

Untersuchungen des Oberflächenglasüberganges von Polystyrol mittels des Einbettens von Edelmetall-Clustern

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
der Technischen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von
Jörn Erichsen

Kiel

2004

.

Referent:.....
Koreferent:.....
Tag der mündlichen Prüfung:.....
Zum Druck genehmigt: Kiel,

..... Der Dekan

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Grundlagen | 5 |
| 2.1 | Polymere Eigenschaften und Größen | 5 |
| 2.2 | Glasübergang | 7 |
| 2.2.1 | Glasübergang im Volumen (bulk) | 7 |
| 2.2.2 | Glasübergang an dünnen thermoplastischen Filmen | 11 |
| 2.2.3 | Glasübergang im oberflächennahen Bereich | 12 |
| 2.3 | Metallisierung von Polymeroberflächen | 15 |
| 2.3.1 | Nukleation und Clusterbildung | 15 |
| 2.3.2 | Thermische Einbettung von metallischen Clustern in Polymeroberflächen | 17 |
| 3 | Analysemethoden | 20 |
| 3.1 | Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) | 20 |
| 3.2 | Differenzielle Leistungskalorimetrie (DSC) | 23 |
| 3.3 | Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) | 25 |
| 3.4 | Thermisch stimulierte Entladung (TSD) | 26 |
| 4 | Experimentelles | 27 |
| 4.1 | Probenpräparation | 27 |
| 4.1.1 | Materialien | 27 |
| 4.1.1.1 | Verwendete Polystyrole | 27 |
| 4.1.1.2 | Verwendete Metalle zum Verdampfen | 27 |
| 4.1.2 | Aufschleudern der Polystyrolfilme | 29 |
| 4.1.3 | Aufdampfen von Metallen | 31 |
| 4.1.4 | Ionenbestrahlung | 32 |
| 4.2 | Experimentelle Informationen über die verwendeten Analysemethoden | 32 |
| 4.2.1 | XPS | 32 |
| 4.2.1.1 | Aufladung während XPS-Messungen | 36 |
| 4.2.1.2 | Temperaturabhängige Messungen mittels XPS | 37 |
| 4.2.2 | TEM | 40 |
| 4.2.3 | DSC | 40 |
| 4.2.4 | Radiotracer | 42 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 5 | Ergebnisse | 44 |
| 5.1 | Aufwachsen von Gold auf Polystyrol (PS) | 45 |
| 5.1.1 | TEM-Untersuchungen von Au auf PS | 45 |
| 5.1.2 | XPS-Untersuchungen | 52 |
| 5.1.3 | Kondensation von Ag^{110m} auf Polystyrol | 57 |
| 5.2 | Thermisches Einbetten von edelmetallischen Clustern | 61 |
| 5.2.1 | Genaue Betrachtung des XPS-Intensitätsverhältnisses r als Funktion der Temperatur | 61 |
| 5.2.2 | Definition der Einbetttemperatur T^* | 63 |
| 5.2.3 | Morphologische Einflüsse der Abnahme des Intensitätsverhältnisses mit der Temperatur | 64 |
| 5.2.3.1 | Aufwachsen auf amorphem Kohlenstoff oder Graphit | 64 |
| 5.2.3.2 | TEM-Untersuchungen von in-situ wärmebehandelten Polystyrol-Gold-Proben | 67 |
| 5.2.4 | Isotherme Einbettung | 70 |
| 5.2.5 | Einfluss der Heizrate auf T^* | 73 |
| 5.2.6 | Einbettung als Funktion der Metallbedeckung | 76 |
| 5.2.7 | Vergleich der Einbettung von Cu und Au | 81 |
| 5.2.8 | Untersuchungen über das Einbettverhalten in PS mit bereits eingebetteten Clustern | 82 |
| 5.2.9 | Einfluss von ionisierender Strahlung auf T^* | 84 |
| 5.2.10 | Molekulargewichtsabhängigkeit | 87 |
| 5.2.10.1 | Monodisperse PS Filme | 88 |
| 5.2.10.2 | PS mit breiter M_W -Verteilung | 92 |
| 5.2.10.3 | Bimodale Molekulargewichtsverteilungen | 93 |
| 5.2.11 | Einfluss der polymeren Schichtdicke auf T^* | 95 |
| 5.2.12 | Ausgelagerte Proben | 98 |
| 5.3 | Aufladungseffekte mittels XPS | 103 |
| 5.3.1 | Ladungsveränderungen des reinen PS-Filmes | 103 |
| 5.3.1.1 | Einfluss der polymeren Schichtdicke | 111 |
| 5.3.2 | Aufladung mit Metallbedeckung (Au) | 113 |
| 6 | Diskussion und Vergleich | 119 |
| 6.1 | Wachstum von Edelmetallen auf Polystyrol | 119 |
| 6.2 | Einbetttemperatur T^* | 121 |
| 6.2.1 | Gründe der Abnahme des XPS-Intensitätsverhältnisses mit steigender Probertemperatur | 122 |
| 6.2.2 | Bereiche des Einbettens | 126 |
| 6.2.3 | Einfluss der Röntgenstrahlung | 126 |
| 6.2.4 | Einbettung als Funktion der Goldbedeckung | 128 |
| 6.2.5 | Zusammenhang zwischen T^* und T_g in einem oberflächennahen Bereich | 131 |
| 6.2.6 | Isotherme Untersuchungen | 131 |
| 6.2.7 | Molekulargewichtsabhängigkeit | 133 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 6.2.7.1 | Monodisperse Proben | 133 |
| 6.2.7.2 | Bimodale Mischungen | 135 |
| 6.2.8 | Einfluss der PS-Filmdicke auf T^* | 136 |
| 6.2.9 | Ausgelagerte Proben | 138 |
| 6.3 | Aufladungseffekte in der XPS | 139 |
| 6.3.1 | Ladungsverschiebung ohne Metall | 139 |
| 6.3.2 | Ladungsverschiebung mit Metall | 143 |
| 7 | Zusammenfassung und Ausblick | 146 |
| 7.1 | Zusammenfassung | 146 |
| 7.2 | Ausblick | 148 |
| | Literaturverzeichnis | 150 |
| A | Publikationen im Zusammenhang dieser Arbeit | 159 |

