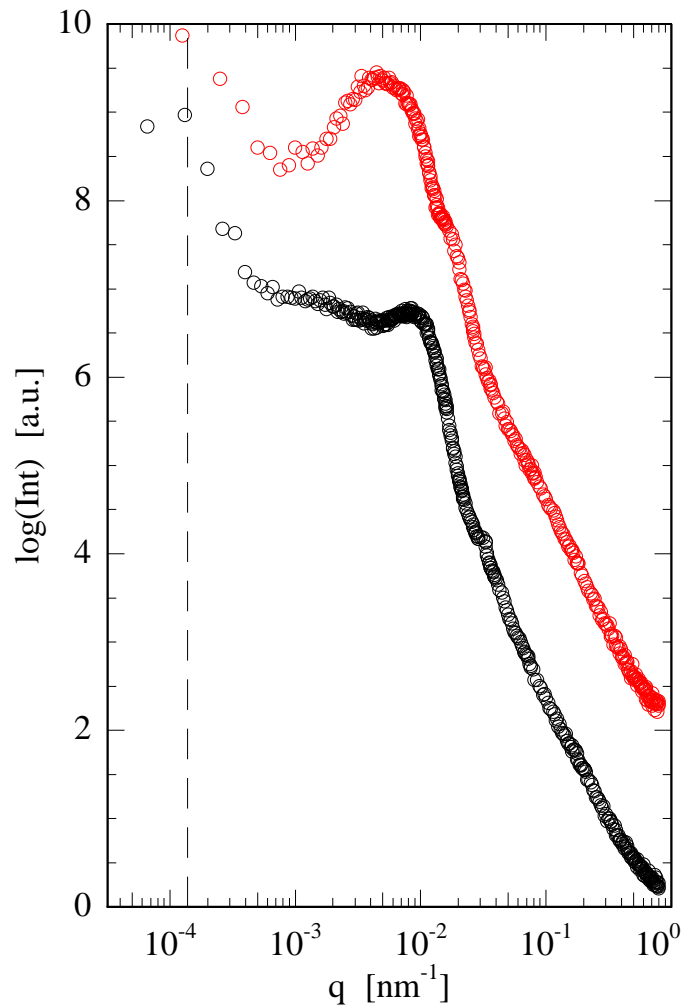


Abbildung 5.4: Aus den RKM-Messungen ermittelte PSD-Kurven der unpräparierten (unterer Graph), sowie der 72min in Toluol-Dampf bei 30°C ausgesetzten Endprobe (oberer Graph). Die gestrichelte Linie gibt die Auflösungsgrenze der GISAXS-Methode bei $q = 1.380 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-1}$ an. Die Plots sind zur besseren Unterscheidung gegeneinander nach oben verschoben.

baus und ausreichenden Neutronenflusses an der Beamline D17 im ToF-Modus ist jede Probe nur eine Minute lang detektiert worden. Aus diesen Messungen ergeben sich die Reflektivitätskurven. Somit wurden mit einer hohen Zeitauflösung kinetische Vorgänge der Phasenseparation vorliegender Serie der Polymermischung MSI:154 realisiert. Alle Messungen wurden sequentiell in der 30°C temperierten Toluol-Dampf-Zelle mit einer Gesamtdauer von $t = 72\text{min}$ aufgenommen. So entspricht die Messung bei $t = 0\text{min}$ der nicht dem Toluol-Dampf ausgesetzten Probe. Bei der finalen Reflektivitätskurve handelt es sich schließlich um den $t = 72\text{min}$ in Toluol-Dampf gelagerten Polymerfilm. Die erfassten Reflektivitätsdaten wurden mittels eines Schichtenmodells mit dem Simulationsprogramm

Parratt32 angefitet. Dazu wurden über die gesamte *fit*-Prozedur für das Si-Substrat und der nativen Silicium-Oxid-Schicht die Streulängendichten aus der Tab. 1.3 (in Kapitel 4) eingesetzt. Darüber hinaus wurde für die Dicke des Oxid-Films $d_{SiO_2} = 2.0\text{nm}$ und für die *rms*-Rauhigkeit an der Grenzfläche zur Silicium- und Oxid-Schicht $\sigma_{Si/SiO_2} = 1.2\text{nm}$ eingesetzt. Für den Polymerfilm ist ein Drei-Schichten-Modell ($k = 3$) mit den entsprechenden Streulängendichten der Komponenten angewandt, beginnend mit der zum Substrat angrenzenden Polymerschicht $k = 1$. Die einzelnen Werte für die Streulängendichten der Polymere sind in Tabelle 1.3 auf Seite 9 wiedergegeben. Darin besitzt die einzig deuterierte Komponente d8-PS den höchsten Wert, während das PI den niedrigsten ρ_{SLD} aufweist, woraus folgt:

$$\rho_{\text{SLD}}(\text{PS}) > \rho_{\text{SLD}}(\text{P}\alpha\text{MS}) > \rho_{\text{SLD}}(\text{PI}) \quad (5.1)$$

Für sämtliche numerische Simulationen der Reflektivitätskurven wurde ein konstanter Rauschhintergrund von 10^{-4} als Schwellenwert sowie eine Auflösung von $5 \cdot 10^{-4}$ angenommen. Zum Anpassen der Messungen verbleiben als Freiheitsgrad die einzelnen Schichtdicken d_k und ihre entsprechenden *rms*-Rauhigkeiten σ_k ($k = 1-3$) des Schichtenmodells. Existieren für genau eine Reflektivitätsmessung mehrere *fits* aus verschiedenen Kombinationen von d_k und σ_k , ist durch iterative Annäherung derselben Werte zeitlich aufeinanderfolgender Reflektivitäten die Eindeutigkeit der *fits* an die Messdaten über den gesamten Zeitraum gewährleistet. Dabei wurde bei der Optimierung der *fit*-Prozedur auf ein globales Minimum der Güte von χ^2 geachtet¹. Nachfolgend sind in Abbildung 5.5 drei ausgewählte Reflektivitätskurven dargestellt. Während die untere Kurve die unbehandelte Probe (0min) beschreibt, entspricht die mittlere 18min und die obere Kurve die maximal mögliche Einwirkzeit von 72min im Lösungsmittel-Dampf bei 30° C. Die wiedergegebenen Messungen stammen jeweils aus den drei signifikanten Zeitintervallen (I,II,III), wie unten noch näher zu erläutern sein wird. Sie sind mit der normierten Reflektivität gegen den Streuvektor q_z , der parallel zur Flächennormale verläuft, aufgetragen. Der Geltungsbereich von q_z ist infolge der Messanordnung auf $q_z = (0.08 - 0.52)\text{nm}^{-1}$ festgelegt. Aus Gründen der Übersicht sind die Messdaten (Punkte) mit den zugehörigen *fits* (Linien) gegeneinander nach oben verschoben. Im Vergleich der beiden äußeren Reflexionskurven zu den Proben mit der Quellzeit $t = 0\text{min}$ und $t = 72\text{min}$ ist zum zeitlichen Ende hin eine Abflachung der Kurve und eine Zunahme der Maxima, auch *fringes* genannt, wahr-

¹ Minimierung der kleinsten Quadrate der gemessenen Reflektivitätsdaten R_{d,q_z}^{mess} zu den berechneten Daten R_{d,q_z}^{calc} nach dem *least square fitting* Algorithmus mit der Anzahl der Messpunkte D :

$$\chi^2 = \sum_{d=1}^D R_{d,q_z}^{\text{calc}} - R_{d,q_z}^{\text{mess}}$$

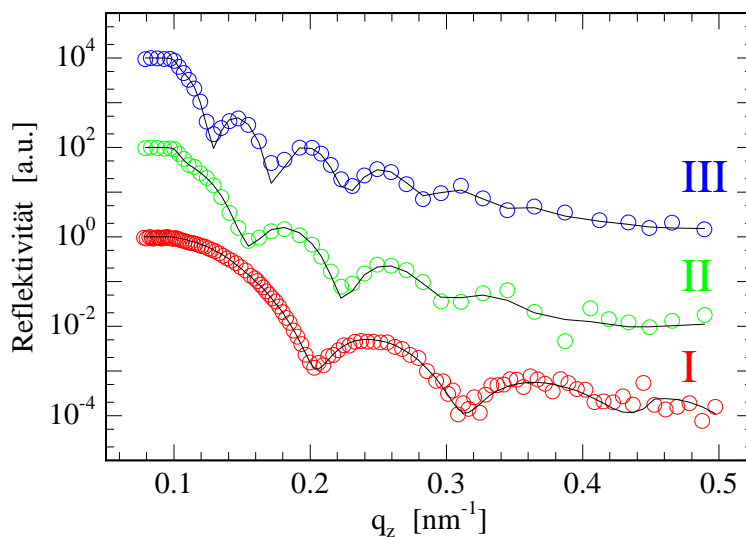


Abbildung 5.5: Reflektivitätskurven von jeweils einer Probe aus drei Zeitintervallen mit der 0min (I), 18min (II) und 72min (III) bei 30°C im Toluol-Dampf ausgesetzten Proben. Die Messdaten (Punkte) und die dazugehörigen *fits* (Linien) sind zwecks der Übersicht gegeneinander nach oben verschoben. Die normierten Reflektivitäten sind gegen q_z aufgetragen.

zunehmen.

Die in Abb. 5.5 dargestellten Reflektivitätsmessungen ergeben mit Parratt32 durch Einsetzen der einzelnen Schichtdicken d_k und ihrer *rms*-Rauigkeiten σ_k ($k=1-3$) die Streulängendichte-Profile der ausgewählten Einwirkzeiten $t = (0, 18, 72)$ min aus den Zeitintervallen (I,II,III). Diese drei Profile deuten entsprechend ρ_{SLD} die Verteilung der Komponenten im Polymerfilm entlang der Flächennormale an. Aufgrund des hohen Wertes von $\rho_{\text{SLD}}(\text{PS})$ ist der Verlauf des deuterierten d8-PS an der Form der Streulängendichte-Profils zu erkennen.

Dazu sind diese SLD-Funktionen ρ_{SLD} gegen die Gesamtfilmdicke z mit $z = d_1 + d_2 + d_3$ in Abbildung 5.6 aufgetragen. Zur Klärung dieser Funktionen ist anzumerken, dass $z = 0\text{nm}$ der Substrat-Polymer-Grenzfläche entspricht und negative z -Werte senkrecht zur Oberfläche im Substrat liegen, während positive Beiträge die Polymerschicht beschreiben. Die Grenzfläche vom Polymer zur Luft liegt je nach ρ_{SLD} -Kurve (I,II,III) bei verschiedenen Schichtdicken an der abfallenden Flanke bei großen z -Werten. Die einzelnen Streulängendichten $\rho_{\text{SLD}}(\text{P}\alpha\text{MS})$ und $\rho_{\text{SLD}}(\text{PI})$ der protonierten Komponenten (PS,PI) sind in der Abb. 5.6 als gestrichelte Linien eingezeichnet. Um den ρ_{SLD} -Bereich übersichtlich auf die SLD-Profile zu beschränken, ist auf die Abbildung von $\rho_{\text{SLD}}(\text{PS})$ der deuterierten Komponente verzichtet worden, da sie weit oberhalb des von den Profilen beschriebenen Bereichs liegt (siehe Tab. 1.3). Gemäß Gleichung 5.1, können die berechneten ρ_{SLD} der Profile nur zwischen den maximalen und minimalen Werten

($\rho_{\text{SLD}}(\text{PS}) - \rho_{\text{SLD}}(\text{PI})$) der eingesetzten Komponenten liegen. Die *rms*-Rauigkeiten, insbesondere die der Polymerschicht zum Substrat σ_1 und zur Polymer-Luft-Grenzfläche σ_3 , lassen sich an der Steigung der Streulängendichte-Funktion ablesen. Je größer die *rms*-Rauigkeit, desto flacher ist die Flanke.

Aus Abb. 5.6 ist zu entnehmen, dass die Gesamtschichtdicke zunimmt. Zum einen verbreitert sich die Verteilung der PS-Komponente im Film und zum anderen verschiebt sich das ρ_{SLD} -Maximum zu größeren z -Werten. Die *rms*-Rauigkeit σ_3 der obersten Polymerschicht steigt zu Beginn schwach an, um danach einen konstanten Wert anzunehmen.

In Abhängigkeit von den betrachteten Quellzeiten $t = (0, 18, 72)$ min schwillt die Gesamtdicke z des Polymerfilms von Anbeginn bis zu $t = 18$ min an, um dann in dem letzten Intervall III den höchsten Wert anzunehmen. Die Schichtdicke $z(t)$ quillt von der unpräparierten Probe ($t = 0$ min) auf die der in Toluol-Dampf gelagerten Probe ($t = 72$ min) um 171% an. Das anfängliche Maximum bei 40nm in Kurve I hat eine Breite von ca. 30nm. Dieses wandert im Verlauf der Behandlung zur Oberfläche hin und liegt im ρ_{SLD} -Profil II und III bei ca. 70nm bzw. bei 87nm. Darüber hinaus entwickelt sich im Zuge der Quellung im Intervall II und III ein breiter werdendes Plateau, welches sich samt des

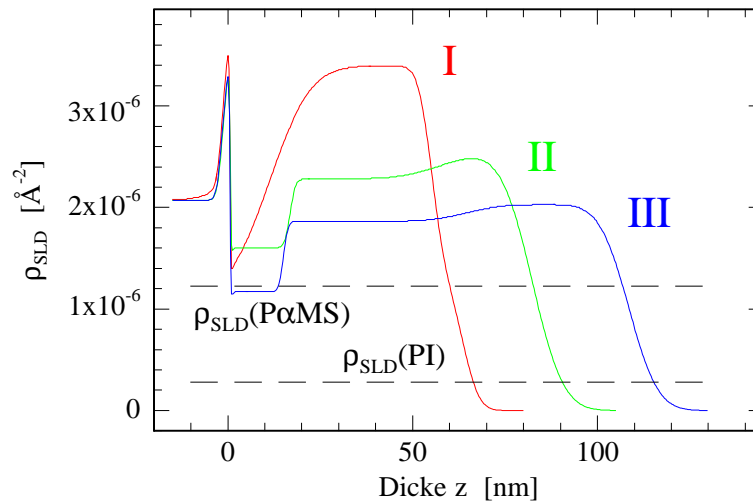


Abbildung 5.6: Aus den Reflektivitätsmessungen errechnete SLD-Profile für die 0min (I), 18min (II) und 72min (III) bei 30°C in gesättigter Toluol-Dampf-Atmosphäre gelagerten Proben. Die gestrichelten Linien geben $\rho_{\text{SLD}}(\text{P}\alpha\text{MS})$ und $\rho_{\text{SLD}}(\text{PI})$ der protonierten Komponenten an, die des deuterierten d8-PS ist nicht eingezeichnet. Die Filmdicke ist z . Bei $z = 0$ befindet sich die Substrat-Polymer-Grenzfläche und positive z -Werte entsprechen dem Polymerfilm. Im negativen z -Bereich ist das Substrat und die entsprechende *rms*-Rauigkeit zur nativen Oxid-Schicht anhand der starken Erniedrigung von ρ_{SLD} zu identifizieren. Mit Zunahme der Schichtdicke bei wachsender Quellzeit fällt die SLD ab. Des Weiteren zu erkennen ist die Verschiebung des Maximums zu höheren Schichtlagen sowie die Bildung einer Lücke (kleine ρ_{SLD} -Werte) an der Grenzfläche zum Substrat in den Kurven zu den Intervallen II und III.

Maximums über eine Ausdehnung in z -Richtung von 55nm, respektive 85nm, erstreckt. In den letzten beiden Kurven bildet sich an der Grenzfläche zum Substrat eine sogenannte Lücke mit verringerter ρ_{SLD} . So fällt im Profil II ρ_{SLD} auf annähernd 1.6\AA^{-2} und in III auf nahezu 1.2\AA^{-2} ab, welches unterhalb von $\rho_{\text{SLD}}(\text{P}\alpha\text{MS})$ liegt. Die Dicke der Lücke entspricht in beiden Fällen ungefähr 15nm.

Der Verlauf der *rms*-Rauigkeit σ_3 der obersten, zur Luft angrenzenden Polymerschicht, verhält sich wie folgt: Danach steigt σ_3 von $t = 0\text{min}$ auf $t = 18\text{min}$ um das 4.3fache, um dann bei $t = 72\text{min}$ im Intervall III auf 41% abzufallen.

In Tabelle 5.3 sind die Gesamtschichtdicken z und die Oberflächen-*rms*-Rauigkeit σ_3 der drei Proben nach der in der gesättigten Toluol-Atmosphäre gelagerten Zeit t erfasst.

Intervall : Zeit t [min]	Dicke z [nm]	<i>rms</i> -Rauigkeit σ_3 [nm]
I : 0	(63.0 ± 1.3)	(3.5 ± 0.1)
II : 18	(81.8 ± 2.0)	(15.1 ± 0.1)
III : 72	(107.9 ± 2.4)	(6.2 ± 0.1)

Tabelle 5.3: Änderung der Gesamtfilm Dicke z und der *rms*-Rauigkeit σ_3 für die Proben mit den drei Quellzeiten $t = 0, 18, 72\text{min}$ der Toluol-Dampf-Behandlung bei 30°C .

Aus der RKM-Messung sowie aus der Reflektometrie ergeben sich für ein und dieselbe Probe unterschiedliche *rms*-Rauigkeiten, obwohl beide Methoden kontaktlose und somit zerstörungsfreie Messungen durchführen. Der Grund für die verschiedenen Werte liegt in der Erfassung und Berechnung der Daten. Aufnahmen der Topographiebilder erfolgen durch Messung der Kräfte, die zwischen dem *cantilever-tip* des RKM-Mikroskops und der Probenoberfläche auftreten. Aus diesem rekonstruierten Höhenbild ergibt sich die Rauigkeit. Bei der Reflektometrie ermittelt sich die Rauigkeit jedoch aus der Simulation der *Fresnel*-Koeffizienten an der gemessenen Reflektivitätskurve.

Das verwendete d8-PS hat, wie in Tab. 1.3 eingetragen, die höchste SLD, verglichen zu den protonierten Polymeren. So geht aus Abb. 5.6 hervor, dass zu Beginn der Lösungsmittel-Dampf-Anwendung PS vornehmlich an der Grenzfläche zu Luft angereichert ist, erkennbar am hohen Wert der Streulängendichte im Profil, welches über denen von $\rho_{\text{SLD}}(\text{P}\alpha\text{MS})$ und $\rho_{\text{SLD}}(\text{PI})$ liegt. Bei weiterer Prozessführung fällt das Maximum von ρ_{SLD} ab und verbreitert sich bei gleichzeitiger Zunahme der Gesamtschichtdicke z . Daraus ist zu folgern, dass PS nicht mehr weitestgehend an der Oberfläche vorliegt, sondern sich über einen größeren z -Bereich ausdehnt und somit der Gradient der PS-Konzentration abnimmt.

Diese Erkenntnis ist ebenso mittels einer 3-dim Darstellung über die Änderung der Streulängendichte nachzuvollziehen. Zunächst wird aber in Abbildung 5.7 der zeitliche

Verlauf der gemessenen Reflektivitätskurven dargestellt. Danach sind sie gegen die Einwirkzeit t in der Toluol-Dampf-Atmosphäre aufgetragen. Die Quellzeit beträgt für die unbehandelte Probe $t = 0\text{min}$ und dauert maximal 72min.

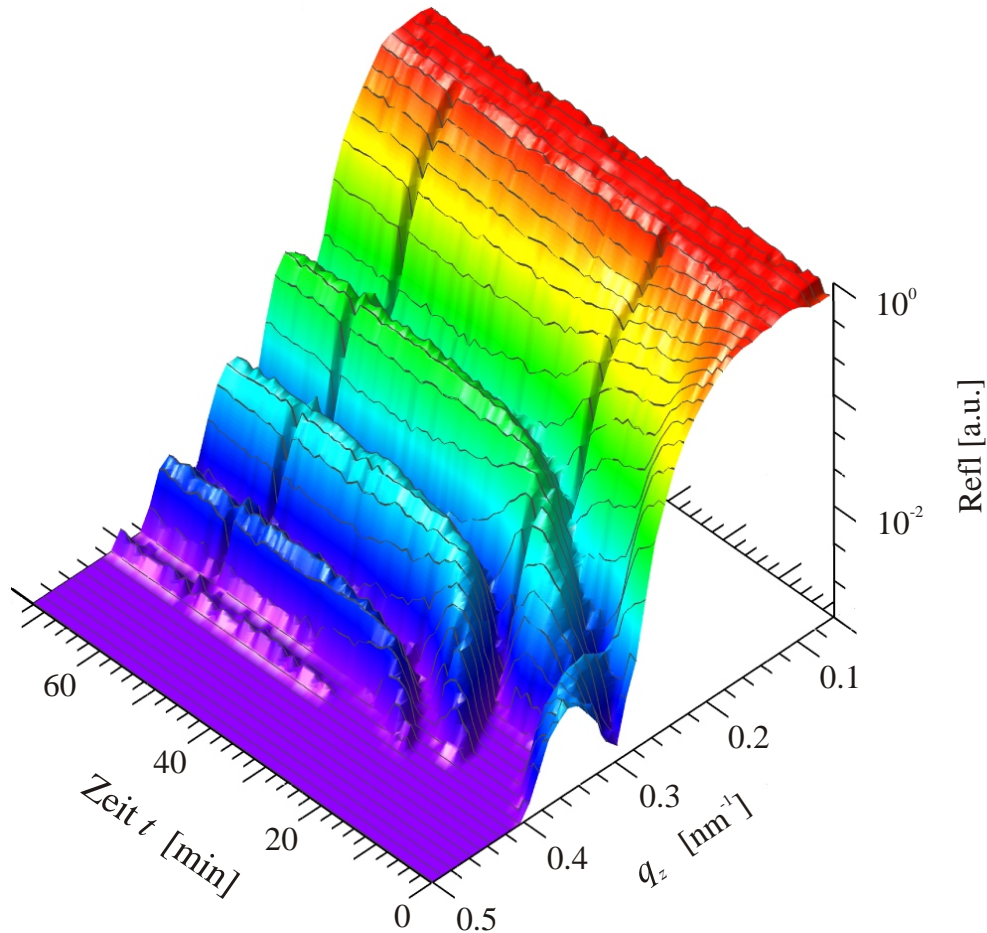


Abbildung 5.7: 3-Dim Darstellung des Verlaufs der gemessenen Reflektivitätskurven in Abhängigkeit von der Toluol-Dampf-Quellzeit t der Proben. Der 3D-Plot umspannt einen Zeitbereich von $t = (0 - 72)\text{min}$ und ist gegen den Streuvektor $q_z = (0.08 - 0.50)\text{nm}^{-1}$ aufgetragen. Die normierten Reflexionskurven sind jeweils 1min lang gemessen. Um die zeitliche Entwicklung der Reflektionskurve besser zu erkennen, beginnt die Einwirkzeit t des Toluol-Dampfes links hinten in der Darstellung, während die am längsten behandelte Probe mit $t = 72\text{min}$ vorne zu sehen ist. Zu erkennen ist die Änderung der *Kiessig-fringes* mit der Zeit.

Die jeweils 1min detektierten Reflexionskurven wurden normiert. Durch Aneinanderreihen der zeitlich aufeinanderfolgenden Kurven, beginnend mit der Messung der Probe bei $t = 0\text{min}$ ergibt sich der 3D-Plot in Abb. 5.7. Der Streuvektor q_z parallel zur Flächennormale umspannt einen Bereich von $(0.08 - 0.50)\text{nm}^{-1}$. Darin ist über den gesamten Zeitraum von $t = (0 - 72)\text{min}$ die Dämpfung der Reflexion anhand der Abflachung

des Kurvenverlaufs gegen den Streuvektor q_z zu sehen. Darüber hinaus lässt sich die Zunahme der Anzahl der *fringes* mit steigender Quellzeit, vornehmlich in der Anfangsphase, entnehmen. Zusätzlich verschieben sich die Maxima zu kleineren q -Werten, wie zuvor für die einzelnen drei Kurven in Abb. 5.5 beobachtet wurde.

Durch numerische Anpassung aller gemessenen Reflexionskurven aus Abb. 5.7 ergeben sich entsprechende Streulängendichte-Profile ρ_{SLD} für die Quellzeit $t = (0 - 72)$ min. Diese werden zu einer 3-dim Darstellung in Abbildung 5.8 zusammengefügt. Danach ist ρ_{SLD} gegen die Gesamtschichtdicke z des Polymerfilms und der Toluol-Dampf-Einwirkzeit t aufgetragen.

Die Grenzfläche des Substrats zum Polymer liegt bei $z = 0$ nm an der rechten Rückseite des Plots in Abb. 5.8. Die Schichtdicke der nativen Oxid-Schicht d_{SiO_2} und die *rms*-Rauhigkeit $\sigma_{\text{Si/SiO}_2}$ zu dem Si-Substrat wurde beim Anfitten der Reflektionskurven stets konstant gehalten. Das Streulängendichte-Profil der unpräparierten Probe ($t = 0$ min) liegt im hinteren Teil der Graphik. So ist aus Abb. 5.8 ein kontinuierlicher Verlauf für die Zunahme der Polymerschichtdicke mit steigender Quellzeit zu entnehmen, was an der Verbreiterung des Profils erkennbar ist. Im Einklang dazu fällt vorzugsweise zu Beginn der Toluol-Dampf-Anwendung die SLD über den gesamte Zeitraum ab, was aus dem Abfall von ρ_{SLD} im linken Hintergrund der Zeichnung zu entnehmen ist. Im weiteren Verlauf von t entwickelt sich aus dem hohen und schmalen Maximum der Streulängendichte ein breites Plateau mit einer leichten Erhöhung desselben bei großen Schichtdicken z . Die Spalte bei kleinen z -Werten, verursacht durch die Verbreiterung der ρ_{SLD} -Minimums an der Polymer-Substrat-Grenzfläche bei $z = 0$ nm, ist im rechten hinteren Teil der Graphik als Steg an der Rückseite des Plateaus ersichtlich.

Die aus dem Simulationsprogramm resultierenden Daten sind für die errechnete Gesamtschichtdicke des Polymerfilms $z = d_1 + d_2 + d_3$ und der *rms*-Rauhigkeit der obersten Polymerschicht σ_3 gegen die Quellzeit t in der Abbildung 5.9 aufgetragen. Zu beachten ist, dass sich die linke Achsenskala auf z , während sich die rechte auf σ_3 bezieht. So zeigt die obere Kurve die Entwicklung von z und die untere Kurve die von σ_3 an. Darin sind, wie eingangs angemerkt, drei distinguierte Zeitbereiche zu sehen. Die Intervalle (I,II,III) sind durch die Polymerdicke z wie auch durch die Oberflächenrauhigkeit σ_3 vorgegeben, in denen sie sich im Verlauf der Kurvenform unterscheiden.

Die *rms*-Rauhigkeit steigt in I stark an, während sie in II abfällt und anschließend in III asymptotisch einen Wert annimmt. Für die komplette Polymerfilmdicke z gilt eine lineare Steigung in I, ein stärker verlaufender Anstieg in II und eine Annahme einer konstanten Sättigungsschichtdicke $d_{\text{sat}}^{30^\circ}$ bei (106.5 ± 0.5) nm. Diese wurde aus dem linearen *fit* im Intervall III berechnet. Über die exakte Quantifizierung des Verlaufs der Schichtdickenzunahme wird auf den letzten Abschnitt verwiesen, in dem Vergleiche mit

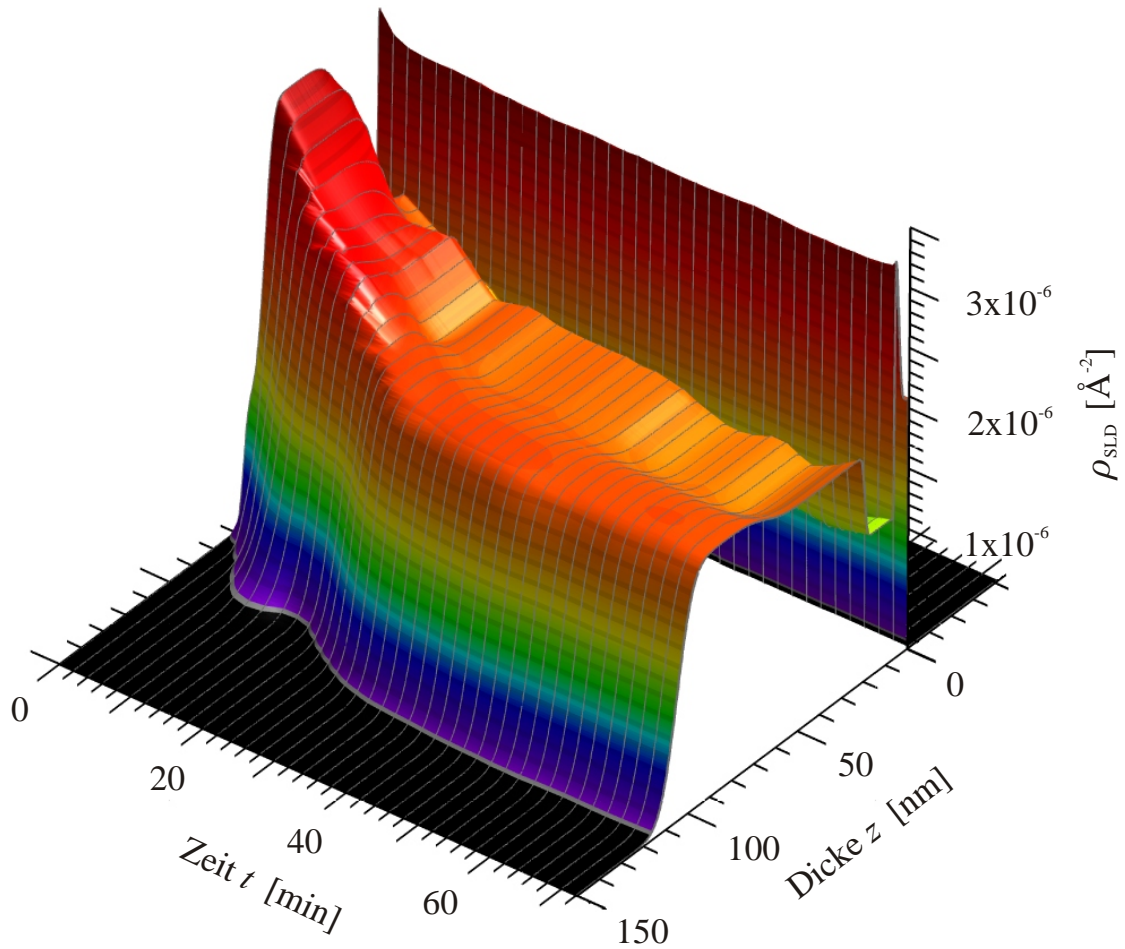


Abbildung 5.8: 3-Dim Verlauf der aus den Reflexionskurven in Abb. 5.7 numerisch ermittelten SLD-Profile ρ_{SLD} . Danach ist ρ_{SLD} gegen die Gesamtschichtdicke z des Polymerfilms und der Quellzeit ($t = 0 - 72$)min wiedergegeben. Zu erkennen ist eine Abnahme des ρ_{SLD} -Maximums sowie eine Zunahme der Gesamtschichtdicke z mit der Quellzeit t , in der sich ein Plateau sowie eine Spalte zur Polymer-Substrat-Grenzfläche bei $z = 0$ nm bildet. Zwecks der besseren Übersicht über die Zunahme der Polymerschicht, ist die Graphik so gedreht, dass die Polymer-Luft-Grenzfläche bei $z = 0$ nm hinten rechts liegt.

den Ergebnissen der nachfolgenden Probe gezogen werden. Die einzelnen Werte für die Zeiten $t = (0, 18, 72)$ min sind aus der Tab. 5.3 zu entnehmen. Darin sind sie entsprechend der auftretenden Zeitintervalle eingeordnet, während in Tabelle 5.4 die Zeiträume der einzelnen Intervalle aufgelistet sind.

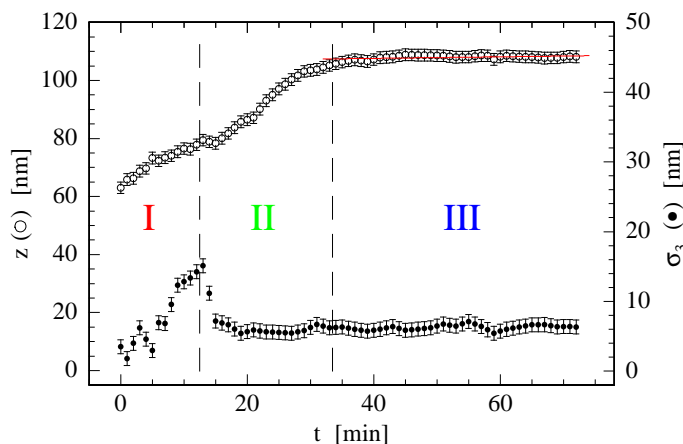


Abbildung 5.9: Verlauf der Oberflächen-*rms*-Rauhigkeit σ_3 (\bullet) entsprechend der rechten Achsenskala und der Gesamtschichtdicke z (\circ) bezüglich der linken Achse, der gegen die Zeit t der in gesättigter Toluol-Atmosphäre gelagerten Probe mit den mittleren Fehlern aufgetragen ist. Die gestrichelten Linien trennen die drei Zeitintervalle (I), (II) und (III). Im Intervall III wurde mittels eines linearen *fits* (Linie) die Sättigungsschichtdicke $d_{sat}^{30^\circ}$ ermittelt.

Intervall	Quellzeit t [min]
I	0 – 12
II	13 – 33
III	34 – 72

Tabelle 5.4: Einteilung der Quellzeit t nach den signifikanten Intervallen, die sich durch Änderung der Gesamtschichtdicke z und der *rms*-Rauhigkeit σ_3 gemäß Abb. 5.9 hervorheben.

5.2 Toluol-Behandlung bei 40°C

Im Folgenden werden die Ergebnisse der bei 40°C in gesättigter Toluol-Dampf-Atmosphäre durchgeführten Experimente dargestellt.

Anhand der Mikroskopbilder wird zunächst ein Einblick über die Oberflächenerscheinungen der Proben wiedergegeben. Lag im Vergleich zur vorigen Probe ausschließlich Phasenseparation der Polymerkomponenten vor, so tritt auf ein und derselben Probe zusätzlich Entnetzung ein. Diese beiden Vorgänge sind in verschiedenen Bereichen auf dem Substrat zu erkennen.

Für das Auflichtmikroskopbild der nicht dem Toluol-Dampf ausgesetzten Probe sei auf Abb. 5.1 verwiesen. Auf Aufnahmen bei 10facher Vergrößerung soll im Gegensatz zur maximal in Toluol-Dampf gelagerten Probe verzichtet werden, da sie keine neuen Erkenntnisse einbringen. So sind zum Zweck eines großflächigen Überblicks in Abbildung 5.10

Mikroskopbilder mit 10facher Vergrößerung der 72min in Lösungsmittel-Dampf eingesetzten Probe gezeigt. Darin sind zur differenzierten Begutachtung vier Aufnahmen enthalten, welche in Abb. 5.10a) vorwiegend Bereiche mit Phasenseparation und in Abb. 5.10d) ausschließlich Entnetzung zeigen. In Abb. 5.10b) und c) sind beide Phänomene zu sehen. Die Probe in Abb. 5.10a) ist bis auf die durch Tropfen gebildete Sternformation gleichmäßig bedeckt. In Abb. 5.10b) und verstärkt in c) ist die Anzahl der entnetzten Areale gestiegen. Es treten mehr sternförmige Gebilde auf. Diese Formationen entstehen, indem der wachsende Tropfen auf dem Substrat liegendes Polymermaterial ansammelt und dadurch propagiert. Er hinterlässt eine Spur entnetzter Bereiche. Dabei nimmt die Bedeckung ab. Nach wie vor liegen phasenseparierte, homogen bedeckte Bereiche vor. Die Zunahme der Tropfenbildung führt in Abb. 5.10d) zur vollständig entnetzten Oberfläche. Fortan werden zur Erleichterung die homogen bedeckten Bereiche, in denen Phasenseparation stattfindet, mit \mathcal{P} und die entnetzten Regionen mit \mathcal{E} gekennzeichnet.

Für eine detaillierte Betrachtung der Oberflächenstruktur wird auf die drei Aufsichtmikroskopbilder bei 100facher Vergrößerung in Abbildung 5.11 verwiesen. Entsprechend zu Abb. 5.10a) ist in Abbildung 5.11a) der homogen bedeckte Bereich \mathcal{P} dargestellt. Durch den Helligkeitskontrast kann von einer geringeren Rauigkeit ausgegangen werden, im Unterschied zu Abb. 5.11b), in der teilweise Tropfen vorliegen. Die durch die Tropfen hinterlassenen Spuren unterteilen die relativ glatten Bereiche, die in Abb. 5.11c) gänzlich verschwunden sind. Zurück bleiben vollkommen entnetzte Regionen mit Tropfenstrukturen darin. So liegen um den größeren Tropfen in der Mitte der Abb. 5.11c) kleinere herum.

Zur quantitativen Darstellung der Proben bezüglich oberflächenspezifischer Größen bedarf es den aus den RKM-Messungen aufgenommenen Höhenbildern. So werden die *rms*-Rauigkeit, der Bedeckungsgrad θ , der Tropfenradius r sowie die in den Querschnittsprofilen darzustellenden lateralen Strukturen ξ bestimmt.

Wurden in den Mikroskopiebildern der Abb. 5.10 und 5.11 jeweils zwei unterschiedliche Bereiche gezeigt, so werden diese ebenso in den Topographiebildern separat dargestellt. Danach sind in der Abbildung 5.12 drei RKM-Aufnahmen verschiedener Scangrößen von der durchgehend bedeckten Region \mathcal{P} abgebildet. Daraus resultieren die *in-plane* Strukturen $\xi(R_{\mathcal{P}}^{40^\circ})$. Beginnend mit Abb. 5.12a) liegen im $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ gerasterten Höhenbild Tröpfchen vor. Diese weisen auf ihrer Oberfläche Strukturen auf, die einer lateralen Längenskala $^{\text{QP}}\xi(R_{1\mathcal{P}}^{40^\circ})$ von $(96 \pm 2)\text{nm}$ entsprechen und im Querschnittsprofil (QP) in Abb. 5.12d) eingezeichnet sind. In Abbildung 5.12b) ist der Scanbereich $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ dargestellt. Darin liegen die Tröpfchen benachbart zueinander. Dem dazugehörigen Höhenprofil in Abbildung 5.12e) zufolge existieren zwei Strukturabstände. Zum einen handelt es sich um einen *Doppel-peak* auf dem Tröpfchen, der nur oberhalb

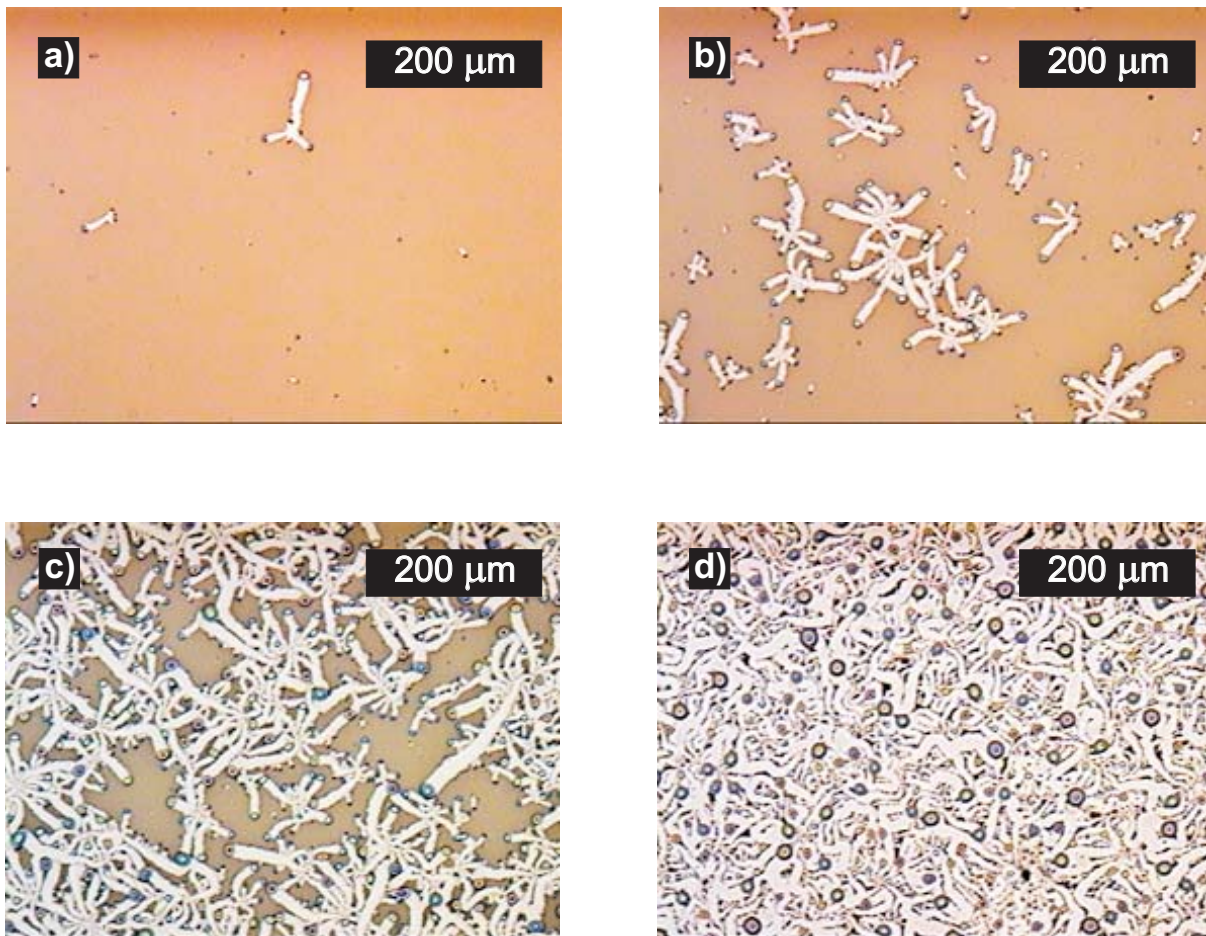


Abbildung 5.10: Mikroskop-Aufnahmen mit 10facher Vergrößerung der 72min bei 40°C in Toluol-Dampf gelagerten Proben. Während in a) überwiegend phasenseparierte Region \mathcal{P} und in d) nur Entnetzung \mathcal{E} zu sehen ist, zeigen die verbliebenen Darstellungen Mischungen beider Bereiche.

der mittlere Höhe von (37 ± 1) nm (als Linie eingezeichnet) auftritt. Dieser hat eine laterale Längenskala von ${}^{\text{QP}}\xi(R_{2\mathcal{P}}^{40^\circ}) = (446 \pm 2)$ nm und ist in Abb. 5.12b) und e) mit “ e_1 ” markiert. Zum anderen ragen Tröpfchen unterhalb der mittleren Höhe vor. Deren *in-plane* Struktur beträgt ${}^{\text{QP}}\xi(R_{3\mathcal{P}}^{40^\circ}) = (1.8 \cdot 10^3 \pm 30)$ nm und ist in der RKM-Aufnahme wie auch in dem Querschnittsprofil mit “ e_2 ” angezeigt.

Aus der Topographie-Aufnahme der Rastergröße $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ in Abbildung 5.12 lassen sich die Radien der Tröpfchen sowie der Bedeckungsgrad θ berechnen, indem ausschließlich Partikel oberhalb der mittleren Höhe bei 38.8 nm in Betracht gezogen werden. Die verbleibenden Tröpfchen ergeben eine Radiusverteilung in Abbildung 5.12f), die durch Anpassen einer Normalverteilung (Linie) einen mittleren Radius von $r_{\mathcal{P}}^{40^\circ} = (134 \pm 2)$ nm aufweist. Der Bedeckungsgrad beträgt indes $\theta_{\mathcal{P}}^{40^\circ} = (59.7 \pm 1.1)\%$. Die *rms*-Rauigkeit und

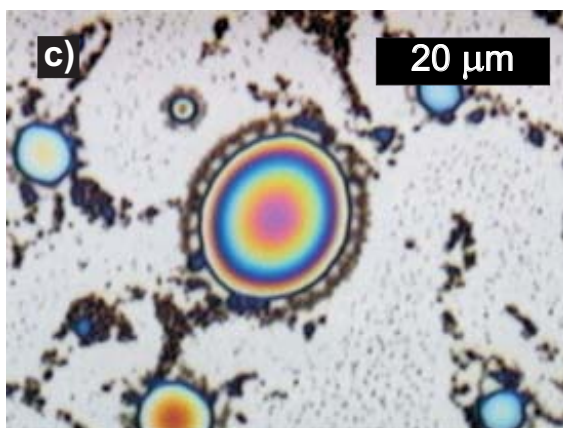
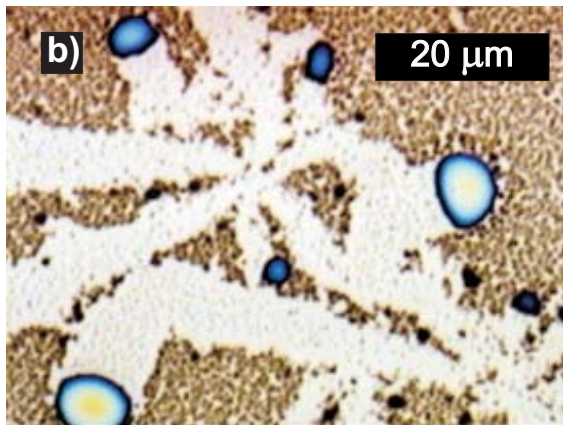
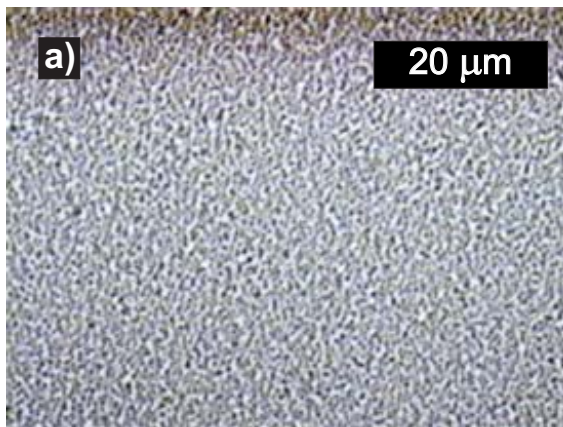


Abbildung 5.11: a) Auflichtmikroskopbilder bei 100facher Vergrößerung. Dargestellt ist ein und dieselbe Probe an verschiedenen Stellen, des 72min bei 40° C in gesättigter Toluol-Dampf-Atmosphäre ausgesetzten Polymerfilms. In a) liegt eine vollständig mit Polymer bedeckte Oberfläche \mathcal{P} vor, während in b) die durch Tropfenbildung teilweise zerklüfteten Regionen zu sehen sind. So verbleiben Regionen, in denen die Tropfenbildung keine freien Flächen hinterlassen hat, analog zu a). Indes hinterlassen die propagierenden Tropfen entnetzte Bereiche, die sternförmig von der Mitte des Bildes ausgehen. Mit zunehmender Entfernung vom Zentrum des Entstehens bilden die Tropfen breite, vom Polymermaterial freigelegte Spuren, wie in der linken Bildhälfte von c) zu sehen ist. Der vollständig entnetzte Film \mathcal{E} ist in c) wiedergegeben und zeigt Strukturen unterschiedlichen Ausmaßes. In der Mitte liegt ein größerer Tropfen, in dessen Umkreis kleinere Tröpfchen kreisförmig angeordnet sind. Darüber hinaus liegen vereinzelt und zu Inseln zusammengeschlossene Tröpfchen vor.

die Tröpfchenhöhe h ermittelt sich aus dem Topographiebild der Scanweite $15 \times 15 \mu\text{m}^2$, die hier nicht gezeigt ist. Demnach gilt für die *rms*-Rauigkeit $(12.1 \pm 0.2)\text{nm}$ und für die Tröpfchenhöhe $h_{\mathcal{P}}^{40^\circ} = (63.9 \pm 1.3)\text{nm}$. Obenstehende Größen sind mit denen der nicht in Toluol-Dampf gelagerten Probe ($t = 0\text{min}$) in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

Größen	0min	72min	
<i>rms</i>-Rauhigkeit	(5.3 ± 0.3)	(12.1 ± 0.2)	nm
Radius <i>r</i>	(104 ± 2)	(134 ± 2)	nm
Tropfenhöhe <i>h</i>	(31.6 ± 0.9)	(63.9 ± 1.3)	nm
Belegung <i>θ</i>	(88.5 ± 4.4)	(59.7 ± 1.1)	%

Tabelle 5.5: Aus den RKM-Bildern extrahierte Werte für die unpräparierte (0min) sowie aus den homogen bedeckten Bereiche \mathcal{P} der 72min bei 40° C in Toluol-Dampf ausgesetzten Probe.

Wurde bisher über den homogen bedeckten Bereich \mathcal{P} der Probe diskutiert, so werden nachfolgend die entnetzten Regionen \mathcal{E} auf dem Polymerfilm dargestellt.

Dazu sind in Abbildung 5.13 Höhenbilder in drei unterschiedlich großen Rasterbereichen dargestellt, aus denen die lateralen Strukturen ${}^{\text{QP}}\xi(R_{\mathcal{E}}^{40^\circ})$ extrahiert. Da sich im Unterschied zum vorigen dargelegten Areal abweichende Topographien ergeben, werden zur zweckmäßigen Darstellung nicht durchgehend dieselben Rasterbereiche wie oben herangezogen werden. In Abbildung 5.13a) ist die Oberfläche eines Tropfens in der $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ RKM-Aufnahme zu sehen. Darauf befindet sich eine Anzahl an Löchern. Ein Loch-Paar ist markiert und im Querschnittsprofil in Abbildung 5.13d) wiedergegeben. Aus dem Abstand dieser Vertiefungen ergibt sich der Struktur-*peak* ${}^{\text{QP}}\xi(R_{1\mathcal{E}}^{40^\circ}) = (196 \pm 2)\text{nm}$. In der Mitte der Abbildung 5.13b) ist der ganze Tropfen samt seiner Umgebung gezeigt. Aus diesem Topographiebild mit dem Rasterbereich von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ sind kleinere Tröpfchen zu entnehmen, die sowohl einzeln vorliegen als auch zu Inseln gruppiert. Abbildung 5.13e) zeigt ein Höhenprofil von zwei isolierten Tröpfchen an. Danach beträgt die entsprechende *in-plane* Struktur ${}^{\text{QP}}\xi(R_{2\mathcal{E}}^{40^\circ}) = (1.9 \cdot 10^3 \pm 50)\text{nm}$. Bei einem größeren Scanbereich von $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ dargestellt in Abbildung 5.13c), sind zwei größere Tropfen zu sehen, die von kleineren Tröpfchen umgeben sind. Danach ergibt sich für ihren Abstand im Querschnittsprofil der Abb. 5.13f) die laterale Längenskala ${}^{\text{QP}}\xi(R_{3\mathcal{E}}^{40^\circ}) = (28.7 \cdot 10^3 \pm 80)\text{nm}$.

Nachfolgend wiedergegebene Werte für die entnetzten Regionen \mathcal{E} können, wie noch zu zeigen ist, nicht mit denen aus den homogen bedeckten Bereichen \mathcal{P} aus Tab. 5.5 verglichen werden, trotz der übereinstimmend gewählten Rasterweite von $15 \times 15 \mu\text{m}^2$. Die entnetzten Areale weisen sowohl große Tropfen als auch kleinere Tröpfchen auf. Bei der Wahl eines $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ -Scans werden beide Strukturarten statistisch ungenügend auf der Oberfläche wiedergegeben. Somit lassen sich daraus keine repräsentativen Werte extrahieren. Andererseits ist ein abgerasterter Bereich der Größe $95 \times 95 \mu\text{m}^2$ ausreichend für die Statistik der darin vorkommenden Tropfenarten. Dieser Scanbereich aber wiederum kann nicht für die Berechnung der Struktur im homogen Bereich \mathcal{P} herangezogen werden, da sich bei dieser Rasterweite im RKM-Bild, eine laterale Auflösung von $371\text{nm}/\text{px}$ ergibt, die über den mittleren Radius von $r_{\mathcal{P}}^{40^\circ} = (134 \pm 2)\text{nm}$ liegt.

Ungeachtet der fehlenden Möglichkeit zum adäquaten Vergleich sind die Größen der entnetzten Region der Vollständigkeit halber aufgeführt. Dadurch kann ein Einblick in die Topographie gewonnen werden. In Abbildung 5.14a) ist eine RKM-Aufnahme der Scangröße $95 \times 95 \mu\text{m}^2$ wiedergegeben. Darin sind verschieden große Tropfen zu sehen. Mit einer *rms*-Rauhigkeit von $(57.9 \pm 1.0) \text{ nm}$ und einer Tropfenhöhe $h_{\mathcal{E}}^{40^\circ}$ von $(390.5 \pm 5.3) \text{ nm}$ liegt der Bedeckungsgrad $\theta_{\mathcal{E}}^{40^\circ}$ bei $(27.3 \pm 1.3) \%$, ausgehend von der mittleren Höhe bei 62.5 nm . Strukturen unterhalb dieses Schwellenwertes sind aus der Berechnung für die Belegung ausgeschlossen und in Abbildung 5.14b) ausgeblendet. Für einen $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ Bereich auf der Polymeroberfläche, in dem sich Tröpfchen zu Inseln anhäufen, gemäß Abbildung 5.15, ist die *rms*-Rauhigkeit $(26.5 \pm 0.4) \text{ nm}$ und die Tröpfchenhöhe $(119.6 \pm 2.2) \text{ nm}$. Der Bedeckungsgrad oberhalb der dazugehörigen mittleren Höhe von 39.3 nm entspricht $(23.1 \pm 1.0) \%$. Aus Tabelle 5.6 sind oben aufgeführte Größen zu entnehmen.

Größen @ 40° C	15 × 15 μm ²	95 × 95 μm ²	
<i>rms</i>-Rauhigkeit	(26.5 ± 0.4)	(57.9 ± 1.0)	nm
Tropfenhöhe <i>h</i>	(119.6 ± 2.2)	(390.5 ± 5.3)	nm
Belegung θ	(23.1 ± 1.0)	(27.3 ± 1.3)	%

Tabelle 5.6: Oberflächenspezifische Größen der entnetzten Region \mathcal{E} aus der 72min bei 40° C in Toluol-Dampf gelagerten Probe in Abhängigkeit von zwei verschiedenen Rasterbereichen.

Sind aus den Querschnittsprofilen lediglich Abstände einzelner Objekte entnehmbar, so bedarf es den aus den Höhenbildern berechneten Leistungsdichtefunktionen für eine repräsentative Aussage der *in-plane* Strukturen. Da für den 72min lang bei 40° C in Lösungsmittel-Atmosphäre ausgesetzten Polymerfilm zwei unterschiedliche Regionen verschiedener Topographien entstehen, sind für jeweils beide Bereiche separate RKM-Messungen durchgeführt worden. Dazu sind zur Berechnung der entsprechenden PSD-Graphen Höhenbilder acht verschieden großer Rasterweiten von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ bis $95 \times 95 \mu\text{m}^2$ aufgenommen worden. Um die resultierenden PSD-Kurven mit der aus der unpräparierten (0min) Probe zu vergleichen, ist sie als unterste Kurve in der Abbildung 5.16 mit aufgenommen. Die mittlere Kurve (○) stammt aus der homogen bedeckten \mathcal{P} und die oberste (●) aus der entnetzten Region \mathcal{E} .

Durch Vergleiche der *in-plane* Strukturen aus den Querschnittsprofilen in Abb. 5.12 und 5.13 lassen sich die in den PSD-Kurven auftretenden Längenskalen auf den RKM-Bildern lokal zuordnen.