1 Einleitung

Polymere werden vielseitig technisch eingesetzt. Bei deren Anwendung sind insbesondere die Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften von großer Bedeutung. Da sich viele mechanische und elektrische Eigenschaften mit dem Glasübergang ändern, ist es von besonderem Interesse zu verstehen, inwiefern sich der Glasübergang an der Oberfläche oder vielmehr in einem oberflächennahen Bereich verhält. Dieses ist u.a. bei Prozessen von Nöten, bei denen eine Temperaturbehandlung notwendig ist, das Polymer sich jedoch im Glaszustand und nicht im gummielastischen Zustand befinden soll. Des Weiteren finden mittlerweile dünne polymere Schichten Verwendung in Mikroprozessoren sowohl als Dielektrika mit niedrigen Dielektrizitätskonstanten als auch als Photolack. Bei den für solche Anwendungen benötigten geringen Schichtdicken im Bereich des Gyrationradius R_g nehmen Oberflächenphänomene starken Einfluss auf die generellen Eigenschaften des Polymers [Keddie 1994a].

Neben dieser aus dem technischen Blickwinkel motivierten Betrachtung des dynamischen Verhaltens der Oberfläche sind solche Untersuchungen von grundlegendem physikalischen Interesse. Dabei ist eine wichtige Frage in der Untersuchung von Polymeroberflächen und -grenzflächen: „Ist die Oberfläche im Glaszustand, wenn sich das Volumen im Glaszustand befindet?“ [Meyers 1992, Forrest 2002a, Johannsmann 2002]. Zur Klärung dieser Frage wurden im letzten Jahrzehnt viele experimentelle und theoretische Studien angefertigt [Forrest 2002a]. Als Modellsystem wurde hauptsächlich ataktisches Polystyrol PS verwendet. Jenes ist kommerziell als nahezu monodisperses Polymer in unterschiedlichen Moleku-

largewichten erhältlich. Außerdem handelt es sich um eines der am besten charakterisierten Polymere [Brandrup 1999].

Für Polymerfilme mit Schichtdicken im Bereich des Gyrationradius R_g kommt es zu einer Verschiebung des Glasüberganges zu tieferen Temperaturen [Keddie 1994a]. Als eine mögliche Ursache wurde ein Schichtenmodell eingeführt, welches eine oberflächennahe Zone mit erhöhter Kettenbeweglichkeit postuliert. Nimmt die Schichtdicke des Polymerfilms ab, so nimmt dieser Bereich immer mehr Einfluss auf die gesamten Filmeigenschaften.