So ergibt sich aus der mittleren PSD-Kurve in Abb. 5.16 bei hohem q -Wert von 0.058 nm^{-1} eine laterale Struktur von ${}^{\text{PSD}}\xi(R_{1\mathcal{P}}^{40^\circ}) = (108 \pm 2) \text{ nm}$, welche die Strukturierung auf der Tropfenoberfläche in Abb. 5.12a) und d) darstellt. Benachbart dazu resultiert eine Schulter

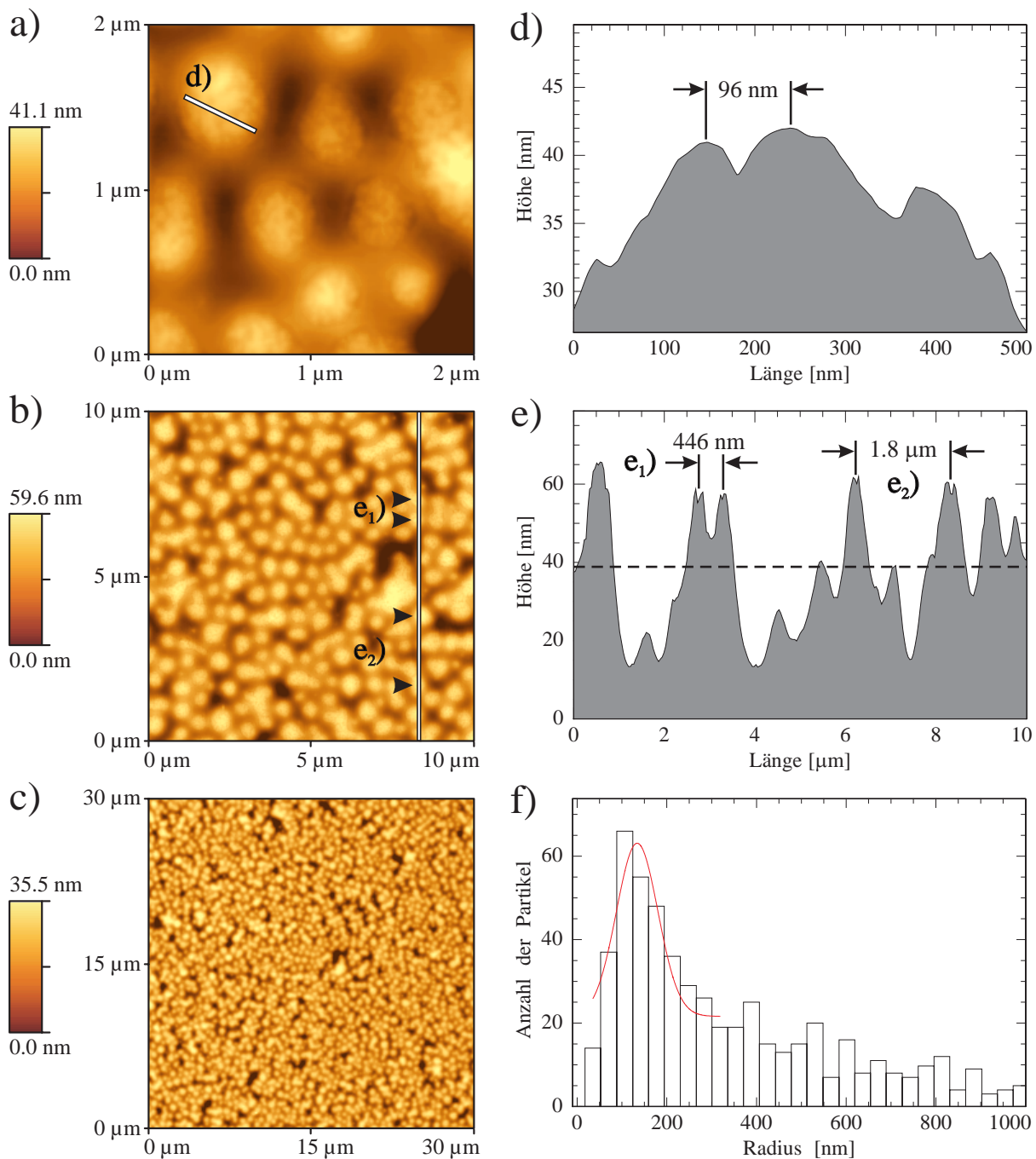


Abbildung 5.12: RKM-Aufnahmen in a–c) von drei unterschiedlichen Scanbereichen der homogen bedeckten Areale \mathcal{P} , die aus der 72min bei 40°C gelagerten Probe der gesättigten Toluol-Dampf-Atmosphäre resultieren. Das dazugehörige Höhenprofil in d) zeigt die laterale Struktur ${}^{\text{QP}}\xi(R_{1\mathcal{P}}^{40^\circ})$ auf der Oberfläche eines Tropfens. Abstände sowohl von der Doppelspitze (e_1) ${}^{\text{QP}}\xi(R_{2\mathcal{P}}^{40^\circ})$ wie auch von Tropfen (e_2) ${}^{\text{QP}}\xi(R_{3\mathcal{P}}^{40^\circ})$, die ihren Ursprung unterhalb der eingezeichneten mittleren Höhe (gestrichelte Linie) haben. Aus dem Topographiebild in c) folgt in f) die Radiusverteilung der Partikel, die oberhalb der mittleren Höhe liegen. Der mittlere Radius $r_{\mathcal{P}}^{40^\circ}$ erfolgt aus der Anpassung der Normalverteilung (Linie).

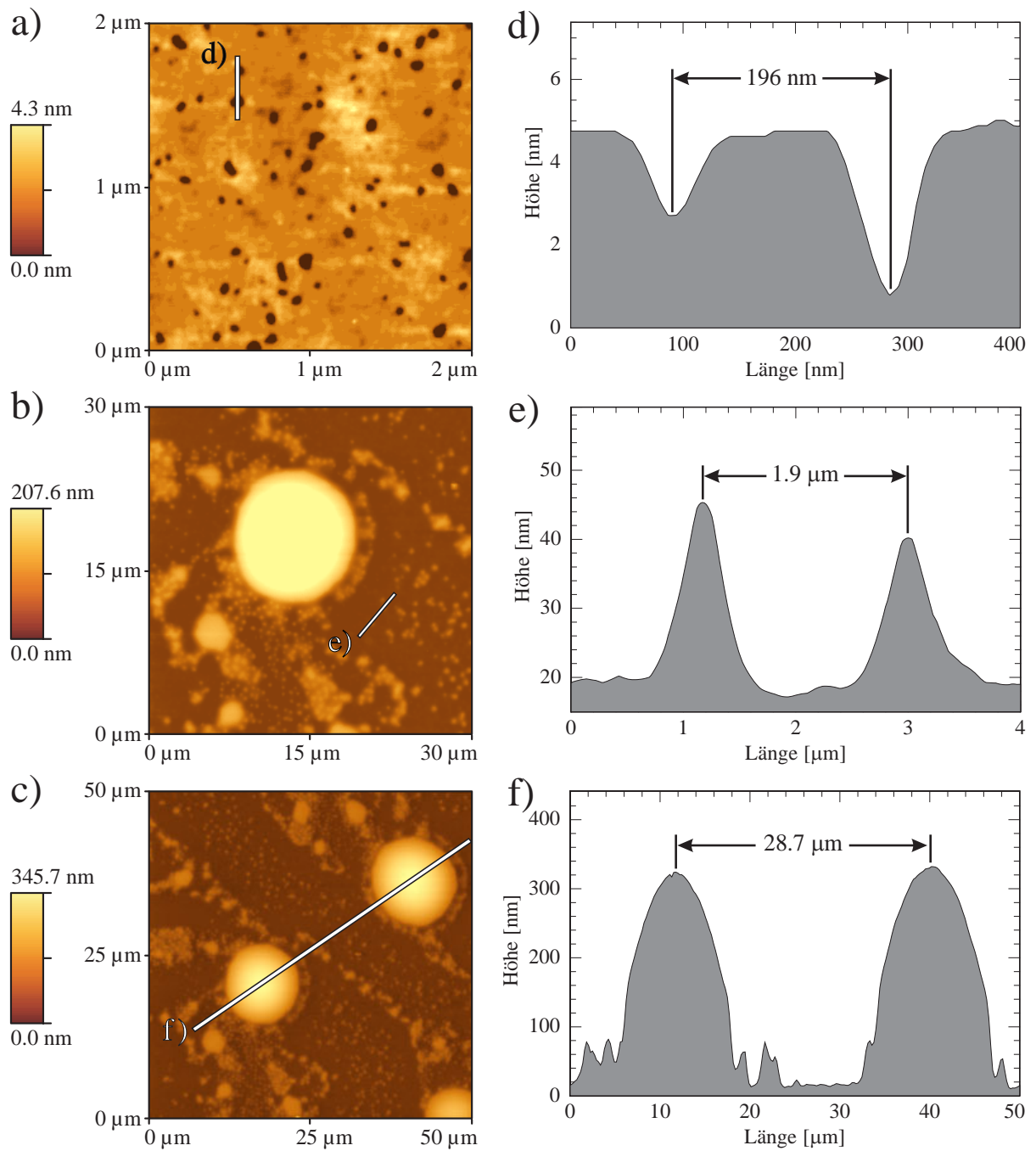


Abbildung 5.13: Höhenbilder drei verschiedener Rasterbereiche der entnetzten Region \mathcal{E} der 72min lang bei 40° C in Toluol-Dampf-Atmosphäre gelagerten Proben. Die den Markierungen in a–c) entsprechenden Querschnittsprofile in d–f) zeigen die lateralen Längenskalen $\xi(R_{\mathcal{E}}^{40^\circ})$ an. So sind aus a) und d) Löcherstrukturen ${}^{\text{QP}}\xi(R_{1\mathcal{E}}^{40^\circ})$ auf der Oberfläche eines großen Tropfens zu entnehmen. In b) und e) sind Abstände ${}^{\text{QP}}\xi(R_{2\mathcal{E}}^{40^\circ})$ separat vorliegender Tröpfchen dargestellt. Während c) und f) die *in-plane* Struktur ${}^{\text{QP}}\xi(R_{3\mathcal{E}}^{40^\circ})$ von großen Tropfen abbildet.

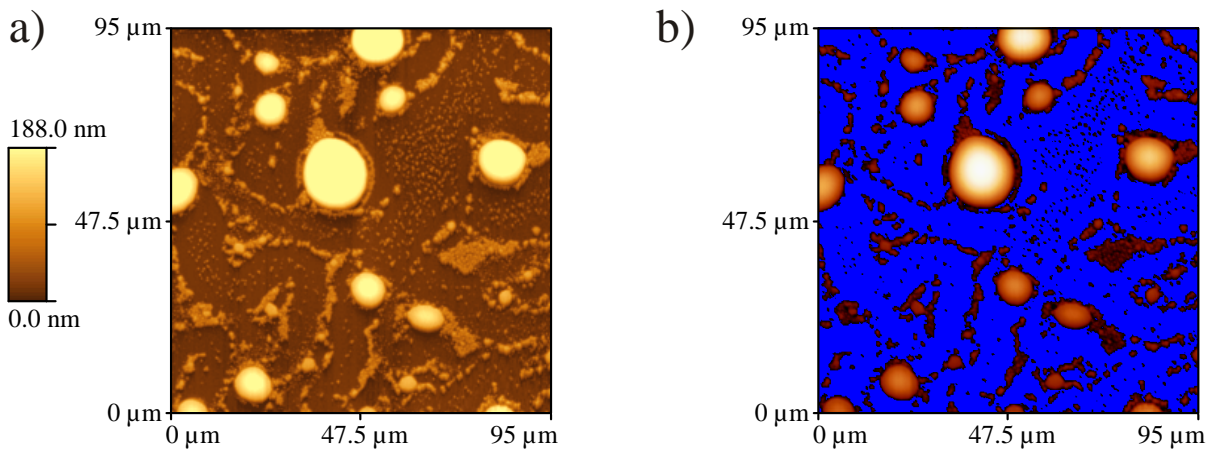


Abbildung 5.14: Topographiebild einer $95 \times 95 \mu\text{m}^2$ Aufnahme des entnetzten Polymerfilms. Während in a) die gesamte mit Tropfen überzogene Oberfläche wiedergegeben ist, zeigt b) ausschließlich Strukturen, die oberhalb der mittleren Höhe von 62.5 nm liegen. Die verbliebenen Bereiche ergeben die Belegung des Substrats.

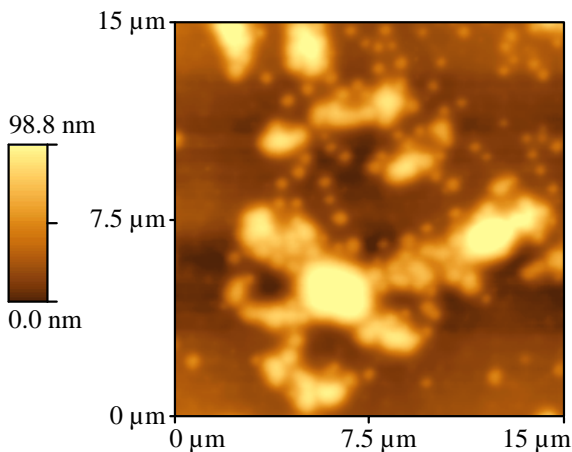


Abbildung 5.15: RKM-Aufnahme eines $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ -Ausschnitts der entnetzten Region. Dargestellt ist ein Inselverband, der sich aus einzelnen Tröpfchen formiert.

für $\text{PSD}\xi(R_{2\mathcal{P}}^{40^\circ}) = (444 \pm 5) \text{ nm}$, die der Doppelspitze auf dem Tropfen in Abb. 5.12b) und e_1) entspricht. Der dominante *peak* mit der Längenskala $\text{PSD}\xi(R_{3\mathcal{P}}^{40^\circ}) = (1.8 \cdot 10^3 \pm 20) \text{ nm}$ deutet auf die Tropfenabstände in Abb. 5.12e₂) hin. Die oberste Kurve stammt von der entnetzten Region und verweist mit der dominanten Struktur $\text{PSD}\xi(R_{1\mathcal{E}}^{40^\circ}) = (211 \pm 5) \text{ nm}$ auf die Distanz der Löcher auf der Tropfenoberfläche in Abb. 5.13a) und d). Angrenzend daran entspricht der breite *peak* $\text{PSD}\xi(R_{2\mathcal{E}}^{40^\circ}) = (1.9 \cdot 10^3 \pm 60) \text{ nm}$ nach Abb. 5.13b) und e) den Strukturgrößen von isolierten Tröpfchen auf dem Substrat zueinander. Nahe der Auflösungsgrenze (gestrichelte Linie) der RKM-Methode bei $q = 2.260 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-1}$ geben Abb. 5.13c) und f) die laterale Struktur $\text{PSD}\xi(R_{3\mathcal{E}}^{40^\circ}) = (27.8 \cdot 10^3 \pm 30) \text{ nm}$ den Abstand

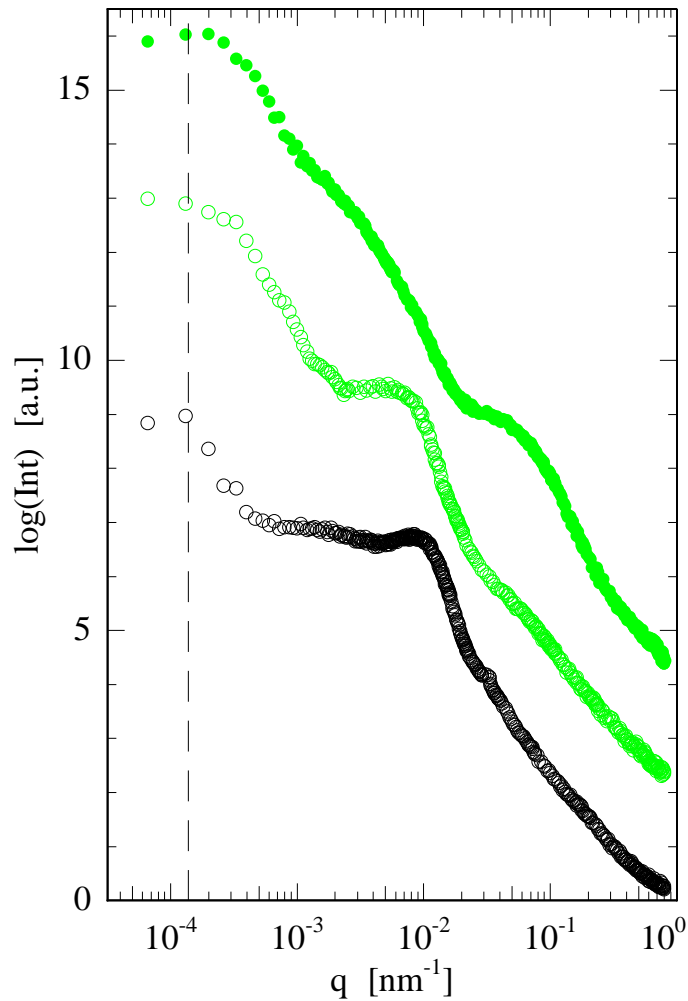


Abbildung 5.16: Leistungsdichtefunktionen der unbehandelten (0min) (unterste Kurve) sowie der 72min lang bei 40° C in Toluol-Dampf gelagerten Probe. Während die mittlere PSD-Kurve (\circ) aus den Höhenbildern der homogen bedeckten Region \mathcal{P} resultiert, basiert der oberste PSD-Plot (\bullet) auf den entnetzten Bereichen \mathcal{E} . Bei $q = 1.380 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-1}$ liegt die Auflösungsgrenze (gestrichelte Linie) der RKM-Methode. Die Graphen sind aus Gründen der Übersicht gegeneinander nach oben verschoben.

größerer Tropfen wieder.

In Tabelle 5.7 sind die Strukturfaktoren aus den Querschnittsprofilen $^{\text{QP}}\xi(R_{\mathcal{E}}^{40^\circ})$ sowie aus den PSD-Kurven $^{\text{PSD}}\xi(R_{\mathcal{E}}^{40^\circ})$ in Abhängigkeit zu der Toluol-Dampf-Aufbewahrungszeit $t = (0, 72) \text{ min}$ sowie zu ihrem Vorkommen in der homogen bedeckten \mathcal{P} oder entnetzten \mathcal{E} Region gegenübergestellt. Die unpräparierte Probe ergibt ausschließlich einen durchgehend homogenen Bereich.

Zur Bestimmung des kinetischen Verhaltens des bei 40° C in Toluol-Dampf ausgesetzten Polymerfilms werden nachfolgend die Reflektionskurven der *in-situ* Messungen vorgestellt.

Zuordnung	$^{\text{PSD}}\xi$ aus PSD-Kurven		$^{\text{QP}}\xi$ aus Querschnittsprofile		
	0min	72min	0min	72min	
$R_{1\mathcal{P}}$	(125 ± 1)	(108 ± 2)	(96 ± 2)	(96 ± 2)	nm
$R_{2\mathcal{P}}$	(734 ± 1)	(444 ± 5)	(668 ± 3)	(446 ± 2)	nm
$R_{3\mathcal{P}}$	—	$(1.8 \cdot 10^3 \pm 20)$	—	$(1.8 \cdot 10^3 \pm 30)$	nm
$R_{1\mathcal{E}}$	—	(211 ± 5)	—	(196 ± 2)	nm
$R_{2\mathcal{E}}$	—	$(1.9 \cdot 10^3 \pm 60)$	—	$(1.9 \cdot 10^3 \pm 50)$	nm
$R_{3\mathcal{E}}$	—	$(27.8 \cdot 10^3 \pm 30)$	—	$(28.7 \cdot 10^3 \pm 80)$	nm

Tabelle 5.7: Gegenüberstellung der Strukturfaktoren ξ , die sich jeweils aus den PSD-Kurven ($^{\text{PSD}}\xi$) sowie aus den Querschnittsprofilen ($^{\text{QP}}\xi$) der RKM-Aufnahmen ergeben und in Abhängigkeit zu der Toluol-Dampf-Lagerzeit $t = (0, 72)\text{min}$ sowie der Zuordnung, ob sie aus der homogen bedeckten ($R_{\mathcal{P}}$) oder der entnetzten Region ($R_{\mathcal{E}}$) stammen. Da für die Probe bei $t = 0\text{min}$ ausschließlich homogen mit Tröpfchen bedeckte Bereiche vorliegen, entfallen entsprechende Strukturen $R_{\mathcal{E}}$.

Sie sind nach dem identischen Verfahren wie oben in einem Zeitraum von $t = (0 - 72)\text{min}$ jede Minute aufgenommen und durch Vorgabe eines Drei-Schichten-Modells ($k = 3$) mit Parratt32 numerisch simuliert worden. Daraus ergeben sich die Dicken d_k und die *rms*-Rauhigkeiten σ_k ($k=1-3$) der einzelnen Polymerschichten.

In Abbildung 5.17 sind drei gemessene Reflektivitätskurven wiedergegeben, die jeweils aus den noch näher zu erläuternden Zeitintervallen (I,II,III) stammen. Diese normierten Kurven (als Punkte dargestellt) sind samt der dazugehörigen *fits* (als Linie eingezeichnet) gegen q_z aufgetragen und zwecks der Übersicht gegeneinander nach oben verschoben. Die dazugehörigen *fits* sind als Linien eingezeichnet. Der Streuvektor q_z , der senkrecht zur Oberfläche steht, erstreckt sich über einen Bereich von $(0.08 - 0.52)\text{nm}^{-1}$. So entspricht die untere Kurve der unpräparierten Probe bei $t = 0\text{min}$ aus dem Zeitintervall I. Der mittlere Plot rührt von dem 6min prozessierten Polymerfilm her und spiegelt eine exponierte Stellung im Intervall II wider, wie weiter unten zu sehen sein wird. Stellvertretend für das Zeitintervall III gibt schließlich die obere Reflektion die 72min in Lösungsmittel-Atmosphäre ausgesetzten Probe wieder.

Durch Einsetzen der Initialwerte für die Streulängendichten, die Dicken und entsprechenden *rms*-Rauhigkeiten der aufeinanderfolgenden Polymerschichten des Modells ergeben sich durch adäquate Anpassung der *fits* an die Messkurven die endgültigen $\rho_{\text{SLD},k}$, d_k und σ_k der einzelnen Schichten k . Die daraus resultierenden Streulängendichte-Profile sind in Abbildung 5.18 dargestellt. Darin ist die simulierte SLD-Funktion $\rho_{\text{SLD}}(z)$ gegen die Gesamtschichtdicke z des Polymerfilms aufgetragen. Bei $z = 0\text{nm}$ befindet sich die Substrat-Polymer-Grenzfläche, während das Polymermaterial bei positiven Werten von z liegt. Darüber hinaus ist in der Graphik erneut die Streulängendichte der protonier-

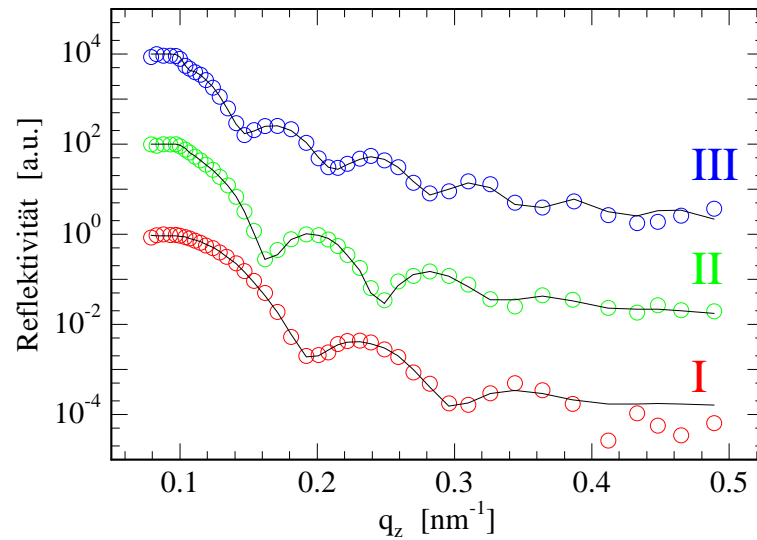


Abbildung 5.17: Für die Quellzeiten $t = (0, 7, 72)$ min aus den entsprechenden Zeitintervallen (I, II, III) sind die normierten Reflexionskurven gegen den Streuvektor q_z aufgetragen. Die Messdaten sind als Punkte und die dazugehörigen numerischen *fits* als Linien eingezeichnet. Die Kurven sind gegeneinander nach oben verschoben.

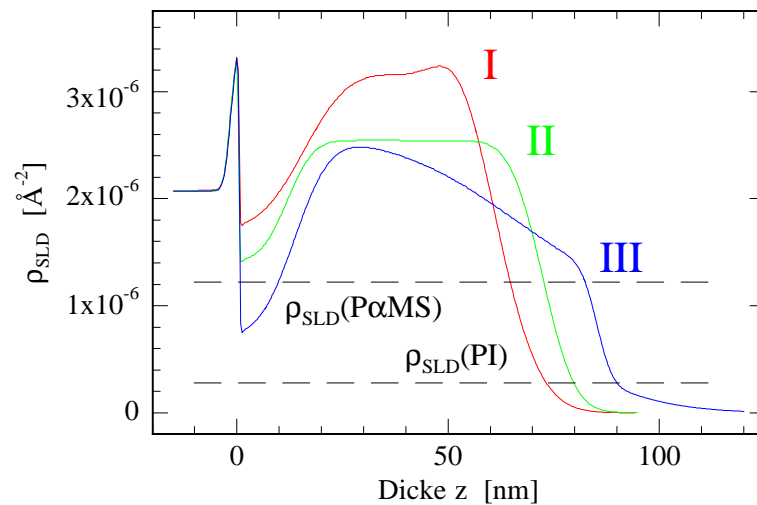


Abbildung 5.18: SLD-Profile sind gegen die Gesamtschichtdicke z aufgetragen und resultieren aus den simulierten Reflexionskurven. Proben mit der Einwirkzeit $t = (0, 7, 72)$ min stammen aus den Intervallen (I, II, III). Die Substrat-Polymer-Grenzfläche liegt bei $z = 0$ nm und der Polymerfilm erstreckt sich im positiven z -Bereich. Das Si-Substrat und die dazugehörige *rms*-Rauigkeit zur nativen Oxid-Schicht ist auf der negativen z -Achse und an der steil abfallenden SLD zu erkennen. Die eingezeichneten Linien zeigen die Streulängendichten der protonierten Polymere (P α MS, PI), während $\rho_{\text{SLD}}(\text{PS})$ der deuterierten Komponente weit oberhalb des dargestellten Bereichs liegt. Mittels der Profile ist mit wachsendem t eine Zunahme von z , einhergehend mit der Abnahme der SLD und eine Verbreiterung der Spalte an der Grenzfläche zum Substrat festzustellen.

ten Komponenten P α MS und PI als Linie eingezeichnet. Wie in Abb. 5.6, wurde auf die Darstellung von $\rho_{\text{SLD}}(\text{PS})$ verzichtet. So kann $\rho_{\text{SLD}}(z)$ nach Gl. 5.1 nur Werte zwischen $\rho_{\text{SLD}}(\text{PS})$ und $\rho_{\text{SLD}}(\text{PI})$ annehmen. Liegt $\rho_{\text{SLD}}(z)$ oberhalb von $\rho_{\text{SLD}}(\text{P}\alpha\text{MS})$, so deutet das auf eine Anreicherung der PS-Komponente bei z hin.

Die Gesamtschichtdicke $z(t)$ lässt sich direkt aus dem Streulängendichte-Profil in Abhängigkeit von der Toluol-Dampf-Behandlungszeit t entnehmen. So quillt der Polymerfilm von der unpräparierten Probe ($t = 0\text{min}$) im Vergleich zur maximal in Toluol-Dampf eingelagerten Probe ($t = 72\text{min}$) um 152% auf. Für die Quellzeiten $t = (0, 7)\text{min}$ steigt z an, um dann bei $t = 72\text{min}$ einen Maximalwert zu erreichen. Das Profil zu $t = 0\text{min}$ besitzt ein knapp 25nm breites Plateau mit einem Maximum bei $z = 50\text{nm}$. Mit zunehmender Quellzeit verbreitert es sich bei $t = 7\text{min}$ auf ca. 47nm und für die Langzeitprobe bei $t = 72\text{min}$ auf annähernd 60nm. Bei den letzt genannten Einwirkzeiten verschwindet dabei das Maximum und es verbleibt ein Plateau, das bei der Probe aus dem Intervall III steil abfällt. Dabei erniedrigt sich ρ_{SLD} um 10^{-6}\AA^{-2} . Im Gegensatz zur 30°C aufgequollenen Probe bildet sich mit wachsendem t keine "rechteckige" Lücke an der Grenzfläche zum Substrat, sondern eine in z -Richtung verbreiterte und entsprechend der SLD tiefer ansetzende Spalte. Wobei diese bei $t = 72\text{min}$ deutlich unterhalb des Grenzwertes von $\rho_{\text{SLD}}(\text{P}\alpha\text{MS})$ abfällt und die höchste Differenz an Streulängendichte der Spalten aufzeigt. Die *rms*-Rauigkeit σ_3 der obersten modellierten Polymerschicht ($k = 3$) steigt zunächst von $t = 0\text{min}$ nach $t = 6\text{min}$ um das 1.9fache, um dann bei $t = 72\text{min}$, verglichen zum Anfangswert, um 38% abzufallen. Die einzelnen Werte der Gesamtschichtdicke z sowie der *rms*-Rauigkeit für die drei Zeiten t sind aus Tabelle 5.8 zu entnehmen.

Intervall : Zeit t [min]	Dicke z [nm]	<i>rms</i> -Rauigkeit σ_3 [nm]
I : 0	(55.6 \pm 0.9)	(7.4 \pm 0.1)
II : 7	(65.4 \pm 1.3)	(14.1 \pm 0.1)
III : 72	(84.7 \pm 1.7)	(2.8 \pm 0.1)

Tabelle 5.8: Aufüstung der Gesamtschichtdicke z sowie der *rms*-Rauigkeit σ_3 der obersten Polymerschicht für die Proben mit der Toluol-Dampf Einwirkzeit $t = (0, 6, 72)\text{min}$. Die einzelnen Quellzeiten stammen jeweils aus den Zeitintervallen I, II und III.

Durch Aufreihen aller normierten Reflexionskurven sowie Streulängendichte-Profile aus dem gesamten Zeitraum ergibt sich jeweils ein 3-dim Plot.

In Abbildung 5.19 ist der Verlauf der Reflexion in Abhängigkeit von dem Streuvektor $q_z = (0.01 - 0.42)\text{nm}^{-1}$ und der Quellzeit t bei 40°C dargestellt. Beginnend mit der unpräparierten Probe im Hintergrund der Graphik fallen mit zunehmender Toluol-Dampf-Einwirkzeit die Maxima der Reflexion im Vordergrund ab. In gleichem Maße nimmt die

Dämpfung der Kurven zu, was an der Verflachung zu erkennen ist und auf die Verringerung der *rms*-Rauhigkeit σ_3 zurückzuführen ist, wie aus Tab. 5.8 zu entnehmen.

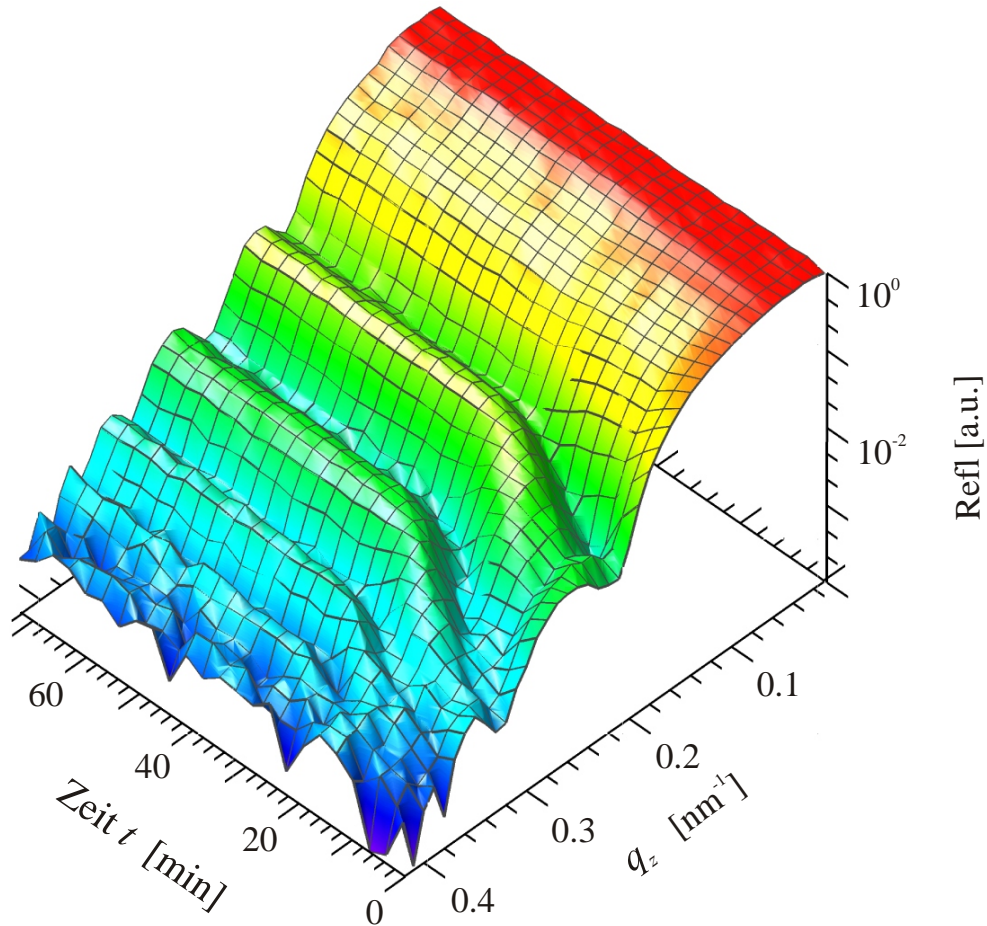


Abbildung 5.19: Verlauf der gemessenen Reflektivitätskurven in einem 3-dim Plot. Die Kurven sind gegen die Toluol-Dampf-Quellzeit $t = (0 - 72)\text{min}$ und dem Streuvektor $q_z = (0.01 - 0.42)\text{nm}^{-1}$ aufgetragen. Die jeweils 1min lang gemessenen Reflektionskurven sind normiert und in der Darstellung aneinander gereiht. Für einen besseren Überblick der zeitlichen Entwicklung beginnt die Einwirkzeit t vorne in der Darstellung und die am längsten behandelte Probe links hinten. Deutlich zu erkennen ist der Verlauf der *fringes* mit der Quellzeit.

Aus sämtlichen simulierten Reflexionskurven resultieren die Streulängendichte-Profile, die in Abbildung 5.20 zu einem 3D-Plot zusammengesetzt sind. So ist, in Abhängigkeit von der Gesamtschichtdicke des Polymerfilms z , die Streulängendichte gegen die Quellzeit t aufgetragen. Dazu ist die Graphik für eine bessere Übersicht mit zunehmender Einwirkzeit t und Polymerdicke z nach vorne gedreht. So liegt links hinten die Streulängendichte der unpräparierten Probe, während im rechten Hintergrund bei $z = 0\text{min}$ die Polymer-Substrat-Grenzfläche abgebildet ist. Zu sehen ist, dass zu Anfang im Intervall I die

Streulängendichte stark abfällt und mit wachsender Zeit t im Intervall III einen konstanten Wert annimmt, erkennbar am Verlauf des Maximums. Im gleichen Maße schwillt die Filmdicke z im Zeitintervall I an, während im Intervall III die Schicht nicht weiter anwächst, was an der Verbreiterung des Plots deutlich wird. Des Weiteren nimmt die Steigung der Flanke im Vergleich zur anfänglichen Behandlungszeit zum Ende hin ab, was die Erhöhung der *rms*-Rauigkeit beweist.

Oben genannte Indizien belegen, dass mit wachsender Quellzeit die PS-Komponente zur Oberfläche diffundiert und der Polymerfilm durch (ins Polymermaterial) eindringende Toluol-Moleküle aufquillt.

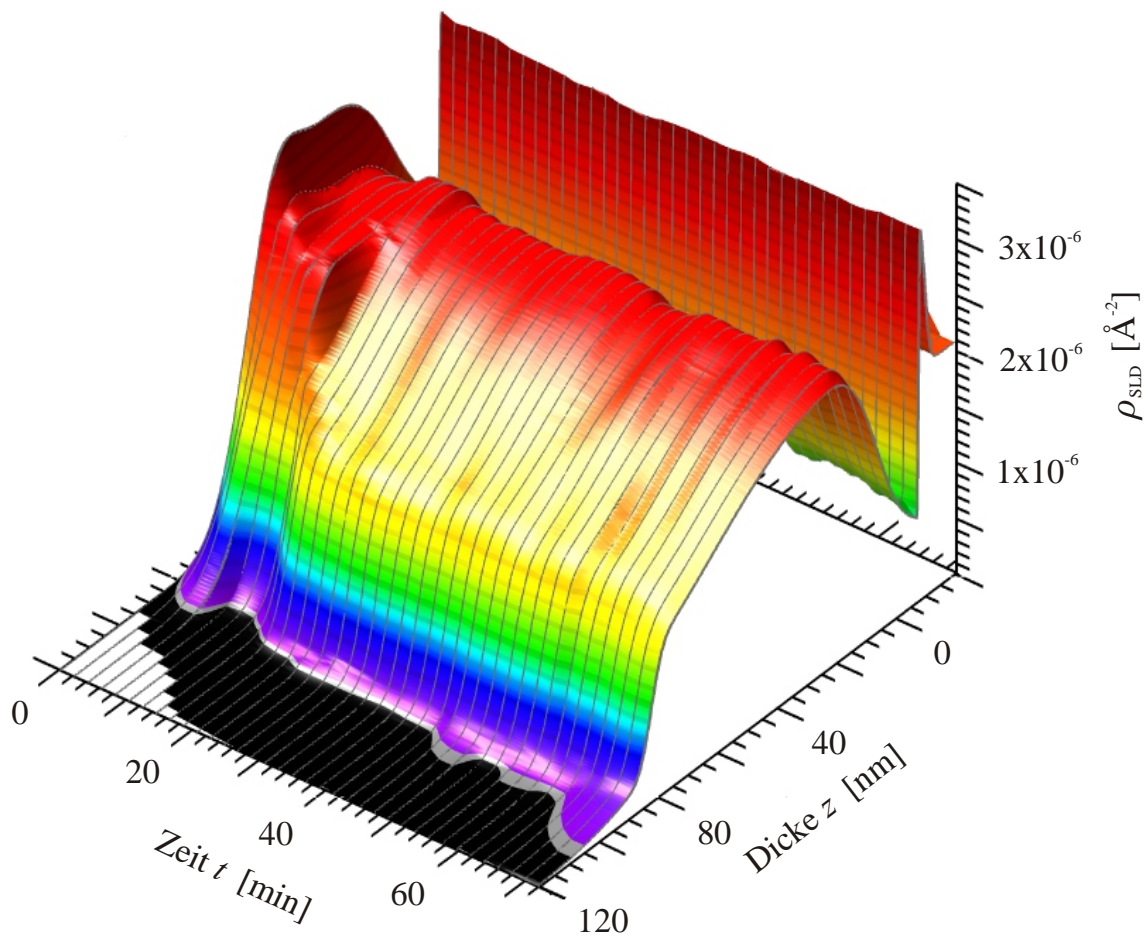


Abbildung 5.20: Verlauf der aus den Reflexionskurven in Abb. 5.19 errechneten SLD-Profile in einem 3-dim Plot. Die Streulängendichte ρ_{SLD} ist gegen die Gesamtfilmdicke z des Polymers und der Quellzeit $t = (0 - 72)$ min aufgetragen. Für eine bessere Übersicht der Zunahme der Polymerschicht liegt die Polymer-Luft-Grenzfläche bei $z = 0$ nm hinten rechts und die maximale Einwirkzeit t hinten links. Mit t nimmt die Filmdicke zu und ρ_{SLD} ab.

In Abbildung 5.21 sind die Resultate der Simulation gegen die Einwirkzeit t aufgetra-

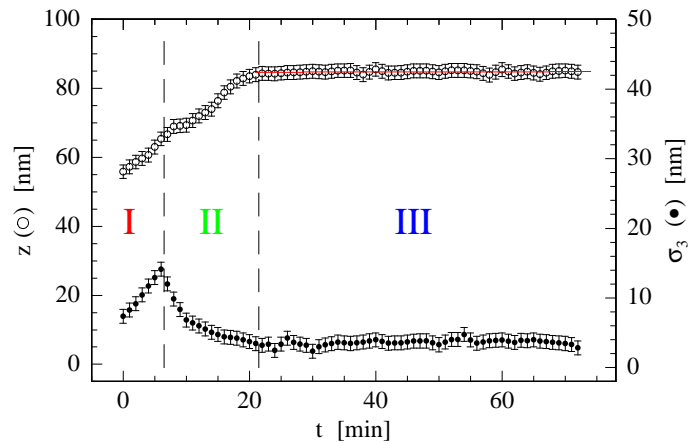


Abbildung 5.21: Unterteilung der drei Zeitintervalle (I), (II) und (III) entsprechend des Verlaufs der Oberflächen-*rms*-Rauigkeit σ_3 (●) und der Gesamtschichtdicke z (○). Plots sind gegen die Zeit t der in der Toluol-Atmosphäre gelagerten Probe mit dem mittleren Fehler aufgetragen. Die Sättigungsschichtdicke $d_{sat}^{40^\circ}$ im Intervall III wurde mit einem linearen *fit* (Linie) berechnet.

gen. Während die linke Achse die Gesamtschichtdicke z des Polymers zeigt, bezieht sich die rechte Achsenskala auf die berechnete Oberflächen-*rms*-Rauigkeit σ_3 . Analog zur vorigen Probe, zeigt die bei 40° C in Toluol-Dampf gelagerte Probe ebenso drei Zeitintervalle (I,II,III), in denen der Kurvenverlauf variiert, jedoch mit verschiedener Zeitdauer, wie in Tabelle 5.9 zu vergleichen ist. Des Weiteren unterscheiden sie sich ebenso in den Steigungen, was noch quantitativ im nächsten Abschnitt diskutiert wird.

Intervall	Quellzeit t [min]
I	0 – 6
II	7 – 21
III	22 – 72

Tabelle 5.9: Die nach Abb. 5.21 durch Verlaufsänderung der Gesamtschichtdicke z und der *rms*-Rauigkeit σ_3 abgrenzenden Zeitintervalle (I,II,III) der in 40° C gelagerten Probe.

5.3 Diskussion

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die Ergebnisse der Toluol-Dampf-Behandlung bei 30°C und 40°C separat dargestellt und kurz diskutiert. Im Folgenden werden durch Gegenüberstellung der einzelnen Resultate Vergleiche durchgeführt, um so Unterschiede wie auch Gemeinsamkeiten der auftretenden Prozesse bei den Proben herauszuarbeiten.

Dazu werden erstmals die Graphen der Polymerschichtzunahme im Verlauf der Quellzeit t aus Abb. 5.9 und 5.21 übereinander gezeigt. Im Unterschied zu den oben abgebildeten Graphen wird in Abbildung 5.22 an der linken Achsenkala der absolute Schichtzuwachs ($z - z_0$) gezeigt, bei dem z_0 als Initialwert für die Schichtdicke der toluolfreien Probe bei $t = 0$ min angesetzt ist. Auf der rechten Achse hingegen ist der prozentuale Zuwachs $\hat{z} = z/z_0$ an Filmdicke normiert auf die dazugehörige Anfangsschichtdicke z_0 wiedergegeben. Die Kurven sind gegen t aufgetragen.

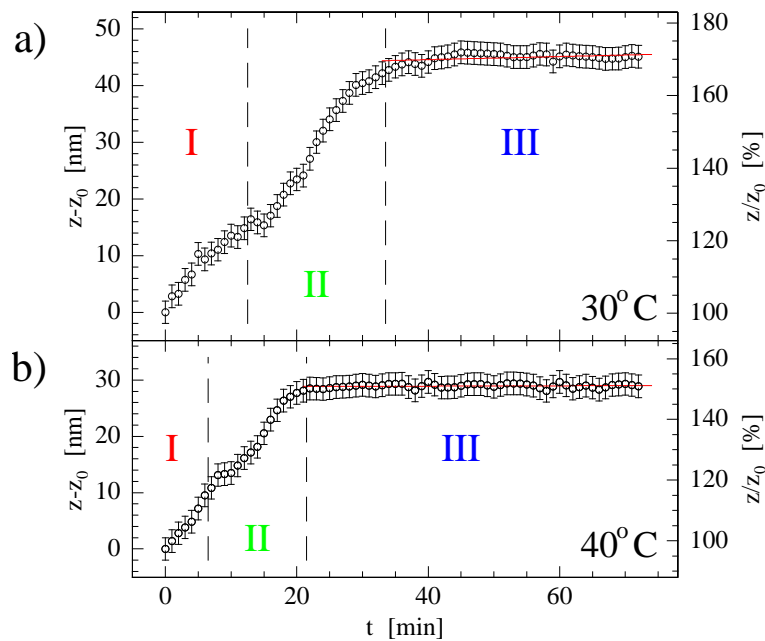


Abbildung 5.22: Gegenüberstellung der Resultate für die Zunahme der gesamten Polymerfilmdicke für die Quelltemperaturen bei 30°C in a) und bei 40°C in b). Die linke Achse zeigt mit $(z - z_0)$ den absoluten Schichtzuwachs und die rechte Achsenkalierung die relative Zunahme ($\hat{z} = z/z_0$) normiert auf die Anfangsschichtdicke der entsprechenden Probe. Die gestrichelten Linien unterteilen die gesamte Quellzeit von $t = (0 - 72)$ min in die jeweiligen Intervalle I, II und III. Die Intervalle unterscheiden sich in der Dauer Δt sowie in deren Positionen.

Aus den linearen *fit*-Geraden der Intervalle III, die als Linien in Abb.5.22 eingezeichnet sind und für die die linke Achsenskala maßgeblich ist, ergibt sich die Sättigungs- oder Gleichgewichtsschichtdicke z_{sat} , die die maximal erreichbare Filmdicke darstellt. So ergeben sich für die beiden Quelltemperaturen der absolute Polymerfilmzuwachs $\Delta z = (z_0 - z_{sat})$. Bezugnehmend auf die rechte Achse lässt sich darüber hinaus aus diesen Geraden der relative Anstieg $\hat{z} = z/z_0$ der Filmdicke entnehmen. Damit liegt der relative Schichtzuwachs der gequollenen Probe bei 30°C um 22% höher als bei 40°C. Die Werte sind nachfolgend in Tabelle 5.10 aufgelistet.

Werte	30°C	40°C	
Δz	43.5 ± 0.5	28.8 ± 0.2	nm
\hat{z}_{sat}	173 ± 1	151 ± 1	%

Tabelle 5.10: Der absolute Zuwachs der Filmdicke Δz während der gesamten Quellzeit und die prozentuale Zunahme der Polymerschicht \hat{z}_{sat} normiert auf die anfängliche Schichtdicke z_0 .

In Abb. 5.22 ist deutlich zu erkennen, dass die einzelnen Intervalle im Vergleich zu den beiden Quelltemperaturen in der zeitlichen Domäne variieren. So unterscheiden sich die Längen der Intervalle und ihre zeitliche Position auf der Zeitachse. In Tabelle 5.11 werden die Dauer Δt der einzelnen Intervalle wie auch ihr zeitliches Verhältnis $\frac{\Delta t(40^\circ)}{\Delta t(30^\circ)}$ zu den beiden Quelltemperaturen dargelegt.

Intervall	$\Delta t(30^\circ \text{C})$	$\Delta t(40^\circ \text{C})$	[min]	$\frac{\Delta t(40^\circ)}{\Delta t(30^\circ)}$	[%]
I	12	6		50	
II	20	14		70	
III	30	50		132	

Tabelle 5.11: Die zeitliche Dauer Δt der einzelnen Intervalle (I, II, III) beider Temperaturen (30°C, 40°C) sowie deren Verhältnis.

Es stellt sich heraus, dass bei der 30°C–Probe das Intervall I genau doppelt so lange dauert wie bei der 40°C gequollenen Probe. Dadurch verschiebt sich der Beginn des Intervalls II für die bei 30°C gelagerten Probe zu höheren Quellzeiten t . Bei dieser Quelltemperatur dauert das Intervall II im Gegensatz zur 40°C–Probe 70% länger. Da die Intervalle I und II bei der 30°C ausgesetzten Probe längere Zeit in Anspruch nehmen als für die 40°C–Probe, resultiert für die gesamte zur Verfügung stehende Einwirkzeit von $t = 72\text{min}$ ein chronisch kürzeres Zeitintervall III von 30min für die Probe bei $T = 30^\circ \text{C}$. Im Unterschied dazu hält die 40°C–Probe einzig im Intervall III mit 50min länger an als die 30°C–Probe und dauert somit 132% länger.

Toluolsorption

Durch Auftragung des in Abb. 5.22 dargestellten Kurvenverlaufs der Toluol-Aufnahme gegen \sqrt{t} in Abbildung 5.23, werden aus den Steigungen der linearen *fits* Gesetzmäßigkeiten für die Diffusion des Lösungsmittels in den Polymerfilm hergeleitet.

Dazu sei vorerst die Herleitung zur Aufnahme (engl.: *mass-uptake*²) des Lösungsmittels dargestellt. Der Volumenanteil des sorbierten Toluols im Film sei $\phi(t)$ mit dem entsprechenden Volumen $V(t)$ der Polymerschicht zum Zeitpunkt t . Das Volumen des trockenen Films zu Beginn der Quellzeit $t = 0$ min sei V_0 . Es ergibt sich aus der Oberfläche F der Probe und der dazugehörigen Schichtdicke: $V(t) = Fz(t)$ bzw. für den trockenen Film: $V_0 = Fz_0$. Daraus ergibt sich für den Volumenanteil $\phi(t)$ des aufgenommenen Lösungsmittels zur Zeit t :

$$\phi(t) = \frac{V(t) - V_0}{V(t)} = \frac{z(t) - z_0}{z(t)} \quad (5.2)$$

Entsprechend gilt für den Volumenanteil ϕ_{sat} des in den Film hinein diffundierten Toluols im Intervall III, in dem eine Sättigung an Lösungsmittel stattgefunden hat:

$$\phi_{sat} = \frac{V_{sat} - V_0}{V_{sat}} = \frac{z_{sat} - z_0}{z_{sat}} \quad (5.3)$$

Dabei ist V_{sat} das Volumen des Films, das bei der Sättigung an Toluol mit der maximal möglichen Sättigungsschichtdicke z_{sat} eintritt. Unter Vernachlässigung der Vergrößerung der Polymeroberfläche F durch Aufrauung während des Schwellprozesses wird angenommen: $V_{sat} = Fz_{sat}$.

Diese Annahme ist insofern gerechtfertigt, als dass durch die Analyse der $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ gerasterten Topographiebilder die Oberflächen der Polymerfilme für die Proben aus Tabelle 5.12 gering variieren.

Quellzeit Temperatur	$t = 0$ min		$t = 72$ min	
	unpräpariert	30° C	40° C (\mathcal{P})	40° C (\mathcal{E})
Fläche F [μm^2]	904.4 ± 1.8	906.9 ± 1.9	906.9 ± 2.0	905.5 ± 1.6
Abbildung	5.2c)	5.3c)	5.12c)	5.12b)

Tabelle 5.12: Die aus $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ Höhenbildern berechneten Probenoberflächen bei verschiedenen Quellzeiten und Temperaturen mit den entsprechenden Abbildungsverweisen. Die beiden Regionen der bei 40° C in Toluol-Dampf ausgesetzten Probe sind mit \mathcal{P} und \mathcal{E} gekennzeichnet.

² Aus historischen Gründen wird nach wie vor in der angelsächsischen Fachliteratur für die Lösungsmittelsorption *mass-uptake* und $M(t)$ verwendet, da sie ursprünglich gravimetrisch über die Masse bestimmt wurde.

Danach sei $M(t)$ das von dem Film aufgenommene Volumen an Toluol zum Zeitpunkt t . Im Intervall III, in dem eine maximal mögliche Sorption innerhalb der vorgegebenen Quellzeit von $t = 72\text{min}$ stattgefunden hat, beträgt die Menge an aufgenommenem Lösungsmittel M_{sat} . Danach gilt für das Verhältnis beider Quantitäten [176–179]:

$$\frac{M(t)}{M_{sat}} = \frac{\phi(t) V(t)}{\phi_{sat} V_{sat}} = \frac{z(t) - z_0}{z_{sat} - z_0} \quad (5.4)$$

In Abb. 5.23 ist die proportionale Volumenaufnahme $M(t)/M_{sat}$ (linke Achsenbeschriftung) an Toluol in den Polymerfilm gegen die Quadratwurzel der Quellzeit \sqrt{t} aufgetragen. Miteinbezogen in diese Abb. ist die *rms*-Rauhigkeit σ_3 der obersten Polymerschicht (rechte Achsenskala). Die gestrichelten Linien unterteilen den gesamten Prozess mit identischen Kurvenverläufen in die drei distinguierten Intervalle I, II und III. Die Kurven für die Temperatur bei 30°C sind in Abb. 5.23a) und für 40°C in Abb. 5.23b) gezeigt.

Die proportionale Volumenaufnahme $M(t)/M_{sat}$ an Toluol im Sättigungsbereich ergibt sich aus dem linearen *fit* im Intervall III gemäß Tabelle 5.13 für die beiden Quelltemperaturen.

Werte	30°C	40°C	
ϕ_{sat}	42.0 ± 1.7	34.1 ± 1.0	%
$M(t)/M_{sat}$	96.4 ± 2.1	98.4 ± 1.1	%

Tabelle 5.13: Der im Intervall III ermittelte Volumenanteil ϕ_{sat} und die proportionale Volumenaufnahme $M(t)/M_{sat}$ an sorbiertem Toluol in den Polymerfilm für beide Quelltemperaturen.

Diffusionskoeffizient D

Aus den Steigungen der linearen *fit*-Geraden der Abb. 5.23 lassen sich die Diffusionskoeffizienten D ermitteln. Diese geben an, wie schnell Lösungsmittel aus der Dampf-Atmosphäre in den Polymerfilm hineindiffundiert. Darüber hinaus lässt sich aus den Diffusionskonstanten der einzelnen Quelltemperaturen die Aktivierungsenergie E_A des Diffusionsverlaufs berechnen. Sie gibt an, welche Energie-Barriere zu überwinden ist, damit Toluol in den Film sorbieren kann und ist somit ein Maß, inwiefern es sich bei diesem Prozess um eine endo- bzw. exotherme Reaktion handelt.

Diffusion aus der Gasphase in nicht poröse Polymerfilme sowie Permeation durch Membranen folgen zuerst dem Prinzip der Lösung des Toluols durch Absorption an der Filmoberfläche und anschließend der molekularen Diffusion derselben durch die Polymermatrix bis Sättigung eintritt [65]. Dabei entspricht die Sättigung einer Deformation in Form

einer Volumenausdehnung des polymeren Netzwerks, in dem ein energetisches Gleichgewicht zwischen der Streckung der Polymerketten und der Mischung des Sorptivs mit dem Polymer eintritt [62]. Im Falle einer Membran findet außerdem noch Desorption durch Abgabe des Lösungsmittels an der gegenüberliegenden Grenzfläche statt, wenn diese einem niedrigeren Druck ausgesetzt ist.