Mehrere Modelle über die Ursachen einer solchen Oberflächenzone sind in Diskussion, wie eine Anreicherung von Kettenenden an der Oberfläche [Mayes 1994] oder intrinsische Argumente, dass an der Oberfläche Polymerketten höhere Bewegungsfreiheitsgrade im Vergleich zur massiven Probe besitzen [Mansfield 1991, Doruker 1999]. Diese Modelle unterscheiden sich stark in der postulierten Molekulargewichtsabhängigkeit der Erniedrigung der Glasübergangstemperatur in einem oberflächennahen Bereich.

In den letzten Jahren wurden diverse experimentelle Studien über den Glasübergang an der Oberfläche getätigt. Die verwendeten Methoden oder Ideen zur Charakterisierung des Glasüberganges an der Oberfläche lassen sich in drei größere Gruppen zusammenfassen [Forrest 2002a]: Die größte Gruppe von Untersuchungen wurde mittels Rasterkraftmikroskopie getätigt. Die nächste Gruppe betrachtet das thermische Relaxationsverhalten von induzierten Kettenorientierungen oder Rauigkeiten. Zu der dritten Gruppe gehören auch die Untersuchungen, die in dieser Arbeit präsentiert werden. Die allgemeine Idee, die diesem Weg zugrundeliegt, ist, dass Partikel auf der Polymeroberfläche als Sonde verwendet werden [Zaporojtchenko 2001]. Deren thermisches Einbetten in die Polymeroberfläche benötigt langreichweitige Kettenbeweglichkeiten, die erst oberhalb T_g im gummielastischen Zustand möglich sind.

Werden Edelmetalle im Vakuum auf Polymeroberflächen aufgedampft, so entnetzen sie und bilden sphärische Cluster mit Radien von wenigen Nanometern. Das Einbetten dieser Cluster wird in dieser Arbeit mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) beobachtet. Vergleichende Untersuchungen wurden im Rahmen des gemeinsamen DFG-Projektes mit der Arbeitsgruppe Press von R. Weber mittels oberflächenempfindlicher Röntgenstreuung getätigt [Weber 2001, Weber 2002, Weber 2003].

Der in dieser Arbeit entwickelte Weg zur Charakterisierung des Glasüberganges an der Oberfläche wurde mittlerweile von mehreren Gruppen aufgenommen und modifiziert. Dabei wurde das Einbetten von kolloidalem Gold mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) analysiert [Rudoy 2002, Teichroeb 2003a].

Trotz der Vielzahl experimenteller Studien ist noch kein eindeutiges Bild über eine mögliche T_g -Erniedrigung an der Oberfläche entstanden [Forrest 2002a]. Es deutet vieles darauf hin, dass eine mögliche Erweichungszone in der Oberfläche nur eine Tiefe von wenigen Nanometern besitzt [Teichroeb 2003a]. Somit ist die Tiefenauflösung der verwendeten oberflächenempfindlichen Methodik bei vielen Studien das limitierende Element.

Die Ziele dieser Arbeit lassen sich folgendermaßen formulieren: Zunächst soll gezeigt werden, dass durch das thermische Einbetten von edelmetallischen Clustern im Größenbereich der Persistenzlänge des Polymers ($l_p(\text{PS}) \approx 1,5 \text{ nm}$) der Glasübergang an der Oberfläche von monodispersen PS-Filmen analysiert werden kann. Zur Überprüfung der einzelnen Modelle einer T_g -Erniedrigung in einem oberflächennahen Bereich soll die Molekulargewichtsabhängigkeit des Glasüberganges in diesem Bereich bestimmt werden. Daraus ergibt sich zur genauen Analyse der edelmetallischen Cluster auf der Polystyroloberfläche das Ziel, die Anfangsstadien der Metallisierung insbesondere als Funktion des Molekulargewichtes genau zu charakterisieren. Des Weiteren soll gezeigt werden, dass über die Aufladung von Polymerfilmen während XPS-Messungen Aussagen über den Glasübergang des Volumens von dünnen PS-Filmen getroffen werden können.

Die Arbeit gliedert sich in sieben Abschnitte: An diese Einleitung anschließend widmet sich Kapitel 2 den grundlegenden Eigenschaften von Polymeren und Metall-Polymer-Grenzflächen. Außerdem beinhaltet dieses Kapitel eine Übersicht über Arbeiten zum Glasübergang von dünnen Polymerfilmen und dem Glasübergang an der Oberfläche. Darauf folgend wird kurz auf die verwendeten Messmethoden eingegangen (Kapitel 3). Kapitel 4 umfasst die experimentelle Beschreibung sowohl der einzelnen Probenpräparationen als auch der verwendeten Analysemethoden. Kapitel 5.1 ist das erste Ergebniskapitel, in dem das Aufwachsen von Gold auf Polystyrol genau erläutert wird, um die Cluster, die zur T_g -Bestimmung thermisch eingebettet werden sollen, exakt zu charakterisieren. Daran schließt sich Kapitel 5.2, das Hauptkapitel der experimentellen Ergebnisse, an, in dem das Einbetten von Edelmetallen in Polystyroloberflächen dargelegt wird. In diesem Kapitel werden systematische Untersuchungen zur Charakterisierung des Glasüberganges in einem oberflächennahen Bereich beschrieben. Kapitel 5.3 beinhaltet die Ergebnisse des Auf- und Entladeverhaltens oberhalb T_g von Polystyrolfilmen während XPS-Messungen. Außerdem wird die Ladungverschiebung für metallisierte Filme untersucht. In Kapitel 6 werden die Ergebnisse diskutiert und mit anderen Arbeiten verglichen. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick (Kapitel 7).

2 Grundlagen

2.1 Polymere Eigenschaften und Größen

Polymere (gri.: poly = viel, mer = Grundbaustein), auch als Makromoleküle bezeichnet, bestehen aus einer großen Anzahl von Moleküleinheiten, welche kovalent gebunden sind. Diese Wiederholungseinheiten werden Monomere bezeichnet. In Abbildung 2.1 befindet sich die Strukturformel des Polystyrolmonomers.

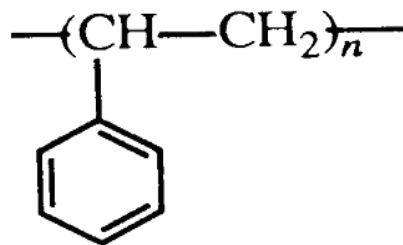


Abbildung 2.1: Strukturformel von Polystyrol

Nach der IUPAC (International Union of Applied and Pure Chemistry) wird ein Polymer als eine Substanz definiert, die aus Molekülen aufgebaut ist, die sich durch vielfache Wiederholung von konstitutiven Einheiten auszeichnen und die so groß sind, dass sich ihre Eigenschaften bei Zugabe oder Wegnahme einer oder weniger konstitutiver Einheiten nicht wesentlich

ändern [Elias 1990]. Typischerweise führen Polymerisationsreaktionen zu einer Verteilung von Molekülen unterschiedlicher Polymerisationsgrade. Aufschluss über den Polymerisationsgrad lässt sich über die Molekulargewichtsverteilung gewinnen. Das Zahlenmittel des Molekulargewichtes M_N ist folgendermaßen definiert mit der Anzahl N_i :

$$M_N = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (2.1)$$

Das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes M_W ergibt sich durch:

$$M_W = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (2.2)$$

Die Breite einer Molekulargewichtsverteilung lässt sich durch den Polydispersivitätsindex $U := M_W / M_N - 1$ oder alternativ durch das Verhältnis M_W / M_N bestimmen.

Eine ideale, frei verbundene Polymerkette lässt sich als Zusammensetzung von N Segmenten einer konstanten Länge b auffassen. So ergibt sich für den End-zu-End-Vektor:

$$\vec{r} = \sum_{i=1}^N \vec{b}_i \quad (2.3)$$

Somit ist der mittlere End-zu-End-Abstand gegeben durch:

$$R_{ee}^2 = \langle \vec{r}^2 \rangle = \sum_{ij} \langle \vec{b}_i \vec{b}_j \rangle = \sum_i \langle \vec{b}_i^2 \rangle = N \vec{b}^2 \quad (2.4)$$

Dieses Ergebnis entspricht einer Schrittfolge mit gleicher Schrittweite, aber zufälliger Schritt-richtung („random walk“). Die wesentliche Aussage beruht in $R_{ee} \propto \sqrt{N}$. Als Vergleichsmaß für reale Ketten ist das charakteristische Verhältnis definiert:

$$C_N = \frac{R_{ee}^2}{N b^2} \quad (2.5)$$

welches für die frei verbundene Kette 1 ist. Für reale Ketten wird $C_N > 1$.

Die Persistenzlänge l_p ist ein Maß dafür, wieviele Monomere benötigt werden, eine ursprüngliche Orientierung zu vergessen. Diese ist bei Polystyrol $l_p = 1,5$ nm, was ca. 6 Monomereinheiten mit einer Länge $l_0 \approx 0,25$ nm entspricht.