Im Folgenden wird der Prozess eingehender betrachtet, bei dem das Toluol in und durch den Polymerfilm diffundiert. Crank [180] bestimmte mittels des ersten *Fickschen* Diffusionsgesetzes (1855) numerische Lösungen für verschiedene (gekrümmte) Oberflächen als Randbedingung, nämlich Diffusion in eine Kugel, in einen Zylinder sowie in eine planare Ebene. Für letzteren Fall betrachtete er als System eine Membran und einen Film. Park [181] erweiterte das mathematische Modell auf die Diffusion von Polymeren, bei dem

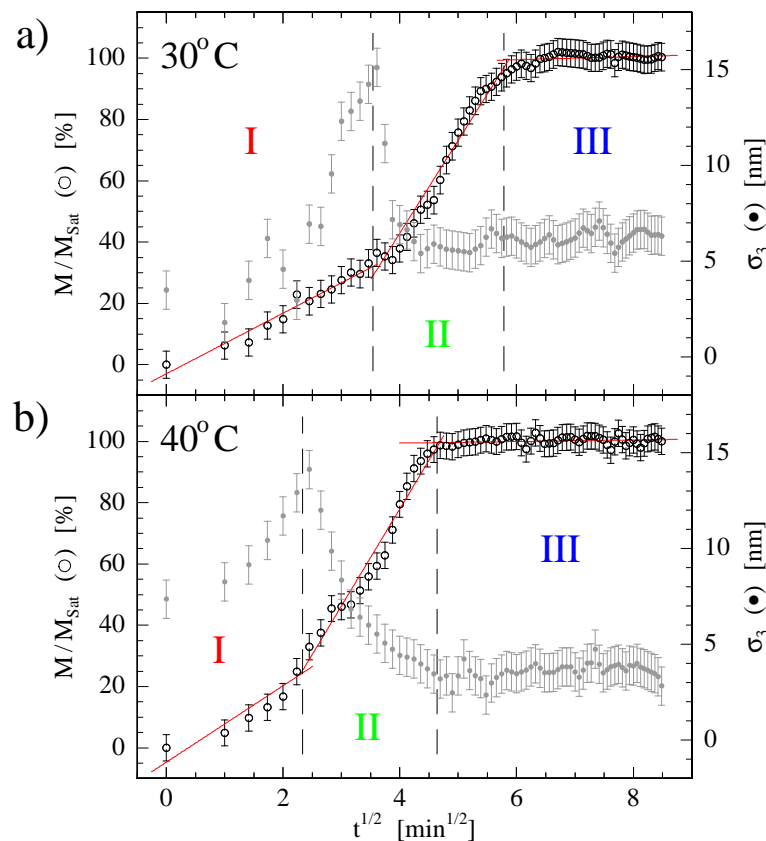


Abbildung 5.23: Vergleich der Ergebnisse für die proportionale Volumenaufnahme $M(t)/M_{\text{sat}}$ auf der linken Achsenbeschriftung und die *rms*-Rauhigkeit entsprechend der rechten Achsenbeschriftung für die eingesetzten Quelltemperaturen bei 30°C in a) und 40°C in b). Die einzelnen Intervalle sind Streulängendichte-Profile, die mittels der gestrichelten Linien jeweils unterteilt sind. Die durchgezogenen Linien resultieren aus den linearen *fits* der Kurvenssegmente und sind im Text näher erläutert.

durch Aufnahme von Lösungsmittel in den Polymerfilm der Diffusionskoeffizient variieren kann, da im Verlauf der Sorption die Viskosität des Polymers abfällt und somit das Sorptiv schneller hinein- und durchdiffundieren kann. Berens [182] und Hopfenberg [183] ermittelten durch gravimetrische Sorptionsexperimente von Hexan-Dampf in eine PS-Membran bzw. Wasser in einem Copolymer die Gleichgewichtsparameter. Auf Grundlage des mathematischen Modells von Crank und Park interpretierten sie die Diffusion von Lösungsmittel in das Polymer als einen zweistufigen Prozess, welcher sich als Linearkombination einer *Fickschen* sowie (pseudo-³ oder) *non-Fickschen* Kinetik beschreiben lässt. Danach folgt in der ersten Stufe die Aufnahme und Diffusion des Lösungsmittels in den Film, welche diffusionsbestimmt ist. In der zweiten Stufe (*non-Fickscher* Bereich) ist der Mechanismus von der Relaxation der mit Lösungsmittel-Molekülen sorbierten Polymerketten dominiert. Damit befindet sich das System in einem Zustand, in dem sich die Kettensegmente bewegen können, um so in das Gleichgewicht überzugehen. Das Polymersystem ist aus dem Glaszustand in den viskosen Bereich übergegangen und somit ist die Diffusion von der Toluolkonzentration abhängig [185, 186].

Für kurze Zeiten und insbesondere zu Beginn der Sorption kann der Diffusionskoeffizient als konstant angenommen werden und dadurch nach Gleichung 5.5 bestimmt werden [180]. Dazu wird durch Auftragung der Volumenaufnahme des Lösungsmittels $M(t)/M_{sat}$ gegen \sqrt{t} nach Gl. 5.5 der Diffusionskoeffizient D mit der Filmdicke z berechnet. Dabei wird z mit der Anfangsschichtdicke z_0 gleichgesetzt [180].

$$\frac{M(t)}{M_{sat}} = \frac{4}{z_0} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (5.5)$$

Übertragen auf das vorliegende Experiment, bedeutet dies für die beiden Quelltemperaturen, dass der Prozess im Zeitintervall I durch Aufnahme und Diffusion von Toluol in den Film bestimmt ist. In diesem Zeitfenster ist der Diffusionskoeffizient, aufgrund der monoton steigenden Kurve in Abb. 5.23, konstant. Im Intervall II ist die Steigung der *fit*-Geraden höher als im ersten. Das weist darauf hin, dass D angestiegen ist. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass für die zwei Quelltemperaturen die *fit*-Geraden den Verlauf der Teilkurve im Intervall II unzureichend beschreiben. Das ist ein Indiz dafür, dass sich D während des Intervalls verändert. Somit kann Gl. 5.5 nicht auf Intervall II angewandt werden, da die Voraussetzung nicht erfüllt ist. Die Erhöhung des Diffusionskoeffizienten lässt sich dahingehend erklären, dass Toluol schneller in und durch das aufgequollene Polymer diffundieren kann, da sich die Viskosität des Netzwerks durch Lösungsmittel-Aufnahme ständig erniedrigt. Die Erhöhung von D bedingt somit den Relaxationsbeginn

³ Crank und Park nannten den Prozess "*anomalous Fickian diffusion*" und Odani [184] "*pseudo-Ficksche diffusion*".

und damit die Diffusion der Ketten. Also sind im Intervall II beide Stufen des *Fickschen* sowie des *non-Fickschen* Prozesses zu beobachten. Im Zeitintervall III quillt das Polymer nicht mehr weiter an, es diffundiert kein Lösungsmittel mehr in den Film. Das Netzwerk hat sich durch Relaxationsbewegung der Polymerketten aufgeweitet und ist dadurch in den Gleichgewichtszustand übergegangen. Die aus den linearen *fit*-Geraden des Intervalls I in Abb. 5.23 ermittelten Steigungen ergeben nach Gl. 5.5 die Diffusionskoeffizienten D_{Blend} für Toluol bei den Quelltemperaturen 30°C und 40°C in Tabelle 5.14. Die Diffusion von Toluol in reiner Luft ist deutlich höher als in einer Polymermatrix. Dementsprechend ist davon auszugehen, dass bei einem Abstand von 1.5cm der Probe vom Lösungsmittelreservoir die Kinetik des Quellverhaltens nach ungefähr einer Minute ausschließlich durch die Diffusion des Toluols in den Polymerfilm bestimmt wird [187]. Der Diffusionskoeffizient von Toluol (D_{Luft}) ist abhängig von der Temperatur der Luft und in Tab. 5.14 aufgelistet [188].

Diffusion	30°C	40°C	[m ² /s]	Bedingung	Quelle
D_{Blend}	4.6	5.7	$\times 10^{-8}$	Tol. im tern. Blend	Messung
$D_{\text{PS}}^{\text{grav}}$	0.66	—	$\times 10^{-12}$	Tol. im PS-Film	[189]
$D_{\text{PS}}^{\text{elli}}$	0.61	@ 24°	$\times 10^{-17}$	Tol. im PS-Film	[187]
D_{Luft}	8.8	9.3	$\times 10^{-6}$	Tol. in Luft	[188]
$D_{\text{PS/PI}}$	5.0	96	$\times 10^{-13}$	D_{self} in PS/PI-Blend	[68]

Tabelle 5.14: Die im Intervall III ermittelte proportionale Volumenaufnahme $M(t)/M_{\text{sat}}$ an sorbiertem Toluol in den Polymerfilm für beide Quelltemperaturen und weitere aus der Literatur bezogene Diffusionskoeffizienten, siehe Text.

Zum Vergleich sind weitere aus der Literatur resultierende Diffusionskoeffizienten in die Tab. 5.14 mit aufgenommen. Bei der gravimetrischen Bestimmung der Toluolsorption in einem PS-Film mit $M_w = 280\text{kg/mol}$ und einer Anfangsschichtdicke von $100\mu\text{m}$ wurde bei 30°C ein Diffusionskoeffizient von $D_{\text{PS}}^{\text{grav}}$ bestimmt [189]. Dabei beträgt der aus der Massenaufnahme berechnete Volumenanteil von Toluol 20%, was bei der vorliegenden 30°C–Probe einer Quellzeit zwischen (12–13)min entspricht und genau am Übergang von Intervall I zu II liegt. Eine weitere Methode zur Ermittlung der Toluolaufnahme in PS mit $M_w = 803\text{kg/mol}$ gestattet die Messung der Filmdickenvariation mittels der Ellipsometrie. Bei einer Proben temperatur von 24°C wächst die Schicht mit einer anfänglichen Dicke von 152.7nm auf das dreifache an und es ergibt sich der Diffusionskoeffizient $D_{\text{PS}}^{\text{elli}}$ [187]. Beim Vergleich der einzelnen Diffusionskoeffizienten zeigt sich, dass die Länge der Polymerkette einen entscheidenden Einfluss auf die Diffusion hat. Ausgehend von PS als Hauptbestandteil der Mischungsserie MSI:154 ist der Diffusionskoeffizient D_{Blend} von Toluol um mehr als fünf Zehnerpotenzen größer als $D_{\text{PS}}^{\text{grav}}$ für die 121mal längere PS-Kette

bzw. um zehn Zehnerpotenzen höher als $D_{\text{PS}}^{\text{elli}}$ für das 346mal längere PS. Maßgeblich für diesen Effekt ist die Dichte der Polymerverschlaufungen in den physikalisch verbundenen Netzwerken⁴. Je höher die Vernetzung der Polymerketten ist, desto langsamer ist die Permeation des Toluolmoleküls. Diese Verschlaufungen sind abhängig von der Kettenlänge und werden in dem nachfolgenden Abschnitt über die kritische Molmasse näher behandelt.

Der Einfluss der Temperatur und der daraus folgende Geschwindigkeitsabhängigkeit des Sorptionsprozesses lässt sich mit der *Arrhenius*-Gleichung (1889) ausdrücken. Dabei wird davon ausgegangen, dass diese in dem klein gewählten Temperaturbereich $\Delta T = (40 - 30)^\circ\text{C}$ für den Diffusionskoeffizienten $D(T)$ Gültigkeit hat⁵. Somit gilt für die *Arrhenius*-Gleichung mit der allgemeinen Gaskonstante R und dem Diffusionskoeffizienten D_0 beim absoluten Gefrierpunkt:

$$D(T) = D_0 \exp\left(\frac{-E_A}{R T}\right) \quad (5.6)$$

Die Aktivierungsenergie E_A ergibt sich aus dem Verhältnis der *Arrhenius*-Gleichungen der beiden Quelltemperaturen und ist gleich der Differenz aus der Aktivierungsenergie der Desorption E_A^{des} und der Absorption E_A^{abs} von Toluol aus der Polymermatrix. Dadurch ist E_A identisch mit der Enthalpie des Prozesses [125]. Mit $E_A = -17.7\text{kJ/mol}$ handelt es sich bei der vorliegenden Diffusion um einen exothermen Vorgang, der in der Affinität des Lösungsmittels mit den eingesetzten Polymeren, ausgedrückt in den Löslichkeitsparametern δ , begründet liegt. Im Vergleich dazu ergibt sich für die Diffusion von Wasser in einem Polyelektrolyt bei 25°C ein knapp doppelt so hoher Schwellgrad von $z_{\text{sat}} = 322\%$ mit einer dreifach höheren Aktivierungsenergie von 54.6kJ/mol [179]. Das liegt in der starken Hydrophilie des mehrfach geladenen Polyelektrolytes zum (polaren) Wasser begründet.

Glasübergangstemperatur T_g

Nach Crank und Hopfenberg bleibt dabei die Glasübergangstemperatur T_g des gelösten Polymers unbeachtet. Im Zuge der Toluolabsorption phasensepariert die Polymermischung aus einer ternären Polymerschmelze zu Beginn des Schwellprozesses zu einer quartäreren Toluol-Polymerlösung. Ausschlaggebend für die Entmischung ist die Erhöhung der Mobilität der Polymerketten durch das Lösungsmittel. Die Glasübergangstemperatur definiert

⁴ Die Abhängigkeit der Permeationsgeschwindigkeit wird in analoger Weise in chromatographischen Trennverfahren, wie z.B. bei HPLC (*high performance liquid chromatography*).

⁵ Diese Annahme ist insofern gerechtfertigt, als dass es sich bei der Absorption und der Desorption von Toluol um einfache Reaktionsprozesse handelt, die weder ein vorgelagertes Gleichgewicht noch enzymatische oder katalytische Reaktionen hat [125].

dabei den Bereich, bei dem Polymerketten aus dem Glaszustand in den viskosen Zustand übergehen, indem sie entsprechend des Reptationsmodells mobil werden. Es gilt nun, die Änderung von T_g der einzelnen Komponenten zu evaluieren. Dazu wird die speziell für Polymer-Lösungsmittel-Mischungen entwickelte *Kelley-Bueche*-Gleichung 5.7 angewendet [89]. T_{g, Lsg_n} beschreibt die Glasübergangstemperatur der Lösung, T_{g, P_n} die des Polymers P_n mit $n = (\text{P}\alpha\text{MS}, \text{PS}, \text{PI})$ sowie $T_{g, L}$ die des reinen Lösungsmittels. Der thermische Ausdehnungskoeffizient α wird als universelle Konstante für das Polymer mit $4.8 \cdot 10^{-4}$ angegeben [89]. Die Volumenfraktion für das betrachtete Polymer ist ϕ_{P_n} . Es wurde ein zusätzlicher Korrekturfaktor δ_{kor} zur Originalversion der *Kelley-Bueche*-Gleichung hinzugefügt. Dieser Faktor berücksichtigt die Tatsache, dass die eingesetzte Polymerlösung einem quartäreren System entspricht und nicht einer binären Lösung. Danach wird die aufgenommene Menge an Lösungsmittel unter den einzelnen Komponenten P_n gemäß δ_{kor} aufgeteilt.

$$T_{g, \text{Lsg}_n} = \frac{\alpha_P \phi_{P_n} T_{g, P_n} + \delta_{kor_n} \alpha_L (1 - \phi_{P_n}) T_{g, L}}{\alpha_P \phi_{P_n} + \delta_{kor_n} \alpha_L (1 - \phi_{P_n})} \quad (5.7)$$

In Abbildung 5.24 ist die Änderung der Glasübergangstemperaturen für die Polymere in Abhängigkeit von der zugehörigen Volumenfraktion ϕ_P der Komponenten nach Gl. 5.7 für beide Prozesstemperaturen dargestellt. Es zeigt sich, dass $T_g(\text{P}\alpha\text{MS})$ aufgrund seines geringen Anfangswertes von $\phi^0(\text{P}\alpha\text{MS}) = 10\%$ mit zunehmender Einwirkzeit t bedeutend stärker abfällt als T_g von PS und PI.

Der entsprechend der Polymerkomponenten zugewiesene Anteil δ_{kor} an sorbiertem Toluol kann nicht eindeutig determiniert werden, aber zumindest über den Löslichkeitsparameter δ_P des gelösten Polymers im Lösungsmittel mit der Gleichung 5.8 abgeschätzt werden:

$$\delta_{kor_n} = \frac{\delta_{P_n}}{\sum \delta_{P_n}} \quad (5.8)$$

Löslichkeitsparameter δ

Der von Hildebrand *et al.* [190–192] eingeführte Löslichkeitsparameter δ spezifiziert die Löslichkeit eines Polymers in einem Lösungsmittel und ist über die Kohäsionsenergie E_{koh} der partizipierenden Bestandteile nach Gleichung 5.9 definiert mit v_m als das molare Volumen⁶ des reinen Lösungsmittels und im Falle eines Polymers mit dem molaren Volumen des Monomersegments. Der Löslichkeitsparameter entspricht der Quadratwurzel aus der

⁶ Das molare Volumen v_m ist über das Verhältnis des Volumens V zur Stoffmenge n definiert. Mit der Definition der Molmasse $M = \frac{m}{n}$ sowie der Massendichte $\rho_m = \frac{m}{V}$ ergibt sich: $v_m = \frac{M}{\rho_m}$.

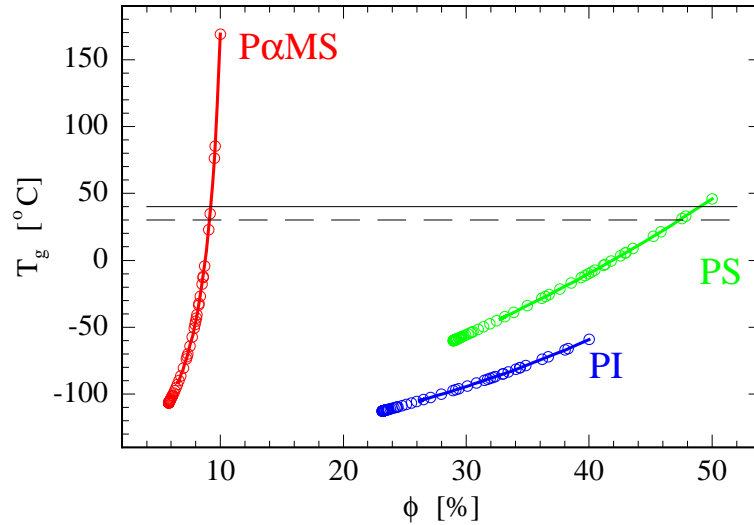


Abbildung 5.24: Änderung der Glasübergangstemperatur T_g nach der *Kelley-Bueche*-Gleichung 5.7 in Abhängigkeit von der Volumenfraktion ϕ der einzelnen Polymerkomponenten. Die Punkte (\circ) zeigen den T_g -Verlauf bei 30°C und die durchgezogene Linie bei 40°C . Die gestrichelte Linie liegt bei 30°C , während die durchgezogene horizontale Linie 40°C markiert.

Dichte der Kohäsionsenergie:

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{koh}}{v_m}} \quad (5.9)$$

Der Löslichkeitsparameter δ ist ein Maß für die Wechselwirkung der einzelnen Komponenten in der Mischung. Je kleiner die Quadratdifferenz zwischen dem Löslichkeitsparameter $(\Delta\delta_{L/P})^2 = (\delta_L - \delta_P)^2$ des Lösungsmittels L und der Polymerkomponente P ist, desto eher löst sich das Polymer im Lösungsmittel. So sind Systeme mit “ähnlichem“ *Hildebrand*-Parametern mischbar. Für die beiden Quelltemperaturen sind die Quadratdifferenzen in Tabelle 5.15 aufgelistet, aus der $(\Delta\delta_{Tol/PS})^2$ mit dem geringsten respektiv $(\Delta\delta_{Tol/PI})^2$ mit dem höchsten Wert hervorgeht. Das spiegelt ebenso die Laborerfahrung wider, bei der sich PS sofort in Toluol löst, während PI in Toluol erst nach einigen Stunden vollständig in Lösung geht.

Aus dem Produkt der Quadratdifferenz der Löslichkeitsparameter, dem Volumen der Lösung V_{mix} und der einzelnen Volumenfraktionen des Lösungsmittels ϕ_L sowie der des Polymers ϕ_P ergibt sich aus Gleichung 5.10 die Mischungsenthalpie ΔH_{mix} der Lösung [190, 193]. Die nach Hildebrand und Scott hergeleitete Gleichung gilt grundsätzlich nur für unpolare Systeme und ergibt nur positive Mischungsenthalpien, was den Einsatz auf polare Lösung ungeeignet macht und somit stark einschränkt.

$$\Delta H_{mix} = \phi_L \phi_P V_{mix} (\delta_L - \delta_P)^2 \quad (5.10)$$

Es bedarf einer Erweiterung des Löslichkeitsparameters nach Hansen [185, 194] um die konkrete Mischbarkeit einer Lösung aus Polymer und Lösungsmittel(-gemischen) quantitativ zu bestimmen. Die Werte liegen aber nicht für alle eingesetzten Polymerkomponenten vor. Für die Einheit von δ_P gilt $[(\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}] = [10^{-3} \text{MPa}^{1/2}]$ und wird deswegen in der Literatur [195] auch als "interner Druck" der Lösung bezeichnet.

Patterson nannte in der angelsächsischen Fachliteratur die kohäsive Energie auch "Kontaktenergie" ("*contact energy*") und drückte damit aus, dass E_{koh} die Energie ist, die aufgebracht werden muss, um Kontakte gleichartiger Segmente (bei langkettigen Polymeren) oder Moleküle (im Falle niedermolekularer Lösungsmittel) aufzubrechen, um heterogene Kontakte zwischen ungleichen Substanzen zu bilden [196]. Nach Hansen [185, 194] ist E_{koh} die messbare Verdampfungsenergie ΔE_v und gleich der Differenz aus der Verdampfungsenthalpie ΔH_v und dem Produkt der allgemeinen Gaskonstante R und der Temperatur T entsprechend:

$$E_{koh} = \Delta E_v = \Delta H_v - RT \quad (5.11)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitsparameters $\delta(T)$ ergibt sich nach Krevelen [61] mit dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten α , der temperaturunabhängig angenommen wird, aus Gleichung 5.12. In Tab. 5.15 sind die auf die Quelltemperaturen $T_2 = (30^\circ, 40^\circ)\text{C}$ korrigierten Löslichkeitsparameter bezogen auf die Literaturwerte $\delta(T_1)$ mit $T_1 = 25^\circ\text{C}$ wiedergegeben:

$$\delta^2(T_2) = \delta^2(T_1) \exp(-\alpha(T_2 - T_1)) \quad (5.12)$$

Änderung der Volumenfraktion ϕ

Da während des Prozesses Toluol in den Film hineindiffundiert, ändert sich die anfängliche Zusammensetzung der Schmelze mit dem Anfangsvolumen V_0 während der Quellzeit t . Nachfolgend wird die Berechnung des modifizierten Mischungsverhältnisses MSI dargestellt. Die Volumenfraktion von Toluol $\phi(t)_{\text{Tol}} = V_{\text{Tol}}/V(t)$ ist definiert als das Verhältnis des sorbierten Toluolvolumens V_{Tol} zum Volumen des aufgequollenen Films $V(t)$ zur Zeit t . Mit Gl. 5.2 ergibt sich:

$$V_0 = V(t) (1 - \phi(t)_{\text{Tol}}) \quad (5.13)$$

Das Volumen V_0 des trockenen Films setzt sich aus den einzelnen Anfangsvolumina $V_{P_n}^0$ der Polymerkomponenten ($n = \text{P}\alpha\text{MS}, \text{PS}, \text{PI}$) zusammen und ist mit $V_0 = Fz_0$ über die Anfangsschichtdicke z_0 des Films zugänglich. Zu Beginn der Behandlung sind die einzelnen Komponentenvolumina $V_{P_n}^0 = \phi_{P_n}^0 V_0$ über die anfängliche Volumenfraktion $\phi_{P_n}^0$ der

Polymere bekannt. Im vorliegenden Fall liegt die Initialmischung MSI:154 vor. Somit ergibt sich z.B. für das Volumen von P α MS in Abhängigkeit vom Anfangsgesamtvolumen V_0 und der beiden Volumenfraktionen $\phi_{P_n}^0$ der verbliebenen Polymerkomponenten:

$$V_{P\alpha MS}^0 = V_0 (1 - \phi_{PS}^0 - \phi_{PI}^0) \quad (5.14)$$

Durch Einsetzen von Gl. 5.13 in Gl. 5.14 ergibt sich die zeitabhängige Volumenfraktion $\phi(t)$ von P α MS:

$$\phi(t)_{P\alpha MS} = \frac{V_{P\alpha MS}^0}{V(t)} = (1 - \phi(t)_{Tol}) (1 - \phi_{PS}^0 - \phi_{PI}^0) \quad (5.15)$$

Somit lässt sich auf Basis von Gl. 5.2 und 5.15 die Änderung der Volumenfraktion von Toluol $\phi(t)_{Tol}$, bzw. von den Polymerkomponenten $\phi(t)_{P_n}$ in Abhängigkeit von der Quellzeit t in Abbildung 5.25 für beide Temperaturen darstellen. Dabei steigt erwartungsgemäß $\phi(t)_{Tol}$ mit der Zeit, während $\phi(t)_{P_n}$ abfällt. Entsprechend des Anfangswertes fällt $\phi(t)_{P\alpha MS}$ weitaus schwächer ab, als $\phi(t)$ von PS und PI.

Kritische Molmasse M_c

Unterhalb der kritischen Molmasse M_c sind Polymerketten ausreichend kurz, um bei Temperaturen unter ihrer Glasübergangstemperatur beweglich zu sein [56]. Dabei beschreibt $M_e = M_c/2$ die molare Masse des Polymers und mit M_M der dazugehörigen monomeren Molmasse die Anzahl der Segmente $N_e = M_e/M_M$, die sich zwischen zwei Verschlaufungspunkten (engl.: *entanglement*) befinden. Die kritische Molmasse M_c bzw. die *entanglement*-Molmasse ist eine polymerspezifische Größe und nicht von der Temperatur abhängig. Nach dem Reptationsmodell bedingen diese Verschlaufungen oder Verknäuelungen eine Verlangsamung der Diffusion der Kette aus ihrem fiktiven Tubus [197, 198]. Dabei ist davon auszugehen, dass die erniedrigte Glasübergangstemperatur bei dünnen Polymerfilmen nicht von der reduzierten Verschlaufungskonzentration abhängig ist [199].

Als einziges der eingesetzten Polymere liegt PS mit einer Molmasse unter M_c vor. Somit ist davon auszugehen, dass die PS-Ketten trotz der anfänglich höheren Glasübergangstemperatur über die gesamte Messzeit beweglich sind. Das gilt ebenso für PI, da trotz $M_n > M_c$ die niedrige Glasübergangstemperatur eine Relaxation ermöglicht. NMR-Messungen [200] eines Polymerblends aus niedermolekularem PI ($M_n = 1\,233\text{g/mol}$, $N = 13$) sowie kurzkettigen, teils deuterierten PS-d3 ($M_n = 2\,048\text{g/mol}$, $N = 14$ und somit ähnlich dem eingesetzten PS) ergaben die jeweiligen Selbstdiffusionskoeffizienten D_{self} der einzelnen Komponenten. Abhängig von der Mischungszusammensetzung variierte dabei

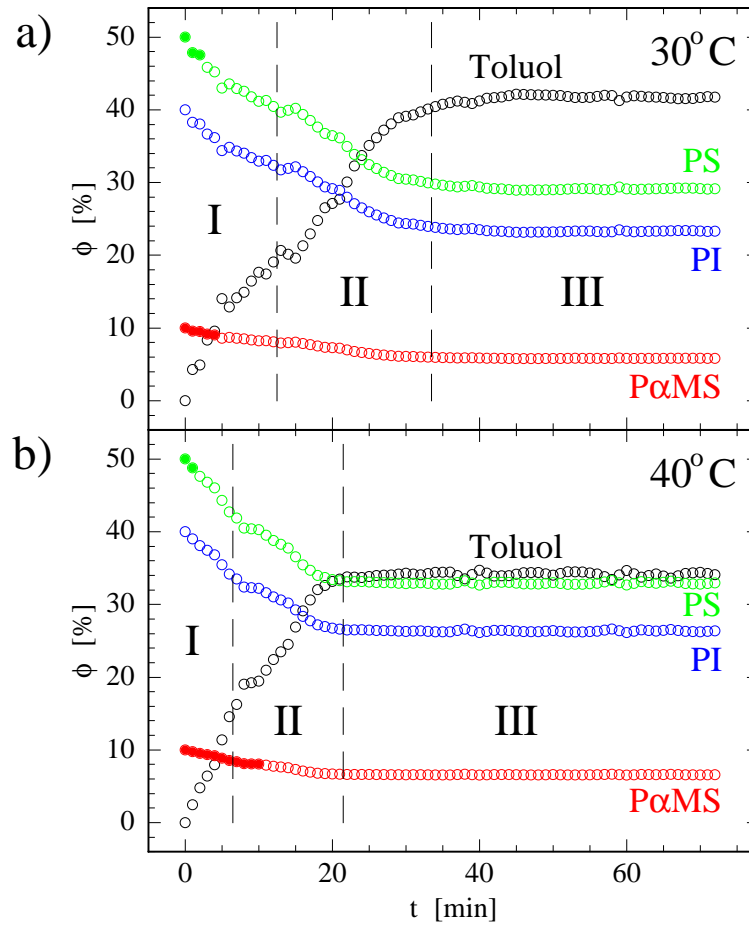


Abbildung 5.25: Verlauf der Volumenfraktion der eingesetzten Komponenten (Toluol und Polymere) mit der Quellzeit t bei 30°C in a) und bei 40°C in b). Die gestrichelten Linien unterteilen die einzelnen Intervalle I, II und III. Die gefüllten Symbole (\bullet) bei $\phi(\text{P}\alpha\text{MS})$ und $\phi(\text{PS})$ weisen auf den zeitlichen Bereich, in dem diese Polymere eine Glasübergangstemperatur oberhalb der Quelltemperatur haben.

D_{self} , jedoch haben beide Polymersorten in derselben Mischung einen ähnlichen Wert an D_{self} [68]. Für eine symmetrische (50gew.%) Mischung aus PS/PI sind die Selbstdiffusionskoeffizienten extrapoliert auf die eingesetzte Temperatur in Tab. 5.14 aufgelistet. Nach dem *Rouse-Modell* [201] ist für kurze Ketten mit $M < M_c$ die molare Masse M invers proportional zu der Selbstdiffusionskonstante D des Polymers und für die Wiederholeinheit N gilt somit $D \sim N^{-1}$ [202–204]. Für Makromoleküle oberhalb der kritischen Molmasse mit $M > M_c$ ist die Verschlaufung zu beachten und es gilt das Reptationsmodell mit $D \sim N^{-2}$ [198, 204]. Somit diffundieren kurze Polymere schneller als lange Ketten. Abhängig der Polymerkonzentration zeigen jedoch beide Modelle einen abweichenden Exponenten [205, 206]. Es ergibt sich für die Diffusivität im Rouse-Modell ein

Exponent von 1.2 [207] und für das Reptationsmodell ein Exponent von 2.3 – 2.4 [208]. Übertragen auf die vorliegende Toluol-Polymer-Mischung ist die kurzkettige PS-Komponente beweglicher und kann somit schneller als PI und P α MS relaxieren. Diese Eigenschaft spiegelt sich ebenso in dem verglichen zu D_{PS}^{elli} und D_{PS}^{grav} relativ hohen Diffusionskoeffizienten D_{self} der kurzkettigen PS- und PI-Komponenten im PS/PI-Blend wider.

Tropfenbildung

Initiiert durch die Toluolsorption in den Film quillt das System durch Einlagerung der Lösungsmittelmoleküle in der Polymermatrix auf. Dadurch wird die Viskosität der Mischung herabgesetzt und die Polymermischung kann phasenseparieren. Untersuchungen bei Quellversuchen in einem Temperaturbereich von (15 – 45)°C mit Toluol an einem PS/PI-Blend mit verschiedenen Molmassen der einzelnen Komponenten weisen die Tendenz zur Phasenseparation nach [209]. Dieser Prozess ist bei der 30°C behandelten Probe im Auflichtmikroskopbild der Abb. 5.1 und im RKM-Höhenbild in Abb. 5.3 dargestellt. Für die bei 40°C gelagerte Probe bilden sich auf ein und derselben Probe zwei verschiedene Bereiche aus. In denen ist zum einen Phasenseparation (Region \mathcal{P}) (Abb. 5.10a), 5.11a) und 5.12) und zum anderen Entnetzung (Region \mathcal{E}) (Abb. 5.10d), 5.11c) und 5.13) zu beobachten. Dabei kann es sich in den Bereichen \mathcal{E} nicht um Kondensation von Toluol auf der Filmoberfläche während des Quellprozesses handeln. Denn wäre dies der Fall, hätte das gelöste Polymer entlang der Schwerkraft an dem senkrecht aufgestellten Wafer ausschließlich nach unten fließen müssen. Dagegen spricht in Abb. 5.11b) das Muster, der sternförmig in alle Richtungen von der Mitte des Bildes verlaufenden Tropfen.

Es spricht vielmehr dafür, dass die Tropfenbildung erst nach der Messung bei dem Öffnen der Kammer eingesetzt hat. Denn Strukturen mit einer Tropfenhöhe von (390.5 ± 5.3) nm, wie sie in den entnetzten Bereichen \mathcal{E} vorliegen, müssten einen flacheren Abfall in den Streulängendichte-Profilen in Abb. 5.18 und dementsprechend eine höhere *rms*-Rauigkeit in Abb. 5.21 aufweisen. Diese beträgt im Intervall III lediglich (2.8 ± 0.1) nm. Demnach bildeten sich die Tropfen durch Kondensation von Toluol(-Dampf) in dem abkühlenden Polymerfilm bei der Entnahme des Zellendeckels.

Dabei kann Entnetzung entweder durch homogene bzw. heterogene Nukleation auf dem Film ausgelöst worden sein. Homogene Nukleation tritt bei lokalen Konzentrationsschwankungen in der Mischung auf, die bei der Abkühlung der Probe zum Anwachsen des Kondensationskeims (= erhöhte Polymerkonzentration) führen und dadurch Tropfenstrukturen bilden. Im Gegensatz dazu ist bei der heterogenen Nukleation durch Anwesenheit des niederkonzentrierten P α MS eine niedrigere Aktivierungsenergie nötig [85]. Diese Domäne kann als Nukleationskeim wirken, die durch die disperse Polymermatrix aus PS/PI tropfen-

fenförmig eingekapselt wird. Dieser Prozess ist in der Temper-Reihe der Mischungsserie MSI:154 in Abb. 6.26 auf Seite 141 nachgewiesen.

Letztendlich kann keine detaillierte Entscheidung über den zeitlichen Verlauf der Tropfenentstehung mit den zur Verfügung stehenden Methoden getroffen werden.

Oberflächenspannung γ

Aufgrund der geringen Abhängigkeit der Oberflächenspannung $\gamma(M, T)$ von der Molmasse M sowie von der Temperatur T des betrachteten Polymers ist diese vernachlässigbar. Für die meisten Polymere folgt eine Abweichung von γ mit $M_n = 3\,000\text{g/mol}$ verglichen mit einer unendlich langen Kette M_∞ in der Regel von weniger als 1mN/m [65]. Am Beispiel der Oberflächenspannung $\gamma = 33.8\text{mN/m}$ für PS mit $M_w = 13\,700\text{g/mol}$ und respektiv $\gamma = 34.1\text{mN/m}$ für $M_w = 44\,000\text{g/mol}$ ist der Sachverhalt nachzuvollziehen [210]. Es ist davon auszugehen, dass dies für die langkettigen Polymere P α MS und PI genauso gilt. Dagegen hat ein niedermolekulares PS mit einer Molmasse $M_n = 1\,700\text{g/mol}$ (vergleichbar dem verwendeten PS) eine höhere Oberflächenspannung von $\gamma = 39.3\text{mN/m}$ und einen Temperaturgradienten von $-d\gamma/dT = 0.077\text{mN/Km}$ [67]. Der Temperaturgradient für PS mit $M_w = 44\,000\text{g/mol}$ fällt mit $-d\gamma/dT = 0.072\text{mN/Km}$ ebenso klein aus [211]. Werte für die Oberflächenspannung sind in Tab. 5.15 zusammengefasst.

Wechselwirkungsparameter χ

Der *Flory-Huggins*-Wechselwirkungsparameter χ ist abhängig von der Molmasse des Polymers und nimmt mit Zunahme der Molmasse ab. So beträgt für eine Toluol-PS-Mischung bei 25°C mit $M_n = 72\text{kg/mol}$ des Polystyrols $\chi = 0.47$ bzw. mit $M_n = 1\,500\text{kg/mol}$ entspricht $\chi = 0.43$ [220, 221]. Die Molmassenabhängigkeit nimmt jedoch mit steigender Polymerkonzentration sowie Polymerkettenlänge ab [222]. Da nicht immer für die tabellierten Werte von χ weder die entsprechenden Polymerkonzentrationen noch die Molmasse des Polymers bekannt sind, wird nachfolgend der binäre Wechselwirkungsparameter χ mittels des *Hildebrand*-Löslichkeitsparameter von dem Lösungsmittel δ_L und der einzelnen Polymerkomponenten δ_P abgeschätzt. Dabei werden weder Temperatur-, noch Druck- sowie Konzentrationsabhängigkeit von der Polymerlösung in Betracht gezogen. Diese Variablen werden im Rahmen der "*corresponding states theory*" von Prigogine und Patterson *et al.* miteinbezogen [223–225], bedürfen aber Parameter, die für einige der eingesetzten Homopolymere nicht zur Verfügung stehen.

Nach Gleichung 5.16 wird nur der enthalpische Anteil χ_H des Wechselwirkungsparameters

Werte		Toluol	PαMS	PS	PI	
M_c	[kg/mol]	—	20 ^[212, 213]	38 ^[214, 215]	10.2 ^[216, 217]	
N_c		—	170	339	150	
N		—	1845	20	2279	
T_g	[K]	117 ^[218]	442 ^[60]	319 ^[68]	214 ^[65]	
α	[10 ⁻⁴ /K]	0.107 ^[188, 219]	5.76 ^[69]	5.13 ^[69]	6.51 ^[69]	
$\gamma(20^\circ\text{C})$	[mN/m]	—	38.7 ^[74]	39.3 ^[67]	31.0 ^[67]	
$\delta(25^\circ\text{C})$	[MPa ^{1/2}]	18.20 ^[185]	18.50 ^[220]	18.19 ^[220]	16.40 ^[220]	
$\rho_m(25^\circ\text{C})$	[g/cm ³]	0.867 ^[188]	1.065 ^[70]	1.048 ^[70]	0.960 ^[71]	
30°C	$T_{g, \text{Lsg}}$	[K]	—	442 – 167	319 – 214	214 – 161
	ϕ	[%]	0 – 42	10 – 6	50 – 29	40 – 23
	δ	[MPa ^{1/2}]	18.15	18.47	18.17	16.37
	$(\Delta\delta_{L/P})^2$	[MPa]	—	0.10	0.00	3.19
	v	[cm ³ /mol]	107.5	105.8	104.1	74.7
	χ		—	0.34	0.34	0.45
	40°C	$T_{g, \text{Lsg}}$	[K]	—	442 – 182	319 – 230
ϕ		[%]	0 – 34	10 – 7	50 – 33	40 – 26
δ		[MPa ^{1/2}]	18.05	18.42	18.12	16.32
$(\Delta\delta_{L/P})^2$		[MPa]	—	0.14	0.00	2.99
v		[cm ³ /mol]	108.5	106.4	104.1	74.7
χ			—	0.35	0.34	0.44

Tabelle 5.15: In dem oberen Teil der Tabelle sind Literaturwerte für die kritischen Molmassen M_c sowie die umgerechneten kritischen Polymerisationsgrade N_c mit denen der eingesetzten Polymere N gegenübergestellt. Die Glasübergangstemperatur T_g , der thermische Expansionskoeffizient α , der Oberflächenspannung γ , der Löslichkeitsparameter δ und die Massendichte ρ_m beziehen sich auf Literaturangaben. Der mittlere Teil zeigt berechnete Werte für die 30°C–Probe und der untere Abschnitt für die 40°C–Probe, wobei die Volumenfraktionen ϕ aus den Messungen stammen und Grundlage zur Berechnung der entsprechenden Glastemperaturen $T_{g, \text{Lsg}}$ der Polymerlösungen sind. Für weitere Erläuterungen siehe Text.

mit der allgemeinen Gaskonstanten R bei der absoluten Temperatur T ermittelt.

$$\chi_H = \frac{v_{seg}}{RT} (\delta_L - \delta_P)^2 \quad (5.16)$$

Das molare Volumen v_{seg} eines Segments entspricht mit $V_{seg} = v_{seg}/N_A$ dem Segmentvolumen V_{seg} des jeweiligen Polymermonomers respektive des Toluolmoleküls und wird üblicherweise in Tabellenwerken [65, 67, 74] mit einem Referenzwert von $V_{seg} = 100 \text{ \AA}^3$

angegeben. Dabei lässt sich v_{seg} nach der *Lorentz-Berthelot*-Mischungsregel⁷ [226, 227] mit $v_{seg} = (v_L \cdot v_P)^{-\frac{1}{2}}$ aus dem geometrischen Mittel der molaren Volumina der beteiligten Komponenten einsetzen [190, 228]. Voraussetzungen zur Berechnung von χ_H nach Gl. 5.16 sind: (a) eine ideale, homogene Mischung, (b) keine Volumenänderung beim Mischen, (c) unpolare bzw. schwache Polarisierbarkeit der Komponenten und (d) Wechselwirkung nicht rein repulsiver Natur zwischen ungleichartigen Substanzen [229, 230]. Genannte Eigenschaften führen grundlegend zu einem enthalpischen Anteil des Wechselwirkungsparameters χ und genügen der ursprünglichen *Flory-Huggins*-Theorie (FH). Für die Modifizierung des Gittermodells von FH bedarf es einem Korrekturterm [190, 231] zu χ_H , der dem entropischen Anteil χ_E des Wechselwirkungsparameters χ entspricht:

$$\chi = \chi_H + \chi_E \quad (5.17)$$

Für unpolare Polymersysteme nimmt χ_E einen Wert zwischen 0.3 und 0.4 an [67] und wird im Allgemeinen auf $\chi_E = 0.34$ festgelegt [193, 232, 233], so auch in der Berechnung der Wechselwirkungsparameter in Tab. 5.15 und 5.16 nach Gl. 5.16 und 5.17.

Polymer	χ	T [°C]	ϕ	Quelle
PαMS	0.34	30	0.06	berechnet
	0.35	40	0.07	berechnet
	0.48 – 0.65	25	0.3 – 0.7	[234]
	0.463 – 0.465	30	k. A.	[235]
PS	0.34	30	0.29	berechnet
	0.34	40	0.33	berechnet
	0.41 – 0.37	22 – 30	0.29 – 0.50	[236]
	0.22 – 0.24	24	0.36 – 0.50	[237]
	0.32 – 0.37	25	0.2 – 0.6	[238, 239]
PI	0.45	30	0.23	berechnet
	0.44	40	0.26	berechnet
	0.36 – 0.32	25 – 55	1	[240]

Tabelle 5.16: Vergleich der berechneten χ -Werte mit denen aus der Literatur.

Aus der Literatur ergeben sich uneinheitliche Angaben für den Wechselwirkungsparameter bezüglich der Temperatur T sowie der Volumenfraktion des Polymers ϕ_P , was den konkreten Vergleich der χ -Werte teilweise inkonsistent macht. Trotzdem sind zum

⁷ Die *Lorentz-Berthelot*-Relation bezieht sich auf das geometrische Mittel der Kohäsionsenergie:

$E_{koh,12} = (E_{koh,11} \cdot E_{koh,22})^{-\frac{1}{2}}$ der Substanzen mit den homogenen 11 und 22, bzw. heterogenen Kontakten 12 der Spezies 1 und 2. Mit Gl. 5.9 folgt somit: $E_{koh,12} = \delta_{12}^2 \cdot v_{12} = \delta_1 \delta_2 \cdot (v_1 v_2)^{-\frac{1}{2}}$.

Überblick in Tabelle 5.16 die über den Löslichkeitsparameter abgeschätzten Wechselwirkungsparameter mit einigen Beispielen aus der Literatur in den relevanten T - und ϕ_P -Bereichen zusammengestellt. Im Gegensatz zu P α MS und PI liegen zum “gängigen“ Polymer PS mehr Literaturangaben vor. So existiert für die Toluol-Polystyrol-Lösung in einem Temperaturbereich von $(22 - 30)^\circ\text{C}$ eine von der Volumenfraktion von PS entsprechend $\chi = 0.455 - 0.155\phi_{PS}$ lineare Abhängigkeit [236]. Zur Berechnung wurde für die entsprechende Quelltemperatur die aus den Messungen resultierende Volumenfraktion ϕ_{PS} eingesetzt. Bei Angabe eines Geltungsbereichs für χ in Tabelle 5.16 korrespondiert dieser direkt mit dem für die Volumenfraktion ϕ .

Chemisches Potential μ

Ausschlaggebend für die schnellere Diffusionskinetik der 40°C -Probe ist der höhere Partialdruck p_{Tol} des Toluoldampfes in der Gasphase. Mit dem größeren Partialdruck geht die schnellere Sorption von Lösungsmittel in den Polymerfilm einher. Für beide Quelltemperaturen sind die Partialdrucke aus [241–243] entnommen und in Tabelle 5.17 aufgelistet. Gleichgewicht des Systems wird dann erreicht, wenn die chemischen Potentiale der Gasphasen μ^g sowie der festen Phasen μ^f entsprechend der Erläuterung in Abschnitt 1.6 gleich sind. Danach findet in der Summe keine weitere Toluolsorption in den Film statt. Da das chemische Potential nach Gl. 1.9 reziprok abhängig ist vom Partialdruck des Lösungsmitteldampfes in der gasförmigen Phase, welches wiederum abhängig von der Temperatur ist, ergibt sich für die höhere Quelltemperatur von 40°C ein niedrigeres chemisches Potential $\mu^g(40^\circ)$ als das bei 30°C .

Aufgrund des höheren Diffusionskoeffizienten $D_{\text{Blend}}^{40^\circ}$ und des niedrigeren chemischen Potentials $\mu^f(40^\circ)$ wird der Gleichgewichtszustand bei der 40°C ausgesetzten Probe schneller erreicht, was sich durch den früheren Beginn des Intervalls III im Vergleich zur 40°C -Probe bemerkbar macht.

Entropischer Effekt

Zur Minimierung der Oberflächenenergie müsste das PS mit der höchsten Oberflächenspannung γ der beteiligten Komponenten nicht an die Oberfläche diffundieren. Die SLD-Profile zeigen dies jedoch anhand der Erhöhung von ρ_{SLD} an der Grenzfläche zur Luft. Dementsprechend ist für die Diffusion an die Oberfläche ein konkurrierender Effekt maßgeblich, nämlich der entropische.

Dabei ist die Entropie proportional zu der Zustandszahl möglicher Konformationen Ω der Kette [59]. Im Gittermodell entspricht diese der Anzahl der Monomere N der Kette.

Dadurch zeigen hochmolekulare Polymere eine höhere Entropie, die sie aber aufgrund der höheren Anzahl benachbarter Segmente aus der eigenen sowie umliegender Ketten in ihrer Flexibilität einschränkt, womit der größere Entropiebeitrag im Vergleich zu kürzeren Ketten nicht erreicht wird. Für die Entropie-Änderung gilt mit der *Boltzmann*-Konstante k_B :

$$\Delta S = k_B \ln \Omega = k_B \ln N \quad (5.18)$$

Somit bedeutet Minimierung der konformativen Entropie⁸ eine Verringerung der möglichen Kettenkonformationen [95] und im umgekehrten Schluss eine Erhöhung der räumlichen Anordnung der Monomere in der Kette zueinander. Da an der Oberfläche benachbarte Ketten fehlen, liegen die Polymere an dieser nicht komprimiert vor, sondern diffundieren zur Erniedrigung des Ordnungszustandes an die Oberfläche. Dadurch resultiert der dominierende Entropiebeitrag ΔS aus der größeren Konformationsmöglichkeit der grenzflächennahen Polymerknäuele [247]. Dies wird durch die erhöhte Segmentbeweglichkeit [248] an der Oberfläche sowie der bevorzugten Anreicherung der Endgruppen [96, 249] an dieser begünstigt. Da kurze PS-Ketten vorliegen, verglichen zu den restlichen Polymerkomponenten, sind sie zum einen mobiler (entsprechend des Reptationsmodells mit $D \sim N^{-2}$) und zum anderen nicht ineinander verschlauft (da $M_n < M_e$ gilt). Deswegen ist das kürzere PS für die Oberflächendiffusion prädestiniert.

Bei vergleichenden Messungen mittels “*lateral force microscopy*“ LFM [250, 251] und “*force modulation microscopy*“ FMM [252, 253]⁹ an Polymerfilmen von Mischungen aus polydispersen PS mit einer breiten Molmassenverteilung von $M_w/M_n = 2.84$ [254] sowie Mischungen von PS mit verschiedenen Kettenlängen [22, 32] bzw. Mischungen aus protonierten hPS und kurzkettigeren, deuterierten dPS [22, 255], resultiert trotz der höheren Oberflächenspannung γ Diffusion der kurzen Polymerkette an die Oberfläche. Experimente mit deuterierten Spezies wurden mit Neutronen-Reflektometrie und SIMS (“*secondary ion mass spectroscopy*“) realisiert. Entsprechendes ergaben Messungen an Mischungsfilmen aus PS ($N = 41$) und PMMA¹⁰ ($N = 37$) trotz identischer Kettenlängen, dass sich das PMMA mit dem größeren γ -Wert an der Oberfläche anreichert [22, 256].

⁸ Die konformative Entropie und für kleine Moleküle die konfigurative Entropie ist ein Maß für die Anzahl der Minima der potentiellen Energie des Systems [244, 245], wie sie in den Konformationsisomeren des Cyclohexans z.B. beobachtet wird [246].

⁹ LFM und FMM sind methodische Abwandlungen des RKMs und werden im *contact mode* durchgeführt. Beide Prinzipien ermöglichen die gleichzeitige Erfassung der Topographie wie auch der mechanischen Eigenschaft der Oberfläche.

¹⁰PMMA: Polymethylmethacrylat ist wie Polycarbonat ein organisches (transparentes) Glas und als Acrylglas unter den Handelsnamen Plexiglas[®] bekannt.

5.4 Zusammenfassung

Als treibende Kraft zur Diffusion des Systems ist in der Regel die Minimierung der Oberflächenenergie verantwortlich. Die Polymermischung phasensepariert und die einzelnen Komponenten diffundieren entsprechend ihrer Oberflächenspannung an die Grenzfläche zum Substrat bzw. zur Luft. Dabei konkurriert aufgrund des hohen Wertes der Oberflächenspannung P α MS mit PS. Beide Komponenten erreichen aufgrund der Toluolsorption eine Glas temperatur unterhalb der Prozesstemperatur und sind somit mobil. Da jedoch PS mit der kürzesten Kettenlänge vorliegt, diffundiert es schneller und dominiert somit den Prozess. Aufgrund entropischer Effekte reichert es sich entgegen der höheren Oberflächenenergie zur Luft-Polymer-Grenzfläche an und verarmt zum Substrat hin, was an den Streulängendichte-Profilen zu erkennen ist. Aus diesen ist mit steigender Quellzeit eine Erhöhung von ρ_{SLD} an der Luft-Polymer-Grenzfläche bzw. eine Erniedrigung derselben am Substrat in Form einer Absenkung der SLD bis unter dem Maximalwert von $\rho_{\text{SLD}}(\text{P}\alpha\text{MS})$ zu entnehmen. Das ist ein Indiz, dass in dieser Zone kein PS vorhanden ist. Wogegen bei der höheren Quelltemperatur die Streulängendichte weitaus tiefer abfällt als bei der 30°C-Probe, nimmt in diesem Bereich die Konzentration an P α MS zum Substrat hin ebenso wie PS, wenn auch nicht so stark, ab. Ursächlich dafür ist der höhere Partialdruck des Lösungsmittels in der Gasphase und dementsprechend das niedrigere chemische Potential in der Lösung. Dieser verursacht zu Beginn des Quellprozesses eine größere Aufnahme an Toluol bei 40°C und führt dadurch zu einer Absenkung der Viskosität in dem Polymerfilm. Dies wiederum sorgt für eine schnellere *Ficksche*-Diffusion des Toluols in das Polymer im Intervall I, was zu einer früher eintretenden Relaxation der Polymerketten im Intervall II und der darauffolgenden Sättigung des Films führt. Da die Prozesse schneller ablaufen als bei der niedrigeren Quelltemperatur, wird bei 40°C insgesamt weniger Toluol aufgenommen (ϕ_{sat}) und somit resultiert eine geringere Zunahme der Schichtdicke (\hat{z}_{sat}). In Tab. 5.17 sind zum Vergleich die signifikanten Größen, wie der Partialdruck des Toluols p_{Tol} in der Dampf-Phase, der Diffusionskoeffizient D_{Blend} für die Lösungsmittelsorption in den Film, der aufgenommene Toluol-Volumenanteil ϕ_{sat} im gesättigten Bereich sowie der prozentuale Sättigungsschichtdickenzuwachs \hat{z}_{sat} und jeweils deren Verhältnisse aus den beiden Quelltemperaturen zusammengefasst.

Größen	30° C	40° C		$\frac{40^\circ}{30^\circ}$	
p_{Tol}	4.9 ± 0.1	7.9 ± 0.2	kPa	161	%
D_{Blend}	4.6 ± 0.2	5.7 ± 0.3	$\mu\text{m}^2/\text{s}$	124	%
ϕ_{sat}	42.0 ± 1.7	34.1 ± 1.0	%	81	%
\hat{z}_{sat}	173 ± 1	151 ± 1	%	87	%

Tabelle 5.17: Zusammenfassung der Toluol-Partialdrucke p_{Tol} , der Diffusionskoeffizienten D_{Blend} , der Toluol-Aufnahmen ϕ_{sat} und der normierten Filmdickenzuwächse \hat{z}_{sat} . Zum Vergleich sind die Verhältnisse der Größen aus den zwei Quelltemperaturen aufgelistet.

6 Strukturbildung durch Tempern

Entsprechend der in Kapitel 4 erwähnten Tempermethode galt es die eingesetzten Proben zu behandeln. Dabei wurde bei diesen ternären Polymermischungsfilmern jeweils die Mischungszusammensetzung ihrer einzelnen Komponenten zueinander variiert. Dementsprechend verschieden sind die Ausgangsmorphologien der Tempererien.

Zunächst werden die Strukturen aus den RKM-Messungen ermittelt und mit denen aus den GISAXS-Methoden verglichen.

6.1 Mischungsverhältnis MSI:154

Im Folgenden werden die Messergebnisse der Mischungsserie mit dem gewichtsanteiligen Mischungsverhältnis von $P\alpha MS:PS:PI=1:5:4$ (MSI:154) abhängig von der Temperzeit dargestellt.

Anhand der Mikroskopiebilder lassen sich tendenzielle Entwicklungen der Strukturen auf der Oberfläche makroskopisch veranschaulichen. Für einen detaillierten Blick auf die Topographie wurden außerdem die mit RKM vermessenen Höhenbilder herangezogen. Diese zeigen zusätzlich Strukturen im mikroskopischen Bereich auf. Letztendlich werden die Proben quantitativ anhand der GISAXS-Messungen und den PSD-Graphen charakterisiert, aus denen schließlich die *in-plane* Längenstrukturen ξ zu extrahieren sind.

Um einen ersten Einblick in den Vorgang der Temperung zu erhalten, werden zu Beginn anhand der Mikroskopiebilder bei einer 100fachen Vergrößerung in Abbildung 6.1 vier signifikante Messungen der Temperserie MSI:154 gezeigt. Dabei handelt es sich um Proben, die verschiedenen langen Temperzeiten bei konstanter Temperatur von 85°C ausgesetzt wurden. In Abbildung 6.1a) ist ein frisch präpariertes, nicht getempertes Exemplar zu sehen. Dagegen ist in b) ein 7min, in c) ein 40min und schließlich in Teilbild d) ein maximal in der Temperzeit dieser Serie von 500min Exemplar dargestellt.

Abbildung 6.1a) zeigt, dass der Polymerfilm der ungetemperten Probe durch das *spin-coat*-Herstellungsverfahren eine im Vergleich zu den getemperten Proben gleichmäßig leicht strukturierte, mit Polymermaterial vollständig bedeckte Oberfläche aufweist.

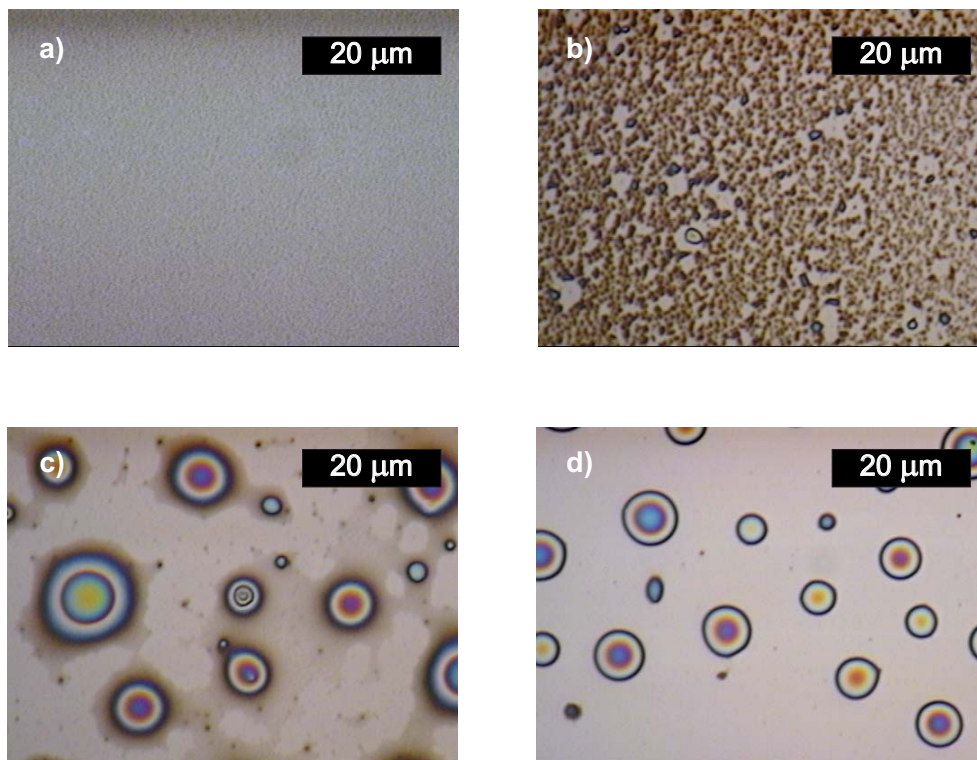


Abbildung 6.1: Ausgewählte Mikroskopie-Aufnahmen der Temperserie MSI:154 bei 100facher Vergrößerung einer in a) 'as prepared', in b) 10 min, in c) 30 min und in d) 500 min Temperung bei 85°C.

Wird die Probe nun 7 min lang getempert (Abb. 6.1b)), entwickelt sich der Polymerfilm zu einer nicht mehr zusammenhängenden Schicht aus ungleichförmigen Inseln verschiedener Ausdehnung, die durch Bereiche mit teils erhöhter Materialkonzentration gekennzeichnet ist. In diesem Stadium nimmt der Bedeckungsgrad evident ab.

Am Ende des Stadiums, bei dem der Film 40 min getempert wurde (Abb. 6.1c)), entstehen stereotypische Tropfenstrukturen, deren Radien sich deutlich unterscheiden. In dieser Phase ist die Materialanhäufung noch nicht abgeschlossen, da sich zwischen den einzelnen Inseln wie auch in deren Umgebung flache Stege aus Polymer befinden, erkennbar an den dunklen Schatten. Die *rms*-Rauigkeit beträgt dabei (46.4 ± 2.3) nm.

In der letzten Phase der Entmischung haben die Tropfen verglichen zur vorherigen Probe der Abb. 6.1c) einen annähernd gleichen Durchmesser. Die Stege zwischen den Inseln sind verschwunden und deuten auf einen endgültigen Massentransport des Polymers auf makroskopischer Skala hin. Die *rms*-Rauigkeit ist auf (71.2 ± 3.6) nm angestiegen.

Die Mikroskopiebilder der Abbildung 6.1 erlauben keine quantitative Aussage über relevante Größen, z.B. hinsichtlich der dominanten lateralen Längenskalen ξ oder des Bede-

ckungsgrades. Aus diesem Grunde werden zur Begutachtung erwähnter Größen auf der Nanometer-Skala die Topographiebilder der RKM-Messungen herangezogen. Dazu werden im weiteren Text die *rms*-Rauigkeit und der Bedeckungsgrad ausgehend von der mittleren Höhe der Probe als Schwellenwert stets aus den RKM-Höhenbildern des Rasterbereichs $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ ausgewertet. Für die fraktale Dimension wird der Rasterbereich $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ verwendet, wenn nicht anders vermerkt. Der prozentuale Bedeckungsgrad θ ergibt sich dabei aus der Projektion der mit Polymermaterial überzogenen Fläche zur Gesamtfläche (hier: $225 \mu\text{m}^2$) der Probe. Die einheitslose fraktale Dimension, auch *Hausdorff*-Dimension genannt, D_f beschreibt die Selbstähnlichkeit der vorkommenden Objekte auf der Oberfläche.

Um vorerst einen Gesamteindruck über die Entwicklung der Morphologien der Tropfenbildung durch die RKM-Bilder zu erhalten, wird eine Auswahl an Topographien der Temperserie MSI:154 gezeigt.

Dazu sind in Abbildung 6.2 Höhenbilder ausgewählter Temperzeiten (0, 3, 7, 20, 40, 75, 300, 500 min) mit den jeweiligen Scanbereichen von $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ (untere Reihe) und $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ (obere Reihe) mit zunehmender Temperdauer (von links nach rechts) aufgereiht.

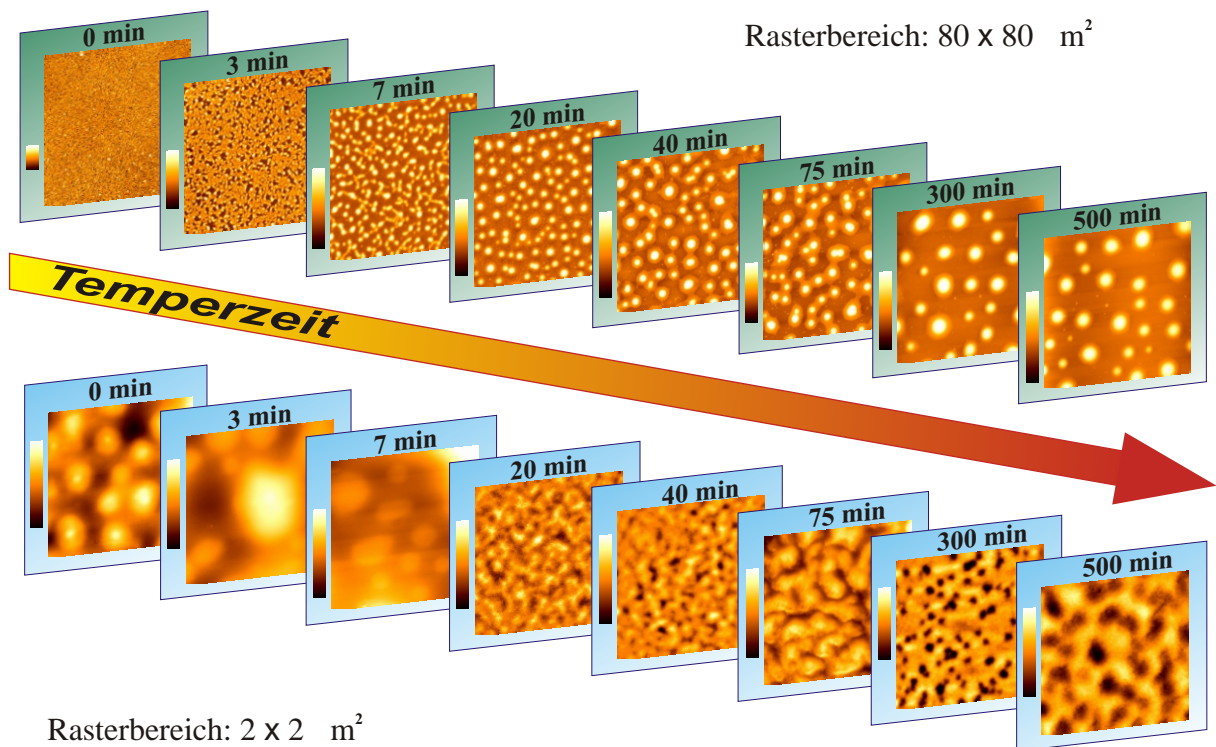


Abbildung 6.2: Höhenbilder aus RKM-Messungen der Temperserie MSI:154 mit wachsender Temperzeit bei zwei verschiedenen Rasterbereichen.

Um die verschiedenen Stadien der sich entwickelnden Oberflächenbeschaffenheit entsprechend hervorzuheben, sind vier ausgewählte Temperzeiten der präparierten Filme in den Abb. 6.3–6.6 gezeigt. In den folgenden Abbildungen sind zu den jeweils vier Temperzeiten (0, 7, 40, 500min) immer die zugehörigen RKM-Höhenbilder in einem Rasterbereich von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ und $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ wiedergegeben. Diese verdeutlichen die Tatsache, dass während des Tempervorgangs die Topographie der Filme dahingehend variiert, dass sich charakteristische *in-plane* Strukturen ξ auf verschiedenen Längenskalen bilden. Dementsprechend sind verschieden große Scanbereiche zur Betrachtung dieser notwendig und somit dargestellt.

In Abbildung 6.3 ist die ungetemperte Probe zu sehen. Sie hat eine *rms*-Rauigkeit von $(5.3 \pm 0.3)\text{nm}$. Der Bedeckungsgrad des Polymers liegt ausgehend von der mittleren Höhe des Films bei $(88.5 \pm 4.4)\%$. Aus der fraktalen Analyse ergibt sich für die Gleichförmigkeit der Inseln ein Wert von $D_f = 2.9$, was auf nicht ähnliche Konturen der Inseln auf der Probe hinweist.

Verglichen mit der *'as-prepared'* Probe zeigt die 7min getemperte Probe (Abbildung 6.4) eine deutlich erhöhte *rms*-Rauigkeit von $(44.5 \pm 2.2)\text{nm}$. Anhand der fraktalen Analyse lässt sich eine erniedrigte fraktale Dimension von $D_f = 2.44$ ermitteln. Dies deutet auf gleich werdende Umrisse der Objekte hin. In dieser Temperphase nähern sich die Partikel an und wachsen auf der Oberfläche in die Höhe, wodurch sich die mit Polymermaterial zu bedeckende Oberfläche auf $\theta = (51.6 \pm 2.6)\%$ erniedrigt.

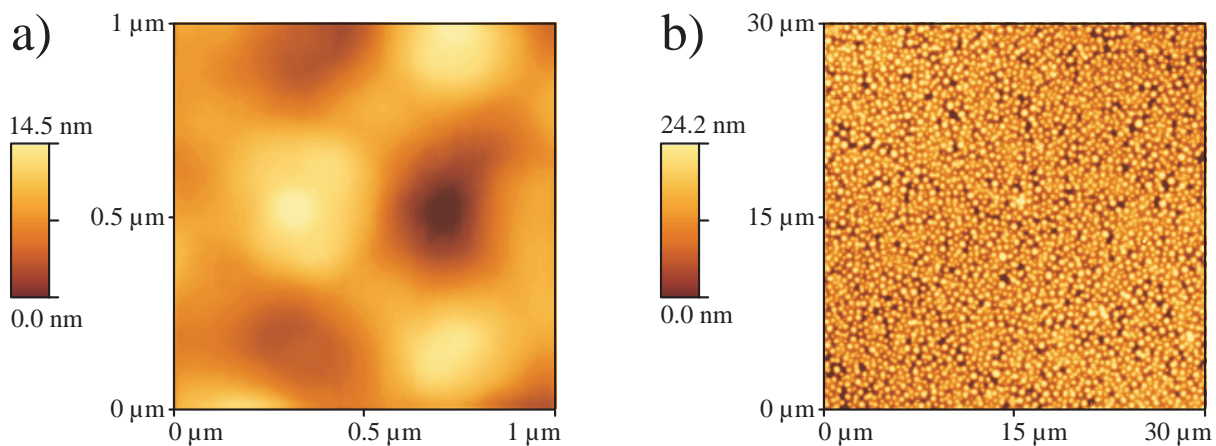


Abbildung 6.3: Höhenbilder aus RKM-Messungen der Temperserie MSI:154 (nicht getemperte Probe) abgerastert in a) mit einem Scanbereich von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ und in b) mit $30 \times 30 \mu\text{m}^2$.

Der weitere Verlauf des Tempervorgangs mit 40min Temperzeit ist in Abbildung 6.5 gezeigt. Aus den ungleich großen Inseln der vorigen gezeigten Probe ist in Abb. 6.5b) für

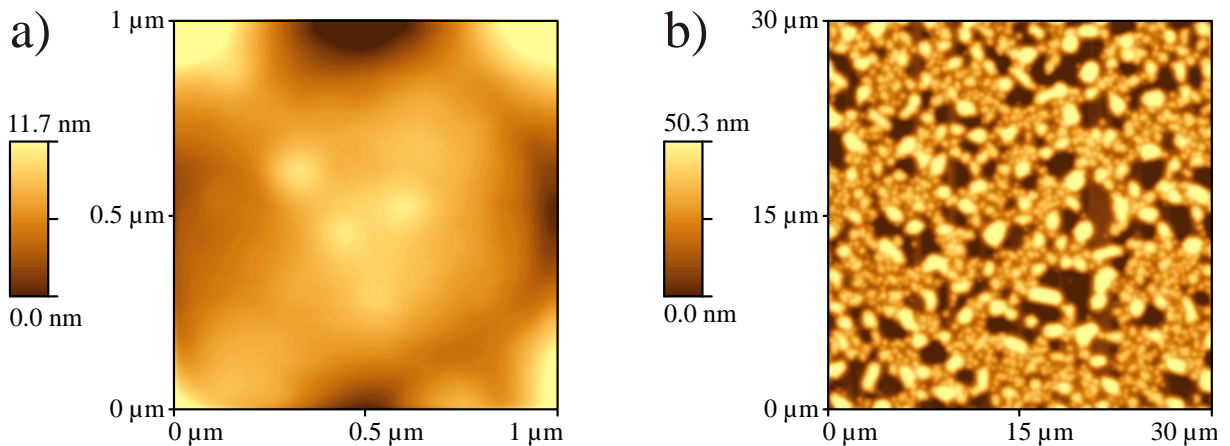


Abbildung 6.4: RKM-Topographiebilder der Temperserie MSI:154 (3min getempert) mit Scanbereichen in a) $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ und in b) $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ abgebildet.

den Messbereich von $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ eine Verteilung gleichförmiger Tropfen entstanden. Bestätigt wird dies durch die fraktale Dimension mit $D_f = 2.40$. Um die großen Tropfen sind kleinere, kranzförmig angeordnete Tröpfchen entstanden. Ein Teil dieser kleinen Inseln liegt zwischen den großen verteilt. Der Bedeckungsgrad hat sich auf $(47.8 \pm 2.4)\%$ weiter verringert.

Die gemittelte Höhe eines Tropfens zum Untergrund beträgt 191.2nm . Dementsprechend ist die *rms*-Rauhigkeit auf 46.4nm angestiegen. Die großen Inseln, sowie der Kranz um sie herum, weisen eine Feinstruktur auf, wie in der Rasteraufnahme für den $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ Scanbereich in Abb. 6.5a) zu sehen ist.

Die am längsten getemperte Probe (500min) der Mischungsserie MSI:154 zeigt, verglichen zu den vorherigen Proben in Abbildung 6.6b), ausgeprägte Inseln mit dem Merkmal, dass diese an Umfang zugenommen und respektive an Anzahl pro Fläche abgenommen haben. Des Weiteren zeigt die 40min getemperte Probe keine bemerkenswerte Ansammlung kleinerer Inseln zwischen den Tropfen. Diese haben sich gänzlich zu einem schmalen Kranz um die großen Tropfen angesammelt. Ausgehend vom Boden der Probe beträgt der Bedeckungsgrad der Inseln $\theta = (44.0 \pm 2.2)\%$. Der fraktale Selbstähnlichkeitsparameter ergibt einen Wert von $D_f = 2.40$. Die mittlere Höhe eines Objektes ragt mit 262.2nm heraus. In Abb. 6.6a) ist für den $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ Bereich die Oberfläche eines solchen großen Tropfens gezeigt. Darin ist die Feinstruktur zu sehen.

Für den detaillierten Verlauf der *rms*-Rauhigkeit σ über die gesamte Temperzeit sei auf Abbildung 6.7 verwiesen. In dieser ist zu erkennen, dass sich für die Rauhigkeit drei distinktierte Bereiche abzeichnen, die in der Abbildung durch senkrecht gestrichelte Li-

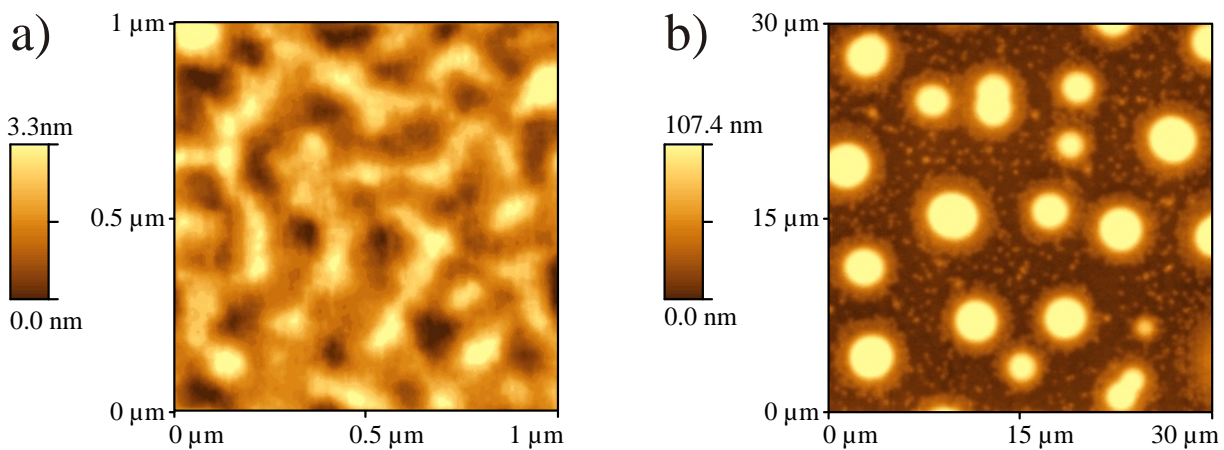


Abbildung 6.5: Aus RKM-Messungen gerasterte Topographien der Temperserie MSI:154 (20min getempert) dargestellt in Scanbereichen a) $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ und in b) $30 \times 30 \mu\text{m}^2$.

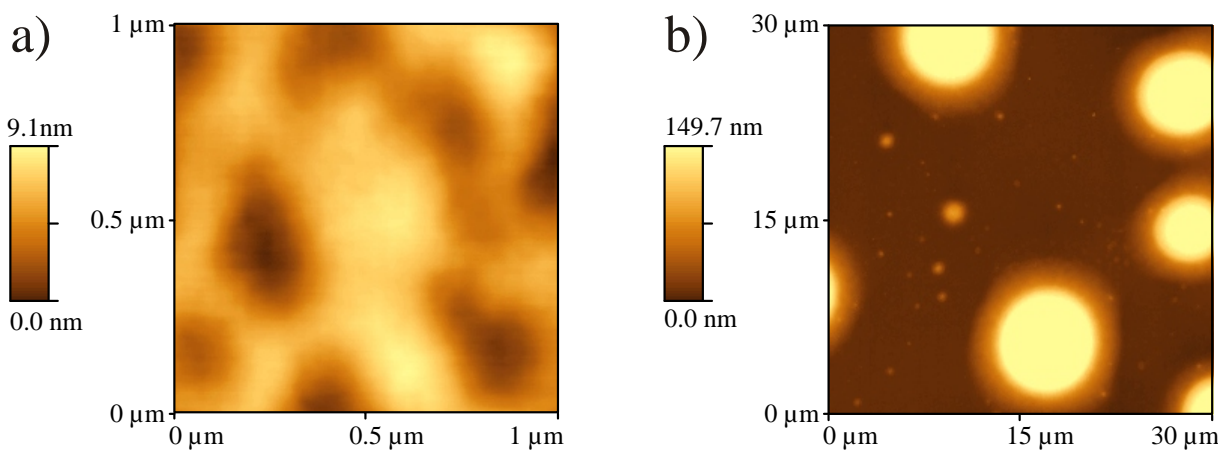


Abbildung 6.6: Höhenbilder der Temperserie MSI:154 der Probe mit der Endtemperaturzeit (500min getempert) im Scanbereich a) $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ und in b) $30 \times 30 \mu\text{m}^2$.

nien getrennt sind. Liegt die anfängliche Rauigkeit für die ungetemperte Probe bei $(5.3 \pm 0.3)\text{nm}$, so steigt sie bei der 7min getemperten Probe zum Ende der Phase I um das 8.4fache auf $(44.4 \pm 2.2)\text{nm}$ an. Während sie sich in der mittleren Phase II bis zur 100min lang getemperten Probe auf einen Mittelwert von $(46.2 \pm 1.2)\text{nm}$ konsolidiert, nimmt sie in der End-Phase III mit dem 500min getemperten Film um das 1.5fache auf weitere $(71.2 \pm 3.6)\text{nm}$ zu.

Eine ähnliche Aufgliederung in drei Phasen lässt sich bei der Begutachtung des Wachstums der Polymer-Tropfen ausgehend vom Untergrund in Abbildung 6.8 aufzeigen. Dabei hat sich die zweite Phase zu kürzeren Temperzeiten hin verschoben. Ausgehend von einer

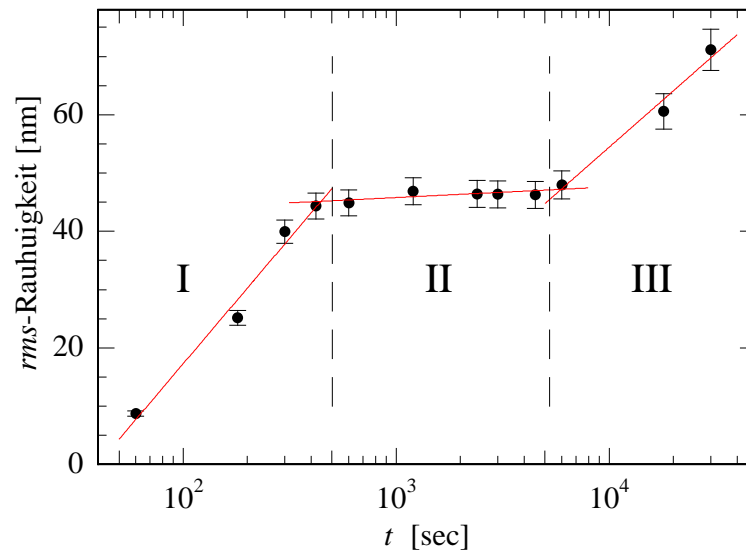


Abbildung 6.7: Verlauf der *rms*-Rauigkeit mit einem geschätzten Fehler von 5% über die gesamte Temperzeit und angepasst mit linearen *fits* in den drei Phasen (I - III).

Tropfenhöhe von (17.7 ± 0.9) nm heben sie sich in der Stufe I nach 5 min Temperung um das 7.2fache auf (128.2 ± 6.4) nm an. In der zweiten Phase II fällt der Anstieg flacher aus und ergibt in der 40 min Temper-Probe eine Höhe von (191.2 ± 9.6) nm. Diese bleibt in der dritten und letzten Phase III der Serie beinahe konstant auf einem gemittelten Wert von (194.3 ± 4.4) nm.

Wird die Entwicklung des prozentualen Belegungsgrades θ der Tropfen über das gesamte Substrat in Abbildung 6.9 betrachtet, bleibt die Einteilung (gekennzeichnet durch gestrichelte Linien) auf drei Bereiche bestehen. Dabei fällt in der Phase I der getemperten Proben nach 7 min Temperung die Belegung stark von $\theta = (84.2 \pm 4.2)\%$ auf $\theta = (51.6 \pm 2.6)\%$ ab. In der zweiten Phase II bleibt indes der Wert für θ innerhalb der Fehlerabschätzung bei einem mittleren Belegungsgrad von $(46.8 \pm 2.4)\%$ annähernd konstant. Im Vergleich zur ungetemperten Probe hat der Belegungsgrad der maximal möglich getemperten Probe der Serie um ca. die Hälfte (52.8%) abgenommen.

Als Weiteres soll zur Charakterisierung des Morphologie-Verlaufs der Mischungsserie die fraktale Dimension D_f in Abhängigkeit von der Temperzeit in Abbildung 6.10 betrachtet werden. Analog zum Belegungsgrad θ ist die Temperperiode in drei Phasen (mittels gestrichelter Linien in der Skizze) unterteilt und mit den jeweiligen linearen *fits* angepasst. Die ungetemperte Probe liegt mit dem höchsten Wert von $D_f = (2.95 \pm 0.15)$ zu Beginn der Phase I vor und endet mit einem leichten Abfall nach 7 min mit $D_f = (2.44 \pm 0.12)$. In der zweiten Phase II bleibt die *Hausdorff*-Dimension mit einem gemittelten Wert von $D_f = (2.34 \pm 0.10)$ unverändert.

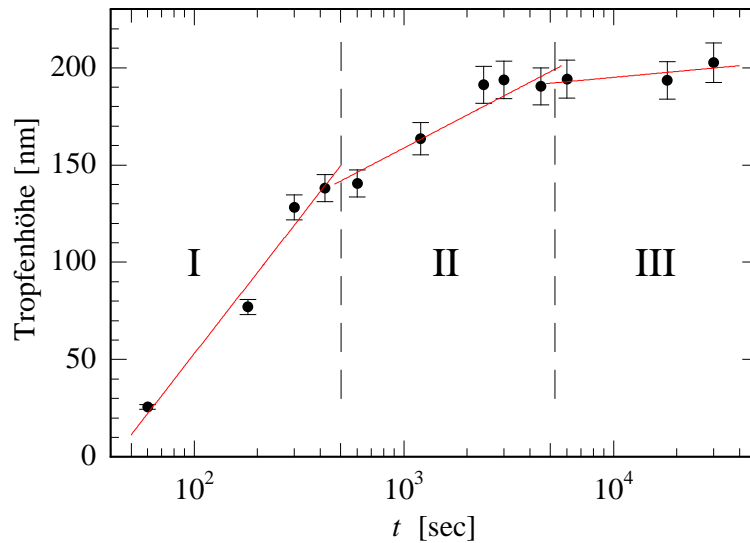


Abbildung 6.8: Wachstum der Tröpfchenhöhe mit geschätztem Fehler von 5% über die gesamte Temperzeit und angepassten linearen *fits* unterteilt in den drei Phasen (gestrichelte Linie).

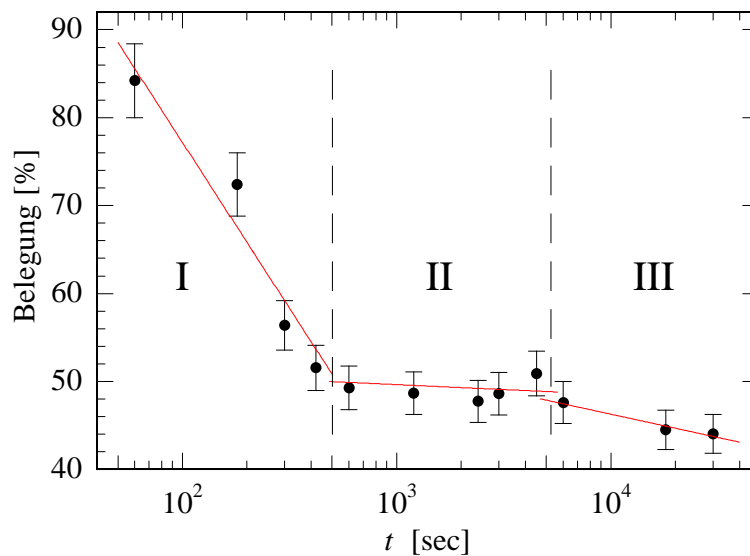


Abbildung 6.9: Abnahme des Belegungsgrades θ mit geschätztem Fehler von 5% über die gesamte Temperzeit und angepassten linearen *fits* unterteilt in drei Phasen (gestrichelte Linie).

Letztendlich werden die Tropfendurchmesser und ihre entsprechenden Kranzbreiten der in den Phase II und III erstmalig auftretenden Tropfen mit ihrer vorkommenden Anzahl aus den $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ Topographiebildern bestimmt. Die Breiten der Tropfenringe errechnen sich aus der Differenz des Tropfens samt Kranz und des an der mittleren Höhe gemessenen

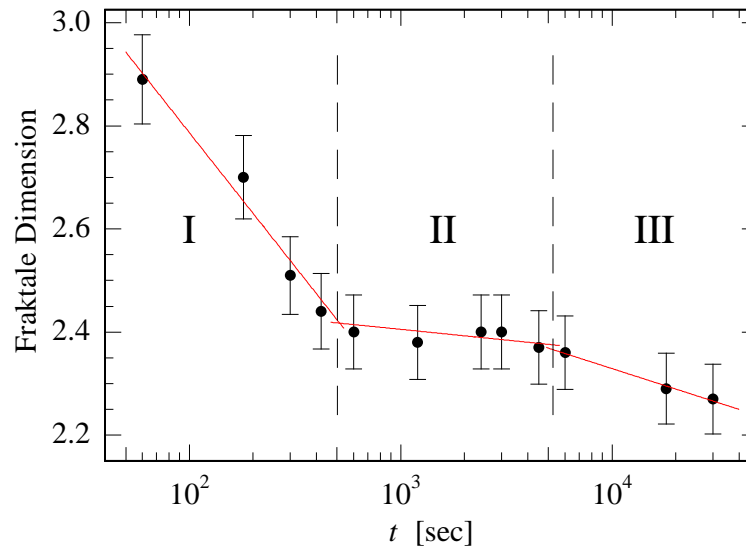


Abbildung 6.10: Änderung der fraktalen Dimension D_f mit geschätztem Fehler von 5% über die gesamte Temperzeit und angepassten linearen *fits* unterteilt in drei Phasen markiert durch gestrichelte Linie.

Tropfendurchmessers. Danach beträgt zu Beginn des Intervalls II der Tropfendurchmesser $(3.5 \pm 0.1) \mu\text{m}$ und vergrößert sich um $1 \mu\text{m}$ zum Ende hin, während sich der Kranz von $(3.2 \pm 0.2) \mu\text{m}$ auf $(4.3 \pm 0.3) \mu\text{m}$ verbreitert. Verhält sich in der mittleren Phase der Anstieg der Tropfenausdehnung analog zu dem des Kranzes, so steigt im Gegensatz dazu in Phase III der Durchmesser der Tropfen von $(4.5 \pm 0.1) \mu\text{m}$ um weitere $2 \mu\text{m}$ stärker an. Die Kranzbreite erweitert sich lediglich von $(3.2 \pm 0.2) \mu\text{m}$ auf $(4.4 \pm 0.7) \mu\text{m}$. Die Anzahl der Objekte bleibt mit einem mittleren Wert von (47 ± 2) Tropfen im Temperstadium II konstant, um schließlich auf (7 ± 1) am Ende der Phase III abzufallen. Abbildung 6.11 zeigt den in den beiden Bereichen II und III aufgeteilten Durchmesser- und Kranzverlauf der Tropfen und Ringe an. In Tabelle 6.1 sind entsprechende Werte mit der Steigung aus den *fit*-Geraden aufgelistet.

Objekte	Phase II [20 - 75] min		Phase III [100 - 500] min	
	Radius [nm]	Steigung	Radius [nm]	Steigung
Tropfen	$(3.5 \pm 0.1) - (4.5 \pm 0.2)$	(1.5 ± 0.9)	$(4.5 \pm 0.1) - (6.5 \pm 0.4)$	(3.0 ± 0.7)
Kranz	$(3.2 \pm 0.2) - (4.3 \pm 0.3)$	(1.8 ± 0.4)	$(3.2 \pm 0.2) - (4.4 \pm 0.7)$	(1.6 ± 0.2)

Tabelle 6.1: Auflistung der Tropfendurchmesser, Kranzbreite und entsprechenden Steigung aus den angefitzten Geraden für die Temperphase II und III.

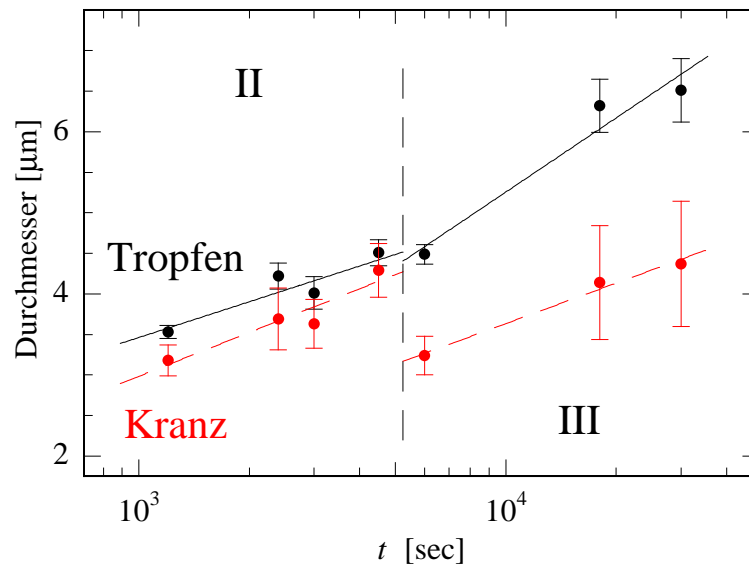


Abbildung 6.11: Verlauf des Tropfendurchmessers und der dazugehörigen **Kranzbreite** in den Temperstadien II und III mit den entsprechenden linearen *fit*-Geraden.

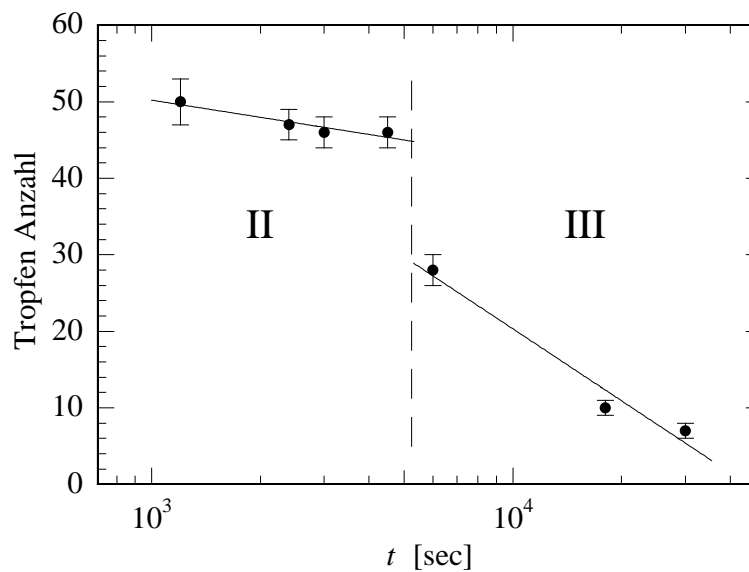


Abbildung 6.12: Anzahl der Tropfen im Verlauf der Phasen II und III.

Um eine quantitative Analyse der dominanten *in-plane* Strukturen ξ der Proben vorzunehmen, werden im Folgenden die entsprechenden GISAXS-Messungen mit den aus den RKM-Höhenbildern errechneten PSD-Kurven gegenübergestellt.

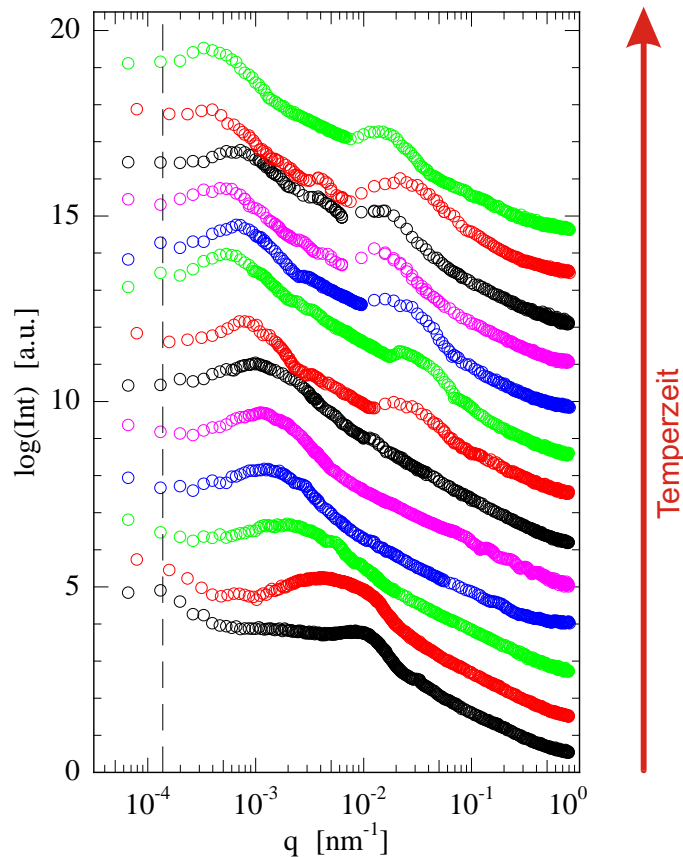


Abbildung 6.13: Aus den Höhenbildern der RKM-Messungen radial gemittelte fouriertransformierte PSD-Kurven der Temperierserie MSI:154. Die gestrichelte Linie gibt die Auflösungsgrenze der Methode bei $q = 1.323 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-1}$ an. Die Plots sind der Übersicht halber mit zunehmender Temperaturzeit in y-Richtung nach oben verschoben.

Zunächst sind in Abbildung 6.13 die spektralen Leistungsdichtefunktionen (PSD) der Rasterkraftaufnahmen der getemperten Probenserie MSI:154 gezeigt. Die unterste Kurve (schwarz) veranschaulicht die PSD-Kurve der ungetemperten Probe, während die oberste die 500min getemperte darstellt (grün), dazwischen liegen die Proben (von unten beginnend) mit den gewählten Temperintervallen von 1, 3, 5, 7, 10, 20, 40, 50, 75, 100, 300 und 500min.

Aus der Abbildung ist deutlich zu entnehmen, dass die Plots über den gesamten Temperaturbereich ein Maximum ab dem mittleren q -Bereich aufweisen. Dieser laterale Struktur-*peak* $\xi(R_1)$ wächst mit zunehmender Temperaturzeit an und verschiebt sich zu kleineren q -Werten. Eine weitere *in-plane* Struktur, und zwar $\xi(R_2)$, liegt während der gesamten Temperung vor. Sie nimmt bis zur zehnten Temperminute zu, um danach einen konstanten Wert beizubehalten. Erst ab ca. 20min Temperung treten neue Maxima in den PSD-Kurven auf. Der benachbarte Struktur-Faktor $\xi(R_3)$ erscheint auf der Oberfläche des Polymerfilms.

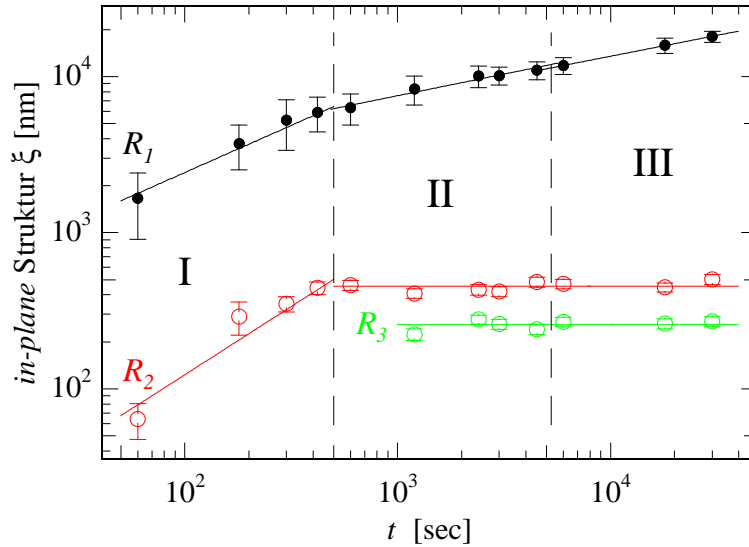


Abbildung 6.14: Auftragung der aus den RKM-Höhenbildern resultierenden *in-plane* Strukturen der Temperserie MSI:154. Mittels der linearen *fit*-Geraden sind die Struktur-*peaks* $\xi(R_1)$ und $\xi(R_2)$ mit steigendem Verlauf in den einzelnen Phasen I-III miteinander verbunden. Der mittlere Wert der *in-plane* Strukturen $\xi(R_3)$ bleibt indes konstant.

Aus den Maxima der einzelnen PSD-Kurven können die Struktur-*peaks* der Proben extrahiert werden. Diese logarithmisch gegen die Temperzeit aufgetragen, ergeben in Abbildung 6.14 die *in-plane* Strukturen ξ aus den Topographiebildern. Die Struktur $\xi(R_1)$ wächst mit (734 ± 36) nm bei der ungetemperten Probe zur Endtemperzeit hin auf $(18 \pm 1) \mu\text{m}$ auf das Doppelte an. Während $\xi(R_2)$ beginnend mit (125 ± 32) nm bei der 'as prepared' Probe zunimmt, bewahren nachfolgende Temperproben ab 20 min Temperzeit einen konstanten Wert von (453 ± 11) nm. Der angrenzende Strukturfaktor $\xi(R_3)$ zeigt über die gesamte Temperung keine signifikante Änderung und bleibt mit dem mittleren Wert auf $\xi(R_3) = (257 \pm 7)$ nm fest.

Mit den entsprechenden GISAXS-Messungen können die in den PSD-Graphen auftretenden *in-plane* Strukturen ξ miteinander verglichen werden. Dazu werden die *out-of-plane* Schnitte der GISAXS-Messungen, durchgeführt an den Beamlines A2 und BW4, mit ihren *fits* in Abbildung 6.15 vorgestellt. Die Messkurven sind mit zunehmender Temperzeit übersichtlich nach oben verschoben.

Aus den *fits* lassen sich erstmalig die *in-plane* Strukturen ξ des Polymerfilms in Abhängigkeit von der Temperzeit in Abbildung 6.16 zeigen. Da die Auswertungen der *out-of-plane* Schnitte am kritischen Winkel α_c des P α MS durchgeführt wurden, stammen sie von den P α MS Domänen ab. In Abbildung 6.16 sind die aus den Messungen der einzelnen Beamlines A2 und BW4 entnommenen *in-plane* Strukturen $\xi(A_1)$ bzw. $\xi(B_1)$ und

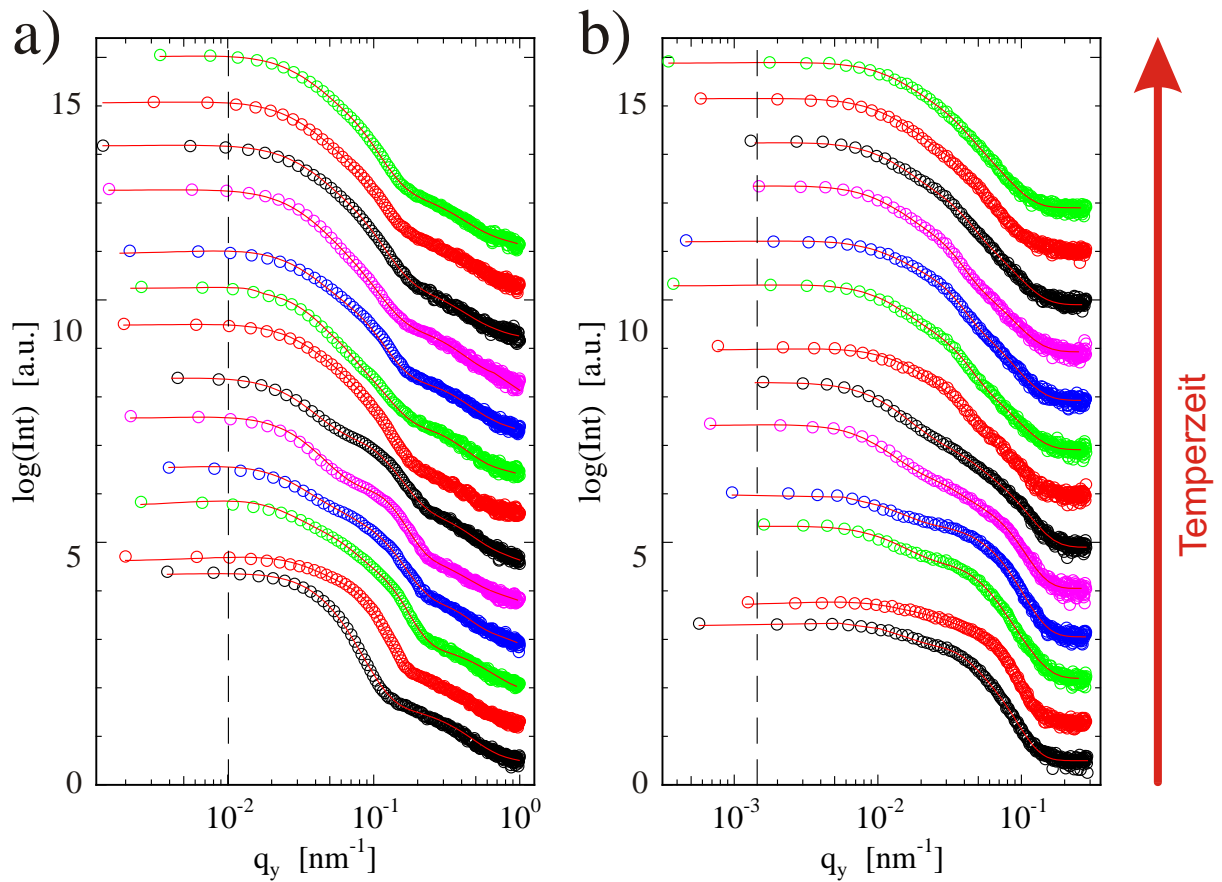


Abbildung 6.15: *out-of-plane* Schnitte der Temperserie MSI:154 für P α MS, aufgenommen an der Beamline A2 a) und an der BW4 b). Die Plots sind mit aufsteigender Temperaturzeit nach oben verschoben. Die durchgezogenen Linien stellen die jeweiligen *fits* dar. Die vertikale gestrichelte Linien geben die Auflösungsgrenze der entsprechenden Messungen für a) bei $q = 0.010 \text{ nm}^{-1}$ und b) bei $q = 1.445 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ an.

$\xi(B_2)$ gegenübergestellt. Da sich die zugänglichen Längenskalen beider Mess-Stationen in einem gewissen Bereich überschneiden (konkrete Messbereiche der Methoden sind aus Abb. 2.6 zu entnehmen), ergeben sich in guter Übereinstimmung innerhalb der Fehlerbetrachtung identische laterale Strukturgrößen für P α MS Domänen. Der mittlere Wert für $\xi(A_1)$ beträgt $(239 \pm 19) \text{ nm}$, für $\xi(B_2)$ liegt er bei $(229 \pm 16) \text{ nm}$, woraus im Rahmen der Fehler folgt: $\xi(A_1) = \xi(B_2)$. Die *in-plane* Struktur $\xi(B_1)$ aus der BW4-Messung liegt aufgrund seiner Größenordnung außerhalb der Auflösungsgrenze der A2-Beamline ($3.3 \text{ nm} < \xi(A) < 621.1 \text{ nm}$) und kann somit von dieser nicht erfasst werden. Deren Verlauf beschreibt eine S-förmige Zunahme der Strukturgröße $\xi(B_1)$. Während bei der ungetemperten Probe $\xi(B_1) = (262 \pm 13) \text{ nm}$ beträgt und bis zur fünften Temperminute schwach ansteigt, wächst sie im zweiten Regime steil auf $4 \mu\text{m}$ an, um sich in der dritten Pha-

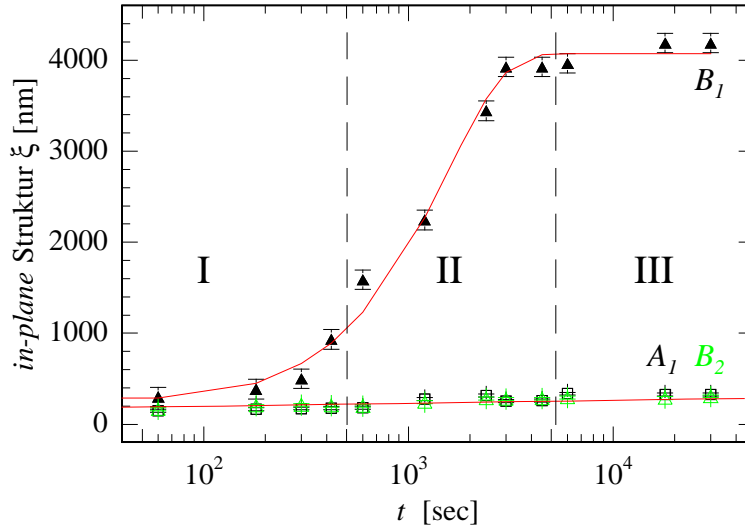


Abbildung 6.16: *In-plane* Strukturen ξ der GISAXS-Messung für P α MS. Die mit dem Viereck (\square) gekennzeichnete *in-plane* Struktur stammt aus der A2- ($\xi(A_1)$) und die mit dem Dreieck (\blacktriangle , \triangle) aus den BW4-Messungen ($\xi(B_1)$, $\xi(B_2)$). Bei einem konstanten mittleren Wert fallen $\xi(A_1)$ mit $\xi(B_2)$ zusammen (durchgezogene Linie). Für ($\xi(B_1)$) wurde der Kolmogorov-*fit* angewandt.

se ab 50min auf ($4\mu\text{m} \pm 61\text{nm}$) einzupendeln. Das Kolmogorov-Modell¹ beschreibt den zeitlichen Verlauf einer Phasenumwandlung und gibt die Zeitkonstante τ des Prozesses wieder, in der das Gleichgewicht erreicht wurde. So ergibt sich aus dem Kolmogorov-*fit* eine Zeitkonstante $\tau = (1981 \pm 83)\text{sec}$.

Aus den GISAXS-Messungen der A2-Station werden die *out-of-plane* Schnitte am kritischen Winkel α_c der PS-Komponente durchgeführt und in Abbildung 6.17 gezeigt. Aufgetragen ist der Doppellogarithmus der Intensität gegen den Wellenvektorübertrag q_y . Der Übersicht halber sind die Schnitte und die dazugehörigen *fits* mit steigender Temperzeit nach oben verschoben. Die gestrichelte Linie gibt die Auflösungsgrenze der Beamline wieder, wobei sich als obere Grenze die detektierbare Strukturgröße $\xi < 621.1\text{nm}$ ergibt. Die aus Abb. 6.17 extrahierten lateralen Längenskalen sind gegen die Temperzeit in Abbildung 6.18 aufgetragen. Aus der Entwicklung des Strukturfaktors $\xi(A_2)$ in Abb. 6.18 folgt eine 6.6fache Zunahme des Anfangswertes von (71 ± 4)nm auf (469 ± 23)nm für die getemperten Proben in der Phase A^I . Ab der siebten Minute Temperung etwa in Phase A^{II} erreicht der Verlauf asymptotisch einen festen Wert von (452 ± 10)nm. Es folgt keine weitere Veränderung. Die *in-plane* Struktur $\xi(A_3)$ steigt für die ungetemperte Probe in

¹ Mittels des Kolmogorov-Modells kann die Phasenumwandlung eines heterogenen Systems quantifiziert werden. Das auf Wahrscheinlichkeitsaussagen basierende Modell macht dabei keine Annahmen über den Mechanismus der Umwandlung. Es ermöglicht lediglich Aussagen über Wachstumsprozesse von Systemen, die aus einem metastabilen Zustand ein Gleichgewicht erreichen.

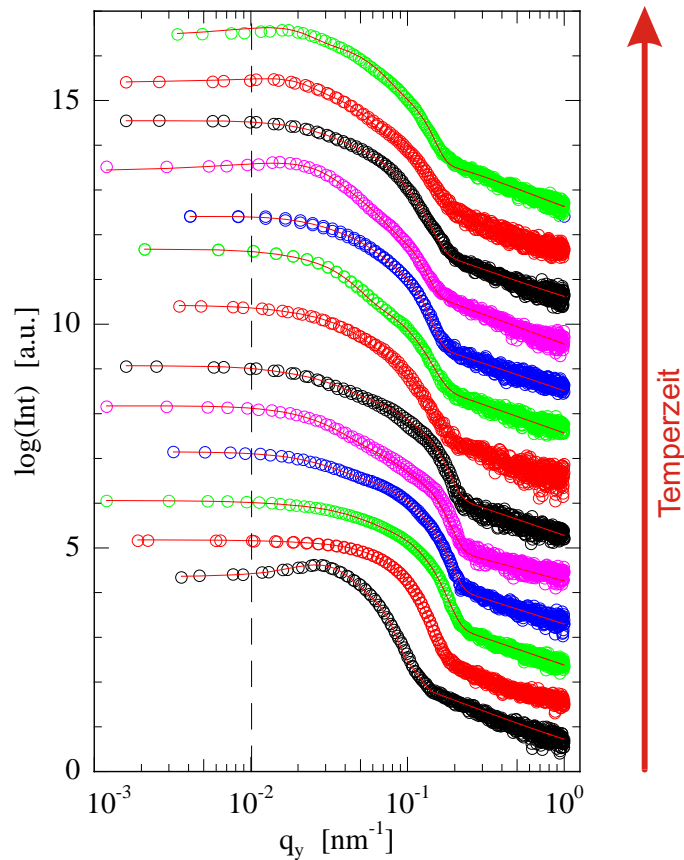


Abbildung 6.17: Logarithmische Auftragung der Intensität gegen q_y für die *out-of-plane* Schnitte der A2-Messungen am kritischen Winkel $\alpha_c(PS)$ mit entsprechenden *fits* (durchgezogene Linien). Zur besseren Übersicht sind die einzelnen Kurven mit steigender Temperaturzeit nach oben verschoben. Die Auflösungsgrenze (gestrichelte Linie) liegt bei $q_y = 0.01 \text{ nm}^{-1}$.

Phase A^I von $(60 \pm 2) \text{ nm}$ auf $(73 \pm 2) \text{ nm}$ an, um in der verbliebenen Temperphase A^{II} einen konstant mittleren Wert von $(78 \pm 3) \text{ nm}$ zu erreichen.

Durch den direkten Vergleich beider Strukturfaktoren $\xi(A_2)$ und $\xi(B_1)$ lässt sich die zeitliche Äquivalenz einzelner Regime nachvollziehen. Phase A^I der Abb. 6.18a) beginnt gleich mit der Temperung der Proben und ist nach ca. sieben Minuten abgeschlossen. In diesem Zeitfenster sind die PS-Domänen auseinander diffundiert. Danach beginnt Regime A^{II} , in der keine weitere Diffusion der Domänen stattfindet, ausgehend vom konstant bleibenden *in-plane* Struktur-Verlauf $\xi(A_2)$. Für die P α MS-Domänen verhält es sich insofern anders, als dass sie in der ersten Phase B^I (Abb. 6.18b)) der Temperung unverändert bleiben, um etwa ab der siebten Minute (am zeitlichen Ende von A^I) in Phase B^{II} stark zu variieren. Stillstand der Diffusion für P α MS setzt nach ca. 50min in Region B^{III} ein. In diesem Zeitbereich bleiben die P α MS-Domänen unverändert. Im Vergleich zu dem Beginn der Phase B^I sind sie stark vergrößert.