Der Gyrationradius R_G ist definiert als die Quadratwurzel des mittleren quadratischen Abstandes vom Schwerpunkt $\vec{r}_S = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{r}_i$:

$$R_g^2 := \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle |\vec{r}_i - \vec{r}_S|^2 \rangle \quad (2.6)$$

Für große N gilt folgende Beziehung zwischen dem End-zu-End Abstand R_{ee} und dem Gyrationradius:

$$R_g = \frac{1}{\sqrt{6}} R_{ee}. \quad (2.7)$$

2.2 Glasübergang

In diesem Kapitel soll kurz auf allgemeine Eigenschaften des Glasüberganges, insbesondere bei Polymeren, eingegangen werden (2.2.1). Danach folgt eine Übersicht der bisherigen Arbeiten von T_g -Untersuchungen an Systemen mit eingeschränkter Geometrie, d.h. dünnen Filmen (2.2.2) und der Oberfläche (2.2.3).

2.2.1 Glasübergang im Volumen (bulk)

Der Glasübergang ist ein Übergang zwischen der Schmelze bzw. unterkühlten Schmelze und dem Glaszustand. Dabei handelt es sich jedoch nicht um eine Phasenumwandlung nach Ehrenfest, bei der eine Gleichgewichtsphase in die andere übergeht. Der Glaszustand befindet sich demzufolge nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, sein Zustand ist abhängig von

der Vorgeschichte wie z.B. der Kühlrate. Ansonsten besitzt der Glasübergang Charakteristika eines Phasenüberganges 2. Ordnung.

In Abbildung 2.2 ist die Temperaturabhängigkeit des Volumens beim Abkühlen aus der Schmelze für zwei Kühlraten dargestellt. Am Glasübergang ändert sich die Steigung. Wird eine Probe schneller abgekühlt, so wird mehr freies Volumen im Polymer eingeschreckt als beim langsamen Abkühlen. Deshalb hängt die Glastemperatur T_g von der Abkühlgeschwindigkeit ab.

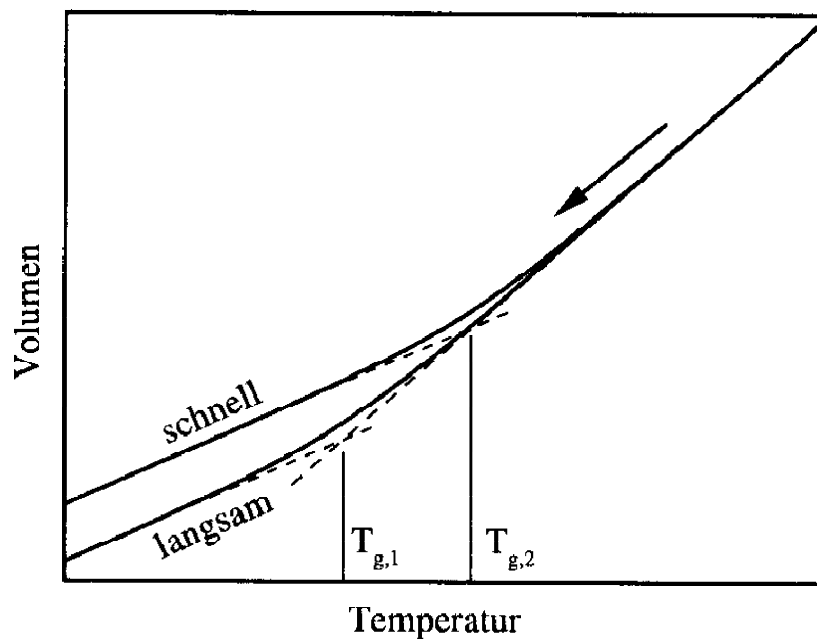


Abbildung 2.2: Volumen als Funktion der Temperatur beim Abkühlen eines Glases gezeigt.