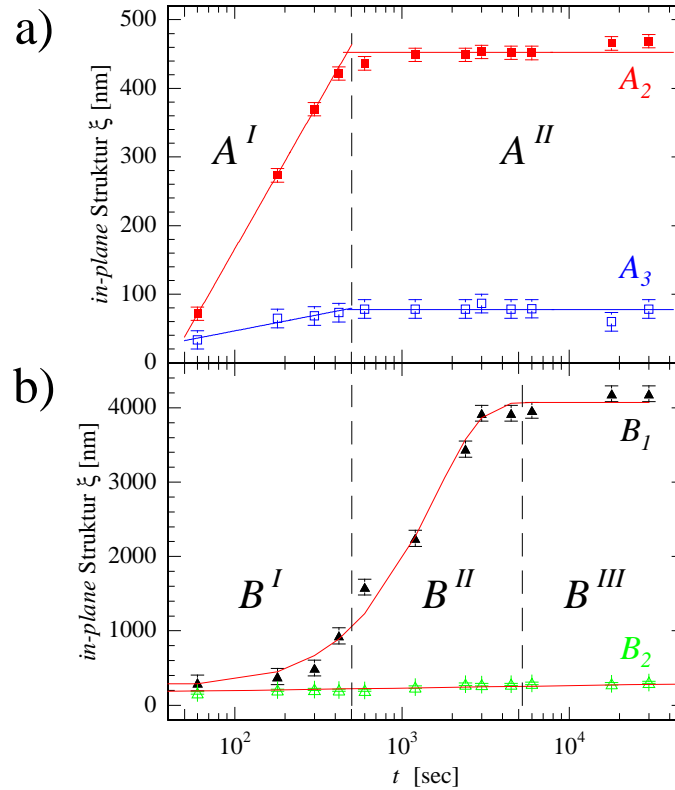


Abbildung 6.18: Verlauf der Strukturfaktoren gegen die Temperzeit in a) $\xi(A_2)$ (■), $\xi(A_3)$ (□) und in b) $\xi(B_1)$ (▲), $\xi(B_2)$ (△) resultierend aus den *out-of-plane* Schnitten der A2-Messung am kritischen Winkel $a_c(\text{PS})$, bzw. der BW4-Experimente am kritischen Winkel $a_c(\text{P}\alpha\text{MS})$. In Abb.a) sind die *peaks* $\xi(A_2)$ in beiden Temperphasen A^I und A^{II} mittels *fit* Geraden verbunden, während $\xi(A_3)$ in Phase A^I leicht steigt und in Phasen A^{II} einen mittleren Wert um (78 ± 3) nm einnimmt. Abb.b) folgt aus Abb. 6.16 mit den *in-plane* Strukturen $\xi(B_1)$ und entsprechendem Kolmogorov-*fit*, sowie dem Mittelwert $\xi(B_2) = (229 \pm 16)$ nm. Die einzelnen Phasenregionen sind durch gestrichelte Linien getrennt.

Werden nun weitere Erkenntnisse aus den GISANS-Experimenten hinzugefügt, lassen sich die oben hergeleiteten Ergebnisse aus RKM und GISAXS bestätigen bzw. erweitern. Mittels der Neutronenmessungen lassen sich eindeutig Bereiche mit deuteriertem PS von denen der protonierten Polymerkomponenten (P α MS, PI) im dünnen Film unterscheiden. Aufgrund der begrenzten Neutronen-Messzeit wurden zur Auswahl Proben markanter Temperzeiten herangezogen. Darunter befand sich der frisch präparierte, ungetemperte sowie der am längsten (mit 500min) getemperte Polymerblendfilm. Darüber hinaus wurden noch die 7 min Probe, die durch den oben erwähnten Phasenübergang $A^I \rightarrow A^{II}$ (bzw. $B^I \rightarrow B^{II}$) hervorgehoben ist, sowie die 40min getemperte Probe, die am zeitlichen Ende der Phase $B^{II} (\rightarrow B^{III})$ liegt, miteinbezogen.

Durch Auswertung der GISANS-Messungen am kritischen Winkel α_c der deuterierten Komponente PS sowie des protonierten P α MS, können nachfolgend die resultierenden *out-of-plane cuts* mit denen aus der GISAXS-Methode und den PSD-Kurven der RKM-Messungen für die vier oben genannten Temperproben verglichen werden. In Abbildung 6.19a) und b) sind Kurven der ungetemperten Probe gegenübergestellt. Während in Abb. 6.19a) die *out-of-plane* Schnitte für P α MS durch eckige (und farbige) Symbole charakterisiert sind, stellen sie in Abb. 6.19b) die Schnitte der PS-Komponente dar. So steht die (blaue) Raute (\diamond) für die GISANS-Messung, das (grüne) Dreieck (\triangle) für GISAXS an der BW4, bzw. die (roten) Vierecke (\square) an der A2 Beamline. In beiden Teilabbildungen a) bzw. b) ist der in q umgerechnete PSD-Graph (\circ) der ungetemperten Probe (schwarz) abgebildet.

Die aus den *out-of-plane cuts* der GISANS-Messung in Abb. 6.19 – 6.20 ermittelten multiskaligen (m) Strukturfaktoren $\xi(N_m)$ sind abhängig von der Temperprobe und dem kritischen Winkel α_c der Komponenten (P α MS, PS) in Tabelle 6.2 aufgelistet. Da der zugängliche q -Bereich ($q_y = (0.00184 - 0.0286) \text{ nm}^{-1}$) durch die Ausdehnung des Detektors an der Beamline sowie durch die Auflösungsgrenze (engl.: *resolution limit*) eingeschränkt ist, lassen sich ausschließlich Strukturen $\xi(N_m)$ zwischen $3.4 \mu\text{m}$ und 21.9 nm detektieren. So ergeben sich für $\xi(N_1)$ wie auch $\xi(N_2)$ keine vollständigen Datensätze der vier genannten Temperzeiten. Fehlende Strukturinformationen werden in Tab. 6.2 mit *res.lim.* deklariert.

Polymer		P α MS			PS	
t [min]	ξ [nm]	N_1	N_2	N_3	N_4	N_5
0		766 ± 29	260 ± 9	155 ± 4	138 ± 5	58 ± 2
7		<i>res.lim.</i>	861 ± 31	117 ± 4	408 ± 18	46 ± 2
40		<i>res.lim.</i>	<i>res.lim.</i>	156 ± 7	416 ± 20	46 ± 2
500		<i>res.lim.</i>	<i>res.lim.</i>	200 ± 9	434 ± 21	46 ± 2

Tabelle 6.2: Die aus den *out-of-plane* Schnitten der GISANS-Messungen am kritischen Winkel α_c (P α MS) sowie α_c (PS) resultierenden, multiskaligen m Strukturfaktoren $\xi(N_m)$ in Abhängigkeit von der Temperzeit.

Da letztendlich die Strukturgrößen $\xi(N_m)$ der GISANS-Messungen bezogen auf die P α MS- sowie die PS-Domänen bekannt sind, können diese allumfassend mit denen ($\xi(R_m)$, $\xi(A_m)$, $\xi(B_m)$) der vorigen Experimente miteinander verglichen werden.

Ausgehend von den einzelnen Strukturgrößen $\xi(N_m)$ werden diese in Tabelle 6.3 den aus den restlichen Methoden ermittelten lateralen Strukturen gegenübergestellt. Als Sortierkriterium wurde $\xi(N_m)$ gewählt, da sie stets in beiden Polymerkomponenten sowie

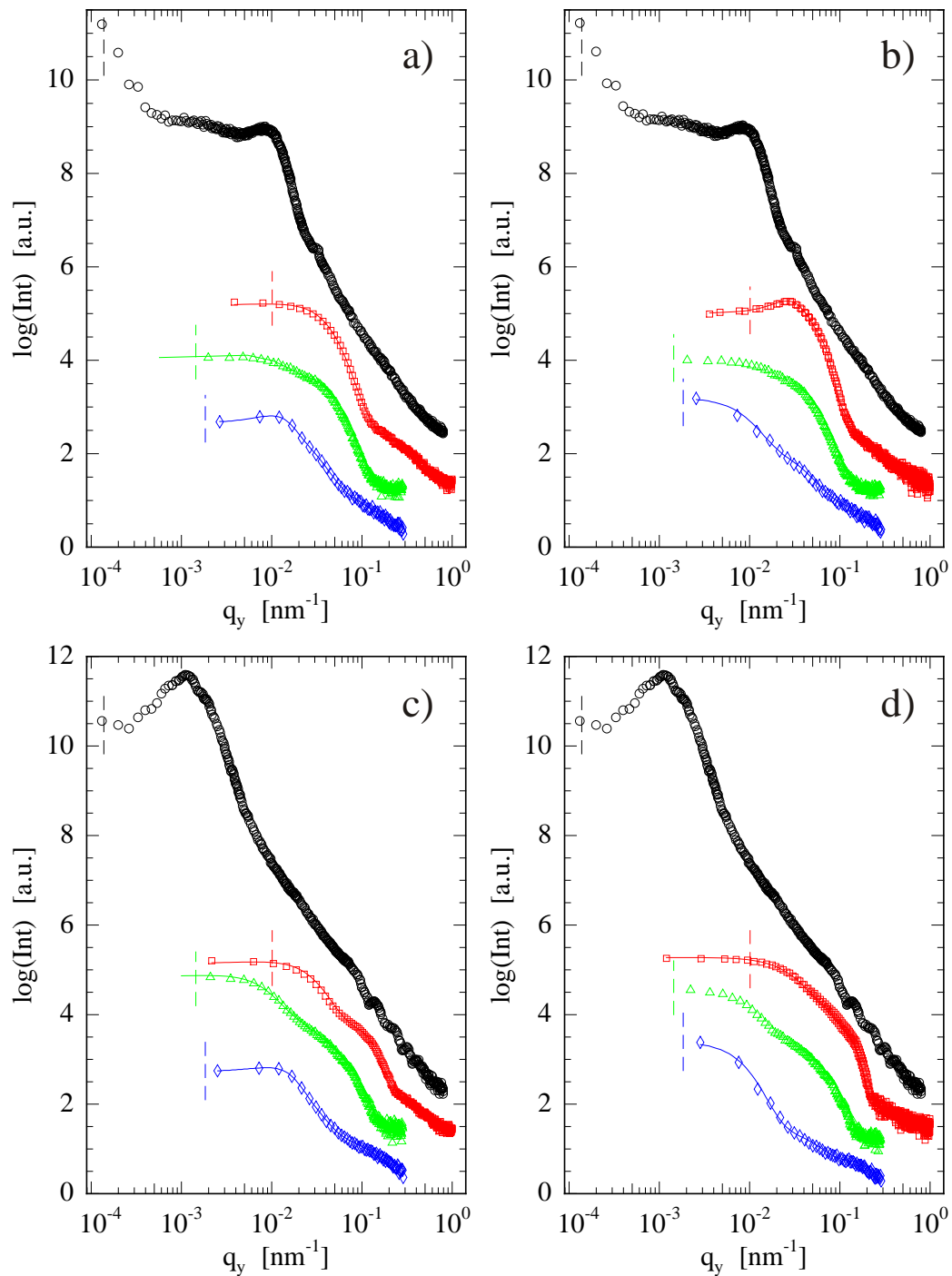


Abbildung 6.19: Ergebnisse der ungetemperten Proben in a) und b), sowie der sieben Minuten getemperten Proben in c) und d). Doppellogarithmische Auftragung der Intensität gegen den Streuvektor q_y der PSD-Kurven (\circ) aus den RKM-Messungen sowie der *out-of-plane cuts* aus GISANS (\diamond), GISAXS an BW4 (\triangle) und A2 (\square) mit entsprechenden Schnitten für GISAS-Plots am kritischen Winkel α_c von (P α MS) in a) und c) sowie der deuterierten Komponente PS in b) und d), zuzüglich dazugehöriger *fits* (durchgezogene Linien). Die gestrichelten Linien zeigen die entsprechenden Auflösungsgrenzen der jeweiligen Messmethode an.

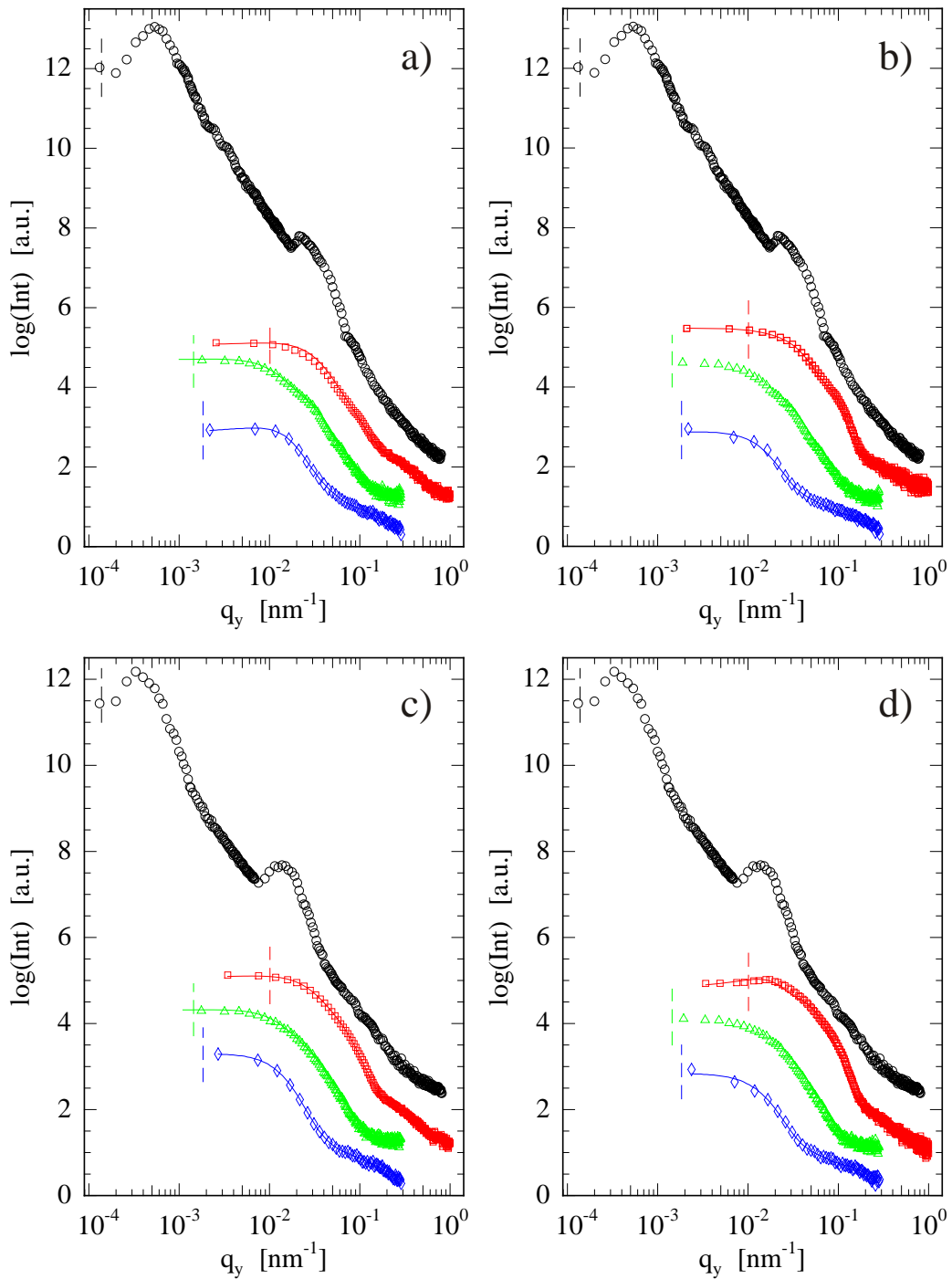


Abbildung 6.20: Ergebnisse der 40 min [a), b)] und 500 min [c), d)] getemperten Proben in einer doppellogarithmischen Auftragung der Intensität gegen q_y der *out-of-plane cuts* aus GISANS (◇), GISAXS an BW4 (△) und A2 (□) sowie der PSD-Kurve (o) aus den RKM-Messungen. In a) bzw. c) sind jeweils Schnitte am kritischen Winkel $\alpha_c(\text{P}\alpha\text{MS})$ und in b) bzw. d) der deuterierten Komponente PS dargestellt. Durchgezogene Linien geben dazugehörige *fits* wieder und die gestrichelten Linien die entsprechenden Auflösungsgrenzen.

in den unten festzulegenden Gruppen auftreten. Die durch die Messanordnung bedingte Auflösungsgrenze ist Grund für die ausbleibenden Werte der GISANS-Experimente von $\xi(N_1)$ und von $\xi(N_2)$. Des Weiteren treten nicht alle *in-plane* Strukturen aus den RKM-Bildern über den gesamten Temperaturbereich auf. Dies beruht auf der Tatsache, dass $\xi(R_3)$ erst ab einer gewissen Temperatur auf der Oberfläche erscheint und so der RKM-Methode zugänglich sind. Die zu den vorhandenen Strukturparametern entsprechenden Temperaturen bzw. Temperaturintervalle werden den entsprechenden Strukturparametern in eckigen Klammern hinten angestellt.

Nach Tab. 6.3 lassen sich Strukturen, die aus verschiedenen Methoden stammen, aufgrund identischer Größenordnung und chemischer Natur in Gruppen nach der Herkunft zusammenfassen. So ergeben sich für die P α MS-Komponente drei Gruppen unterschiedlicher Domänen ($\xi(M_m)$, $m = 1-3$), während für die PS-Domänen zwei ($\xi(S_m)$, $m = 1, 2$) vorkommen. Die einzelnen Strukturparametern werden hinsichtlich ihrer Größenordnung und gegebenenfalls ihrer chemischen Herkunft gegenübergestellt und bei entsprechender Übereinstimmung gleichgesetzt. So lassen sich Strukturparametern der verschiedenen Methoden gruppieren. Werden somit Strukturen wie $\xi(R_m)$, die messtechnisch keine Aussage über die chemische Zusammensetzung der Domänen ergeben, in Gruppen eingebunden, die komponentenspezifische Strukturen (z.B. $\xi(N_m)$) enthalten, lässt sich daraus ein Zusammenhang zwischen $\xi(R_m)$ und dem Polymer herleiten.

Für die ungetemperte Probe bei $t = 0$ min ergeben sich für $\xi(R_1)$ und $\xi(N_1)$ ähnliche Werte. Trotz der fehlenden Temperaturen für $\xi(N_1)$ kann aufgrund der identischen Größenordnung zu $\xi(R_1)$ die aus den RKM-Messungen herrührende Struktur der P α MS-Domäne zugeordnet werden. Daraus folgt $\xi(N_1) = \xi(R_1)$. Da $\xi(N_2)$ und $\xi(B_1)$ vergleichbare Werte aufweisen, sowie beide aus den jeweiligen *out-of-plane* Schnitten am kritischen Winkel α_c des P α MS extrahiert worden sind, werden sie zu einer Gruppe zusammengefasst. Nach dem gleichen Prinzip wird für $\xi(N_3)$, $\xi(A_1)$ und $\xi(B_3)$ vorgegangen. Diese resultieren aus den *out-of-plane* Schnitten des kritischen Winkels α_c (P α MS) der entsprechenden Streu-Methode. Aufgrund des ähnlichen Struktur-Verlaufs während der Temperung wird $\xi(R_3)$ hinzugefügt. Somit ist $\xi(R_3)$ eindeutig dem P α MS zugewiesen. Daraus geht hervor, dass $\xi(N_3) = \xi(A_1) = \xi(B_2) = \xi(R_3)$. Nach gleicher Vorgehensweise werden für die letzten zwei Gruppen, die die PS-Domänen beschreiben, Strukturen zugeordnet. Danach gilt: $\xi(N_4) = \xi(A_2)$. Beim Vergleich der Werte lassen sich in Übereinstimmung $\xi(R_2) = \xi(N_4) = \xi(A_2)$ feststellen. Daraus folgt, dass die aus den RKM-Messungen erstellten Strukturparametern auf der Oberfläche dem PS zugeordnet werden können. Bei der letzten zugewiesenen Gruppe werden die aus den GISAS-Messungen ermittelten Werte gleichgesetzt, somit ergibt sich $\xi(N_5) = \xi(A_3)$. Diese GISAS-Strukturen konnte nicht mittels der RKM-Methode auf der Oberfläche detektiert werden.

Polymer	ξ [nm]	t [min]	0	7	40	500	Struktur	
PαMS	M_1	N_1	766 \pm 38	<i>res. lim.</i> (5.9 \pm 0.3) $\cdot 10^3$	<i>res. lim.</i> (10.0 \pm 0.5) $\cdot 10^3$	<i>res. lim.</i> (18.0 \pm 0.9) $\cdot 10^3$	Tropfen \mathcal{T}	
		R_1	734 \pm 36					
	M_2	N_2	260 \pm 13	861 \pm 43	<i>res. lim.</i> (3.4 \pm 0.2) $\cdot 10^3$	<i>res. lim.</i> (4.2 \pm 0.2) $\cdot 10^3$	im Film	
		B_1	262 \pm 13	932 \pm 47				
	M_3	N_3	155 \pm 4	117 \pm 4	156 \pm 7	200 \pm 10	Ring \mathcal{R}	
		A_1	162 \pm 8	175 \pm 9	317 \pm 15	226 \pm 11		
		B_2	184 \pm 9	155 \pm 7	283 \pm 14	306 \pm 15		
	PS	S_1	R_3	—	—	278 \pm 13	270 \pm 13	Substruktur auf Tropfen
			N_4	138 \pm 7	408 \pm 20	416 \pm 21	434 \pm 22	
A_2			143 \pm 7	422 \pm 21	449 \pm 22	469 \pm 23		
S_2		R_2	125 \pm 6	443 \pm 22	431 \pm 22	502 \pm 25	Oberflächen- rauhigkeit \mathcal{A}	
		N_5	58 \pm 3	46 \pm 2	46 \pm 2	46 \pm 2		
		A_3	60 \pm 3	73 \pm 3	79 \pm 4	79 \pm 9		

Tabelle 6.3: Vergleich der vorliegenden *in-plane* Strukturen $\xi(N_m)$ der Neutronen-Experimente mit denen der vorangegangenen Messungen aus den *out-of-plane* Schnitten der GISAXS-Messungen $\xi(A_m)$ und $\xi(B_m)$, sowie der PSD-Kurven aus den RKM-Höhenbildern $\xi(R_m)$ in Abhängigkeit von der Temperatur t und den Polymerkomponenten (M , S). Die Strukturfaktoren ($\xi(M_m)$, $\xi(S_m)$) wurden nach ihrer Herkunft zusammengefasst. Die Symbole \mathcal{A} , \mathcal{R} und \mathcal{T} werden weiter unten im Text eingehender erläutert. Die Zeiten in den eckigen Klammern, zeigen die einzelnen Temperzeiten bzw. das Temperaturintervall, in denen die Strukturen vorkommen. Felder mit *res. lim.* deuten auf eine fehlende Detektionsmöglichkeit der Strukturen hin, aufgrund der eingeschränkten Auflösungsgröße. Im Gegensatz dazu gilt der gesamte Temperaturbereich, wenn keine Zeiten explizit angegeben sind.

In Tabelle 6.4 werden die nach Polymerkomponenten zusammengefassten *in-plane* Strukturen in Gruppen aufgelistet. Da nicht mehr die Messmethoden, mit der die Strukturen bestimmt wurden, relevant sind, werden fortan die Struktur-*peaks* nach ihrem chemischen Ursprung indiziert, und zwar für P α MS als $\xi(M_n)$, respektive $\xi(S_n)$ für die PS-Domänen.

Polymer	Strukturfaktor ξ				
P α MS	$\xi(M_1)$	= $\xi(N_1)$			= $\xi(R_1)$
	$\xi(M_2)$	= $\xi(N_2)$		= $\xi(B_1)$	
	$\xi(M_3)$	= $\xi(N_3)$	= $\xi(A_1)$	= $\xi(B_2)$	= $\xi(R_3)$
PS	$\xi(S_1)$	= $\xi(N_4)$	= $\xi(A_2)$		= $\xi(R_2)$
	$\xi(S_2)$	= $\xi(N_5)$	= $\xi(A_3)$		

Tabelle 6.4: Zusammenfassung der Struktur-*peaks* ξ in Gruppen entsprechend der chemischen Zusammensetzung ($\xi(M_n)$ für P α MS und $\xi(S_n)$ für PS) und deren Verläufe ($n = 1 - 3$) während der Temperung.

Zur Verdeutlichung der einzelnen Verläufe n sämtlicher aus vorangegangenen Messverfahren ermittelten Strukturfaktoren ($\xi(M_n)$, $\xi(S_n)$), sollen diese in Abbildung 6.21 in Abhängigkeit von der Temperzeit visualisiert werden. So können Gruppierungen jeweiliger *in-plane* Strukturen beobachtet werden.

Bisher war auswertungsbedingt (am kritischen Winkel der *out-of-plane cuts*) die Einteilung der Strukturfaktoren ($\xi(A_m)$, $\xi(B_m)$, $\xi(N_m)$) aus den GISAS-Messungen zu den jeweiligen Komponenten bekannt. So konnten die entsprechende Polymer-Domänen erst durch direkten Vergleich der aus den PSD-Kurven ermittelten *in-plane* Strukturen $\xi(R_m)$ mit denen aus den *out-of-plane cuts* eindeutig bestimmt werden. Andererseits wird aus den Streu-Methoden die räumliche Zuordnung (ob Strukturen im Film, auf der Oberfläche oder in beiden Bereichen vorkommen) nicht erkennbar. Dazu dienen die RKM-Messungen, die ausschließlich Strukturen auf der Oberfläche detektieren. Da aus den PSD-Kurven lediglich drei Strukturfaktoren ($\xi(R_m)$, $n = 1 - 3$) ermittelt wurden, können auch lediglich diese folglich an den RKM-Bildern demonstriert werden. Aus Tab. 6.3 ist zu ersehen, dass nur $\xi(R_1)$ und $\xi(R_2)$ über den ganzen Temperbereich auftreten. Nach Tab. 6.4 handelt es sich dabei um eine von P α MS bzw. PS formierte Domäne. Anhand der Topographiebilder werden nun die einzelnen Strukturen ($\xi(R_m)$) der Proben entsprechend des Größenverhältnisses von ξ in verschiedenen großen Scanbereichen kenntlich gemacht.

Abbildung 6.22a) zeigt das Höhenbild der ungetemperten Probe in einem Rasterbereich von $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. Die maximale Höhe der auftretenden Tropfen beträgt 24.1 nm, die dicht gepackt auf dem Substrat angeordnet sind. Die durchgezogene Linie ist über zwei Tropfenspitzen aufgespannt und zeigt die Stelle des in Abbildung 6.22b) vorliegenden Querschnittsprofils. Es zeigt die Höhe gegen die Scanweite aufgetragen, sowie den lateralen Ab-

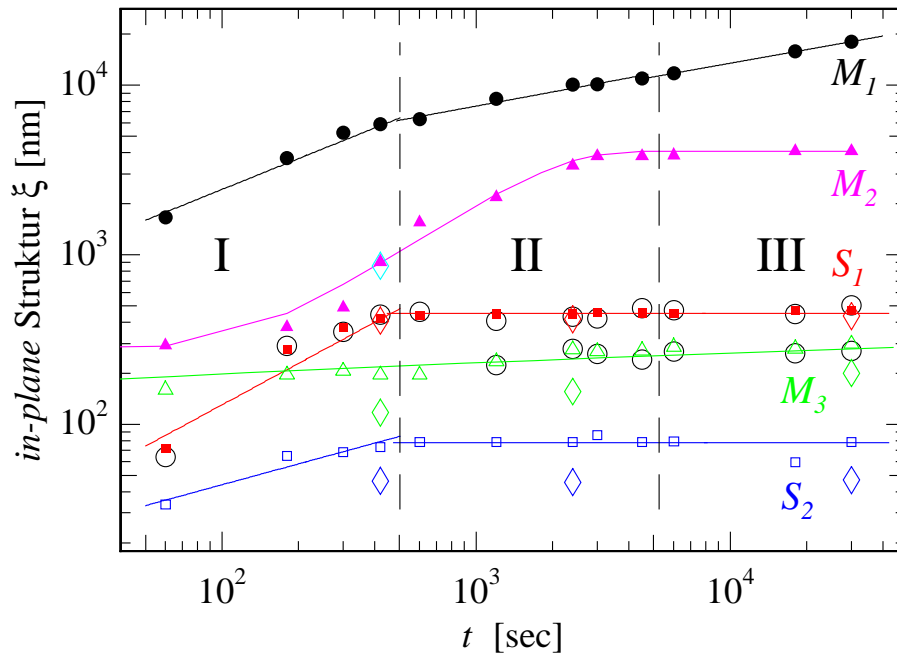


Abbildung 6.21: Doppellogarithmische Auftragung der Struktur-Faktoren gegen die Temperzeit mit $\xi(M_n)$ des Polymers P α MS sowie $\xi(S_n)$ für PS, hergeleitet aus GISANS (\diamond , \triangle , \square), GISAXS an A2 (\blacksquare , \square) und BW4 (\blacktriangle , \triangle) sowie der PSD-Kurven (\bullet , \circ , \circ) aus RKM-Messungen. Die Linien zeigen die jeweiligen angefitzten Geraden der Strukturen an.

stand von 667.7nm zwischen den eingezeichneten Tropfenspitzen. Dieser entspricht einem Einzelwert, ist aber aufgrund seiner Größenordnung dem gemittelten Strukturabstand mehrerer Tropfen mit $\xi(R_1) = 734.2\text{nm}$ und nach Tab. 6.4 mit $\xi(M_1)$ gleichzusetzen. Nach demselben Schema wird in Abbildung 6.22a) die für die 500min getemperten Proben mit einem Scanbereich von $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ verfahren. Dabei bedarf es eines größeren Rasterbereichs, da der Strukturfaktor mit der Temperzeit angewachsen ist. Hier macht die Distanz zwischen zwei Tropfen $20.5 \mu\text{m}$ aus und entspricht nach Tab. 6.3 dem gemittelten Wert von $\xi(R_1) = 18.0 \mu\text{m}$. Damit lassen sich die chemische Zusammensetzung der Tropfen beider Temperzeiten durch Vergleiche der Strukturen nach Tab. 6.4 und Visualisierung anhand der Höhenbilder als P α MS-Domänen identifizieren und entsprechen somit dem Strukturfaktor $\xi(M_1)$.

Zur Veranschaulichung einer weiteren Längenskala $\xi(R_3)[20 - 500]$, die auf den RKM-Bildern erst nach 20min Temperung auftritt und in den entsprechenden PSD-Kurven (siehe Abb. 6.13 ab der siebten (blaue) Kurve von unten) vorkommt, sei auf Abbildung 6.23 verwiesen. Diese zeigt zwei Topographiebilder eines für den Strukturfaktor $\xi(R_3)$ repräsentativen Scanbereichs von $15 \times 15 \mu\text{m}^2$, der in Abb. 6.23a) 10min lang getemperten Probe sowie in Abb. 6.23b) der 20min getemperten Probe. Zu erkennen ist,

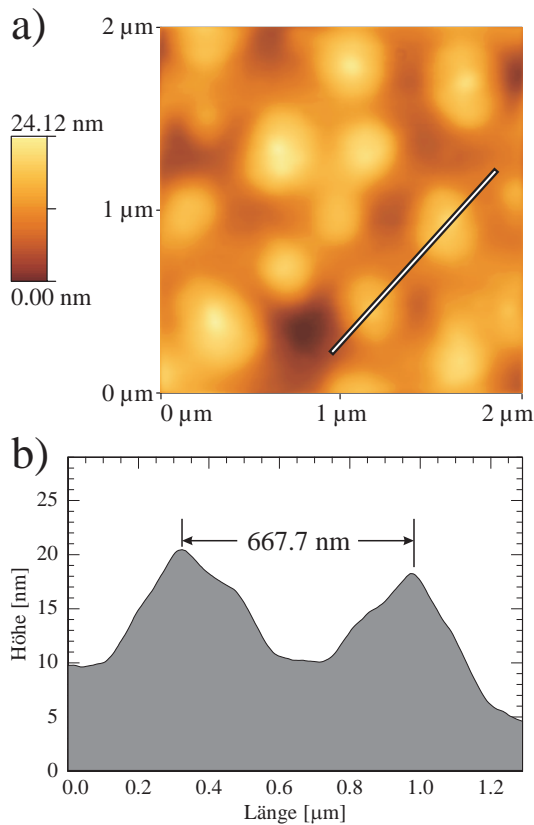


Abbildung 6.22: a) Topographiebild der ungetemperten Probe in einer $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ -Auflösung. Durchgezogene Linie markiert Stelle des in b) abgebildeten Querschnittsprofils aufgespannt über zwei Tröpfchen mit deren Abstand von $667,7\text{nm}$ zwischen den Spitzen.

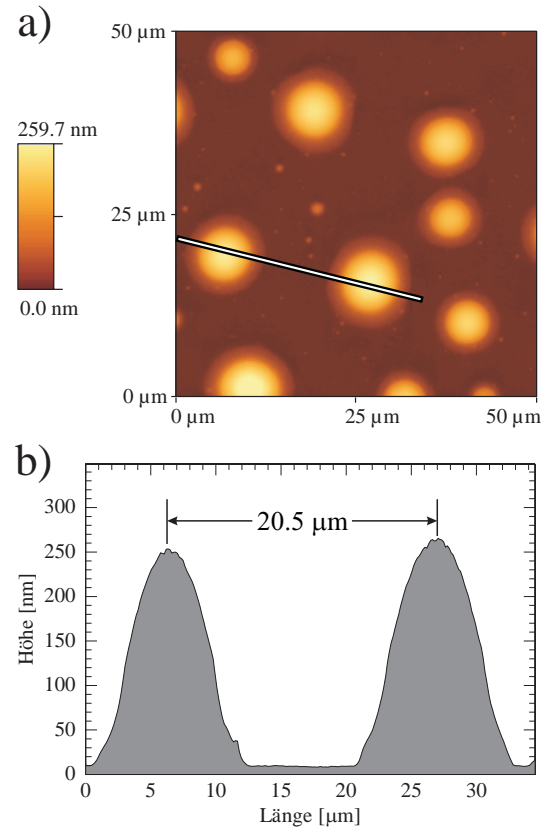


Abbildung 6.22: a) Höhenbild der 500min getemperten Probe in einem zum Nachweis des Tropfenabstandes ausreichenden Scanbereich von $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. b) Querschnittsprofil der in a) entsprechend durchgezogenen Linie. Der Tropfen-Tropfen-Abstand beträgt hier $20,5 \mu\text{m}$.

dass beim Übergang der $10\text{min} \rightarrow 20\text{min}$ Temperung eine neue Morphologie entsteht, worauf ebenso die *rms*-Rauigkeit (Abb. 6.7), die Tropfenhöhe (Abb. 6.8), der Belegungsgrad (Abb. 6.9) und die fraktale Dimension (Abb. 6.10) hinweisen. Dabei formieren sich erstmals geordnete, symmetrische Tropfenstrukturen, um die sich jeweils ein Ring bestehend aus kleineren Tröpfchen, ansiedelt. Zusätzlich befinden sich in den Zwischenräumen der Tropfen weitere kleinere Tröpfchen als Satelliten. Die für $\xi(R_3)$ ursächliche Struktur, liegt entweder in den großen Tropfen oder in den kleineren Tröpfchen begründet. Ein erstes Indiz dafür, dass $\xi(R_3)$ aus dem Kranzbereich stammt, spricht dafür, dass dieser Bereich ebenso wie $\xi(R_3)$ erst bei 20min Temperung erscheint und nicht aus den großen Tropfen entsteht, da diese schon vorher vorlagen, wenn auch mit ungleichförmigerem Umriss.

Zur eindeutigen Zuordnung von $\xi(R_3)$ ist in Abbildung 6.24 eine 500min lang getemperte Probe in einem Rasterbereich von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ an drei benachbarten Stellen eines

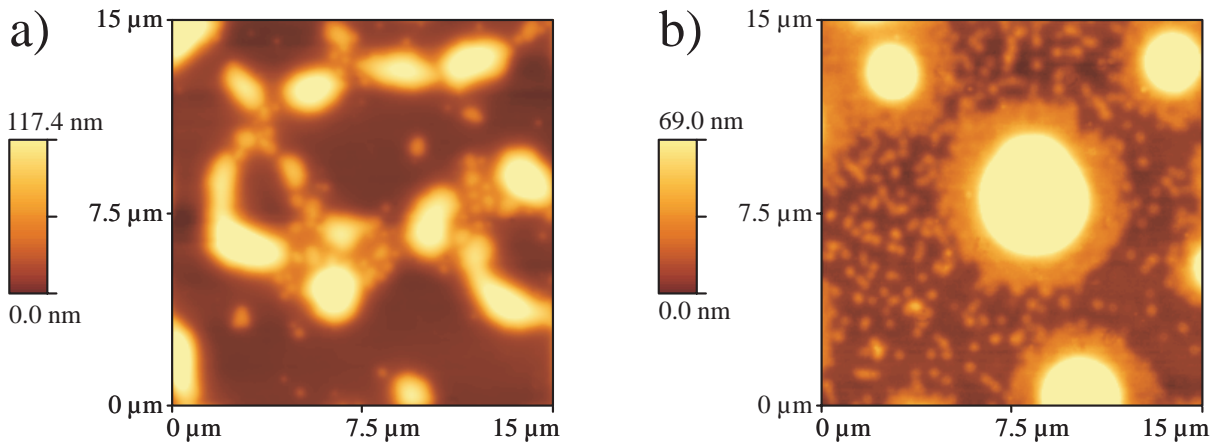


Abbildung 6.23: Morphologie-Änderung der 10min getemperten Probe in a) und der 20min getemperten Probe in b), sichtbar an der Formation symmetrischer Strukturen (Tröpfchen) mit dazugehörigen, flachen Kränzen. Der Scanbereich beider Höhenbilder beträgt $15 \times 15 \mu\text{m}^2$.

Tropfens mit entsprechendem Tröpfchen-Kranz gezeigt. So sind in Abb. 6.24a) drei signifikante Stellen zu sehen: rechts im Bild ist der Bereich mit dem eigentlichen \mathcal{T} ropfen (im Bild mit \mathcal{T} gekennzeichnet), im mittleren Bereich der aus kleineren Tröpfchen bestehenden Ringbereichs (im Bild \mathcal{R}), sowie im verbleibenden linken Drittel des Bildes der Außenbereich (im Bild \mathcal{A}), der tropfenfreien Fläche. Durch Verschiebung des Rasterfensters auf der x -Achse nach rechts resultieren folgende Teilabbildungen b) – c). Derselbe Tropfen ist in Abb. 6.24b) abgebildet, wobei diesmal $2/3$ des rechten Bildbereichs den Haupt-Tropfen (Bereich \mathcal{T}) zeigen und der restliche Bereich lediglich die Oberfläche des anliegenden Ringes \mathcal{R} abbildet. In Abb. 6.24c) ist ausschließlich die Oberfläche des Tropfens (Bereich \mathcal{T}) dargestellt.

Zur Hervorhebung der Oberflächeneigenschaften wurden die Höhenbilder mit dem entsprechenden Fehler-Signal-Bild als Textur vereinigt. Dadurch bleiben die Höheninformation, sichtbar am Farbgradient im Bild sowie am Gradientenbalken, erhalten, während das Fehler-Signal-Bild² (engl.: *error-signal*) die Konturen benachbarter Messpunkte deutlich hervorhebt. Dadurch werden Veränderungen in der Höhe benachbarter Punkte auf der Oberfläche verstärkt und lassen sich somit leichter verfolgen. Werden nun noch die aus Abb. 6.24a) – c) mit den jeweiligen Bereichen \mathcal{ART} , \mathcal{RT} sowie \mathcal{T} den PSD-Graphen miteinander verglichen, ergibt sich nach dem Ausschlussprinzip, dass $\xi(R_3)$ aus der Kranz-

² Das Fehler-Signal-Bild ergibt sich durch die Ableitung der Höhe (z) zum gemessenen Ort (x, y) in Scanrichtung (x oder y) der Probe. Mittels des Höhengradienten $\frac{\delta z}{\delta x}$ am Messpunkt (x, y) lassen sich die Konturen, hervorgerufen durch Änderungen der Höhe zum benachbarten Punkt, hervorheben. Messtechnisch wird das *error-signal*-Bild im *constant-height modus* gemessen und resultiert direkt aus dem eingehenden Mess-Signal ohne Einsetzen des Piezo-Aktuators.

region stammt, da der für $\xi(R_3)$ zugehörige *peak* nur in den PSD-Kurven der Bereiche \mathcal{ART} und in abgeschwächter Intensität \mathcal{RT} vorkommt und nicht im Bereich \mathcal{T} auftritt. Aus den Überlegungen der Abb. 6.23 für den Temperübergang 10min \rightarrow 20min sowie der Abb. 6.24 mit den kombinierten Bereichen (\mathcal{A} , \mathcal{R} , \mathcal{T}) resultiert damit eindeutig, dass $\xi(R_3)$ seinen Ursprung im Kranz des großen Tropfen hat und aus P α MS-Domänen gebildet worden ist, was aus Tab. 6.4 hervorgeht ($\xi(R_3) = \xi(M_3)$).

Ist in der PSD-Kurve des Tropfens der Abb. 6.24c) kein *peak* zu $\xi(M_3)$ vorhanden, so enthält sie ein zusätzliche laterale Struktur, die in den PSD-Plots zu den Bereichen \mathcal{ART} und \mathcal{RT} der Abb. 6.24a) und b) bezüglich der Intensität gering ausfällt. Dabei handelt es sich um den Strukturfaktor $\xi(R_2)$. Untermuert wird diese Tatsache durch die in Abbildung 6.25b) dargestellten nicht temperierten Probe des Rasterbereichs $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. Diese 3-dim Darstellung zeigt neben den Scankoordinanten (x , y) sowie der Höhe (z) das Phasenbild der Probenoberfläche als Textur. Dazu wurde die Probe im *tapping mode* vermessen. Dabei gibt die Phase einer Polymeroberfläche als (Farb-)Kontrast Bereiche der Oberfläche zwischen “weichen“ (dunkle Region) und “harten“ (helle Region) Polymerkomponenten an. Wenn auch nicht anhand des Phasenkontrastes die chemische Zusammensetzung der Komponenten identifiziert werden kann, so gibt er Auskunft über Änderung der Bereiche der Polymerzusammensetzung. Auf jedem kleinen Tropfen der ungetemperten Probe ist durchweg mindestens ein dunkler Fleck entsprechend des Phasenkontrastes zu entdecken. Wurden die Tropfen-Tropfen-Abstände nach Abb. 6.22 und 6.22 als $\xi(M_1)$ (P α MS-Domänen) identifiziert, so handelt es sich bei mindestens zwei dunklen Flecken auf einem Tropfen um deren entsprechenden Strukturfaktor $\xi(R_2)$, welcher durch Vergleiche mit den Streumethoden nach Tab. 6.3 $\xi(S_1)$ entspricht. Zusammengefasst folgt daraus, dass aus den P α MS-Tropfen kleinere Pickel aus PS herausragen, wie in Abb. 6.25 zu sehen ist.

Bei der Darstellung der Abb. 6.25a) tritt im Topographiebild mit dem Fehler-Signal-Bild als Textur der ungetemperten Probe eine weitere Struktur auf, die in den drei PSD-Graphen der drei aus Abb. 6.24 Bereichen \mathcal{ART} , \mathcal{RT} und \mathcal{T} leicht ausgeprägt vertreten ist, wenn auch gleich intensiv (und somit in allen drei Bereichen \mathcal{ART} vorkommt). Dabei handelt es sich um die kurzwellige Wellenstruktur, die gänzlich die drei erwähnten Bereiche überdeckt und in Abb. 6.25a) insbesondere in den Tälern zwischen den Tropfen erkennbar ist. Obwohl sich diese Struktur in Abb. 6.25b) mit der Phase als Textur nicht durch den (Farb-)Kontrast hervorhebt und so, wie die Tropfen aus P α MS bestehen müssten, handelt es sich beim Vergleich mit den Streumethoden der Tab. 6.3 um den aus PS generierten *peak* zu $\xi(S_2)$. Da die Intensität dieser Struktur in den PSD-Kurven gering ausfällt und im Phasenbild keine dunklen Flecken in den Tälern zu sehen sind (was für PS-Domänen auf der Oberfläche sprechen würde, entsprechend der PS-Pickel auf den Tropfen), ist davon auszugehen, dass sich diese Strukturen knapp unter der Oberfläche

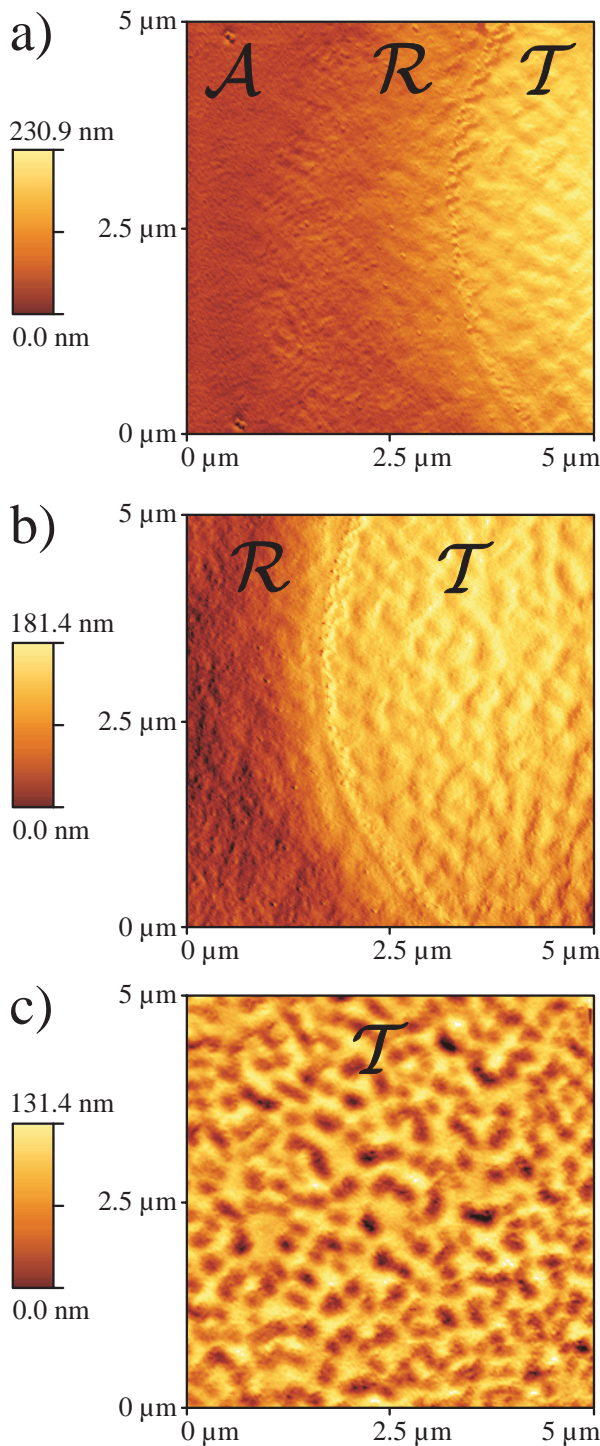


Abbildung 6.24: Darstellung eines Tropfens mit seiner Umgebung der 500min getemperten Probe in einem Scanbereich von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Der Bereich des Tropfens ist mit \mathcal{T} , der des Ringes um den Tropfen mit \mathcal{R} und der des Außenbereichs mit \mathcal{A} gekennzeichnet. Die Abbildungen a)–c) zeigen die Höhenbilder und beinhalten das Fehler-Signal-Bild als Textur, wodurch die Konturen benachbarter Messpunkte hervorgehoben werden. In a) sind alle drei Bereiche \mathcal{ART} zu je einem Drittel vertreten. Durch Verschiebung des Scanbereichs nach rechts ergibt sich für die folgenden Abbildungen derselbe Tropfen (mit Umgebung). b) zeigt den Bereich \mathcal{RT} an mit $2/3$ des Bildes mit der Tropfenoberfläche und dem verbleibenden Ringkranz. In c) ist ausschließlich die Tropfenoberfläche \mathcal{T} abgebildet.

befinden und durch einen dünnen Polymerfilm aus PI überzogen sind. Da PI im Vergleich zu den beiden Komponenten eine geringere Oberflächenspannung besitzt, tendiert es dazu, sich an die Polymer-Luft-Grenzfläche anzulagern. Indem es die gesamte Oberfläche bis auf die Tropfenspitzen (an dem der PI-Film aufreißt) benetzt, dämpft es aufgrund der geringen Viskosität die *rms*-Rauhigkeit der darunter liegenden Strukturen.

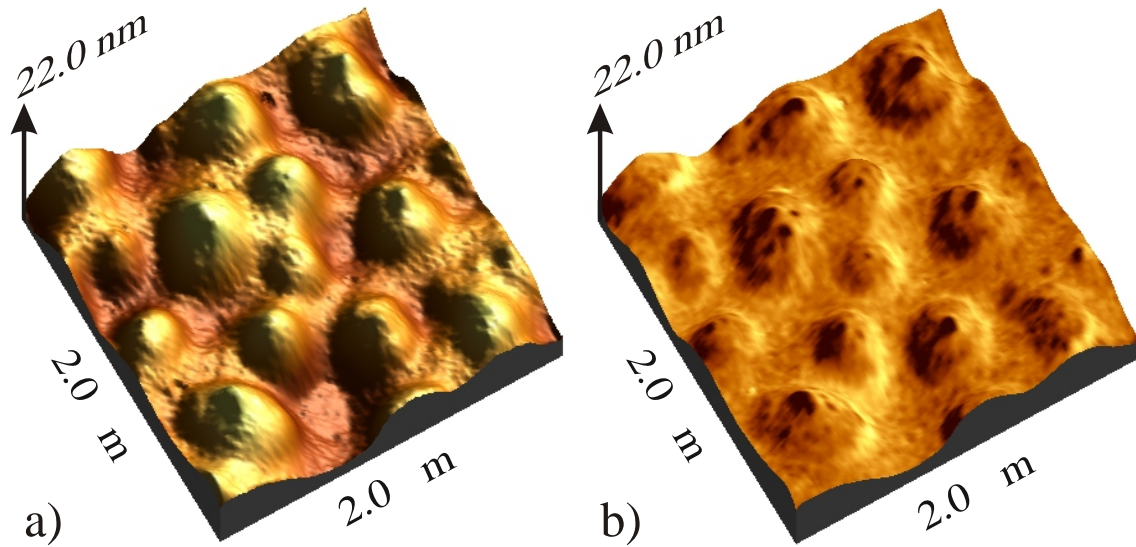


Abbildung 6.25: 3-Dim Darstellung des Topographiebildes der in Abb. 6.22 vorgeführten ungetemperten Probe in einem Rasterbereich von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Um den Höhengradienten benachbarter Messpunkte zu verdeutlichen ist in a) das *error-signal*-Bild als Textur verwendet worden, während in b) das Phasenbild zum Hervorheben des Materialkontrastes einzelner Komponenten als Textur benutzt wurde. Die dunklen Bereiche entsprechen der “weichen“, bzw. die hellen Bereiche die der “harten“ Polymerkomponenten.

Diskussion

Anhand der Skizze 6.26 sind die aus den vorangegangenen Überlegungen ermittelten Zuordnungen der einzelnen Polymerkomponenten zusammenfassend in einem Querschnittsprofil abgebildet. Es entspricht einer Probe mit einer Temperzeit von 75 min.

In Abb. 6.26 sind die Tropfen-Abstände der $\text{P}\alpha\text{MS}$ -Domänen eingezeichnet. Sie werden durch die dominante Struktur $\xi(M_1)$ charakterisiert. Die Pickel-Abstände auf der Spitze der Tropfen wurden als PS identifiziert und gelten dem $\xi(S_1)$. Die in dem Ringbereich (\mathcal{R}) um die Tropfen eingebetteten $\text{P}\alpha\text{MS}$ -Tröpfchen entsprechen dem Strukturfaktor $\xi(M_3)$. In der Skizze mit eingezeichnet ist die *in-plane* Struktur zu $\xi(M_2)$. Diese liegt ausnahmslos im Inneren des Kranzes und der Tropfen vor und besteht aus $\text{P}\alpha\text{MS}$. Sie zeigt die *in-plane* Längenskala zwischen den im Kranz und den in den Tropfen vorliegenden $\text{P}\alpha\text{MS}$ -Domänen an. Die Umgebung der Tropfen (Bereich \mathcal{A}) ist ausschließlich durch die Wellenstruktur ($\xi(S_2)$) gekennzeichnet, die als Ursache die unter der Oberfläche vorliegenden PS-Domänen in der PI-Matrix hat und sich über die gesamte Probe zieht. Über die sämtliche obere Grenzschicht zieht sich ein PI-Film, der auf der Tropfenspitze teilweise entnetzt.

An der Polymer-Luft-Grenzschicht sind die ausgeprägten Strukturen durch P α MS in Gestalt von Tropfen und Kränzen geformt. Dies benötigt eine Materialanhäufung an der Oberfläche, die aus den 10gew.% des P α MS der vorliegenden MSI:154 Serie gedeckt wird. Demnach befindet sich vorwiegend im Inneren des Films eine Mischung aus PS und PI, die die verbleibenden 90gew.% der Mischung ausmachen. Endgültig lässt sich dies jedoch nur bei bekannter Form und Ausdehnung der einzelnen Polymer-Domänen klären.

Zu Beginn der Temperung liegen unförmige Partikel vor, was aus der hohen fraktalen Dimension D_f in Phase I zu entnehmen ist (Abb. 6.10). Im weiteren Verlauf fällt D_f . Indes nimmt die Partikelhöhe (Abb. 6.8) auf Kosten der Belegung θ (Abb. 6.9) zu, was mit der erhöhten *rms*-Rauhgigkeit in Phase I (Abb. 6.7) in Bezug steht. Die Änderung der Struktur Faktoren $\xi(M_m)$ ($m = 1-3$) setzt erst nach Beendigung der Diffusion der durch $\xi(S_1)$ charakterisierten PS-Domänen ein (Abb. 6.16 und 6.21). So entstehen erst ab 20min Temperung in der Phase II kreisrunde Objekte mit einem Kranz. Daraus ergeben sich die niedrigen Werte für D_f im Vergleich zum vorigen Stadium. Die Radien dieser Tropfen und ihre Ringbereiche (Abb. 6.11) wachsen wie ihre Höhe langsam an (Abb. 6.8). Die Belegung sowie die *rms*-Rauhgigkeit stagnieren indes. Um diese Volumenzunahme zu gewährleisten, diffundiert aus der Umgebung zusätzliches Polymermaterial, unter anderem in Form von P α MS, aus den Satelliten. Dies sind vereinzelte kleinere Tröpfchen zwischen den großen Tropfen, die bei der Berechnung der Belegung nicht einbezogen wurden, da sie unter dem gewählten Schwellenwert liegen. Sie reichern sich vorwiegend um die Tropfen an, worin

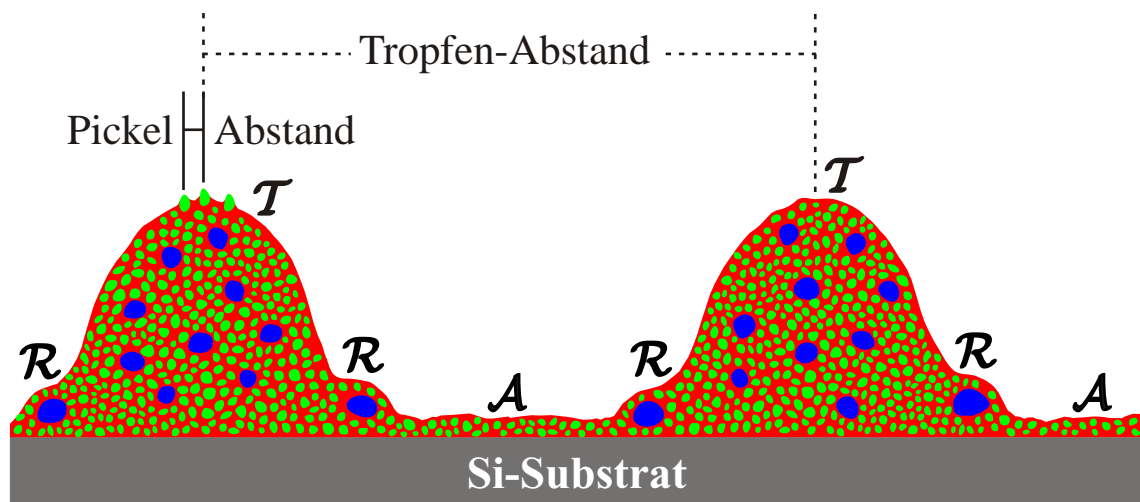


Abbildung 6.26: Querschnittsprofil über die Anordnung der einzelnen Komponenten (P α MS, PS, PI) im ternären Polymerblendfilm, aufgegliedert nach den jeweiligen Bereichen: in den Außenbereich \mathcal{A} zwischen den Tropfen, der Ringumgebung \mathcal{R} um den Tropfen und den Tropfen \mathcal{T} selbst für den Zeitpunkt von 75min Temperung.

die Verbreitung der Kränze begründet liegt. Die Ausdehnung der Tropfen nimmt auf Kosten der Ringbereiche zu. Dieser Effekt verstärkt sich in der letzten Phase III, in der die Tropfendurchmesser schneller anwachsen als die der Kranzbereiche, welche aufgrund geringerer Zahl an Satelliten aus der Umgebung nur noch vermindert zunehmen. Diese Erscheinung ist an dem starken Abfall der Ringbreite beim Übergang der Phase II \rightarrow III zu beobachten (Abb. 6.11). Obwohl sich die Tropfen bezüglich ihrer Radien ausdehnen und ihre Höhe dabei beibehalten, fällt die Belegung geringfügig ab. Für die Erhaltung des Volumens sorgt hier die Abnahme der Tropfenzahl (Abb. 6.12) im Temperstadium III. Das Polymermaterial konzentriert sich somit auf eine abnehmende Tropfenzahl.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Morphologieverlauf insofern variiert, als dass zu Beginn mehrere Partikel geringer Ausdehnung vorliegen und durch Temperung Polymermaterial auf wenige Tropfen mit größerem Radius und anwachsender Höhe zusammenzieht. Die P α MS-Domänen mit den dominanten Längenskalen $\xi(M_m)$ ($m = 1-3$) befinden sich ausschließlich im Tropfen. Die verbliebene *in-plane* Struktur $\xi(S_1)$ bildet die Pickel auf den großen Tropfen aus, während $\xi(S_2)$ mit den PS-Domänen unterhalb der Oberfläche die Rauigkeit des Films bestimmt. Die dritte Komponente PI bildet die umhüllende Polymermatrix, in der die P α MS und PS-Domänen dispergiert vorliegt.