Zur Demonstration der einzelnen viskosen Bereiche in einem Polymer ist in Abbildung 2.3 der logarithmierte Elastizitätsmodul von Polystyrol als Funktion der Temperatur dargestellt. Fünf Bereiche lassen sich in diesem Graphen herausstellen: Im Bereich zwischen A und B liegt der Glaszustand mit annähernd konstantem E-Modul. In diesem Bereich sind die Molekülketten als eingefroren zu betrachten, sie liegen im glasartigem Zustand vor. Im Bereich der Aufweichung (B-C) nimmt der E-Modul um mehrere Größenordnungen ab. Dieser Bereich

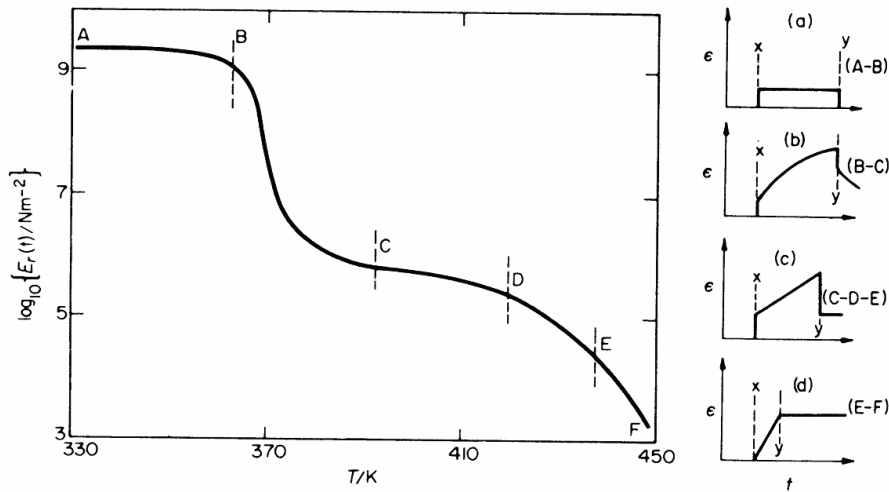


Abbildung 2.3: Der Elastizitätsmodul für Polystyrol als Funktion der Temperatur. Daneben sind die Dehnungs-Zeit-Diagramme für die einzelnen Bereiche für eine konstante Spannung dargestellt.

beschreibt den Glasübergang, in dem sich das Polymer lederartig verhält. Mit zunehmender Temperatur befindet sich das Polymer dann im gummielastischem Zustand. Bei weiterer Temperaturerhöhung nimmt die Beweglichkeit der Moleküle derart zu, dass sie sich relativ zueinander bewegen können und viskoelastisches und danach viskoses Verhalten zeigen.

Eine weitere wichtige Größe in der Beschreibung von Polymeren ist die Viskosität η . Diese ist in Abbildung 2.4 als Funktion der reziproken Temperatur für diverse Glasbildner aufgetragen. Man unterscheidet zwischen starken und fragilen Gläsern. Die Viskosität starker Gläser (z.B. SiO_2 und GeO_2) zeigt ein Arrheniusverhalten ($\eta(T) \propto e^{-A/k_b T}$), während fragile Gläser, zu denen die Polymere gehören, mit der Vogel-Fulcher-Beziehung beschrieben werden können:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(-\frac{T_A}{T - T_{VF}}\right) \tag{2.8}$$

Dabei stellen T_{VF} die Vogel-Fulcher-Temperatur und T_A eine Aktivierungstemperatur dar.

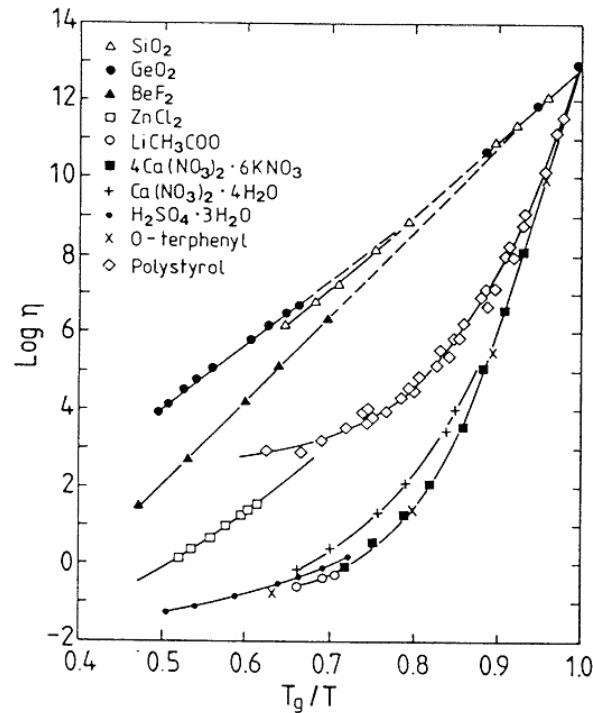


Abbildung 2.4: Viskosität für unterschiedliche Glasbildner

Die Molekulargewichtsabhängigkeit der Viskosität lässt sich mit

$$\eta \propto M_W^\nu \quad (2.9)$$

beschreiben, wobei $\nu = 1$ für $M_W \leq M_C$ und $\nu \approx 3,2 - 3,6$ für $M_W > M_C$ sind. Somit wird über die Molekulargewichtsabhängigkeit der Viskosität ein kritisches mittleres Molekulargewicht M_C definiert, es gibt die Grenze an, ab der Verschlaufungen bei einem Polymer eintreten. Für Polystyrol wurde ein kritisches Molekulargewicht $M_C = 35 \text{ kg/mol}$ bestimmt [Strobl 1996].

Eine mögliche Definition der Glastemperatur erfolgt über die Viskosität, dabei wird $\eta(T = T_g) = 10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ gesetzt [Jäckle 1986]. Bei dieser Viskosität beträgt die Maxwellzeit $T_M = \eta/G$ ca. 10 s mit einem Hochfrequenzschermodul G in Größenordnung von 10^{11} Pa . Diese

Zeitspanne entspricht der Abklingzeitkonstante für den Abbau mechanischer Scherspannungen in der unterkühlten Flüssigkeit.

Die Molekulargewichtsabhängigkeit der Glas temperatur lässt sich mit der Fox-Flory-Beziehung [Fox 1950] beschreiben

$$T_g = T_g^\infty - \frac{A}{M_W}, \quad (2.10)$$

wobei T_g^∞ die Glas temperatur für unendlich lange Ketten und A eine Konstante sind.

Bimodale Mischungen lassen sich gut mit der Gordon-Taylor-Beziehung beschreiben:

$$T_{g,mix} = \frac{(KT_{g,1} - T_{g,2})\phi_1 + T_{g,2}}{1 + (K - 1)\phi_1} \quad (2.11)$$

mit der Glasübergangstemperatur der Mischung $T_{g,mix}$, des höheren M_W $T_{g,1}$, des niedrigeren M_W $T_{g,2}$, mit dem Masseanteil vom hohen Molekulargewicht ϕ_1 und einer Konstante K .

2.2.2 Glasübergang an dünnen thermoplastischen Filmen

Dünne Polymerfilme zeigen ein von der massiven Probe verändertes dynamisches Verhalten. Filme mit Schichtdicken im Bereich des doppelten Gyrationradius werden von nun an als dünne Schichten bezeichnet. Gute Übersichten über dieses Gebiet liefern [Forrest 2001, Forrest 2002a]. Als Modellsystem wurde primär Polystyrol auf unterschiedlichsten Substraten analysiert. Erste Anzeichen einer erhöhten Mobilität in dünnen PS-Filmen lieferten Untersuchungen der Entnetzung von Polystyrol auf SiO_x [Reiter 1993]. Darauf folgende systematische ellipsometrische Untersuchungen der thermischen Ausdehnung von dünnen PS-Filmen wurden zur T_g -Bestimmung verwendet [Keddie 1994a, Keddie 1994b]. Sie extrahierten folgende empirische Funktionalität:

$$T_g = T_g^{bulk} \left[1 - \frac{a^\delta}{h} \right] \quad (2.12)$$

mit $a = 3,2$ nm und $\delta = 1,8$. Diese Abhängigkeit konnte mittels diverser Methoden verifiziert werden, wie dielektrischen Untersuchungen [Fuako 1999],

[Fuako 2001], Brillouinlichtstreuungen [Forrest 1996], thermischen Spannungen [Zhao 2000], Röntgenstreuung [Wallace 1995, Tsui 2001], thermischem Wachstum von Löchern im Polymer [Masson 2002] als auch durch Simulationen [Torres 2000, Varnik 2002]. Mehrere Modelle beschreiben dieses Phänomen [de Gennes 2000, Herminghaus 2001, Long 2001], wobei ein Schichtenmodell besonders gut die Ergebnisse darstellen kann [Forrest 2002a]. In diesem Modell wird davon ausgegangen, dass Polymerfilme eine oberflächennahe Schicht mit erhöhter Kettenbeweglichkeit besitzen. Nimmt die gesamte Schichtdicke ab, so nimmt der Einfluss einer solchen Oberflächenschicht zu. Besonders lassen sich durch dieses Modell Ergebnisse an freistehenden Filmen erklären, bei denen eine verstärkte T_g -Erniedrigung beobachtet werden konnte, die näherungsweise dem T_g eines von einem Substrat unterstützten Filmes mit der Hälfte der Schichtdicke entspricht [Dalnoki-Veress 2000, Dalnoki-Veress 2001, Mattsson 2000].