6.2 Mischungsverhältnis MSI:244

Im vorherigen Abschnitt wurde die Mischungsserie MSI:154 behandelt. Diese hat in der Polymerkombination aus PS und PI einen Gewichtsanteil von 90%. Deren Glasübergangstemperaturen T_g liegen jeweils unter der Temperaturniveau von 85°C und waren somit während des Temperprozesses mobil. Lediglich 10gew.% des Blends, nämlich der des P α MS-Anteils, zeigte eine höhere Glasübergangstemperatur als die Verarbeitungstemperatur, wodurch er als starre Polymerkomponente im Film vorlag. Bei der nun folgenden *spin-gecoateten* Serie wird der Gewichtsanteil von P α MS auf 20% erhöht und von PS auf 40gew.% erniedrigt. Der prozentuale Anteil des PI bleibt bei 40gew.% erhalten. Es handelt sich fortan um die Mischungsserie MSI:244 mit einem Mischungsverhältnis von P α MS:PS:PI=2:4:4. Der im Verlauf der Temperung mobile Anteil der Polymermischung ist auf 80% reduziert.

Beginnend mit den Auflichtmikroskopbildern lässt sich bereits eine Einschätzung über den Verlauf der Temperung vornehmen. Danach sind in Abbildung 6.27a) eine ungetemperte sowie in b) eine 500min lang getemperte Probe bei 100facher Vergrößerung zu sehen.

Zu erkennen ist, dass zu Beginn der Temperserie MSI:244 in Abb. 6.27a) die 'as prepared' Probe eine aufgeraute Oberfläche zeigt, die sich über die gesamte Probe erstreckt. Bei

einem direkten Vergleich mit der 500min lang getemperten Probe in Abb. 6.27b) setzt sich die schwache Strukturierung der Polymeroberfläche fort, die weiterhin eine zusammenhängende Schicht aus Inseln wiedergibt. Lediglich der Kontrast ist geringfügig erhöht. Das ist daran zu erkennen, dass keine weiträumigen Flächen frei von Polymermaterial sind. Somit zeigt sich in den Mikroskopie-Aufnahmen keine Änderung der Topographie von Anbeginn der Temperung bis zur längsten getemperten Probe.

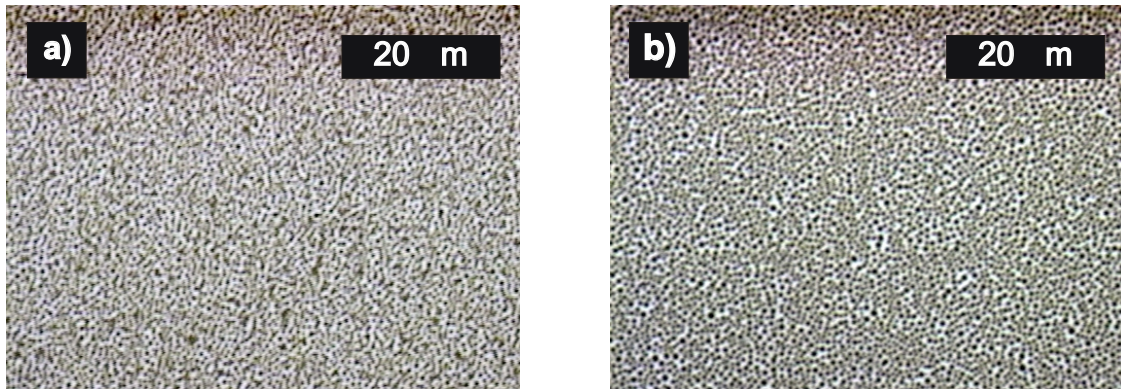


Abbildung 6.27: Auflichtmikroskopbilder der Temperserie mit der Mischungszusammensetzung MSI:224 bei 100facher Vergrößerung. a) zeigt die ungetemperte Probe, während in b) die 500min lang getemperte Probe abgebildet ist.

Für eine detaillierte Betrachtung der Topographie und deren Verlauf werden als quantitativer Nachweis der Oberflächengestalt nachfolgend die RKM-Bilder herangezogen. Dadurch lassen sich Aussagen über relevante Größen, wie der lateralen *in-plane* Struktur ξ auf der Nanometer-Skala, treffen. Der Auswertung der *in-plane* Strukturen ξ , der *rms*-Rauigkeit und des Bedeckungsgrades θ liegen die Höhenbilder der Scangröße $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ zu Grunde. Als Schwellenwert ist die mittlere Höhe gewählt worden. Für die fraktale Dimension D_f ist von den Höhenbildern der Rastergröße $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ ausgegangen worden. Um einen Eindruck über den Verlauf der Morphologien der Temperserie MSI:244 zu erhalten, sind zunächst in Abbildung 6.28 Topographiebilder dreier ausgewählter Temperzeiten (0, 20 und 500min mit steigender Temperdauer von links nach rechts) in zwei unterschiedlichen Rasterbereichen ($30 \times 30 \mu\text{m}^2$ und $2 \times 2 \mu\text{m}^2$) dargestellt. Da der Verlauf der Veränderung gering ausfällt, wurde an dieser Stelle das Augenmerk auf die Wiedergabe einer kleinen Anzahl an Temperproben beschränkt. Für einen Überblick der Oberflächenbeschaffenheit der Probenserie sind in Abb. 6.28a) ein Bereich von $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ und zur Darstellung der Einzelheiten Aufnahmen von $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ in Abb. 6.28b) wiedergegeben. Bewusst wurde in Abb. 6.28a) jene Scangröße gewählt, da diese einen Kompromiss zwischen der Identifizierung einzelner Strukturen auf der Oberfläche und einer

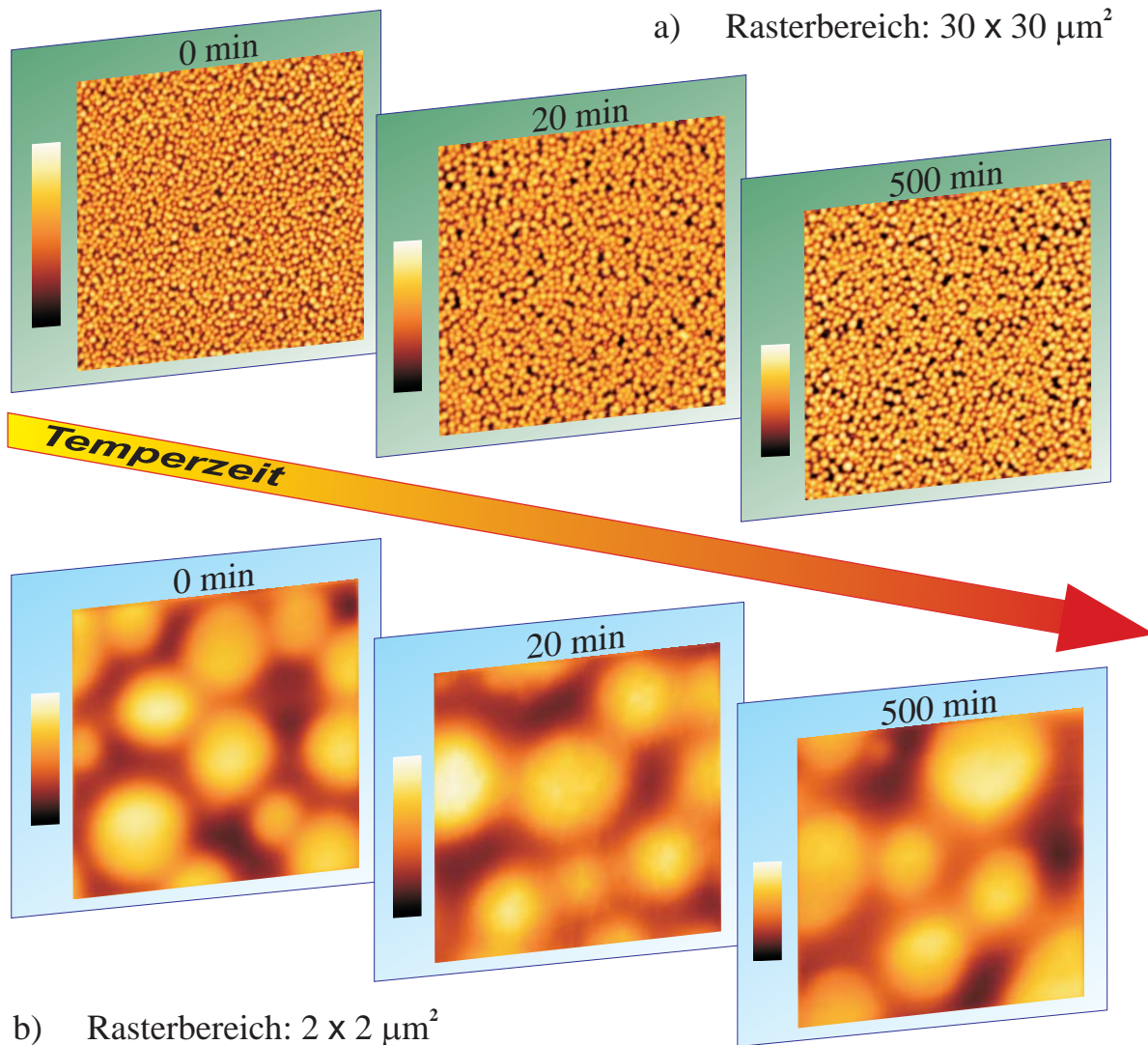


Abbildung 6.28: Topographiebilder aus den RKM-Messungen der Temperserie MSI:244 mit wachsender Temperaturzeit (von links nach rechts) in einem Scanbereich in a) von $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ und in b) $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. Über den Höhenbildern sind die jeweiligen Temperaturzeiten indiziert.

repräsentativen Übersicht eines größeren Rasterbereichs darstellt.

In Analogie zu den Mikroskopiebildern ist bei den RKM-Aufnahmen im Verlauf der Temperung keine signifikante Änderung der Tropfenstruktur auf der Oberfläche zu erkennen.

Die Invarianz der Topographie gegenüber der Temperung spiegelt sich im zeitlichen Verlauf der *rms*-Rauigkeit wieder. Gilt für die ungetemperte Probe eine *rms*-Rauigkeit von $(14.4 \pm 1.2)\text{nm}$, so liegt sie für die maximal getemperte Probe von 500min leicht erhöht bei $(15.6 \pm 1.2)\text{nm}$. Danach resultiert für die gesamte Temperaturzeit innerhalb der Fehlerbetrachtung eine mittlere *rms*-Rauigkeit von $(15.1 \pm 1.2)\text{nm}$. Gleiches lässt sich

für die Tropfenhöhe h , die über alle Objekte auf der Oberfläche gemittelt ist, aussagen. Während die gemittelte Tropfenhöhe h der ungetemperten Probe bei (30.8 ± 2.7) nm liegt, ist sie bei der 500min getemperten Probe auf (34.3 ± 2.7) nm leicht angestiegen. Für den zeitlichen Verlauf der Tropfenhöhe aller Temperproben gilt demnach ein mittlerer Wert von (33.8 ± 2.7) nm. Ausgehend von der mittleren Höhe aller Objekte auf der Oberfläche lässt sich bei der Betrachtung der Belegung θ über alle Temperproben ähnliches erkennen. Beginnt die Belegung für die nicht getemperte Probe bei $(49.2 \pm 0.6)\%$, so endet sie bei der maximal getemperten Probe mit $(51.2 \pm 0.6)\%$. Die mittlere Belegung über die gesamte Temperzeit beträgt damit $(50.2 \pm 0.6)\%$. Es ist zu erkennen, dass Tropfen während der Temperung unverändert verweilen und die tropfenfreie Oberfläche über die gesamte Temperung konstant bleibt. Wird die fraktale Dimension D_f hinzugezogen, die von der *mean-height* einer jeden Temperprobe errechnet wurde, ergibt sich ein mittlerer Wert von (2.50 ± 0.05) . Trotz der Selbstähnlichkeit der vorliegenden Tropfenkonturen, was sich im konstanten Wert für D_f zeigt, spiegelt der hohe Mittelwert nicht die radialsymmetrische Morphologie der Objekte wieder. Grund dafür ist die Wahl des Schwellenwertes, von dem aus D_f berechnet worden ist. Danach liegen nicht ausschließlich isolierte Tropfen vor, sondern ebenso zusammenhängende Partikel, die aus mehreren Tropfen bestehen. Dieser Umstand ist in Abbildung 6.35b) zu sehen. So sind alle Strukturen unterhalb des Schwellenwertes ausgeblendet, erkennbar und berechenbar bleiben die sichtbaren darüber. Die mittlere Höhe als Ausgangshöhe wurde gewählt, um die Berechnung der fraktalen Dimension zu standardisieren und so Vergleiche von Proben innerhalb einer Temperserie und anderer Mischungsserien anstellen zu können.

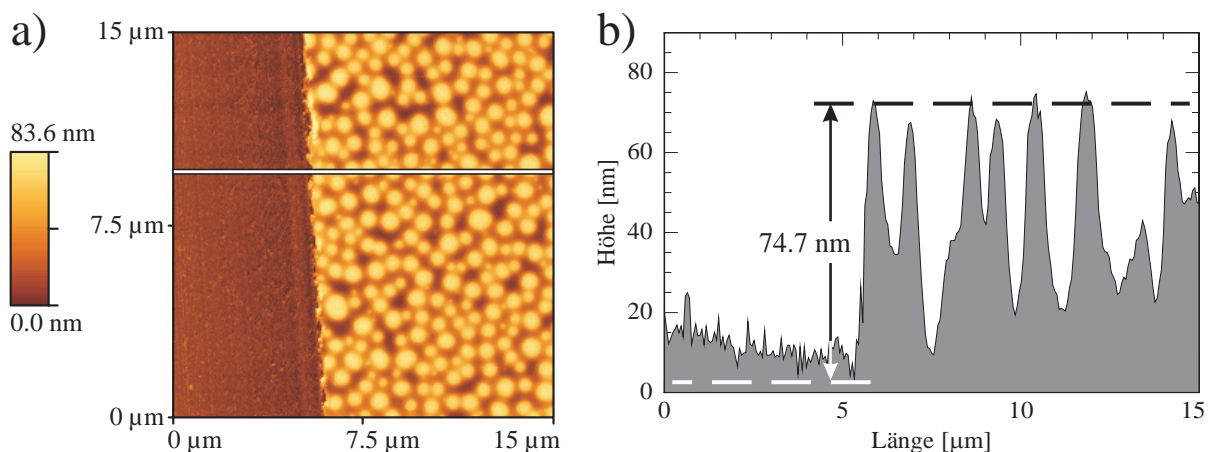


Abbildung 6.29: a) Beispiel eines Topographiebildes mit freigelegter Substratfläche mittels eines Kratzers zur Ermittlung der Polymerfilm-Schichtdicke am Graben (linke Bildhälfte) und in b) das dazugehörige Querschnittsprofil.

Um die Gesamtschichtdicke d des Polymerfilms auf dem Substrat mittels des RKM zu erhalten, wurde eine jede Temperprobe mit der Spitze einer Kanüle bis zum Si-Untergrund aufgekratzt. So wurde an dieser Stelle das Polymer verdrängt und das Substrat freigelegt. Dabei wurden ausschließlich Höhenbilder mit einem Rasterbereich von $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ gewählt. Als Beispiel eines solchen Kratzers sei auf Abbildung 6.29a) mit dem Topographiebild und auf das entsprechende Querschnittsprofil in Abb. 6.29b) verwiesen.

Die Filmhöhe d wurde von der tiefsten Stelle des Kratzers am Substrat bis zur durchschnittlichen Maximalhöhe der Tropfen ermittelt. Daraus ergibt sich für den zeitlichen Temperverlauf der Polymerschicht eine konstante Höhe von $(77.8 \pm 2.2)\text{nm}$. Anhand des Querschnittsprofils in Abb. 6.29b) lässt sich feststellen, dass vorhandene Täler zwischen den Tropfen knapp über dem Substrat liegen. Somit konzentriert sich der größte Teil des Polymermaterials in den Tropfen.

Nachfolgend sind in Tabelle 6.5 oben erwähnte Mittelwerte zusammengefasst. Mittels der Höhenbilder ist die bei den Mikroskopiebildern gemachte Annahme, dass sich die Oberflächenmorphologie während der Temperung nicht entscheidend ändert, durch die konstanten Parameter und der geringen Fehlerabweichung quantitativ bestätigt worden.

Größen	Mittelwerte
<i>rms</i> -Rauhigkeit	(15.1 ± 1.2) nm
Tropfenhöhe h	(33.8 ± 2.7) nm
Belegung θ	(50.2 ± 0.6) %
frakt. Dimension D_f	(2.50 ± 0.05)
Filmhöhe d	(77.8 ± 2.2) nm

Tabelle 6.5: Die aus den RKM-Bildern extrahierten Werte über den gesamten zeitlichen Verlauf der Temperung.

Für einen Einblick in das Innere des Polymerfilms sind die GISAXS-Messungen ausschlaggebend. Aus diesen sind die lateralen Strukturen ξ , die im Inneren sowie auf der Oberfläche vorliegen können, komponentenspezifisch ermittelt worden. Durch Gegenüberstellung der dominanten Längenskala aus den oberflächenspezifischen PSD-Kurven mit denen aus den GISAXS-Kurven ist die Position der auftretenden Strukturen bestimmbar.

Zunächst sind in Abbildung 6.30 die PSD-Kurven aller Proben der Mischungsreihe MSI:244 gezeigt. Danach zeigt sich bei $q = (6.6 \cdot 10^{-3})\text{nm}^{-1}$ eine laterale Längenskala $\xi(R_1)$. Diese ist während der gesamten Temperung zu sehen und verschiebt sich nicht. So beträgt der gemittelte Wert über die gesamte Temperzeit für $\xi(R_1) = (917 \pm 14)\text{nm}$. Eine weitere laterale Struktur $\xi(R_2)$ ist als leichte Schulter nebst $\xi(R_1)$ bei höheren q -Werten zu identifizieren und ergibt einen zeitlichen Mittelwert von $\xi(R_2) = (384 \pm 16)\text{nm}$.

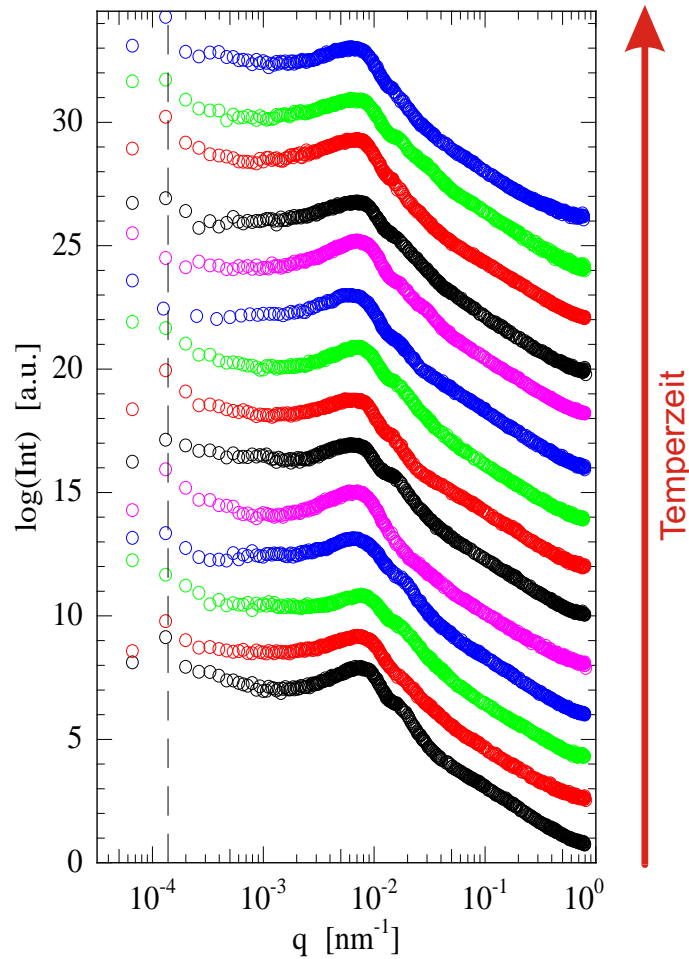


Abbildung 6.30: Aus den Topographiebildern der RKM-Messungen ermittelter PSD-Kurven der Mischungsserie MSI:244. Die Plots sind aus Gründen der Übersicht mit zunehmender Temperaturzeit nach oben verschoben. Die gestrichelte Linie gibt die Auflösungsgrenze der Methode wieder.

Die aus den GISAXS-Messungen resultierenden Schnitte sind in Abbildung 6.31 zusammengefasst. Die Streuexperimente wurden an der BW4-Beamline durchgeführt und die Auflösungsgrenze liegt bei $q = 1.445 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$. Aufgrund eingeschränkter Messzeit konnten nicht alle Temperproben vermessen werden. So fehlen im Vergleich zu den PSD-Kurven bei den GISAXS-Messungen die 1min und 3min getemperte Probe. Das Farbschema der jeweiligen Temperproben wurde in den Abb. 6.30 und 6.31 beibehalten. Während in Abb. 6.31a) die Auswertung am kritischen Winkel α_c des P α MS durchgeführt wurde, ist in Abb. 6.31b) der kritische Winkel α_c der PS-Komponente gewählt worden.

Aus den angefitteten Streukurven lassen sich polymerspezifische Strukturen extrahieren. So werden sie entsprechend oben eingeführter Nomenklatur klassifiziert ($\xi(M)$ für P α MS, $\xi(S)$ für PS) und stammen aus den *out-of-plane* Schnitten der jeweiligen kritischen Win-

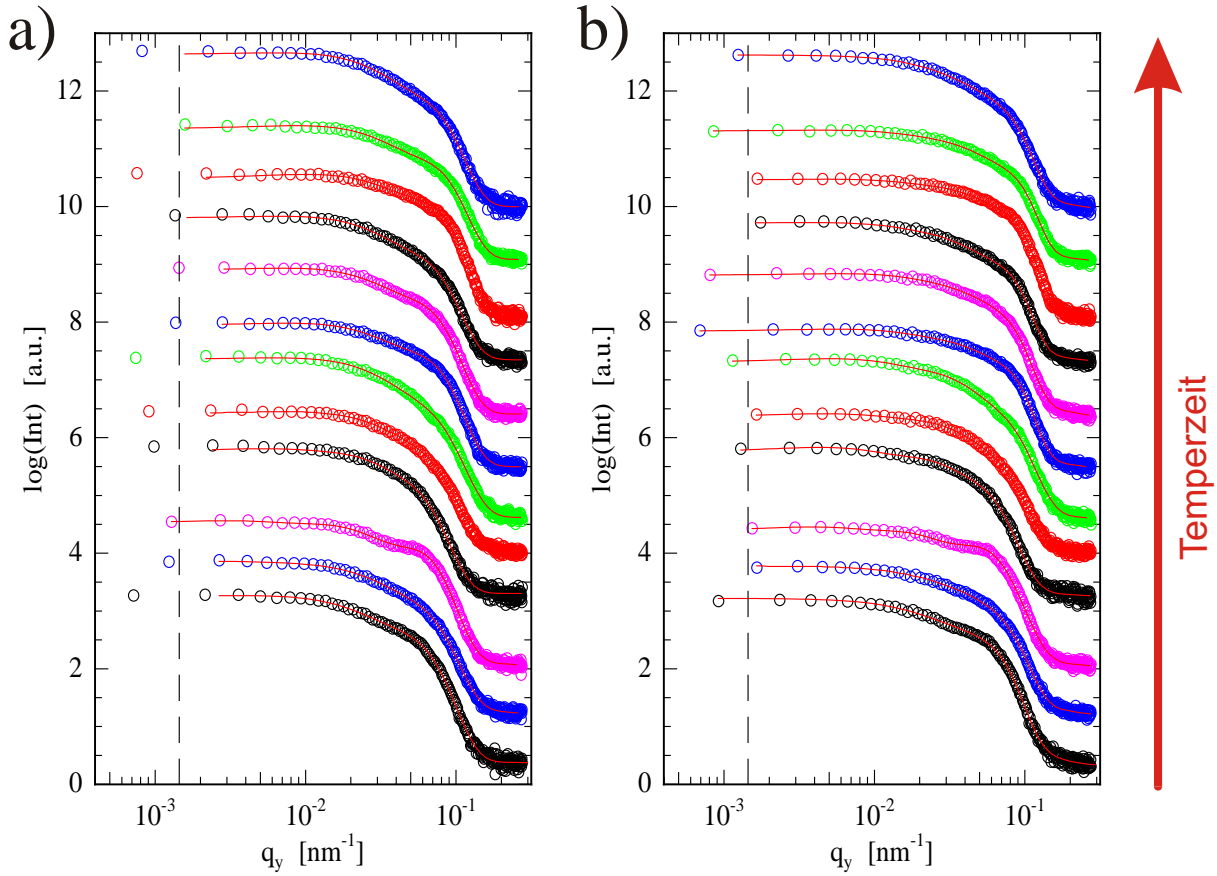


Abbildung 6.31: *Out-of-plane* Schnitte der Temperserie MSI:244. Für die Auswertung wurde in a) der kritische Winkel $\alpha_c(\text{P}\alpha\text{MS})$ und in b) der von $\alpha_c(\text{PS})$ gewählt. Die Punkte stellen die Messungen dar, während die durchgezogenen Linien den angefitzten Funktionen entsprechen. Die gestrichelten Linien geben die Auflösungsgrenze bei $q = 1.445 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ wieder. Die Kurven sind mit zunehmender Temperzeit nach oben verschoben.

kel $\alpha_c(\text{P}\alpha\text{MS})$ bzw. $\alpha_c(\text{PS})$. Bei den drei vorkommenden *in-plane* Strukturen, $\xi(M_m)$ ($m = 1, 2$) sowie $\xi(S_1)$, treten während der Temperung keine Veränderungen auf. Damit lassen sie sich als mittlere Werte in der Tabelle 6.6 mit den *in-plane* Strukturen aus den PSD-Kurven zusammenfassen. Aufgrund der identischen Größenverhältnisse der aus den Streudaten und RKM-Bildern resultierenden Strukturen können sie miteinander verglichen werden.

Die in Tab. 6.6 nach Polymerkomponenten zusammengefassten Struktur-*peaks* weisen folgende Eigenschaften auf: Der aus den Streudaten festgestellte Strukturfaktor $\xi(M_1)$ lässt sich mit der aus den Topographiebildern ermittelten lateralen Längenskala $\xi(R_1)$ gleichsetzen. Gleiches gilt für $\xi(M_2)$, welches mit $\xi(R_2)$ verglichen werden kann. Danach erscheinen beide aus P α MS bestehenden Strukturen auf der Oberfläche und können somit

Polymer	Herkunft	Strukturfaktor ξ [nm]
PαMS	M_1	924 ± 12
	R_1	917 ± 14
	M_2	398 ± 13
	R_2	384 ± 16
PS	S_1	113 ± 19

Tabelle 6.6: Vergleich der vorliegenden *in-plane* Strukturen $\xi(M_m)$ ($m = 1, 2$) der *out-of-plane* Schnitte bei $\alpha_c(\text{P}\alpha\text{MS})$ mit denen aus den RKM-Aufnahmen $\xi(R_m)$ ($m = 1, 2$). Die am kritischen Winkel $\alpha_c(\text{PS})$ durchgeführte Auswertung der Streukurven ergibt $\xi(S_1)$.

in den Höhenbildern identifiziert werden. Da für die dritte PS-Domäne $\xi(S_1)$ keine entsprechende Struktur an der Polymer-Luft-Grenzfläche aufzuweisen ist, liegt diese somit ausschließlich im Film.

Bevor die Oberflächenstrukturen auf den RKM-Bildern zugeordnet werden, sei in Abbildung 6.32 die ungetemperte sowie in Abbildung 6.33 die 500min getemperte Probe mit den Rasterbereichen $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (in Abb.a)) und $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (in Abb.b)) gezeigt.

In Abb. 6.32 und 6.33 sind in beiden Temperzeiten zwei Tropfenstrukturen verschiedenen Durchmessers zu sehen. Es sind größere und kleinere Tropfen bezogen auf ihren Radius in den Temperproben vertreten. Zu einer quantitativen Betrachtung des Tropfenumfangs wurden zwecks adäquater Statistik Topographiebilder der Scangröße $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ herangezogen. Bei einem größeren Rasterbereich wirkt die Auflösung der RKM-Methode dabei beschränkend. Im Rahmen der Analyse wurde als Schwellenwert die mittlere Höhe der entsprechenden Temperprobe eingesetzt. Strukturen unterhalb dieses Wertes wurden dabei ausgeblendet und nur die oberhalb in Betracht gezogen. Dabei wurden die Perimeter der verbliebenen Partikel ermittelt und in Radius r umgerechnet, da sie als kreisförmig angenommen werden. Dabei ergibt sich eine Verteilung der vorkommenden Radien auf den Proben, die mittels einer Normalverteilung angepasst wurden. In Tabelle 6.7 sind die gemittelten Radien bei dem entsprechenden Schwellenwert aufgelistet. Danach ist zu sehen, dass sich die Radien der kleinen r_1 und der großen Tropfen r_2 der einzelnen Temperzeiten geringfügig unterscheiden. Die mittlere Höhe als gewählter Schwellenwert beider Proben beträgt $(35.0 \pm 0.1)\text{nm}$.

In Tab. 6.7 sind des Weiteren die Anzahl N der auftretenden Tropfen mit den Radien r_n ($n=1, 2$) und die Gesamtanzahl Σ der vorkommenden Objekte in den RKM-Bildern aufgenommen. Danach beträgt der prozentuale Anteil an der Gesamtzahl der Tropfen $(29.4 \pm 1.8)\%$ für r_1 und $(9.0 \pm 1.0)\%$ für r_2 .

Anhand der Abbildung 6.34 sind die Höhenbilder mit den nicht ausgeschlossenen Partikeln sowie ihre entsprechende Radienverteilung mittels Histogrammen und angepasster Normalverteilung visualisiert. Abb. 6.34a) und b) stehen für die ungetemperte Probe,

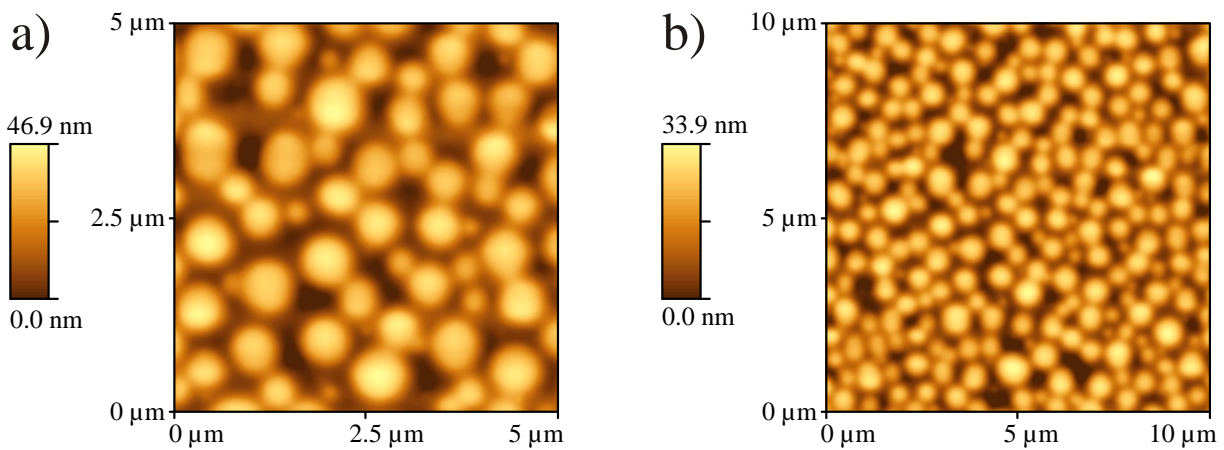


Abbildung 6.32: Topographiebilder der Temperserie MSI:244 einer ungetemperten Probe in einem Scanbereich in a) von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ und in b) von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$.

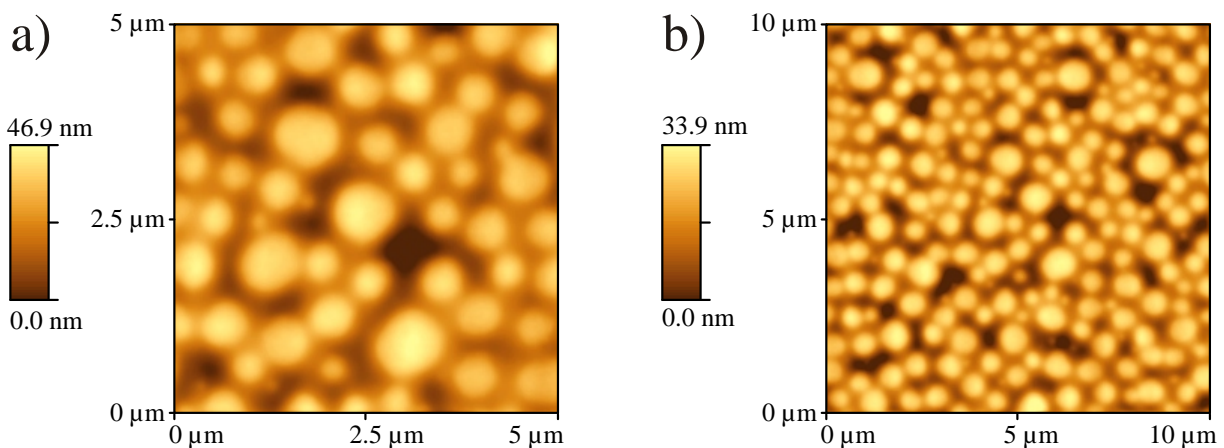


Abbildung 6.33: Höhenbilder einer 500min getemperten Probe mit einem Rasterbereich von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ in a) und $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ in b).

Temperzeit [min]	Radius r_1 [nm]	Anzahl N_1	Radius r_2 [nm]	Anzahl N_2	Gesamtzahl Σ
0	249.8 ± 3.5	48	378.9 ± 4.9	14	174
500	243.8 ± 9.9	65	356.4 ± 3.2	21	209

Tabelle 6.7: Vergleich der vorliegenden Partikelradien r_n ($n=1, 2$) auf der ungetemperten sowie 500min getemperten Probe oberhalb der mittleren Höhe als Schwellenwert.

während in Abb. 6.34c) und d) die getemperte Probe dargestellt ist. In den Balkendiagrammen in Abb. 6.34b) und d) sind ab dem Radiuswert von ca. 450nm weitere lokale

Maxima zu sehen. Diese treten nicht aufgrund größerer Tropfen auf, sondern resultieren aus der Tatsache, dass sich mehrere Tropfen zu Objekten mit einem größeren Umfang zusammengeschlossen haben und bei der Umrechnung auf den Radius einen höheren Wert ergeben. Diese wurden bei der weiteren Betrachtung vernachlässigt.

Zusammenfassend lässt sich sagen: Aus den PSD-Kurven der Topographiebilder ergeben sich zwei laterale Strukturen, nämlich $\xi(R_1)$ und $\xi(R_2)$. Diese wurden aus den komponentenspezifischen GISAXS-Messungen als P α MS-Domänen identifiziert, nämlich als $\xi(M_1)$ und $\xi(M_2)$. Aus der Verteilung der Partikelradien resultieren zwei verschieden große Tropfen. Nun lassen sich beide *in-plane* Strukturen mit den zwei Tropfen-Abständen in Zusammenhang bringen, was in Abbildung 6.35 veranschaulicht wird. Es soll darauf hingewiesen werden, dass die Einzelwerte aus vorgetragendem Beispiel aufgrund vergleichbarer

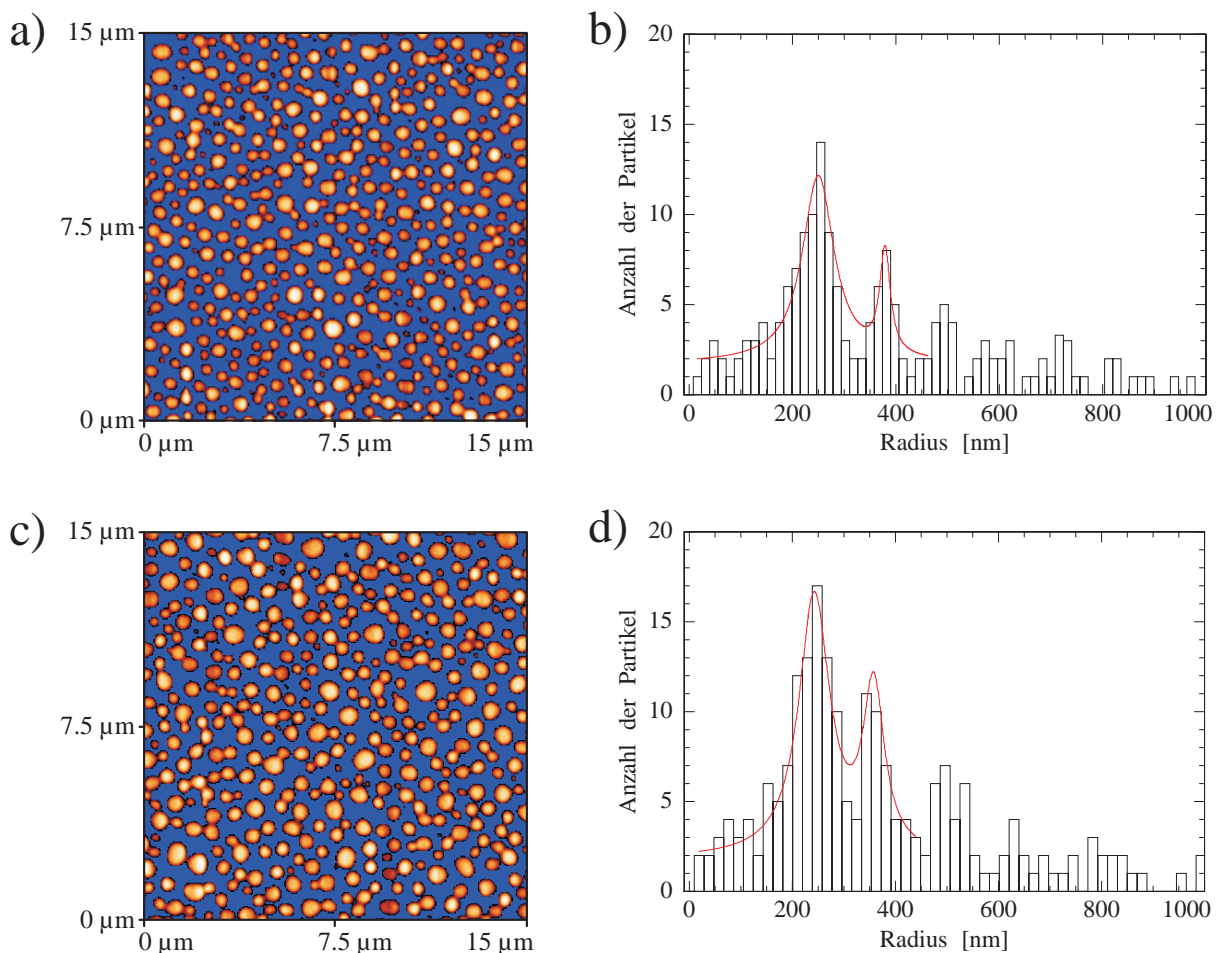


Abbildung 6.34: Topographiebilder der ungetemperten Probe in a) mit entsprechendem Histogramm der Radiusverteilung in b) und der getemperten Probe in c) mit dazugehörigen Balkendiagramm der Radiusverteilung in c).

Größenordnung mit den gemittelten Strukturparametern verglichen werden. Daraus ergibt sich, dass der laterale Abstand $\xi(M_1)$ dem Abstand der großen Tropfen mit Radius r_1 zugeordnet werden kann, während $\xi(M_2)$ aus dem Abstand der kleinen Tropfen mit Radius r_2 stammt.

In Abb. 6.35a) ist das $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ Topographiebild einer 40min getemperten Probe gezeigt und in Abb. 6.35b) dasselbe Exemplar entsprechend der ausgeschlossenen Oberflächen ab der mittleren Höhe als Schwellenwert. In den darin verbliebenen Strukturen sind zwei Tropfenpaare mit Radius r_1 sowie r_2 ausgewählt und die dazugehörigen Abstände mit c) und d) markiert. Diese eingezeichneten Linien c) und b) entsprechen den in Abb. 6.35c) gezeigten Querschnittsprofilen für die großen wie auch in Abb. 6.35d) für die kleinen Tropfen.

Die aus den Streukurven erhaltene, laterale Struktur $\xi(S_1)$ ist in den PSD-Kurven nicht zu beobachten und liegt demnach ausschließlich im Inneren des Polymerfilms vor. Da sie am

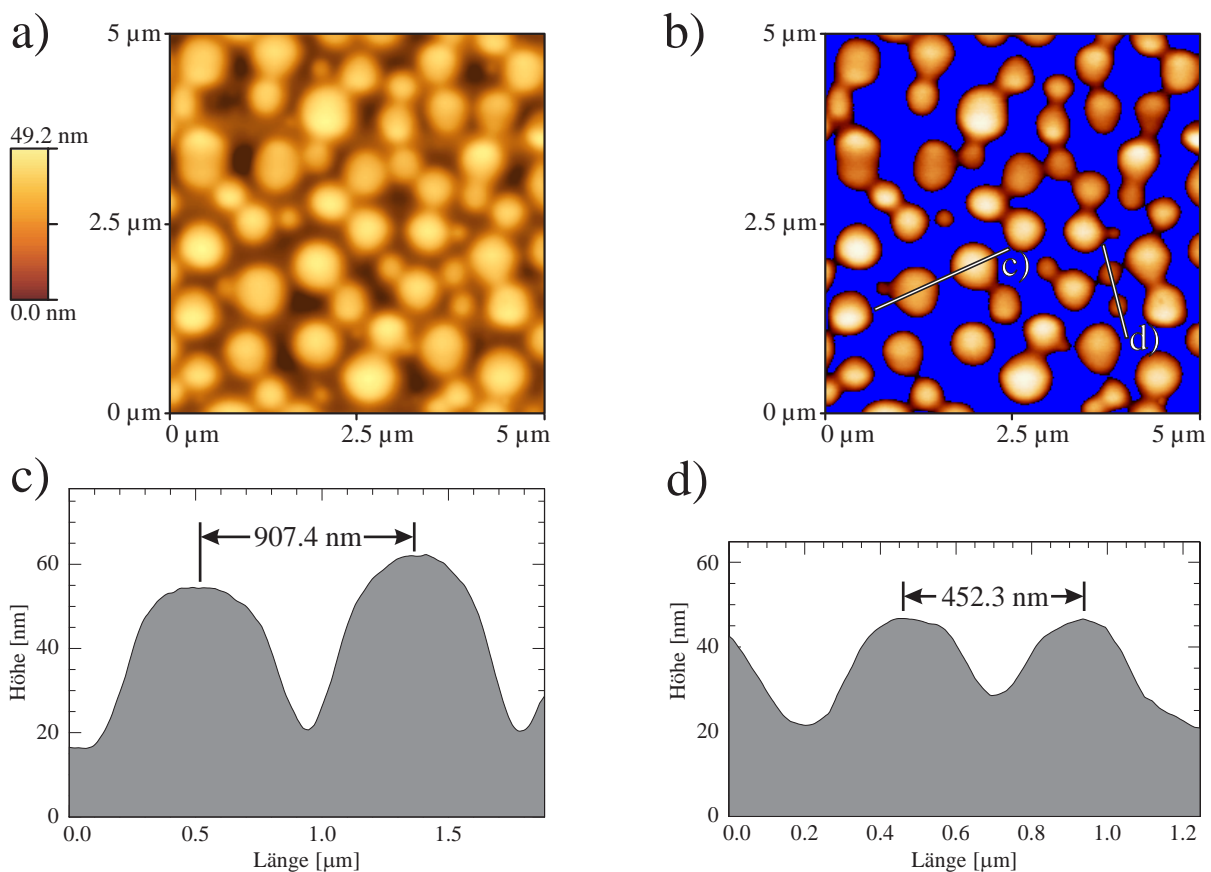


Abbildung 6.35: a) Höhenbild einer 40min getemperten Probe und der unter dem Schwellenwert ausgeschlossenen Oberflächenstruktur in b). Beschriftungen im Bild verweisen auf Tropfenpaare mit den entsprechenden Querschnittsprofilen in c) und d).

kritischen Winkel $\alpha_c(\text{PS})$ ermittelt wurde, wird sie demnach als PS-Domäne identifiziert. Die den PS-Partikel im Film umgebende Matrix besteht aus der dritten Polymerkomponente PI.

Mittels der Auswertung der Streumessungen wird nicht der Formfaktor der Domänen ermittelt. Dadurch können keine Aussagen über die Größe der P α MS-Domänen und somit über mögliches Vorliegen mehrerer dieser Domänen in einem Tropfen unternommen werden. Aus der Überlegung heraus kann aber geschlossen werden, dass isolierte P α MS-Bereiche jeweils einen Tropfen bilden. Unterhalb der Auflösungsgrenze der angewandten GISAXS-Methode von 31.4nm können keine Strukturen gemessen werden. Statistisch verteilte Gaußknäuele haben einen Durchmesser gleich dem doppelten Gyrationradius R_g . Für das eingesetzte P α MS bedeutet das eine minimale Ausdehnung von 61.4nm. Somit existieren unterhalb der Detektionsgrenze keine isolierten P α MS-Polymerketten. Wobei auch P α MS aufgrund seiner hohen Molmasse nicht einzeln, sondern verknäuel mit weiteren Polymerketten in der Tropfenmatrix dispergiert ist. Oberhalb dem *resolution limit* müsste zumindest die Entfernung zur übernächsten P α MS-Domäne als weiterer Strukturfaktor detektiert werden können, da sie eben über der Auflösungsgrenze liegt. Da dies nicht der Fall ist, bestehen demnach die in den Topographie-Aufnahmen vorliegenden Tropfen aus isolierten P α MS-Domänen, die aus mehreren Polymerketten zusammengesetzt sind.

Resümee

Werden alle oben erwähnten Erkenntnisse schematisch zusammengeführt, ergibt sich für die Verteilung der Polymerkomponenten Abbildung 6.36. Danach liegen im Inneren des Films die P α MS-Domänen, die aufgrund ihrer Ausdehnung aus dem Film herausragen und Tropfenstrukturen bilden. Dabei ergeben sich zwei verschiedene Durchmesser ($2r_1$, $2r_2$) und laterale Strukturgrößen ($\xi(M_1)$, $\xi(M_2)$) für die Partikel. Die sie umgebende Matrix besteht aus einer PS/PI-Mischung, in der die PS-Domänen im PI-Film dispergiert sind und eine mittlere Entfernung von $\xi(S_1)$ haben. Diese Mischung umhüllt die P α MS-Domänen und bildet die Grenzfläche zum Substrat und zur Luft. Die Filmhöhe d wird teilweise durch die Tropfenhöhe h bestimmt. Dabei liegt der Polymerfilm in einigen Bereichen entnetzt vor.

Die Skizze gilt gleichermaßen für alle Temperproben der Mischungsserie MSI:244, da über die Temperung weder die *in-plane* Strukturen noch die Tropfenradien stark variieren. Somit hat die Phasenseparation der Komponenten bereits beim *spin-coaten* der Polymerlösung auf das Substrat begonnen. Die Behandlung der Proben in dem Zeitintervall und der Temperatur bewirkte keine deutliche Änderung der Morphologie. Es tritt lediglich eine geringfügige Vergrößerung der Domänen auf. Das liegt darin begründet, dass

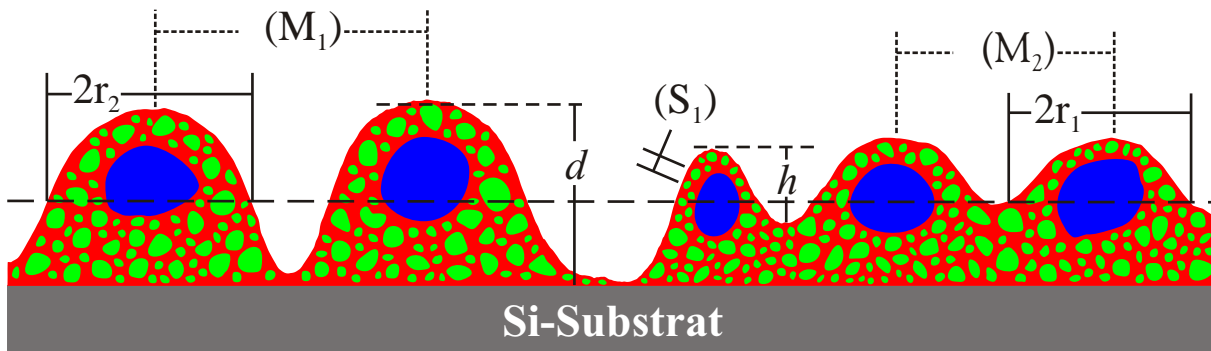


Abbildung 6.36: Querschnittsprofil über die Verteilung der einzelnen Domänen der Komponenten mit der Filmhöhe d , der Tropfenhöhe h und der mittleren Höhe (gestrichelte Linie). Die tropfenbildenden P α MS-Domänen sind umgeben aus einer Dispersion, in der die PS-Bereiche in einer PI-Matrix dispergiert sind.

während der Temperung oberhalb der Glasübergangstemperatur von PS und PI sich diese als Mischung verändern können, aber nicht die tropfenbildenden P α MS-Domänen, die während der Temperung starr vorliegen.

6.3 Mischungsverhältnis MSI:514

Bei der nun vorliegenden Mischungsserie MSI:514 beträgt der bei der Tempertemperatur immobile P α MS-Anteil 50gew.%. Während der verbliebene Beitrag der beweglichen Polymermasse sich in 10gew.% für PS und 40gew.% für PI aufteilt. So hat die vorliegende Mischungsserie MSI:514 den höchsten Anteil an P α MS aller betrachteten Serien. In allen in dieser Arbeit angesetzten Mischungen wurde ausschließlich der prozentuale Gewichtsanteil von PI auf 40gew.% festgehalten, während der von P α MS und PS variiert wurde.

Anhand der Mikroskopiebilder in Abb. 6.37 lässt sich ein Überblick über die Morphologieänderung während der Temperung gewinnen. Dabei stellt Abb. 6.37a) einen ungetemperten Polymerfilm dar. Zu erkennen ist ein kontinuierlicher Verlauf einer sich über die gesamte Probe erstreckenden Struktur (dunkle Bereiche). Sie umschließt weiter unten näher zu erläuternde Bereiche (helle Stellen). Das identische Bild ergibt sich in Abb. 6.37b) für die 500min lang getemperte Probe. Die hellen Bereiche liegen einzeln und isoliert von den dunkleren Bereichen umschlossen vor. Im Vergleich zu der 'as-prepared' ergeben sich keine entscheidenden Unterschiede der Strukturen in Bezug auf Ausdehnung und Abstand der helleren Bereiche.

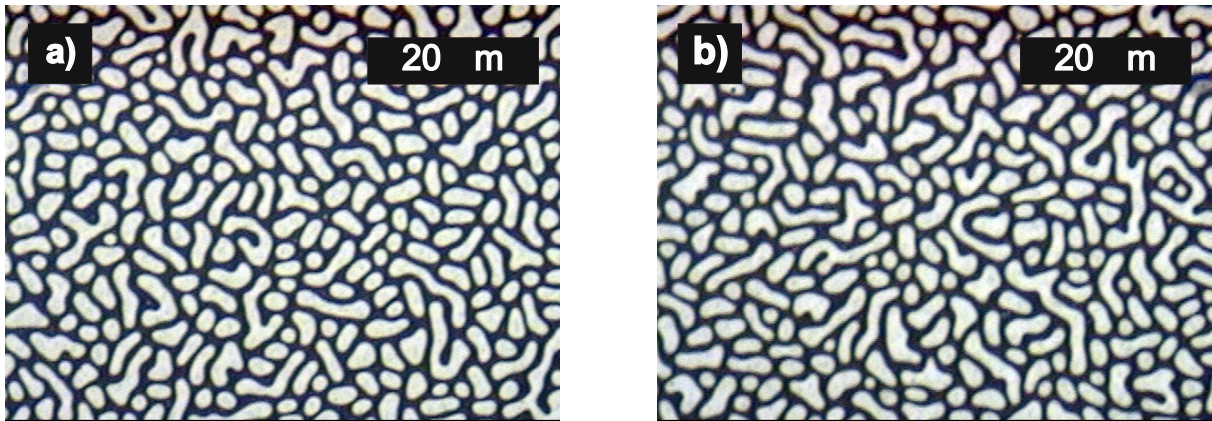


Abbildung 6.37: Mikroskopie-Aufnahmen der Temperserie MSI:514 bei 100facher Vergrößerung. Während in Abb. a) ein frisch präparierter Polymerfilm zu sehen ist, zeigt Abb. b) eine maximal 500min getemperte Probe.

Zu einer eindeutigen und quantitativen Analyse führen die aus den RKM-Aufnahmen extrahierten Werte, z.B. hinsichtlich der *rms*-Rauigkeit sowie der Belegung θ . Mittels der Topographiebilder lassen sich die kontinuierlich verlaufende Struktur sowie die umhüllten Bereiche auf ihre Höhenverteilung einordnen. Dazu sei auf Abbildung 6.38 verwiesen, in der für jede Temperprobe die Rasterbereiche $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ in Abb. 6.38a) und $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ in Abb. 6.38b) dargestellt sind. Bei den vorliegenden Proben handelt es sich mit zunehmender Temperzeit von links nach rechts um eine ungetemperte, 20min und 500min getemperte Probe. Aus Abb. 6.38a) ergibt sich, dass die aus den Mikroskopiebildern identifizierten helleren Bereich tiefer liegen als die zusammenhängende Phase. Diese tiefen Mulden werden aus einem Netz höher liegender Stege umspannt. Dabei ist mit wachsender Temperzeit keine weitere Variation der Topographie zu erkennen. Abb. 6.38b) gibt in einem Scanbereich von $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ eine vergrößerte Darstellung der Mulden wieder. Darin sind Tröpfchen zu erkennen, die sich im Verlauf der Temperung nicht verändern.

Zur Berechnung der *rms*-Rauigkeit aller Temperproben wurden jeweils die $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ Rasterbereiche der Höhenbilder verwendet. Daraus ergeben sich zwei Temperintervalle I und II mit verschiedener *rms*-Rauigkeit, wie in Abbildung 6.39 zu sehen ist. Die Temperphase I erstreckt sich von der frisch präparierten bis hin zur 20min getemperten Probe und weist eine *rms*-Rauigkeit von $(21.6 \pm 0.9)\text{nm}$ auf. In der zweiten und letzten Temperphase sinkt die *rms*-Rauigkeit geringfügig auf $(18.3 \pm 0.2)\text{nm}$ ab und bleibt zwischen 30 bis 500min der Temperzeit unverändert.

Die Steghöhe h ergibt sich aus den 'peak-to-valley'-Werten der $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ gerasterten Probe und ermittelt sich aus der Differenz zwischen den Tälern und den herausragenden

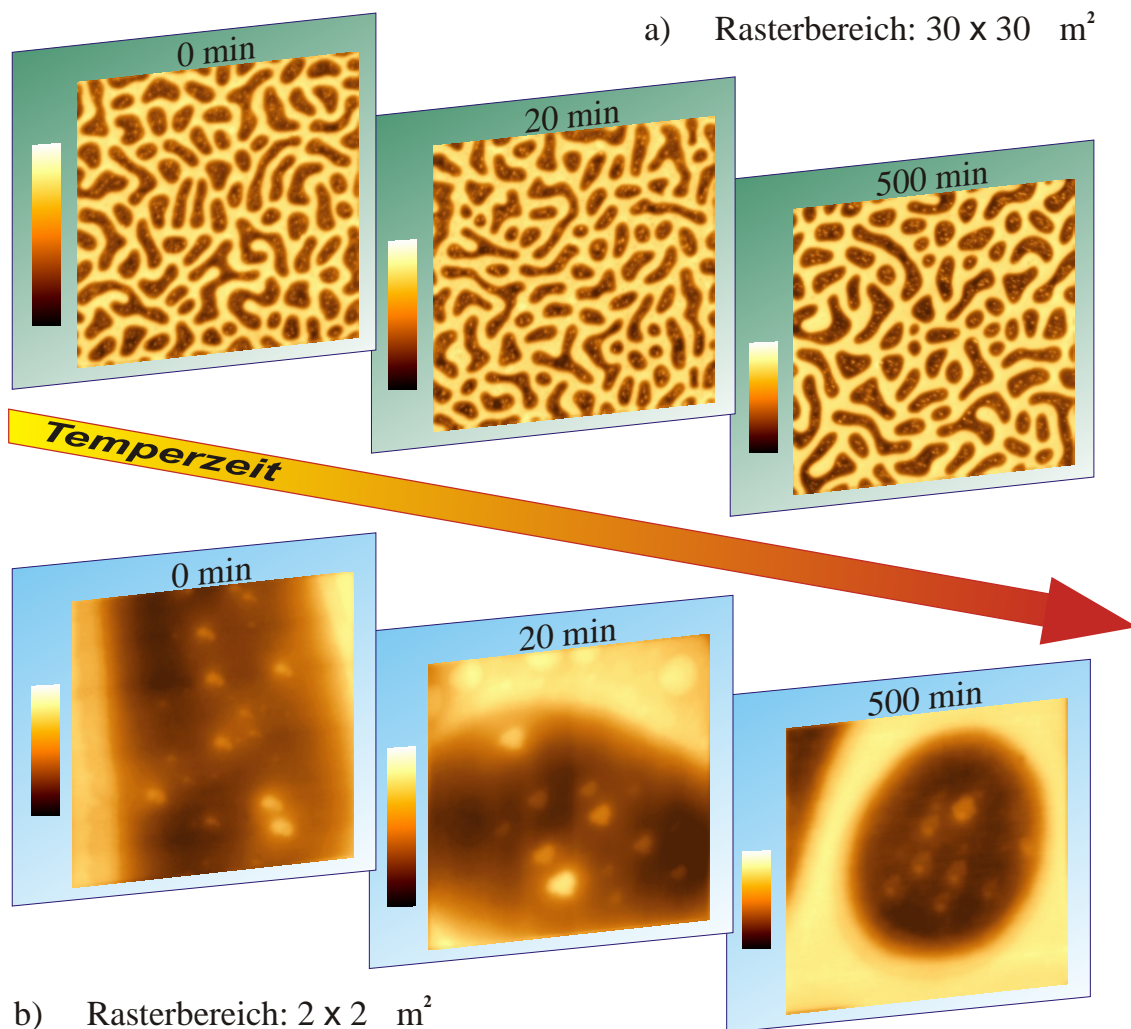


Abbildung 6.38: Serie von RKM-Aufnahmen einer ungetemperten, 20min und 500min getemperten Probe in den Rastergrößen $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ in a) und $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ in b).

Stegen. Für den gesamten Temperbereich folgt somit für die mittlere Steghöhe innerhalb der Fehlerabschätzung ein konstanter Wert von $(66.5 \pm 1.7) \text{ nm}$. Genauso wie die Steghöhe h bleibt die Belegung θ der Stege auf der Probe konstant. Danach liegt ausgehend von der Projektionsfläche ($225 \mu\text{m}^2$) und der mittleren Höhe der jeweiligen Proben die Belegung θ bei $(66.5 \pm 0.9)\%$ für alle Temperzeiten. So umspannen die Stege gleichermaßen die eingeschlossenen Mulden. Die fraktale Dimension D_f beschreibt die Selbstähnlichkeit auftretender Strukturen. Für den Tempverlauf ergeben sich nach Abbildung 6.40 zwei distinkte Temperbereiche, identisch zu denen aus der *rms*-Rauhigkeit. Das erste Temperintervall I erstreckt sich von der nicht getemperten bis zur 20min getemperten Probe und zeigt einen konstanten Wert von $D_f = (2.80 \pm 0.03)$ auf. Für die restlichen Temperproben

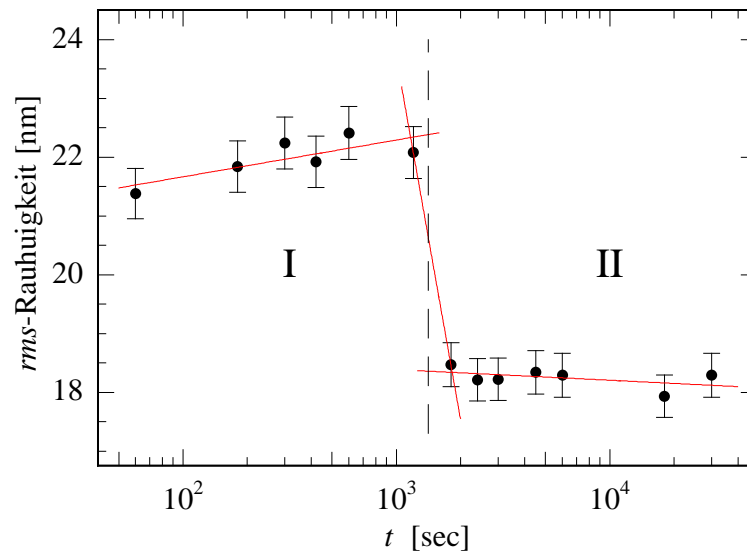


Abbildung 6.39: Verlauf der *rms*-Rauigkeit σ für die Mischungsserie MSI:514 mit einem Fehler von 5%. Innerhalb der Temperintervalle I und II wurden die Werte mittels eines linearen *fit*-Modells angepasst.

ergibt sich das Intervall II, dessen fraktale Dimension für die 500min getemperten Probe bis auf (2.56 ± 0.03) abfällt.

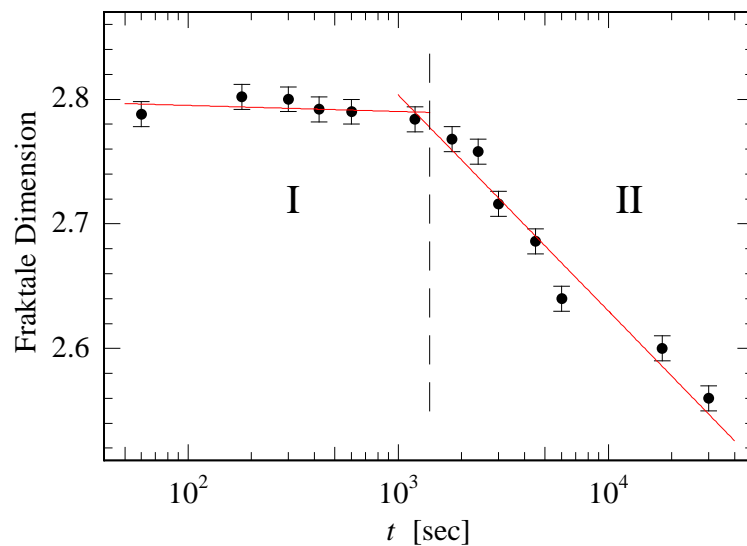


Abbildung 6.40: Die fraktale Dimension D_f der Proben aus der Serie MSI:514 ist in zwei Bereichen aufgeteilt. Danach ist im Intervall I D_f konstant, während es in Bereich II abfällt.

Um die absolute Schichtdicke d des Polymers zu messen, wurde bei jeder Temperpro-

be der Größe $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ ein Kratzer in den Film bis zum Untergrund vorgenommen, wodurch das Substrat von der Polymermasse freigelegt wurde. Gemessen wurde dabei von der tiefsten Stelle der Probe bis zu der über die verbliebene Polymerfläche gemittelte Maximalhöhe, die sich auf den Stegen befindet. Als Beispiel ist in Abbildung 6.41a) das Topographiebild einer 75min getemperten Probe mit einem Grad und dem dazugehörigen Querschnittsprofil in Abb. 6.41b) veranschaulicht. Für den gesamten Temperaturbereich ergibt sich ein konstanter Mittelwert der Filmhöhe d von $(75.3 \pm 3.8) \text{ nm}$. Anhand des Höhenprofils in Abb. 6.41b) sind wesentliche Merkmale der Mischungsserie zu erkennen. Wird nun die Steghöhe h mit der Filmhöhe d verglichen, liegen die Mulden knapp 10nm über dem Substrat. Somit befindet sich der vorwiegende Anteil des Polymers in den Stegen. Andererseits erscheinen auf den Stegen weitere Tropfenstrukturen, die später näher zu beleuchten sind.

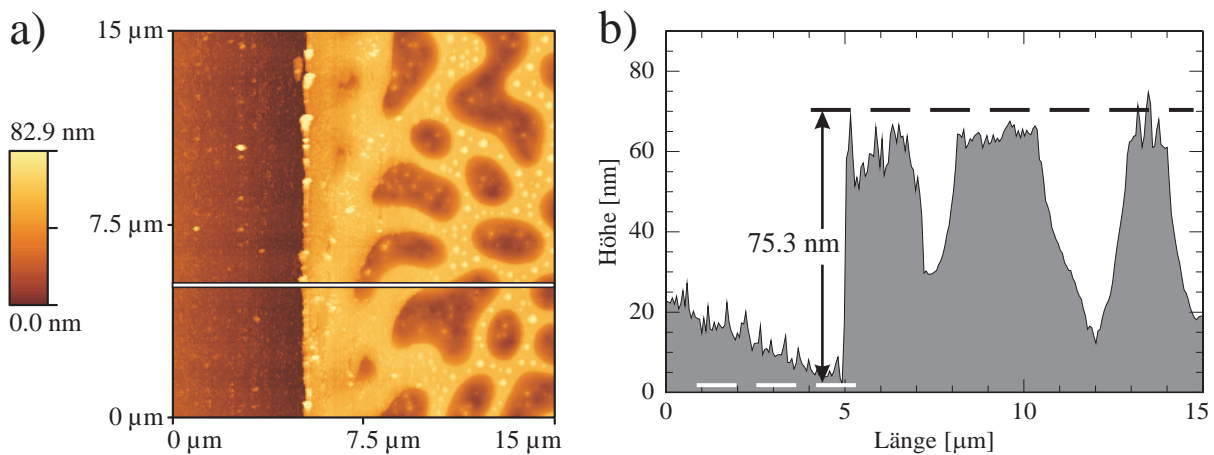


Abbildung 6.41: a) Höhenbild einer 75min getemperten Probe mit einem Kratzer zur Freilegung des Substrats. Linie in a) entspricht Stelle des entsprechenden Querschnittsprofil in b).

In Tabelle 6.9 sind die vorangegangenen Mittelwerte der Steghöhe h , der Belegung θ und der Filmhöhe d zusammengefasst. Sie gelten für den gesamten Temperaturbereich. Die in zwei Intervallen aufgeteilten Mittelwerte der *rms*-Rauhigkeit und der fraktalen Dimension D_f sind in Tabelle 6.8 gesondert aufgeführt.

Durch Vergleich der auftretenden *in-plane* Strukturen ξ aus der RKM- sowie der GISAXS-Methode lassen sich diese einander zuordnen.

In Abbildung 6.42a) sind die PSD-Kurven sämtlicher Temperproben der Mischungsserie MSI:514 dargestellt und mit zunehmender Temperzeit nach oben verschoben. Die *out-of-plane* Schnitte der Streukurven sind in Abb. 6.42b) wiedergegeben und wurden am kritischen Winkel α_c des PS durchgeführt. Darin fehlen im Vergleich zu den PSD-Messungen die zwei Proben der Temperzeit 1min und 3min. Dies ist durch die Lücke im

Größen	Mittelwerte
Steghöhe h	(66.5 ± 1.7) nm
Belegung θ	(49.8 ± 0.9) %
Filmhöhe d	(75.3 ± 3.8) nm

Tabelle 6.8: Mittelwerte mit abgeschätzten Fehlern über den gesamten Temperaturbereich für die Steghöhe, Belegung und Filmhöhe der Mischungsserie MSI:514.

Größen	Mittelwerte der Intervalle		
	I: [0 - 20]	II: [30 - 500]	min
<i>rms</i> -Rauhigkeit	(21.6 ± 0.9)	(18.3 ± 0.2)	nm
frakt. Dimension D_f	(2.80 ± 0.03)	(-0.17 ± 0.01)	

Tabelle 6.9: *Rms*-Rauhigkeit und fraktale Dimension für die zwei Temperphasen I und II mit den zugehörigen Zeitintervallen in Minuten. Für D_f im Intervall II ist jedoch die Steigung der *fit*-Geraden aus der Abb. 6.40 angegeben.

unteren Teil der Abb. 6.42b) visualisiert. Die Farbkodierung der einzelnen Proben in beiden Abbildungen wurde dabei beibehalten. Die GISAXS-Messungen wurden an der BW4-Beamline ausgeführt und weisen entsprechend des Messaufbaus eine Auflösungsgrenze von $q_y = 1.445 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ auf. Für die RKM-Messungen liegt diese bei $q = 3.855 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$.

Gemäß oben eingeführter Nomenklatur lassen sich aus den PSD-Kurven drei *in-plane* Strukturen herleiten: Die Struktur-*peaks* $\xi(R_1)$ und $\xi(R_2)$ treten bei den Proben über die gesamte Temperzeit auf und verändern sich während der Temperung nicht. So lassen sie sich als Mittelwerte mit ihren Standardfehlern in Tabelle 6.10 angeben. Die Struktur $\xi(R_3)$ tritt erst ab der 20ten Temperminute in Erscheinung. Diese Temperzeit entspricht nach Abb. 6.39-6.40 sowie Tab. 6.9 dem Übergang von Temperintervall $I \rightarrow II$. Danach korreliert der Abfall der *rms*-Rauhigkeit und der fraktalen Dimension D_f zeitlich mit dem Auftreten einer neuen Struktur auf der Oberfläche. Die Auswertung der Streukurven am kritischen Winkel $\alpha_c(\text{P}\alpha\text{MS})$ ergibt die laterale Struktur $\xi(M_1)$. Werden die *out-of-plane* Schnitte der Streumessung am kritischen Winkel $\alpha_c(\text{PS})$ durchgeführt, resultieren drei weitere dominante Strukturen, und zwar $\xi(S_m)$ mit $m = 1 - 3$. Die ermittelten Struktur-*peaks* aus den GISAXS-Messungen sind denen aus den PSD-Kurven in Tab. 6.10 gegenübergestellt. Dadurch lassen sie sich aufgrund ihrer Größenordnung miteinander vergleichen und zuordnen.

In Tab. 6.10 sind die Strukturen unter komponentenspezifischen Aspekten eingeordnet. Um die auf der Oberfläche auftretenden Strukturen zu identifizieren, sei vorerst in Abbildung 6.44 die ungetemperte Probe mit je einem Rasterbereich von $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ in Teilabb. 6.44a) und von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ in Abb. 6.44b) gezeigt. In a) sind die Mulden zu sehen, aus denen Tropfen herausragen. Deren Abstand wird durch $\xi(S_1)$, respekti-

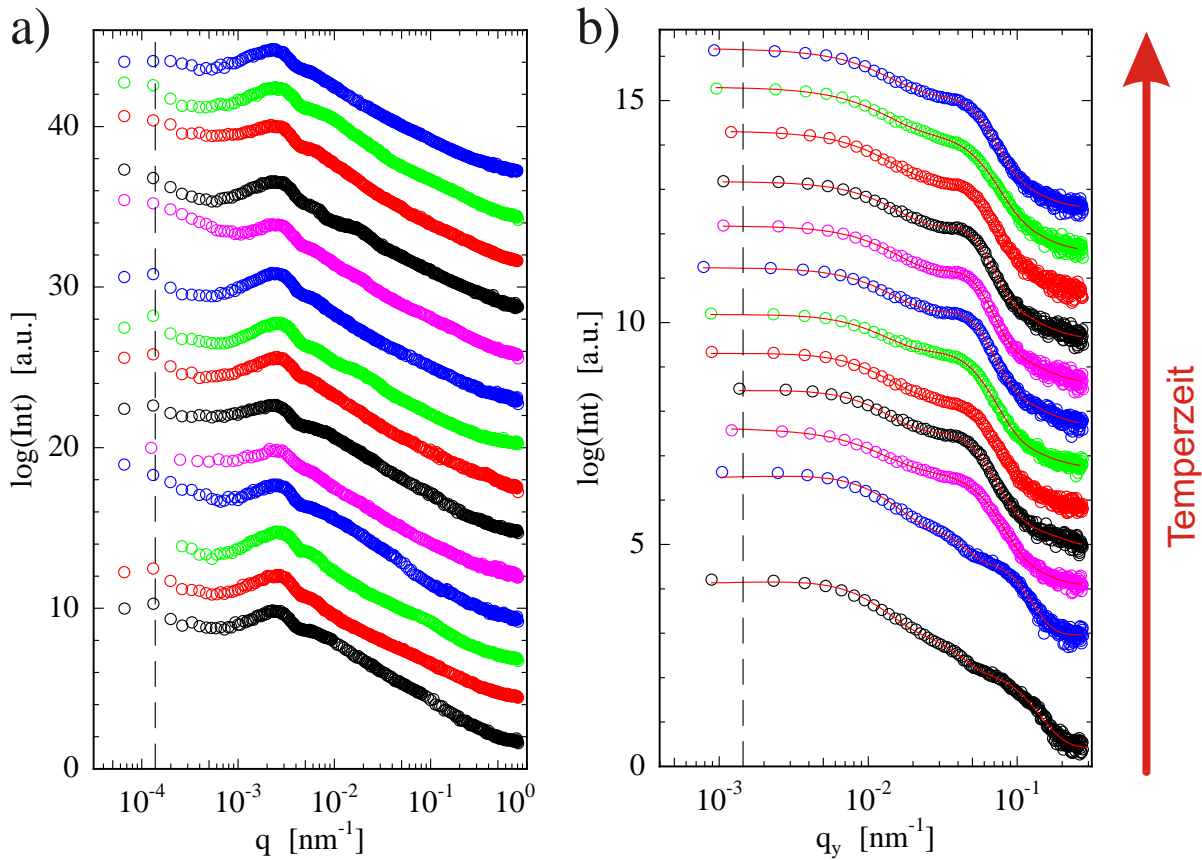


Abbildung 6.42: In a) ist die Intensität der PSD-Kurven der Mischungsserie MSI:514 logarithmisch gegen q aufgetragen und in b) die Berechnung der *out-of-plane* Schnitte am $\alpha_c(\text{PS})$. Die durchgezogenen Linien zeigen die angefitzten Funktionen der Streumessungen. Die Lücke zeigt die fehlenden Proben an. Die Farbkodierung der Temperproben wurde beibehalten. Die gestrichelten Linien stellen die methodenabhängige Auflösungsgrenze dar.

ve $\xi(R_2)$ beschrieben. Die Entfernung der Stege in b) wird durch die laterale Struktur $\xi(M_1) = \xi(R_1)$ charakterisiert. Eine weitere *in-plane* Struktur, $\xi(S_2) = \xi(R_3)$, lässt sich soweit nicht aus der vorliegenden Probe entnehmen. Dazu ist eine getemperte Probe erforderlich, die aus dem Temperaturintervall II entstammt, in der erstmalig $\xi(R_3)$ vorkommt. In Abbildung 6.45 ist solch eine Probe dargestellt, nämlich die 500min getemperte. Danach sind im $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ -Rasterbereich in a) außer den Pickeln in den Mulden noch weitere Tropfen auf dem Steg zu erkennen. Diese Tropfen liegen gleichmäßig auf den Stegen verteilt, wie aus dem $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ in Abb. 6.45b) zu entnehmen ist. Die Tropfenhöhe verändert sich im Verlauf der Phase II und lässt sich in die zwei Teilintervalle $\text{II}\alpha$ und $\text{II}\beta$ als Mittelwerte mit entsprechendem 5%igen Fehler untergliedern. Danach nimmt ihre Höhe in der untergeordneten Phase $\text{II}\alpha$ von $(9.3 \pm 0.4)\text{nm}$ um 92% in der Phase $\text{II}\beta$ auf $(17.9 \pm 0.2)\text{nm}$ zu, wie graphisch aus Abbildung 6.43 und aus Tabelle 6.11 zu entnehmen ist. Der Gel-

Polymer	ξ	t [min]	Strukturfaktor [nm]
PαMS	M_1		2874 ± 35
	R_1		2569 ± 31
PS	S_1		883 ± 19
	R_2		1163 ± 27
	S_2		371 ± 3
	R_3	[20-500]	376 ± 3
	S_3		149 ± 6

Tabelle 6.10: Gegenüberstellung der aus den RKM-Aufnahmen ($\xi(R_m)$, $m = 1-3$) und GISAXS-Messungen errechneten dominanten Struktur-*peaks* am $\alpha_c(\text{P}\alpha\text{MS})$ mit $\xi(M_1)$, sowie $\alpha_c(\text{PS})$ mit $\xi(S_m)$ ($m = 1-3$). Wenn nicht anders vermerkt, treten die aufgelisteten Strukturen über die gesamte Temperzeit t auf, ansonsten nur im Temperintervall.

tungsbereich der Temperintervalle $\text{II}\alpha$ liegt bei [20-50]min und für Teilphase $\text{II}\beta$ respektiv bei [75-500]min.

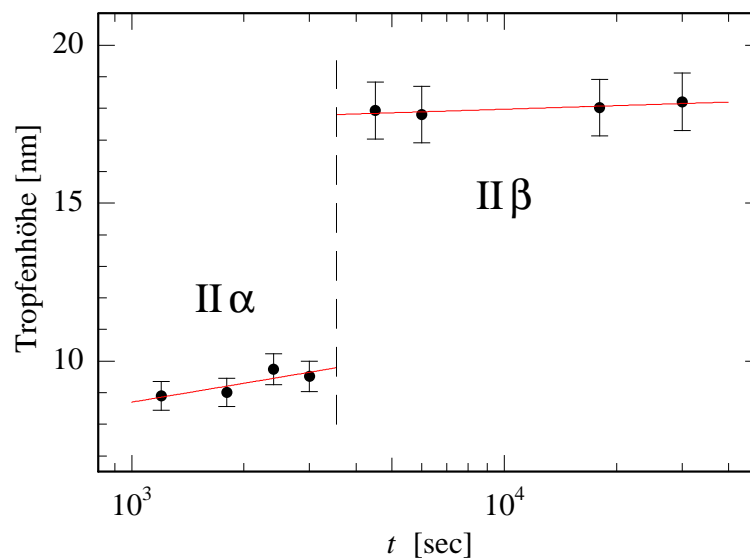


Abbildung 6.43: Verlauf der Tropfenhöhe h auf den Stegen. Es ergeben sich die Teilintervalle $\text{II}\alpha$ und $\text{II}\beta$.

Da $\xi(R_3)$ erst in der Phase II nach 20min Temperung auf der Oberfläche erscheint, aber sein Pendant aus der Streumessung $\xi(S_1)$ schon seit Anbeginn der Temperung vorhanden ist, lässt sich daraus folgern, dass diese Struktur schon in der Temperphase I im Inneren des Films vorliegt. Als letzte und in den Topographiebildern nicht vorkommende Struktur ist $\xi(S_3)$ zu erwähnen. Sie wurden aus den GISAXS-Messungen als PS-Domäne ermittelt.

Größen	Mittelwerte der Teilintervalle		
	I α : [20 - 50]	II β : [75 - 500]	min
Tropfenhöhe	(9.3 \pm 0.4)	(17.9 \pm 0.2)	nm

Tabelle 6.11: Mittlere Höhe der Tropfen auf den Stegen, aufgliedert in den Teilintervallen II α und II β .

Diese tritt ausschließlich im Inneren des Polymerfilms auf.

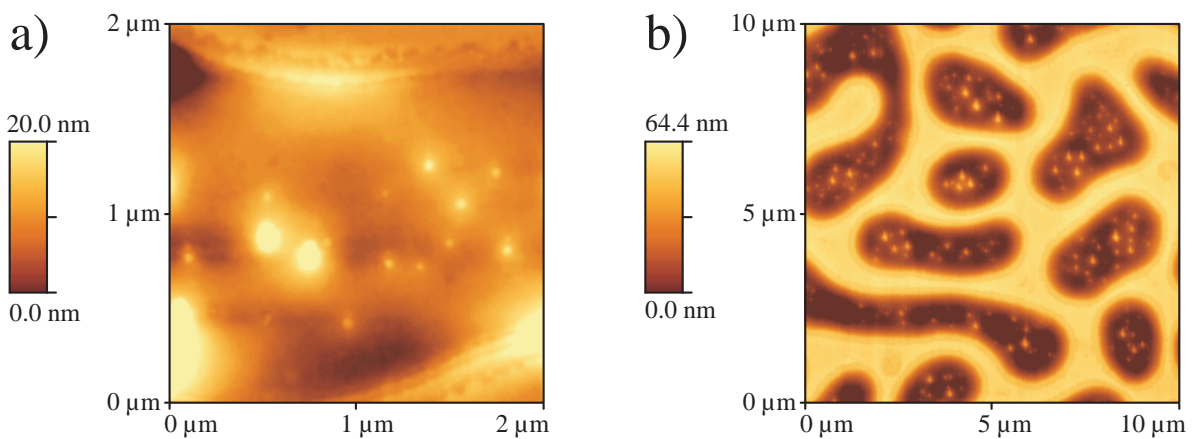


Abbildung 6.44: RKM-Bilder der ungetemperten Probe in einem Rasterbereich von $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ in a) bzw. von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ in b).

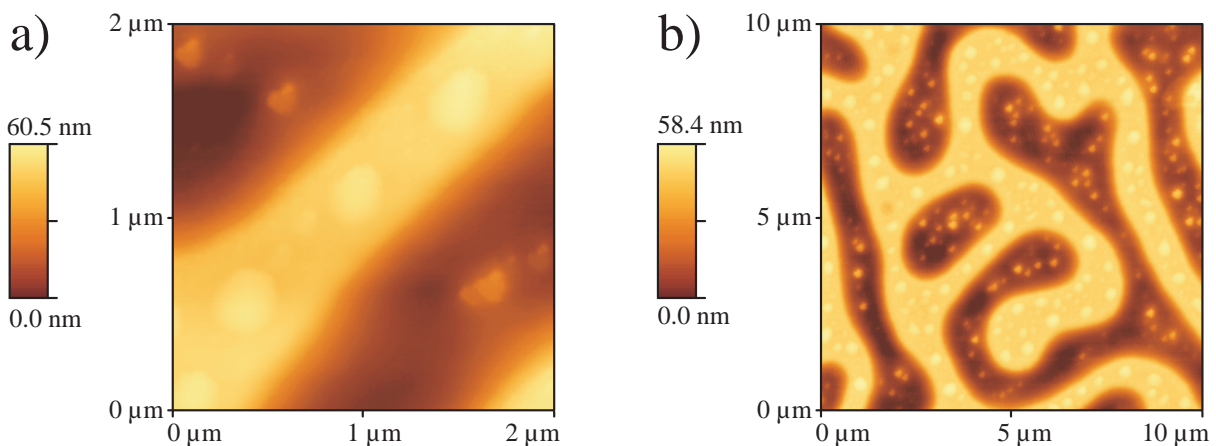


Abbildung 6.45: Topographie-Aufnahmen der 500min getemperten Probe für einen Scanbereich in a) von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ sowie in b) für $10 \times 10 \mu\text{m}^2$.

Alle auf der Oberfläche auftretenden Strukturen werden in Abbildung 6.46 anhand von

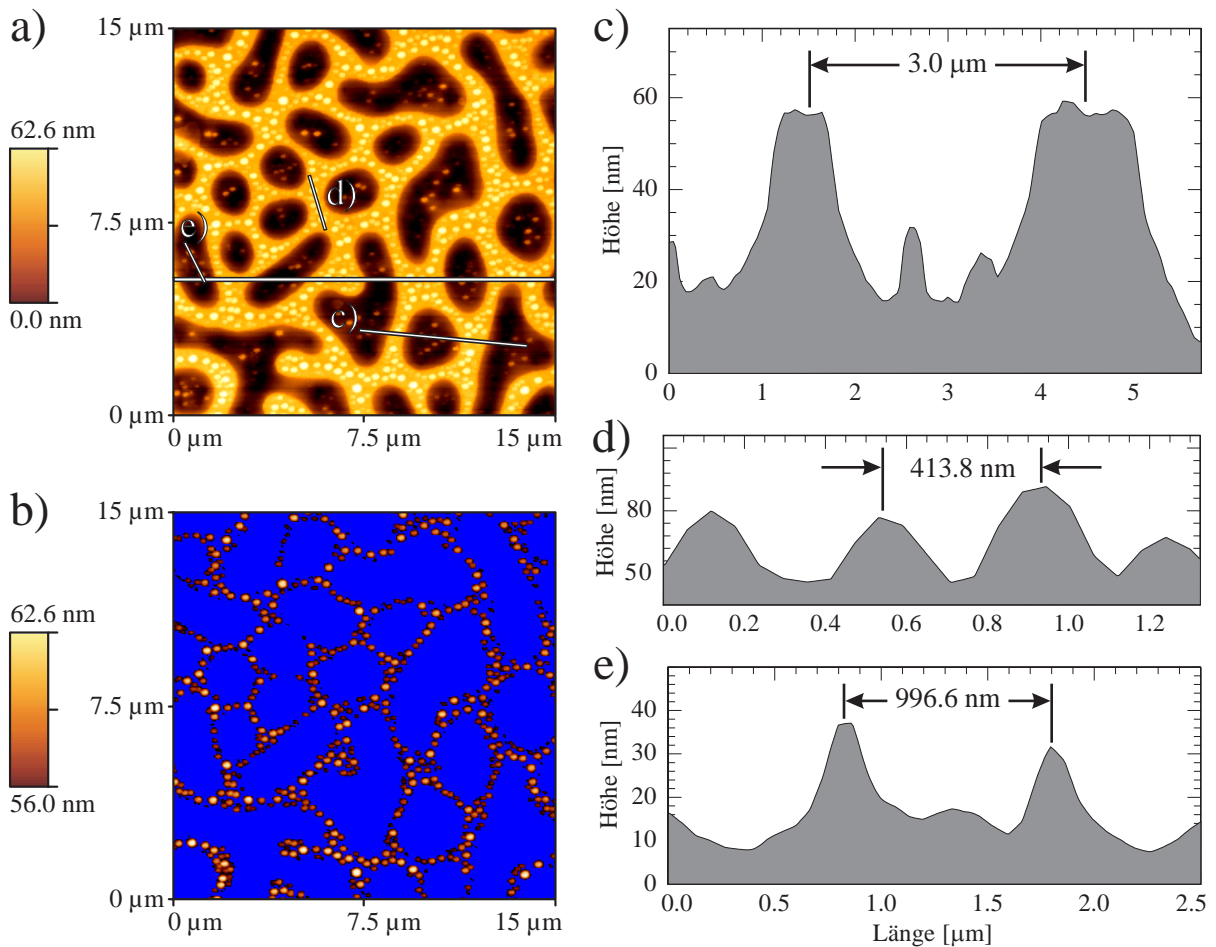


Abbildung 6.46: a) $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ RKM-Aufnahme einer 75min getemperten Probe. Eingezeichnete Linien markieren Stellen der jeweiligen Querschnittsprofile, wobei die durchgezogene Linie die des Querschnittsprofils aus Abb. 6.47 zeigt. b) verbliebene Tropfenstruktur auf den Stegen durch Ausblendung der Oberfläche unterhalb der Steghöhe von 58nm. Querschnittsprofil der Stege in c), der Tropfen auf den Stegen in d) sowie der in den Mulden in e).

Querschnittsprofilen exemplarisch an einer 75min getemperten Probe gezeigt. Die sich aus der vorliegenden Probe ergebenden Abstände der Höhenprofile sind Einzelwerte und stimmen insofern mit den gemittelten Werten der Strukturfaktoren überein, so dass diese vergleichbare Größenordnungen haben.

In Abb. 6.46a) ist das $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ große Topographiebild dargestellt. Die Stege und die Tropfen in den Mulden sowie auf den Stegen sind ausgeprägt. Die eingezeichneten Linien weisen auf die Stelle, aus der das Querschnittsprofil resultiert. Auf die durchgezogene Linie sei auf Abb. 6.47 und dazugehörige Beschreibung verwiesen. Bei den Profilen in Abb. 6.46c)–d) sind die absoluten Strukturhöhen gegen die Länge der markierten Linien aufgetragen. Abb. 6.46b) wird unten näher behandelt. Das Querschnittsprofil, aus

denen die Stege hervorgehen, ist in Abb. 6.46c) wiedergegeben. Der Abstand der Stege ist in diesem Fall $3\ \mu\text{m}$ und entspricht $\xi(M_1)$. Aus Abb. 6.46d) geht die Verteilung und der Abstand der Tropfen auf dem Steg hervor und wird der lateralen Struktur $\xi(S_2)$ zugeschrieben. Als abschließendes Höhenprofil sind in Abb. 6.46e) Tropfen aus der Mulde dargestellt. Ihre Abstände entsprechen $\xi(S_1)$.

Werden auf Grundlage der RKM-Aufnahme aus Abb. 6.46a) Strukturen unterhalb der Steghöhe von 58nm ausgeblendet, verbleiben gleichmäßig verteilte Tropfen auf den Stegen, die in Abb. 6.46b) zu sehen sind. Abhängig von der Breite fehlen bei schmalen Stegen die Tropfen.

Diskussion

Auf Basis der oben hergeleiteten Ergebnisse lässt sich die Morphologie der Mischungsreihe MSI:514 beschreiben und in der Abbildung 6.46 schematisch zusammenfassen. Dieses Querschnittsprofil entspringt der durchgezogenen Linie aus Abb. 6.46a). Die über die gesamte Temperzeit vorliegenden Stege werden durch $P\alpha\text{MS}$ -Domänen gebildet. Dabei ändert sich ihre laterale Struktur $\xi(M_1)$ während der Temperung nicht. Das liegt in der Tatsache begründet, dass die Glasübergangstemperatur $T_g(P\alpha\text{MS})$ unter der Temperatempertemperatur liegt und so diese Phase immobil bleibt. Da diese $P\alpha\text{MS}$ -Domänen die Steghöhe h definieren, ist sie ebenso konstant. Es bilden sich keine neuen Stege aus und so bleibt die Belegung θ insgesamt bei ca. 50% erhalten, was genau dem $P\alpha\text{MS}$ -Anteil der Polymermischung entspricht. Im Gegensatz zu den Mischungsreihen MSI:154 und MSI:244, in denen $P\alpha\text{MS}$ isolierte Tropfen im Polymerfilm bildet, behält die $P\alpha\text{MS}$ -Domäne bei der vorliegenden Serie während der ganzen Verarbeitungszeit ihre kontinuierliche, sich über die gesamte Probe erstreckende Phase bei. Erkennbar ist an der konstanten fraktalen Dimension D_f in der Temperphase I. Der Abfall von D_f beim Übergang der Phase I \rightarrow II tritt ab der 20min Temperprobe hervor, ab der ebenso die gleichförmigen Tropfen mit dem Strukturfaktor $\xi(R_3)$ auf den Stegen erscheinen. Diese ist mit den PS-Domänen $\xi(S_2)$ gleichzusetzen, wobei sie von Anbeginn im Film vorlagen und erst in der Temperphase II an die Oberfläche diffundiert sind. Die über die Probe gemittelte Steghöhe h wird von der tiefsten Stelle der Mulden aus bis zu dem höchsten Punkt der Stege und gegebenenfalls bis zu den vorliegenden Tropfen gemessen. So bezieht sich h auf die Plateauhöhe der Stege samt vorliegender Tropfenhöhe. Während die Steghöhe über den gesamten Zeitraum konstant bleibt, entwickeln sich Tropfen einer bestimmten Höhe auf ihnen. Somit nimmt im gleichen Maß das Niveau der Stegeebene ab wie die Tropfenhöhe in der untergeordneten Temperphase II α , bzw. II β zunimmt. Die *in-plane* Struktur $\xi(S_1)$ wird durch die herausragenden Pickel aus PS-Domänen in den Mulden bestimmt und liegt schon vor

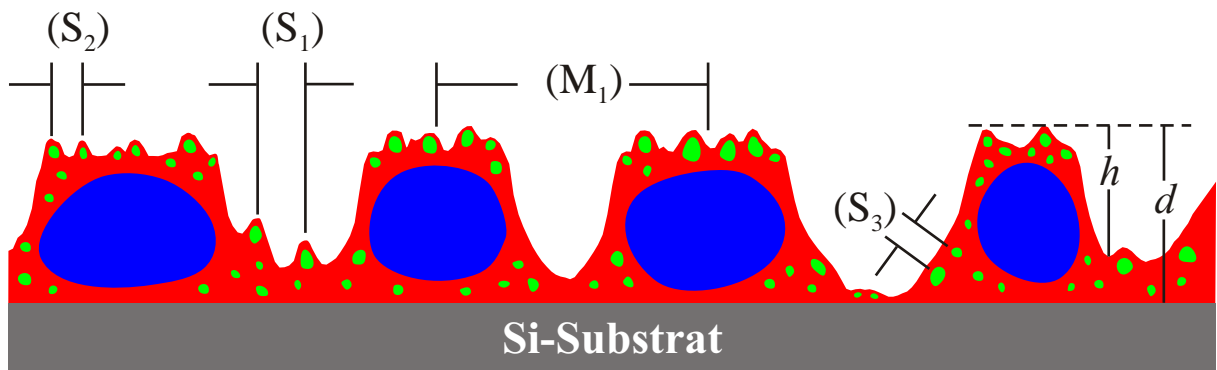


Abbildung 6.47: Querschnittsprofil der in Abb. 6.46a) durchgehenden Linie. Schematisch eingezeichnet ist die Verteilung der vorliegenden Komponentenphasen mit der kontinuierlichen P α MS-Phase, den dispergierten PS-Domänen und der Polymermatrix aus PI.

Beginn der Temperung an der Oberfläche als $\xi(R_2)$ vor. Eine aus den PSD-Kurven der Topographie-Aufnahme nicht zu entnehmende Struktur ist $\xi(S_3)$. Die aus PS formierten Domänen liegen im Inneren des Films vor und sind in einer Matrix der verbliebenen dritten Komponente PI eingebettet. Die Auswertung der Streumessungen erlauben statistische Aussage über dominante Längenskalen, jedoch keine über Form und Ort der betrachteten Objekte. So werden die PS-Tropfen in der PI-Matrix ihre Lage im Laufe der Temperung verändern, aber im zeitlichen Mittel bleibt ihre Struktur $\xi(S_3)$ konstant.

6.4 Zusammenfassung

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die Mischungsfilme in der Zusammensetzung der Komponenten P α MS:PS:PI mit dem Gewichtsanteil 10:50:40, 20:40:40 und 50:10:40 in Abhängigkeit von der Temperzeit vorgestellt und die Ergebnisse detailliert ausgeführt. Nachfolgend wird auf Vergleiche der Probenserie eingegangen.

Als signifikantes Merkmal haben die eingesetzten Temperserien einen konstanten Anteil an PI, dagegen variieren die beiden Polymere P α MS und PS innerhalb ihres Mischungsverhältnisses. Sie liegen auf dem ternären Phasendiagramm in Abbildung 4.1 (auf Seite 58) auf einer Linie. Die Tempertemperatur von 80°C liegt unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g von P α MS, jedoch oberhalb der von PS und PI. Oberhalb von T_g findet α -Relaxation statt, wodurch die Polymerketten ihren Massenschwerpunkt verlagern und so im System propagieren. Daraus resultiert, dass während der Temperung die P α MS-Domänen in der Mischung immobil sind. Im Gegensatz dazu ist die PS- und PI-Phase beweglich, wobei die Diffusionsrate D von der Kettenlänge und der kritischen

Molmasse M_c abhängig ist. Da PS eine kleinere Molmasse als M_c hat, diffundiert es mit $D \sim N^{-1}$ [202–204] bezogen auf den Polymerisationsgrad N schneller als PI, für das mit $M_n > M_c$ gilt: $D \sim N^{-2}$ [198, 204]. Dementsprechend wird die Morphologie des Polymerfilms von dem PS-Anteil bestimmt.

Die erste Mischungsserie (MSI:154) wurde so gewählt, dass sie mit 10gew.% den geringsten und die letzte Serie (MSI:514) mit 50gew.% den höchsten Anteil an P α MS aufweist. In diesen Serien hat sich das Mischungsverhältnis der beiden Komponenten umgekehrt, was sich in einer unterschiedlichen Morphologie zeigt. Während bei der Mischungsserie MSI:154 und MSI:244 von Beginn an Tropfenstrukturen auftreten, zeigt MSI:514 eine kontinuierliche Phase aus einstufigen Terrassen mit Stegen und eingebetteten Mulden. Dabei ändert sich die Morphologie drastisch im Verlauf der Temperung nur bei MSI:154 und nicht bei MSI:244 und MSI:514, was aus der lateralen Längenskala ξ und der (statistischen) Oberflächenanalyse (z.B. *rms*-Rauigkeit) zu entnehmen ist. Die bei dem *spin-coat*-Prozess eintretende Phasenseparation erzeugten Strukturen sind bei den beiden letzt genannten Serien eingefroren. Die Komponenten relaxieren trotz Temperung nicht in ein thermisches Gleichgewicht.[38] Dies ist nicht in MSI:154 zu beobachten, in dem insbesondere die P α MS-Domänen in den Tropfen mit der Temperzeit anwachsen. Das liegt darin begründet, dass mit fallendem PS- bzw. komplementär dazu mit steigendem P α MS-Anteil die kollektive Mobilität abnimmt, wodurch keine weitere Strukturänderung stattfindet. Obwohl PS aufgrund seines T_g s mobil ist, wirkt der steigende Anteil an immobilen P α MS als Barriere und verhindert Diffusion.

Es ist davon auszugehen, dass die bei der Herstellung des MSI:514-Films gebildeten Terrassen aus einer zusammenhängenden P α MS-Domäne bestehen, indes bei den MSI:154 und MSI:244-Mischungen in einzelne Tropfen untergliedert sind.

*Alles Wissen und alles Vermehren
unseres Wissens endet nicht mit einem
Schlußpunkt, sondern mit einem
Fragezeichen.*

H. HESSE

7 Resümee & Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden die drei miteinander inkompatiblen Homopolymere Poly(α -methylstyrol) (P α MS), Polystyrol (PS) und Polyisopren (PI) als Grundlage für die Polymermischung verwendet. Sie unterscheiden sich in ihrer chemischen Konstitution sowie Kettenlänge voneinander, wodurch sich unterschiedliche Eigenschaften bezüglich der Glasübergangstemperaturen T_g , der Oberflächenspannung σ sowie der Diffusion D ergeben. Aus der ternären Polymerlösung wurden mittels des *spin-coating*-Verfahrens dünne Filme auf der Nanometer-Skala auf einem Si-Substrat beschichtet. Dabei wurde das Substrat zuvor in einer Piranha-Lösung von organischen Verunreinigungen auf der Oberfläche gereinigt. Da die Polymere nicht kompatibel sind, treten bei der Herstellung der dünnen Mischungsfilm Entmischungsstrukturen auf, die in Nicht-Gleichgewichtsmorphologien resultieren. Dabei sind die entstandenen Strukturen eingefroren, da P α MS und PS (jedoch nicht PI) unterhalb ihrer Glasübergangstemperatur lackschleuderbeschichtet wurden.

Ziel dieser Arbeit war es, die Änderung der Filmdicke sowie die Diffusion von PS bei der Toluol-Dampf-Behandlung einer Mischungsserie bei den 30°C und 40°C zu messen, sowie die Zuordnung und die Änderung der *in-plane* Strukturen der drei Temperserien in Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis bei einer Tempertemperatur zu ermitteln.

Für die Detektion der Diffusion des volldeuterten Polystyrols (d8-PS) im Film wurde die ToF-Reflektometrie mit nicht-monochromatischen Neutronen eingesetzt. Aufgrund der Messanordnung und des hohen Neutronenflusses wurden kinetische Messungen in der Toluol-Dampf-Kammer durchgeführt. Bei einer experimentellen Messdauer von 72min wurde für jede Probe in den beiden Temperaturen somit jede Minute eine *in-situ* Aufnahme detektiert. Durch Auswertung des spekulären *peaks* wurde dadurch die Gesamtschichtdicke d der Polymerfilms und der Gradient von d8-PS senkrecht zur Probenoberfläche mittels Anpassung eines Schichten-Modells berechnet. Dabei wurde die (hohe) Differenz der Streulängendichte (SLD) zwischen dem deuterten Polystyrol und den protonierten Komponenten (P α MS, PI) genutzt. Aus den gefitteten Reflektivitätskurven ergab sich, dass die Polymerfilme im Laufe der Toluolsorption in der Lösungsmittel-Kammer angeschwollen sind und zwar für die bei 30°C gelagerten Probe um $(173 \pm 1)\%$ bei einer Toluolaufnahme von $(42.0 \pm 1.7)\%$ und für die Probe bei 40°C um $(151 \pm 1)\%$ bei einer Aufnahme

von $(34.1 \pm 1.0)\%$ bezogen auf die anfängliche Schichtdicke des trockenen, toluolfreien Polymerfilms. Daraus ist zu folgern, dass die bei der höheren Temperatur ausgesetzte Probe eine geringere Toluolsorption und somit einen geringeren Schichtzuwachs aufweist. Ausschlaggebend dafür ist der höhere Partialdruck des Toluoldampfes in der Gasphase, der eine schnellere Diffusion D des Toluols in den Film bewirkt und so zu einem früheren Eintreten des Gleichgewichtszustandes führt. So beträgt $D(40^\circ) = (5.7 \pm 0.3)\text{pm}^2/\text{s}$ bzw. $D(30^\circ) = (4.6 \pm 0.2)\text{pm}^2/\text{s}$. Dabei gilt der Sättigungszustand als erreicht, wenn ein Gleichgewicht zwischen der Sorption von Toluol und der dadurch bewirkten Streckung der Polymerketten eintritt. Dieser Vorgang findet dann statt, wenn die Relaxation der Polymerketten einsetzt, da sich die Viskosität des Polymers durch die Toluolaufnahme erniedrigt. In diesem Zustand können die Ketten relaxieren und sind somit im Glaszustand. Aus den berechneten Reflektionskurven resultieren außer dem Schichtzuwachs noch die Streulängen-Profile. Diese geben den (indirekten) Konzentrationsverlauf parallel zur Flächennormale an. Aufgrund des hohen Streukontrastes wurde damit die Anreicherung von d8-PS an der Polymeroberfläche (zur Luft), respektiv die Abreicherung zum Substrat beobachtet. Trotz der hohen Oberflächenenergie konkurriert es dabei mit PI, das die kleinste Oberflächenspannung der eingesetzten Komponenten hat. Der Grund dafür liegt in der kurzen Kettenlänge von d8-PS, die zu einem entropischen Effekt führt. PI kann aufgrund seines hohen Polymerisationsgrades eine größere konformative Zustandsordnung erreichen, ist jedoch wegen der eigenen sowie benachbarten Kettensegmenten in der Relaxation und somit in seinen möglichen einnehmbaren Konformationen beschränkt. Da nun d8-PS eine höhere Kettenendenkonzentration und eine schnellere Reptation aufweist, begründet in der Kettenlänge mit $D \sim N^{-1}$, diffundiert bevorzugt d8-PS an der Oberfläche, an der die Kettenenden verstärkt Flexibilität aufweisen und somit mehr Konformationen einnehmen können, da sich an der Grenzfläche zur Luft eine geringere Anzahl an mobilitätseinschränkenden Segmenten befinden.

In der weiteren Aufgabestellung wurde zur Ermittlung der lateralen Strukturen mit der Rasterkraftmikroskopie (RKM) eine Realraummethode eingesetzt, die ausschließlich die Oberflächenstrukturen auf dem Film detektiert. Entsprechend des Messmodus konnten dabei nicht die einzelnen Komponenten identifiziert werden. Dazu wurden Kleinwinkel-Streumethoden unter streifendem Einfall (GISAS) mit Synchrotron- sowie Neutronenstrahlung verwendet. Diese ergeben im reziproken Raum die *in-plane* Strukturen gleichermaßen im Film auf der Oberfläche durch Auswertung des diffusen Streusignals, dem *Yoneda-peak*, wieder. Außerdem ergaben Auswertungen am kritischen Winkel des jeweiligen Polymers komponentenspezifische Informationen über die Morphologie. Die aus den RKM- sowie GISAS-Messungen ermittelten Strukturgrößen werden miteinander verglichen. So konnten sie hinsichtlich ihres lokalen wie auch chemischen Ursprungs den einzelnen Polymerdomänen im Film zugeordnet werden.

Zu diesem Zweck wurden drei Serien mit verschiedenen Mischungszusammensetzungen ($P\alpha MS:PS:PI=MSI$) angefertigt, die jeweils aus einer ungetemperten sowie aus 13 weiteren bei $80^\circ C$ getemperten Proben bei einer Temperdauer von 1 – 500 Minuten bestanden. Die Tempertemperatur wurde so gewählt, dass sie unterhalb der Glasübergangstemperatur von $P\alpha MS$, jedoch oberhalb der von PS und PI liegt. Dadurch relaxieren während der Temperung ausschließlich die Polymerketten der letztgenannten Komponenten und bilden somit die mobile Phase. Die drei Temperserien $MSI:154$, $MSI:244$ und $MSI:514$ unterscheiden sich nicht im Gewichtsanteil von PI , aber in dem der beiden verbliebenen Polymere. So hat $MSI:154$ den höchsten und $MSI:514$ den geringsten Anteil an $P\alpha MS$, womit sich die Gewichtsverhältnisse von $P\alpha MS$ zu PS umkehren. Aus den Messungen hat sich dabei gezeigt, dass die multiskaligen Strukturen bei der Temperung von $MSI:154$ stark variieren, jedoch nicht bei der Temperserie $MSI:244$ und $MSI:514$. Das liegt darin begründet, dass von $MSI:154$ über $MSI:244$ zu $MSI:514$ der Anteil der mobilen PS/PI -Phase abnimmt und der von $P\alpha MS$ zunimmt. Dadurch ist die Diffusion der flexiblen Ketten eingeschränkt und die Struktur ist somit eingefroren. Während $MSI:154$ und $MSI:244$ Tropfenstrukturen zeigen, bilden sich in $MSI:514$ von Beginn an einstufige Terrassen (Stege), die über die Temperdauer bestehen bleiben. Aus dem Vergleich der RKM- und GISAS-Experimente ergibt sich, dass PS (im Falle von $MSI:154$) im Verlauf der Temperung an die Oberfläche diffundiert. Ursächlich dafür ist, wie oben erwähnt, der entropische Effekt der kurzen PS -Ketten. Bei allen Serien ist lediglich $P\alpha MS$ im Inneren des Films vorzufinden und bildet so die Tropfen- bzw. die Stegstruktur aus.

Alle in dieser Arbeit untersuchten Mischungsserien liegen im ternären Phasendiagramm entlang einer (schräg abfallenden) Linie bei einer konstanten Zusammensetzung von PI und unterscheiden sich somit in dem Verhältnis von $P\alpha MS$ zu PS .

Für zukünftige Experimente könnte sich ein anderer Mischungs-Pfad im ternären Phasendiagramm anbieten: Würde der Anteil von PI auf Kosten von PS bei gleichzeitiger Änderung von $P\alpha MS$ variieren, dürften sich bei fallender PI -Zusammensetzung ausgeprägtere Morphologien ergeben, da der Anteil der strukturbildenden PS -Komponente ansteigt. Eine weitere Möglichkeit liegt ebenso in der Änderung von PI , bei gleichbleibendem Gewichtsanteil an PS oder an $P\alpha MS$. Im ersten Fall variiert die Zusammensetzung der mobilen Phase mit PS und bildet Serien entlang einer Horizontalen im Phasendiagramm. Im zweiten Fall bleibt die mobile Phase konstant und entspricht Mischungen auf einer (schräg aufsteigenden) Linie im Diagramm. Demnach dürften mit steigendem immobilisiertem $P\alpha MS$ -Verhältnis die beim Verdampfen des gemeinsamen Lösungsmittels gebildeten Strukturen im Film eingefroren sein und könnten durch Temperung nicht weiter modifiziert werden. Umgekehrt würde bei fallendem $P\alpha MS$ -Anteil die immobile Barriere minimiert, wodurch weitere Strukturen bei der Filmbeschichtung sowie bei der Temperung entstehen könnten.

Als weiterer Ausgangspunkt für zukünftige Untersuchungen ließe sich die Kettenlänge von PS variieren. Bei einer längeren Kette würde bei der Lagerung in der Toluol-Dampf-Kammer der entropische Effekt entfallen. So würde entsprechend der Oberflächenspannung nicht PS an die Oberfläche diffundieren, sondern PI.

Generell könnte auch der gesamte Herstellungsprozess umgestellt werden: Neben der Präparation der dünnen Mischungsfilm durch *spin-coating*, können auch durch Gießen der Polymerlösung (engl.: *solution-casting*) auf dem Substrat und Verdampfung des gemeinsamen Lösungsmittels dünne Filme aufgetragen werden. Das Trocknen des Films dauert eine vielfach längere Zeit als ein *spin-gecoateter* Film. Bei Raumtemperatur benötigt ein *solution-gecasteter* Film bei 1 μm Lösung auf dem Substrat an die 20min zum Trocknen. Im Vergleich dazu dauert das Trocknen beim *spin-coating* abhängig von der gewählten Einstellung Sekunden. Bei der Lackschleudermethode verdampft das Toluol so schnell, dass Strukturen sofort eingefroren werden und so das Polymer ohne Temperung oder Dampf-Behandlung nicht weiter entmischen kann. Durch die längere Verweilzeit der Polymere in Lösung, haben die Komponenten die Möglichkeit in eine Gleichgewichtsmorphologie zu entmischen. Beim Verdampfen des Toluols bilden sich von außen nach innen trocknende Ringzonen auf dem Substrat mit verschiedenem Mischungsverhältnisse als das anfänglich eingesetzte. Diese bilden sich, da der Löslichkeitsparameter der einzelnen Komponenten zum Toluol variiert. Somit kann entsprechend der oben erwähnten Variation des Mischungsverhältnisses sowie der PS-Kettenlänge die verwendeten Mess-Methoden zur Untersuchung der Morphologie von *solution-gecasteter* Filme herangezogen werden.

Alle aufgeführten Beispiele zeigen, dass bei ternären Mischungen noch vielfältige Möglichkeiten bestehen, um die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen zu erweitern.

Die vorliegende Arbeit ist in sich abgeschlossen und gibt die durchgeführten Ergebnisse von Mischungsserien wieder, in denen der Anteil von PI konstant gehalten wurde. Da die Eigenschaft des Polymers entscheidend von der Morphologie bestimmt wird und die Struktur-Eigenschaftsbeziehung des polymeren Werkstoffs immens wichtig für Anwendungen ist, stellt das Einhalten einer Randbedingung ein Potential in der technischen Durchführbarkeit dar.

A Konstruktionspläne

In den folgenden Abbildungen sind die Konstruktionspläne der Lösungsmittel-Dampf-Kammer aus Abschnitt 3.2.3 auf Seite 55 wiedergegeben. In den technischen Skizzen ist jeweils in a) die Front-, in b) die Seiten- und in c) die Draufsicht gezeigt.

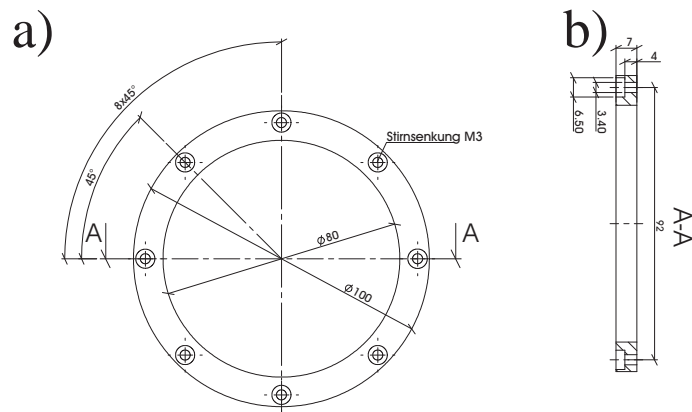


Abbildung A.1: Neutronen-Eintrittsfenster auf der Seite der Kammer.

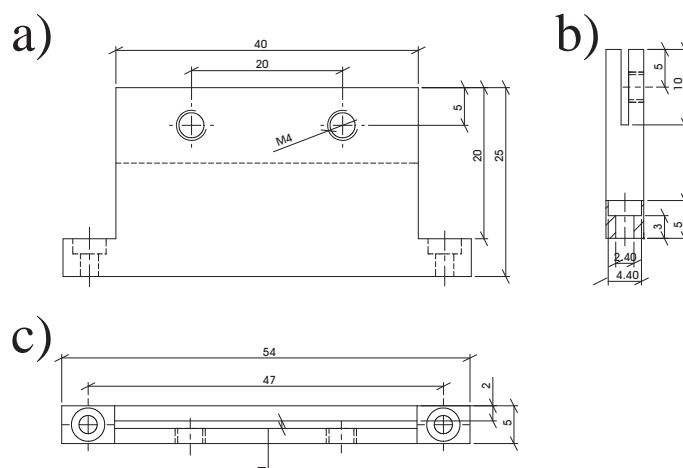


Abbildung A.2: Probenhalter, der im Lösungsmittelreservoir installiert ist.

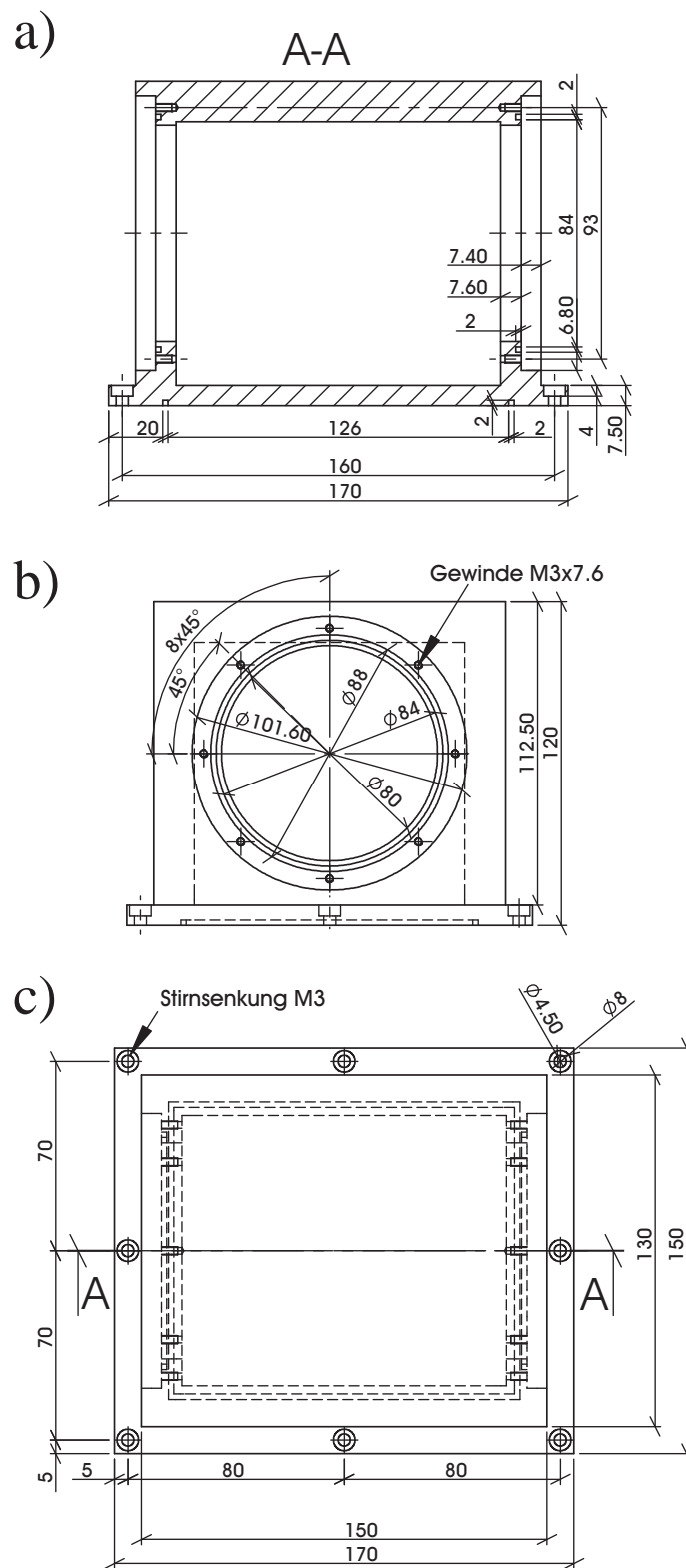
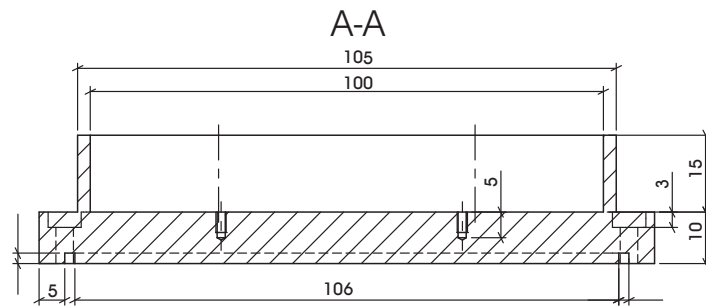


Abbildung A.3: Deckel der Dampf-Kammer. In b) ist das runde Fenster zu sehen.

a)



c)

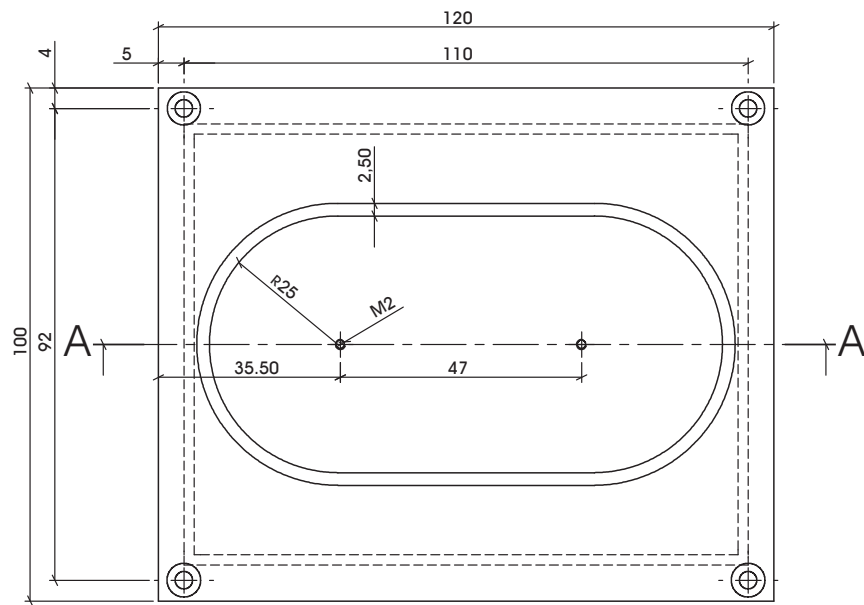


Abbildung A.4: Mittelteil der Zelle. In c) ist das ovale Toluolreservoir zu erkennen.

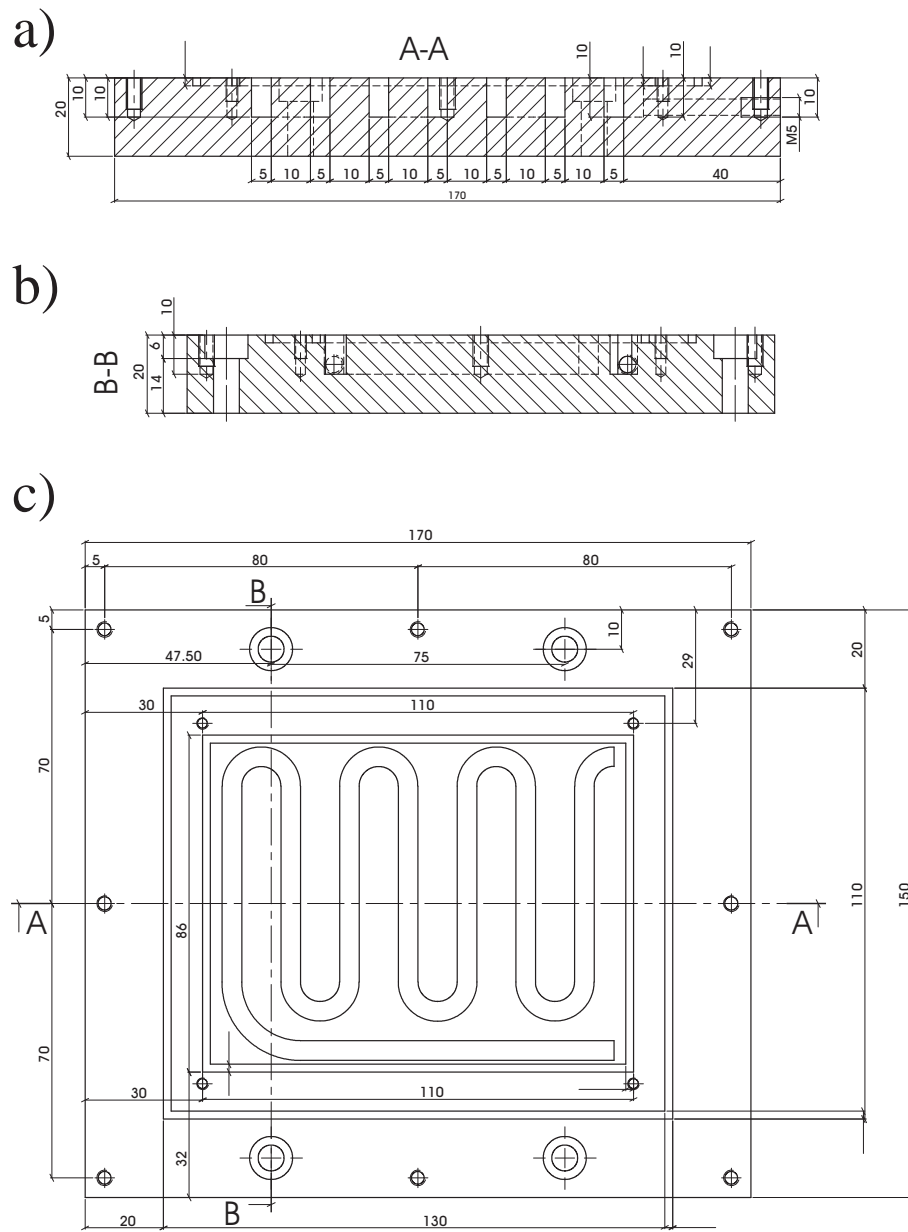


Abbildung A.5: Unterteil der Toluol-Dampf-Kammer. In c) sind die Heizschleifen dargestellt.

Literaturverzeichnis

- [1] S. Hansen, *Præhistorische Zeitschrift*, **76**(1), 10 (2001).
- [2] L. A. Utracki, *Polymer blends handbook*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht; Boston, 2002.
- [3] L. A. Utracki, *Commercial polymer blends*, Chapman & Hall, London; New York, 1. Aufl., 1998.
- [4] L. A. Utracki, *Two-phase polymer systems*, Hanser Publishers, Munich; New York, 1991.
- [5] D. R. Paul, S. Newman, *Polymer blends*, Academic Press, New York, 1978.
- [6] A. Aji, L. A. Utracki, *Polymer Engineering & Science*, **36**(12), 1574 (1996).
- [7] P. G. de Gennes, *Journal of Chemical Physics*, **72**(9), 4756 (1980).
- [8] F. S. Bates, P. Wiltzius, *The Journal of Chemical Physics*, **91**(5), 3258 (1989).
- [9] U. Steiner, J. Klein, E. Eiser, A. Budkowski, L. J. Fetters, *Science*, **258**(5085), 1126 (1992).
- [10] S. Reich, Y. Cohen, *Journal of Polymer Science B: Polymer Physics*, **19**(8), 1255 (1981).
- [11] G. Krausch, E. J. Kramer, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, *Applied Physics Letters*, **64**(20), 2655 (1994).
- [12] K. Tanaka, A. Takahara, T. Kajiyama, *Macromolecules*, **29**(9), 3232 (1996).
- [13] S. Walheim, M. Boeltau, J. Mlynek, G. Krausch, U. Steiner, *Macromolecules*, **30**(17), 4995 (1997).
- [14] G. Krausch, *Materials Science & Engineering, R*, **R14**(1-2), 1 (1995).

- [15] C. Wang, G. Krausch, M. Geoghegan, *Langmuir*, **17**(20), 6269 (2001).
- [16] G. Reiter, *Macromolecules*, **27**, 3046 (1994).
- [17] P. Müller-Buschbaum, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **15**(36), R1549 (2003).
- [18] P. Müller-Buschbaum, E. Bauer, O. Wunnicke, M. Stamm, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **17**(9), S363 (2005).
- [19] R. A. L. Jones, L. J. Norton, E. J. Kramer, F. S. Bates, P. Wiltzius, *Physical Review Letters*, **66**(10), 1326 LP (1991).
- [20] M. Geoghegan, R. A. L. Jones, A. S. Clough, *Journal of Chemical Physics*, **103**(7), 2719 (1995).
- [21] P. Müller-Buschbaum, S. A. O'Neill, S. Affrossman, M. Stamm, *Macromolecules*, **31**(15), 5003 (1998).
- [22] K. Tanaka, A. Takahara, T. Kajiyama, *Macromolecules*, **31**(3), 863 (1998).
- [23] T. Kajiyama, K. Tanaka, A. Takahara, S. Sasaki, *Annual Report of the Faculty of Engineering, Kyushu University*, 10 (2005).
- [24] R. A. L. Jones, E. J. Kramer, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, S. A. Schwarz, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **153**(Interfaces Polym., Met., Ceram.), 133 (1989).
- [25] R. A. L. Jones, L. J. Norton, E. J. Kramer, R. J. Composto, R. S. Stein, T. P. Russell, G. P. Felcher, A. Mansour, A. Karim, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **171**(Polym. Based Mol. Compos.), 335 (1990).
- [26] S. Saeki, J. M. G. Cowie, I. J. McEwen, *Polymer*, **24**(1), 60 (1983).
- [27] T. A. Callaghan, D. R. Paul, *Macromolecules*, **26**(10), 2439 (1993).
- [28] S. F. Lau, J. Pathak, B. Wunderlich, *Macromolecules*, **15**(5), 1278 (1982).
- [29] J.-L. Lin, R.-J. Roe, *Polymer*, **29**(7), 1227 (1988).
- [30] A. Rameau, Y. Gallot, P. Marie, B. Farnoux, *Polymer*, **30**(3), 386 (1989).
- [31] J. S. Hong, D. C. Lee, *Polymer (Korea)*, **16**(4), 470 (1992).
- [32] A. Takahara, X. Jiang, N. Satomi, K. Tanaka, T. Kajiyama In *Interfacial Aspects of Multicomponent Polymer Materials*, 63, Orlando (USA), 1997. Plenum Press.

- [33] K. Dalnoki-Veress, J. A. Forrest, J. R. Stevens, J. R. Dutcher, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **34**(17), 3017 (1996).
- [34] B. Bergues, J. Lekki, A. Budkowski, P. Cyganik, M. Lekka, A. Bernasik, J. Rysz, Z. Postawa, *Vacuum*, **63**(1-2), 297 (2001).
- [35] J. Kim, S. W. Lee, D. W. Park, D. S. Lee, *Polymer (Korea)*, **18**(2), 212 (1994).
- [36] P. R. Couchman, *Polymer Engineering and Science*, **27**(9), 618 (1987).
- [37] M. Gordon, J. S. Taylor, *Journal of Applied Chemistry*, **2**, 493 (1952).
- [38] R. W. Richards, S. K. Peace, *Polymer surfaces and interfaces III*, John Wiley, Chichester; New York, 1999.
- [39] G. Krausch, C.-A. Dai, E. J. Kramer, F. S. Bates, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft*, **98**(3), 446 (1994).
- [40] K. Shimizu, H. Wang, Z. Wang, G. Matsuba, C. C. Han, *Polymeric Materials Science and Engineering*, **87**, 319 (2002).
- [41] H. Wang, R. J. Composto, E. K. Hobbie, C. C. Han, *Langmuir*, **17**(9), 2857 (2001).
- [42] Q. Pan, R. J. Composto In *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Band 366, 27, 1995.
- [43] H. Wang, R. J. Composto, *Macromolecules*, **35**(7), 2799 (2002).
- [44] M. Stamm, G. Reiter, K. Kunz, *Physica B: Condensed Matter*, **173**(1-2), 35 (1991).
- [45] J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum, D. W. Schubert, N. Striebeck, M. Stamm, *Journal of Macromolecular Science, Physics*, **B38**(5 & 6), 563 (1999).
- [46] B. Francis, S. Thomas, G. V. Asari, R. Ramaswamy, S. Jose, L. Rao, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **44**(3), 541 (2006).
- [47] P. Müller-Buschbaum, E. Bauer, S. Pfister, S. V. Roth, M. Burghammer, C. Riekell, C. David, U. Thiele, *Europhysics Letters*, **73**(1), 35 (2006).
- [48] R. J. Reid, Ternary polymer composition, 1955.
- [49] C. C. Lin, S. V. Jonnalagadda, N. P. Balsara, C. C. Han, R. Krishnamoorti, *Macromolecules*, **29**(2), 661 (1996).

- [50] G. C. Reichart, R. Krishnamoorti, R. A. Register, W. W. Graessley, D. J. Johse, L. J. Fetters, *Polymeric Materials Science and Engineering*, **71**, 362 (1994).
- [51] T. K. Kwei, H. L. Frisch, W. Radigan, S. Vogel, *Macromolecules*, **10**(1), 157 (1977).
- [52] C. K. Kim, J.-J. Kim, D. R. Paul, *Polymer Engineering and Science*, **34**(24), 1788 (1994).
- [53] M. Champagne, P. Perrin, R. E. Prud'homme In *Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers*, Band 49th, 1037, 1991.
- [54] S. Walheim, M. Ramstein, U. Steiner, *Langmuir*, **15**(14), 4828 (1999).
- [55] P. Panagiotou, E. Bauer, S. Loi, T. Titz, E. Maurer, P. Müller-Buschbaum, *Zeitschrift für Kristallographie*, **219**(4), 210 (2004).
- [56] H.-G. Elias, *Makromoleküle*, Band 1, Grundlagen: Struktur - Synthese - Eigenschaften, Hüthig & Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, 5. Aufl., 1990.
- [57] H. Staudinger, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **57**, 1203 (1924).
- [58] IUPAC, *Pure Appl. Chem.*, **40**, 479 (1974).
- [59] M. Rubinstein, R. H. Colby, *Polymer physics*, Oxford University Press, Oxford, New York, 2003.
- [60] J. M. Cowie, M. D. Fernandez, M. J. Fernandez, I. J. McEwen, *Polymer*, **33**(13), 2744 (1992).
- [61] D. W. v. Krevelen, P. J. Hoftyzer, *Properties of polymers: correlations with chemical structure*, Elsevier Pub. Co., Amsterdam, New York, 1972.
- [62] J. E. Mark, *Physical properties of polymers*, Cambridge University Press, Cambridge, New York, 3. Aufl., 2004.
- [63] S. Manako, *Journal of Patent Associated Literature*, **37**,1(12B), 6785 (1998).
- [64] M. Groß *Poly(4,4'-dimethoxybithiophen)-Filme als polymere Anoden mit variabler Austrittsarbeit*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, (2000).
- [65] J. E. Mark, *Physical Properties of Polymers Handbook*, AIP Press, Woodbury, New York, 1996.
- [66] D. W. Schubert, M. Stamm, A. H. E. Müller, *Polymer Engineering & Science*, **39**(8), 1501 (1999).

- [67] J. E. Mark, *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press Inc, New York, 1999.
- [68] Y. He, T. R. Lutz, M. D. Ediger, M. Pitsikalis, N. Hadjichristidis, E. D. von Meerwall, *Macromolecules*, **38**(14), 6216 (2005).
- [69] A.-V. G. Ruzette, A. M. Mayes, *Macromolecules*, **34**(6), 1894 (2001).
- [70] H. Yang, S. Ricci, M. Collins, *Macromolecules*, **24**(18), 5218 (1991).
- [71] D. F. Othmer, J. I. Kroschwitz, M. Howe-Grant, R. E. Kirk, *Encyclopedia of chemical technology*, Band 9, Wiley, New York, 1994.
- [72] H.-Z. Ma, G.-X. Ye, *Chinese Journal of Polymer Science*, **24**(1), 87 (2006).
- [73] L. J. Fetters, N. Hadjichristidis, J. S. Lindner, J. W. Mays, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **23**(4), 619 (1994).
- [74] J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer handbook*, Wiley, New York, 3. Aufl., 1989.
- [75] V. F. Sears, *Neutron News*, **3**(3), 29 (1992).
- [76] A. K. Doolittle, *Journal of Applied Physics*, **22**(8), 1031 (1951).
- [77] M. H. Cohen, D. Turnbull, *The Journal of Chemical Physics*, **31**(5), 1164 (1959).
- [78] D. Turnbull, M. H. Cohen, *The Journal of Chemical Physics*, **34**(1), 120 (1961).
- [79] A. J. Kovacs, J. M. Hutchinson, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **17**(12), 2031 (1979).
- [80] A. J. Kovacs, J. J. Aklonis, J. M. Hutchinson, A. R. Ramos, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **17**(7), 1097 (1979).
- [81] *Physik der Polymere*, Vorlesungsmanuskripte des 22. IFF-Ferienkurses, Forschungszentrum, Jülich, 1991.
- [82] G. S. Fulcher, *Journal of the American Ceramic Society*, **8**(6), 339 (1925).
- [83] G. S. Fulcher, *Journal of the American Ceramic Society*, **8**(12), 789 (1925).
- [84] G. Tammann, W. Hesse, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **156**(1), 245 (1926).
- [85] R. A. L. Jones, *Soft condensed matter*, Oxford master series in condensed matter physics, 6, Oxford University Press, Oxford, 2004.

- [86] D. J. Meier, R. F. Boyer, *Molecular basis of transitions and relaxations Symposium held Feb. 6, 1975 in honor of Raymond Boyer*, Gordon and Breach, London, 1978.
- [87] *Soft matter: complex materials on mesoscopic scales*, Lecture manuscripts of the 33rd IFF winter school, Forschungszentrum, Zentralbibliothek, Jülich, 2002.
- [88] T. G. Fox, *Bulletin of the American Physical Society*, **1**, 123 (1956).
- [89] F. N. Kelley, F. Bueche, *Journal of Polymer Science*, **50**(154), 549 (1961).
- [90] P. R. Couchman, *Macromolecules*, **11**(6), 1156 (1978).
- [91] P. R. Couchman, F. E. Karasz, *Macromolecules*, **11**(1), 117 (1978).
- [92] L. A. Wood, *Journal of Polymer Science*, **28**(117), 319 (1958).
- [93] J. M. Pochan, C. L. Beatty, D. F. Pochan, *Polymer*, **20**(7), 879 (1979).
- [94] J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, *Advances in Colloid and Interface Science*, **94**(1-3), 167 (2001).
- [95] A. Karim, S. Kumar, *Polymer surfaces, interfaces and thin films*, World Scientific, Singapore, River Edge, 2000.
- [96] T. Kajiyama, K. Tanaka, N. Satomi, A. Takahara, *Science and Technology of Advanced Materials*, **1**(1), 31 (2000).
- [97] H. Liem, J. Cabanillas-Gonzalez, P. Etchegoin, D. D. C. Bradley, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **16**(6), 721 (2004).
- [98] J. L. Keddie, R. A. L. Jones, R. A. Cory, *Europhysics Letters*, **27**(1), 59 (1994).
- [99] J. L. Keddie, R. A. L. Jones, *Israel Journal of Chemistry*, **35**(1), 21 (1995).
- [100] J. L. Keddie, R. A. L. Jones, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **366**(Dynamics in Small Confining Systems II), 183 (1995).
- [101] J. R. Dutcher, J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, *Book of Abstracts, 215th ACS National Meeting, Dallas, March 29-April 2*, COLL (1998).
- [102] J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, J. R. Stevens, J. R. Dutcher, *Physical Review Letters*, **77**(19), 4108 (1996).
- [103] J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, J. R. Dutcher, *Physical Review E: Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, **56**(5-B), 5705 (1997).

- [104] J. H. Kim, J. Jang, W.-C. Zin, *Langmuir*, **16**(9), 4064 (2000).
- [105] J. H. Kim, J. Jang, W.-C. Zin, *Langmuir*, **17**(9), 2703 (2001).
- [106] K. Dalnoki-Veress, J. A. Forrest, C. Murray, C. Gigault, J. R. Dutcher, *Physical Review E: Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, **63**(3-1), 031801/1 (2001).
- [107] J. A. Forrest, J. Mattsson, *Physical Review E: Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, **61**(1), R53 (2000).
- [108] S. Herminghaus, K. Jacobs, R. Seemann, *European Physical Journal E: Soft Matter*, **5**(5), 531 (2001).
- [109] G. B. DeMaggio, W. E. Frieze, D. W. Gidley, M. Zhu, H. A. Hristov, A. F. Yee, *Physical Review Letters*, **78**(8), 1524 (1997).
- [110] J. Zhang, H. Chen, Y. Li, R. Suzuki, T. Ohdaira, Y. C. Jean, *Abstracts of Papers, 227th ACS National Meeting, Anaheim, CA, United States, March 28-April 1, 2004*, POLY (2004).
- [111] O. K. C. Tsui, H. F. Zhang, *Macromolecules*, **34**(26), 9139 (2001).
- [112] F. Xie, H. F. Zhang, F. K. Lee, B. Du, O. K. C. Tsui, Y. Yokoe, K. Tanaka, A. Takahara, T. Kajiyama, T. He, *Macromolecules*, **35**(5), 1491 (2002).
- [113] K. L. Ngai, A. K. Rizos, D. J. Plazek, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **235-237**, 435 (1998).
- [114] O. K. C. Tsui, T. P. Russell, C. J. Hawker, *Macromolecules*, **34**(16), 5535 (2001).
- [115] J. L. Keddie, R. A. L. Jones, R. A. Cory, *Faraday Discussions*, **98**(Polymers at Surfaces and Interfaces), 219 (1995).
- [116] D. Long, P. Sotta, *Los Alamos National Laboratory, Preprint Archive, Condensed Matter*, 1 (2003).
- [117] P. Müller-Buschbaum, *European Physical Journal E: Soft Matter*, **12**(3), 443 (2003).
- [118] D. T. Hsu, F. G. Shi, B. Zhao, M. Brongo, *Proceedings - Electrochemical Society*, **99-7**(Low and High Dielectric Constant Materials, and Thin Film Materials for Advanced Packaging Technologies), 53 (2000).
- [119] T. G. Fox, P. J. Flory, *Journal of Applied Physics*, **21**(6), 581 (1950).
- [120] T. G. Fox, S. Loshaek, *Journal of Polymer Science*, **15**, 371 (1955).

- [121] D. Campbell, J. R. White, *Polymer characterization: physical techniques*, Chapman & Hall, London, 1991.
- [122] R. L. Scott, *Journal of Chemical Physics*, **17**(3), 268 (1949).
- [123] R. L. Scott, *Journal of Chemical Physics*, **17**(3), 279 (1949).
- [124] E. A. Guggenheim, *Thermodynamics; an advanced treatment for chemists and physicists*, North-Holland Publishing, Amsterdam, 5. überarb. Aufl., 1967.
- [125] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, VCH, Weinheim, 2. Aufl., 1985.
- [126] E. Meyer, R. Bennewitz, H. J. Hug, *Scanning probe microscopy: the lab on a tip*, Springer, Berlin, 2004.
- [127] D. A. Bonnell, *Scanning probe microscopy and spectroscopy: theory, techniques and applications*, Wiley-VCH, New York, 2. Aufl., 2001.
- [128] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Physical Review Letters*, **56**(9), 930 (1986).
- [129] R. Young, J. Ward, F. Scire, *Physical Review Letters*, **27**(14), 922 (1971).
- [130] R. Young, J. Ward, F. Scire, *Review of Scientific Instruments*, **43**(7), 999 (1972).
- [131] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Applied Physics Letters*, **40**(2), 178 (1982).
- [132] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Physical Review Letters*, **50**(2), 120 (1983).
- [133] G. Binnig, H. Rohrer, *Reviews of Modern Physics*, **71**(2), 324 (1999).
- [134] G. Binnig, C. Gerber, E. Stoll, T. R. Albrecht, C. F. Quate, *Europhysics Letters*, **3**(12), 1281 (1987).
- [135] F. Ohnesorge, G. Binnig, *Science*, **260**(5113), 1451 (1993).
- [136] M. Lutwyche, C. Andreoli, G. Binnig, J. Brugger, U. Drechsler, W. Haeberle, H. Rohrer, H. Rothuizen, P. Vettiger In *Micro Electro Mechanical Systems, MEMS 1998 Proceedings, The Eleventh Annual International Workshop*, 8, 1998.
- [137] G. Binnig, M. Despont, U. Drechsler, W. Haeberle, M. Lutwyche, P. Vettiger, H. J. Mamin, B. W. Chui, T. W. Kenny, *Applied Physics Letters*, **74**(9), 1329 (1999).

- [138] U. Durig, G. Cross, M. Despont, U. Drechsler, W. Haberle, M. I. Lutwyche, H. Rothuizen, R. Stutz, R. Widmer, P. Vettiger, G. K. Binnig, W. P. King, K. E. Goodson, *Tribology Letters*, **9**(1,2), 25 (2000).
- [139] G. K. Binnig, M. Despont, P. Vettiger, WO patent: 0.237.488 AFM-based data storage and microscopy, 2002.
- [140] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Academic Press, London, 2. Aufl., 1992.
- [141] H. Hertz, *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, **92**, 156 (1882).
- [142] U. Rabe, E. Kester, W. Arnold, *Surface and Interface Analysis*, **27**(5-6), 386 (1999).
- [143] S. Morita, R. Wiesendanger, E. Meyer, *Noncontact atomic force microscopy*, Springer, Berlin, 2002.
- [144] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, V. B. Elings, *Surface Science*, **290**(1-2), L688 (1993).
- [145] J. P. Cleveland, B. Anczykowski, A. E. Schmid, V. B. Elings, *Applied Physics Letters*, **72**(20), 2613 (1998).
- [146] R. García, J. Tamayo, M. Calleja, F. García, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, **66**(Suppl.1), S309 (1998).
- [147] M. Tolan, *X-ray scattering from soft-matter thin films: materials science and basic research*, Band 148, Tracts in modern physics, Springer, Berlin, 1999.
- [148] A. M. Yaglom, *Correlation theory of stationary and related random functions*, Series in statistics, Springer, New York, 1987.
- [149] B. Bhushan, *Handbook of micro/nanotribology*, Mechanics and materials science series, CRC Press, Boca Raton, 1995.
- [150] J. Feder, *Fractals*, Physics of solids and liquids, Plenum Press, New York, 1988.
- [151] B. B. Mandelbrot, *The fractal geometry of nature*, Freeman, San Francisco, 1982.
- [152] N. Almqvist, *Surface Science*, **355**(1-3), 221 (1996).
- [153] *Synchrotronstrahlung zur Erforschung kondensierter Materie*, Vorlesungsmanuskripte des 23. IFF-Ferienkurses, Forschungszentrum, Jülich, 1992.
- [154] *Streumethoden zur Untersuchung kondensierter Materie*, Vorlesungsmanuskripte des 27. IFF-Ferienkurses, Forschungszentrum, Jülich, 1996.

- [155] H. Dosch, *Critical phenomena at surfaces and interfaces: evanescent X-ray and neutron scattering*, Band 126, Tracts in modern physics, Springer, Berlin, 1992.
- [156] G. L. Squires, *Introduction to the theory of the thermal neutron scattering*, Dover Publ., Mineola, New York, 1996.
- [157] G. H. Vineyard, *Physical Review B*, **26**(8), 4146 (1982).
- [158] Y. Yoneda, *Physical Review*, **131**(5), 2010 (1963).
- [159] L. G. Parratt, *Physical Review*, **95**(2), 359 (1954).
- [160] C. Braun, The reflectivity tool: Parratt32, 1999.
- [161] H. Kiessig, *Annalen der Physik*, **10**(6), 715 (1931).
- [162] H. Kiessig, *Annalen der Physik*, **10**(7), 769 (1931).
- [163] L. Névot, P. Croce, *Revue de Physique Appliquée*, **15**, 761 (1980).
- [164] M. Schmidbauer, *X-ray diffuse scattering from self-organized mesoscopic semiconductor structures*, Springer, Berlin, 2004.
- [165] W. H. Press, *Numerical recipes in C: the art of scientific computing*, Cambridge University Press, Cambridge [Cambridgeshire], New York, 1988.
- [166] A. Furrer, *Neutron scattering in novel materials, proceedings of the Eighth Summer School on Neutron Scattering*, World Scientific, Singapore, 2000.
- [167] S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, H. B. Stanley, *Physical Review B*, **38**(4), 2297 (1988).
- [168] H. v. Helmholtz, *Crelles J.*, **100**, 213 (1886).
- [169] A. Messiah, *Quantenmechanik*, Band 2, Walter de Gruyter, Berlin, 2. Aufl., 1985.
- [170] V. Holý, J. Kubena, I. Ohlídal, K. Lischka, W. Plotz, *Physical Review B*, **47**(23), 15896 (1993).
- [171] V. Holý, T. Baumbach, *Physical Review B*, **49**(15), 10668 LP (1994).
- [172] R. Cubitt, G. Fragneto, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, **74**(Suppl.1), s329 (2002).
- [173] A. F. Holleman, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 101. Aufl., 1995.

- [174] J. H. Lai, *Polymer Engineering & Science*, **19**(15), 1117 (1979).
- [175] C. W. Extrand, *Polymer Engineering & Science*, **34**(5), 390 (1994).
- [176] Y. Wang, C. Zhao, M. A. Winnik, *Journal of Chemical Physics*, **95**(3), 2143 (1991).
- [177] Y. Tang, J. R. Lu, A. L. Lewis, T. A. Vick, P. W. Stratford, *Macromolecules*, **35**, 3955 (2002).
- [178] A. Singh, M. Mukherjee, *Macromolecules*, **36**, 8728 (2003).
- [179] S. J. Kim, K. J. Lee, S. I. Kim, *Journal of Applied Polymer Science*, **93**, 1097 (2004).
- [180] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon, Oxford, 1956.
- [181] G. S. Park, J. Crank, *Diffusion in polymers*, Academic Press, New York, 1968.
- [182] A. R. Berens, H. B. Hopfenberg, *Polymer*, **19**(5), 489 (1978).
- [183] H. B. Hopfenberg, A. Apicella, D. E. Saleeby, *Journal of Membrane Science*, **8**(3), 273 (1981).
- [184] H. Odani, J. Hayashi, M. Tamura, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **34**, 817 (1961).
- [185] C. M. Hansen, *Hansen solubility parameters: a user's handbook*, CRC Press, Boca Raton, London, 2000.
- [186] M. Tsige, G. S. Grest, *The Journal of Chemical Physics*, **121**(15), 7513 (2004).
- [187] H. Elbs *Mikrophasenseparation von ABC-Dreiblockcopolymeren in dünnen Filmen*, Dissertation, Universität Bayreuth, (2001).
- [188] R. H. Perry, D. W. Green, J. O. Maloney, *Perry's chemical engineers' handbook*, McGraw-Hill, New York, 7. Aufl., 1997.
- [189] K.-M. Krüger, G. Sadowski, *Macromolecules*, **38**(20), 8408 (2005).
- [190] J. H. Hildebrand, R. L. Scott, *The solubility of nonelectrolytes*, Band 17, Monograph series/American Chemical Society, Reinhold, New York, 3. Aufl., 1950.
- [191] J. H. Hildebrand, R. L. Scott, *Regular solutions*, Prentice-Hall international series in chemistry, Prentice-Hall, 1962.
- [192] J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz, R. L. Scott, *Regular and related solutions: the solubility of gases, liquids, and solids*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1970.

- [193] R. L. Scott, M. Magat, *Journal of Polymer Science*, **4**(5), 555 (1949).
- [194] C. M. Hansen *The three dimensional solubility parameter and solvent diffusion coefficient. Their importance in surface coating formalation*, Dissertation, Danish Technical Press, (1967).
- [195] E. B. Bagley, T. P. Nelson, J. W. Barlow, S.-A. Chen, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, **9**(1), 93 (1970).
- [196] D. Patterson, *Macromolecules*, **2**(6), 672 (1969).
- [197] P. G. de Gennes, *Journal of Chemical Physics*, **55**(2), 572 (1971).
- [198] M. Doi, S. F. Edwards, *The theory of polymer dynamics*, International series of monographs on physics, 73, Clarendon Press, Oxford, 1986.
- [199] P. Bernazzani, S. L. Simon, D. J. Plazek, K. L. Ngai, *European Physical Journal E: Soft Matter*, **8**(2), 201 (2002).
- [200] V. D. Fedotov, H. Schneider, *Structure and dynamics of bulk polymers by NMR-methods*, Band 21, Springer, Berlin, 1989.
- [201] P. E. Rouse, *Journal of Chemical Physics*, **21**(7), 1272 (1953).
- [202] P. G. de Gennes, *Macromolecules*, **9**(4), 587 (1976).
- [203] P. G. de Gennes, *Macromolecules*, **9**(4), 594 (1976).
- [204] P. G. de Gennes, *Scaling concepts in polymer physics*, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1979.
- [205] J. Comyn, *Polymer permeability*, Elsevier, London, 1986.
- [206] C. Bouchard, B. Guerrier, C. Allain, A. Laschitsch, A.-C. Saby, D. Johannsmann, *Journal of Applied Polymer Science*, **69**(11), 2235 (1998).
- [207] S. Choi, C. D. Han, *Macromolecules*, **37**(1), 215 (2004).
- [208] T. P. Lodge, *Physical Review Letters*, **83**(16), 3218 (1999).
- [209] H.-S. Tseng, D. R. Lloyd, T. C. Ward, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **29**(2), 161 (1991).
- [210] I. Karapanagiotis, W. Gerberich, *Macromolecules*, **38**(8), 3420 (2005).
- [211] S. Wu, *Journal of Physical Chemistry*, **74**(3), 632 (1970).

- [212] T. Fujimoto, N. Ozaki, M. Nagasawa, *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, **6**(1), 129 (1968).
- [213] J. W. Mays, N. Hadjichristidis, W. W. Graessley, L. J. Fetters, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **24**(11), 2553 (1986).
- [214] T. G. Fox, S. Gratch, S. Loshaek, *Rheology, theory and applications*, 431 (1956).
- [215] F. R. Eirich, *Rheology: theory and applications*, Band 1, Academic Press, New York, 1957.
- [216] N. Hadjichristidis, Z. Xu, L. J. Fetters, J. Roovers, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **20**(4), 743 (1982).
- [217] R. Krishnamoorti, W. W. Graessley, A. Zirkel, D. Richter, N. Hadjichristidis, L. J. Fetters, D. J. Lohse, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **40**(16), 1768 (2002).
- [218] A. Döß, G. Hinze, B. Schiener, J. Hemberger, R. Böhmer, *Journal of Chemical Physics*, **107**(6), 1740 (1997).
- [219] Y. S. Touloukian, *Thermophysical properties of matter*, TPRC data series; a comprehensive compilation of data, IFI Plenum, New York, 1970.
- [220] A. F. M. Barton, *CRC handbook of polymer-liquid interaction parameters and solubility parameters*, CRC Press, Boca Raton, 1990.
- [221] A. F. M. Barton, *CRC handbook of solubility parameters and other cohesion parameters*, CRC Press, Boca Raton, Fla., 1983.
- [222] I. Noda, Y. Higo, N. Ueno, T. Fujimoto, *Macromolecules*, **17**(5), 1055 (1984).
- [223] I. Prigogine, A. Bellemans, V. Mathot, *The molecular theory of solutions*, Series in physics, North-Holland, Amsterdam, 1957.
- [224] D. D. Patterson, *Journal of Polymer Science Part C*, **16**, 3379 (1968).
- [225] B. E. Eichinger, P. J. Flory, *Transactions of the Faraday Society*, **64**, 2035 (1968).
- [226] H. A. Lorentz, *Annalen der Physik*, **12**, 127 (1881).
- [227] D. Berthelot, *Comptes Rendus*, **126**, 1703 und 1857 (1898).
- [228] J. P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of simple liquids*, Academic, London, 2. Aufl., 1986.

- [229] G. C. Maitland, M. Rigby, E. B. Smith, W. A. Wakeham, *Intermolecular Forces*, Clarendon, Oxford, 1981.
- [230] P. Virnau, M. Müller, L. G. MacDowell, K. Binder, *New Journal of Physics*, **6**(7) (2004).
- [231] E. A. Guggenheim, *Discussions of the Faraday Society*, **15**, 24 (1953).
- [232] R. F. Blanks, J. M. Prausnitz, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, **3**(1), 1 (1964).
- [233] J. Biroš, D. D. Patterson, L. Zeman, *Macromolecules*, **4**(1), 30 (1971).
- [234] I. Noda, N. Kato, T. Kitano, M. Nagasawa, *Macromolecules*, **14**(3), 668 (1981).
- [235] K. K. Chee, S. C. Ng, *Journal of Applied Polymer Science*, **50**(7), 1115 (1993).
- [236] R. Orwoll, *Rubber Chemistry and Technology*, **50**(3), 451 (1977).
- [237] H. Elbs, G. Krausch, *Polymer*, **45**(23), 7935 (2004).
- [238] C. E. H. Bawn, E. S. Hill, M. A. Wajid, *Transactions of the Faraday Society*, **52**, 1651 (1956).
- [239] T. G. Scholte, *European Polymer Journal*, **6**(8), 1063 (1970).
- [240] Y. B. Tewari, H. P. Schreiber, *Macromolecules*, **5**(3), 329 (1972).
- [241] D. R. Stull, E. F. Westrum, G. C. Sinke, *The chemical thermodynamics of organic compounds*, Wiley, New York, 1969.
- [242] T. Daubert, R. Danner, *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Compounds: Data Compilation*, Hemisphere Publ., New York, 1985.
- [243] G. M. Wilson, D. M. von Niederhausern, N. F. Giles, *Journal of Chemical & Engineering Data*, **47**(4), 761 (2002).
- [244] G. Adam, J. H. Gibbs, *The Journal of Chemical Physics*, **43**(1), 139 (1965).
- [245] M. Schulz, *Physical Review B*, **57**(18), 11319 LP (1998).
- [246] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der organischen Chemie*, Hirzel Verlag, Leipzig, 22. verb. Aufl., 1991.
- [247] R. P. Wool, *Polymer interfaces: structure and strength*, Hanser, München, 1995.

- [248] K.-I. Akabori, K. Tanaka, T. Nagamura, A. Takahara, T. Kajiyama, *Macromolecules*, **38**(23), 9735 (2005).
- [249] K. Tanaka, F. Ariura, T. Nagamura, T. Kajiyama, *Polymer Journal (Tokyo, Japan)*, **36**(6), 498 (2004).
- [250] R. M. Overney, E. Meyer, J. Frommer, D. Brodbeck, R. Luthi, L. Howald, H.-J. Giintherodt, M. Fujihira, H. Takano, Y. Gotoh, *Nature*, **359**(6391), 133 (1992).
- [251] J. Colchero, H. Bielefeldt, A. Ruf, M. Hipp, O. Marti, J. Mlynek, *Physica Status Solidi (a)*, **131**(1), 73 (1992).
- [252] P. Maivald, H. J. Butt, S. A. C. Gould, C. B. Prater, B. Drake, J. A. Gurley, V. B. Elings, P. K. Hansma, *Nanotechnology*, **2**(2), 103 (1991).
- [253] M. Radmacher, W. Tillman R, E. Gaub H, *Biophysical Journal*, **64**(3), 735 (1993).
- [254] Y. M. Boiko, R. E. Prud'homme, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **36**(4), 567 (1998).
- [255] K. Tanaka, T. Kajiyama, A. Takahara, S. Tasaki, *Macromolecules*, **35**(12), 4702 (2002).
- [256] T. Kajiyama, K. Tanaka, A. Takahara, *Macromolecules*, **31**(11), 3746 (1998).

Eigene Publikationen

Zeitschriften

P. Panagiotou, E. Bauer, S. Loi, T. Titz, E. Maurer, P. Müller-Buschbaum, *Zeitschrift für Kristallographie*, **219**(4), 210 (2004).

P. Panagiotou, F. Rehfeldt, S. S. Funari, M. Dommach, P. Müller-Buschbaum, M. Tanaka, *Langmuir*, eingereicht (2006).

N. Hermsdorf, K. Sahre, P. Volodin, M. Stamm, K. J. Eichhorn, S. Cunis, R. Gehrke, P. Panagiotou, T. Titz, P. Müller-Buschbaum, *Langmuir*, **20**(23), 10303 (2004).

S. V. Roth, P. Müller-Buschbaum, M. Burghammer, H. Walter, P. Panagiotou, A. Diethert, Ch. Riekel, *Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy*, **59B**(10-11), 1765 (2004).

P. Müller-Buschbaum, S. V. Roth, M. Burghammer, A. Diethert, P. Panagiotou, Ch. Riekel, *European Physics Letters*, **61**(5), 639 (2003).

Berichte

P. Panagiotou, E. Maurer, R. Cubitt, P. Müller-Buschbaum: Kinetics of ternary polymer blend films investigated with neutron reflectometry, Annual Report TUM Physic Department E13, (2004).

P. Panagiotou, N. Hermsdorf, T. Titz, M. Dommach, S. S. Funari, S. Cunis, R. Gehrke, P. Müller-Buschbaum: Surface morphology of thin immiscible ternary polymer blend films investigated with GISAXS and AFM, Annual Report HASYLAB (2004).

T. Titz, P. Müller-Buschbaum, P. Panagiotou, E. Maurer, N. Hermsdorf, S. S. Funari, M. Dommach, S. Cunis, R. Gehrke: Polymer films with linear thickness gradients: A new class of heterogeneous films, Annual Report HASYLAB (2003).

F. Rehfeldt, P. Panagiotou, P. Müller-Buschbaum, M. Dommach, S. S. Funari, M. Tanaka: Ordering in ultra-thin films of cellulose prepared by Langmuir-Blodgett and spin-coating methods, Annual Report HASYLAB (2003).

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

P. Müller-Buschbaum, S. V. Roth, M. Burghammer, A. Diethert, P. Panagiotou, Ch. Riekel: A novel method to investigate gradient multilayers on multiple length scales, Annual Report ESRF (2003).

P. Müller-Buschbaum, N. Hermsdorf, E. Maurer, P. Panagiotou, S. Förster, M. Dommach, S. S. Funari: Metallic nanoparticles in thin diblockcopolymer films: Influence of nanoparticle concentration, Annual Report HASYLAB (2003).

P. Volodin, N. Hermsdorf, P. Panagiotou, T. Titz, P. Müller-Buschbaum, M. Stamm, S. Cunis, R. Gehrke: Behaviour of thin polymer films on rough surfaces: A grazing incidence small-angle x-ray scattering study, Annual Report HASYLAB (2002).

I. Tokarev, N. Hermsdorf, A. Sydorenko, N. Houbenov, P. Panagiotou, S. Mavila-Chathoth, S. Cunis, S. S. Funari, R. Gehrke, M. Dommach, P. Müller-Buschbaum, S. Minko, M. Stamm: GISAXS characterization of nanotemplates from diblockcopolymer thin films, Annual Report HASYLAB (2002).

G. Pfütze, M. Stamm, R. Gehrke, S. Cunis, J. Gutmann, P. Panagiotou, P. Müller-Buschbaum: Characterization of surface structures of a statistical polyampholyte by GISAXS measurements, Annual Report HASYLAB (2002).

P. Panagiotou, P. Müller-Buschbaum, N. Hermsdorf, I. Tokarev, S. Mavila-Chathoth, S. S. Funari, A. Meyer, M. Dommach, W. Petry: Surface morphology of thin immiscible ternary polymer blend films investigated with GISAXS, Annual Report HASYLAB (2002).

P. Müller-Buschbaum, P. Panagiotou, M. Cristofolini, P. Volodin, M. Stamm, S. Cunis, R. Gehrke, W. Petry: Nano-structured diblock copolymer films: A grazing incidence small-angle x-ray scattering study, Annual Report HASYLAB (2002).

N. Hermsdorf, K. Sahre, E. Ferain, P. Panagiotou, P. Volodin, T. Titz, P. Müller-Buschbaum, S. Cunis, R. Gehrke, M. Stamm: Particle track etched polyimide membranes, Annual Report HASYLAB (2002).

J. S. Gutmann, P. Panagiotou, G. Pfütze, R. Gehrke, S. Cunis, P. Müller-Buschbaum: Investigation of thin films of diblockcopolymer/metal composites, Annual Report HASYLAB (2002).

Konferenzbeiträge

P. Panagiotou, E. Maurer, R. Cubitt, P. Müller-Buschbaum: Kinetic investigation of the phase separation of ternary polymer blend films with ToF-reflectometry, Deutsche Neutronen Konferenz (2004).

P. Panagiotou, P. Müller-Buschbaum, S. Cunis, R. Gehrke, M. Dommach, S. S. Funari: Surface morphology of thin immiscible ternary polymer blend films investigated with GISAXS and AFM, Usermeeting HASYLAB (2004).

P. Panagiotou, P. Müller-Buschbaum, N. Hermsdorf, I. Tokarev, S. Mavila-Chathoth, S. S. Funari, A. Meyer, M. Dommach, W. Petry: Multiple length scales of thin immiscible ternary blend investigated with GISAXS and AFM, DPG-Tagung (2003).

P. Panagiotou, P. Müller-Buschbaum, W. Petry: Multiskalige Polymerblends, DPG-Tagung (2002).

P. Panagiotou, P. Müller-Buschbaum, N. Hermsdorf, I. Tokarev, S. Mavila-Chathoth, S. S. Funari, A. Meyer, M. Dommach, W. Petry: Thin films of ternary polymer blend with various length scale investigated with GISAXS, X-TOP Conference (6th Biennial Conference on High-Resolution X-Ray Diffraction) (2002).

*Leider läßt sich eine wahrhafte
Dankbarkeit mit Worten nicht
ausdrücken.*

J. W. VON GOETHE

Danksagung

Ich möchte mich bei PD Dr. P. Müller-Buschbaum für seine ausdauernde Betreuung und die Überlassung des überaus interessanten Themas bedanken. Die Bereitstellung der Messzeiten, die Einarbeitung in die anspruchsvollen Messmethoden wie auch seine uneingeschränkte Diskussionsbereitschaft trugen maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Bei Prof. Dr. W. Petry bedanke ich mich für die Aufnahme in seinen Lehrstuhl E13 und seine fesselnden Vorlesungen.

Besondere Dank gilt R. Gehrke für die Bewilligungen der Messzeiten sowie den Beamline-Betreuern S. S. Funari, S. Cunis, M. Dommach am HASYLAB und Dr. S. V. Roth, Dr. M. Burghammer an der ESRF und Dr. R. Cubitt am ILL für ihren unermüdlichen Einsatz.

Für den Einsatz während der unzähligen Messzeiten bedanke ich mich u. a. bei Prof. Dr. J. S. Gutmann, Dr. M. Wolkenhauer, Dr. N. Hermsdorf, Dr. F. Rehfeld, Dr. S. Mavila-Chathoth, P. Volodin und A. Diethert.

Ganz herzlich möchte ich mich bei meinen Zimmerkolleginnen und Zimmerkollegen Cornelia Lorenz-Haas, Simona Loi, T. Titz, A. Götzendorfer und Volker Körstgens für die auflockernden Pausen und Gespräche zwischendurch bedanken. Besondere Würdigung verdienen Edith Maurer und Estelle Bauer für ihre zuverlässige Unterstützung und äußerst angenehme Gesellschaft. Nicht unerwähnt lassen möchte ich Tune Bonné und seine Diskussionen.

Ich möchte mich an dieser Stelle ganz explizit bei Edith Maurer für die unvergessliche Neutronen-Strahlzeit bedanken, in der sie sich in aner kennenswerter Weise selbstlos einsetzte und mich unermüdlich aufmunterte.

Cornelia Simons hat mich stets mit ihrem direkten und lustigen Wesen erfreut. Ihr gilt auch mein Dank für die Erstellung der technischen Zeichnungen.

Anerkennung verdienen auch J. Dörbecker und R. Funer aus der Werkstatt, die tatkräftig und ebenso zügig Zeichnungen & Co. umgesetzt haben. Ohne Ihr Schaffen hätte wohl die Dampf-Kammer nie die Neutronen (der Welt) erblickt.

An dieser Stelle möchte ich mich auch bei den Mitgliedern für die persönlichen Erfahrungen am Lehrstuhl E13 bedanken.

Nicht vergessen werde ich die gemütlichen Kaffeepausen am benachbarten LS E22 und Prof. Dr. Motomu Tanaka, der mich durch sein Wirken bekräftigte. Außerdem bedanke ich mich bei Jürgen Meier (E19) für die informativen Gespräche, gemeinsamen Aktivitäten und besonders für die Einführung in \LaTeX .

Weiterhin möchte ich mich bei allen namentlich nicht aufgeführten Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Physikdepartments für die nette Atmosphäre bedanken.

Meinen Freunden und Ex-Bayreuthern Achim Vierheilig, Armin Knoll, Hubert Elbs und Markus Gruber danke ich für den fachlichen wie auch persönlichen Austausch.

Sonja Nehen gilt mein Dank für ihre rechtschriftliche Korrektur und unsere tiefe Verbundenheit in den gemeinsamen Jahren.

Erheblicher Dank gebührt der Familie, insbesondere meinem Vater, meiner Mutter und Schwester, die mit viel Verständnis und Unterstützung meinen Weg begleitet haben.

Diese Dissertation wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung im Rahmen des Programms “Erforschung der kondensierten Materie“ von Selbstorganisation und Strukturbildung in polymeren Funktionsmaterialien gefördert (03 MBE 3M1).