Im Gegensatz zu der Beziehung 2.12 konnte sowohl mittels kalorimetrischer Untersuchungen [Efremov 2002, Efremov 2003] als auch durch Diffusionsuntersuchungen [Pu 2001c] keine Abhängigkeit von T_g mit der Schichtdicke beobachtet werden.

2.2.3 Glasübergang im oberflächennahen Bereich

Als mögliche Ursache der T_g -Erniedrigung von dünnen Filmen wird der Einfluss einer mehrere nm dicken Oberflächenschicht mit erhöhten Beweglichkeiten im Rahmen mehrerer Modelle diskutiert [Forrest 2002a]. Als Ursache hierfür werden zwei Möglichkeiten in Betracht gezogen: Eine mögliche Segregation von Kettenenden in einem oberflächennahen Bereich erhöht das freie Volumen und bewirkt dadurch eine erhöhte Kettenbeweglichkeit [Mayes 1994]. Dieser Effekt hätte eine signifikante M_W -Abhängigkeit zur Folge. Ein weiterer diskutierter Effekt ist mehr intrinsischer Natur, weil oberflächennahe Kettenteile ein geändertes Potential besitzen oder, anders ausgedrückt, einen höheren Bewegungsfreiheitsgrad an der Oberfläche besitzen. Dieses wurde an Polymeren [Mansfield 1991, Doruker 1999] als auch metallischen Gläsern [Böddeker 1999] mittels Simulationen bestätigt. Dieser Effekt hätte nur eine geringe

M_W -Abhängigkeit zur Folge. Darüber hinaus werden auch mechanische Spannungen an der Oberfläche als Grund der erhöhten Oberflächenmobilitäten diskutiert [Reiter 2002]. Zusätzlich kann als mögliche Ursache eine Anreicherung von kurzen Molekülen an der Oberfläche in Betracht gezogen werden, denn die experimentell verwendeten monodispersen Polymere haben zwar eine enge Molekulargewichtsverteilung, besitzen jedoch in geringer Konzentration auch niedermolekulare Spezies. Dieser Aspekt wird mittels bimodaler Mischungen in dieser Arbeit untersucht (5.2.10.3).

Neben den hier erwähnten theoretischen Überlegungen und Simulationen gibt es eine Reihe von experimentellen Ansätzen, die Dynamik des oberflächennahen Bereiches zu charakterisieren. Die hierfür verwendeten Ansätze lassen sich in drei Bereiche einteilen [Forrest 2002a]: Die größte Anzahl an Arbeiten wurde über T_g an der Oberfläche von PS-Filmen mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) in diversen Modi durchgeführt [Kajiyama 1997, Kajiyama 1998, Satomi 1999, Tanaka 1996, Tanaka 1997, Tanaka 1998, Ge 2000, Kawaguchi 2001, Pu 2001a, Pu 2001b, Bliznyuk 2002, Goldbeck-Wood 2002, Fischer 2002, Tanaka 2002] [Tanaka 2003]. Diese Arbeiten kommen zum Teil zu widersprüchlichen Ergebnissen. Man befindet sich noch in einem kontroversen Diskussionsprozess, inwiefern die einzelnen Rastermodi Oberflächen- oder eher „Bulk“-Eigenschaften darstellen [Forrest 2002a].

Ein weitere Gruppe von Untersuchungen betrachtet das Relaxationsverhalten von induzierter Rauigkeit [Kerle 2001] oder Orientierung an der Oberfläche mit steigender Temperatur [Liu 1997, Agra 2000, Tsang 2001a, Tsang 2001a, Schwab 2003].

Die dritte Gruppe beinhaltet Untersuchungen, bei denen Partikel auf der Polymeroberfläche als Sonden fungieren und deren thermisches Einbetten beobachtet wird. Da für das Einbetten langreichweitige Kettenbeweglichkeiten von Nöten sind, können durch das Einbetten Aussagen über T_g an der Oberfläche getätigt werden. Einen Übersichtsartikel über diese Art der Charakterisierung des T_g an der Oberfläche liefert [Johannsmann 2002]. Zu dieser Gruppe von Untersuchungen gehören auch die in dieser Arbeit durchgeführten. Unterschieden werden muss nach der Art und Größe der Partikel, die zur Analyse verwendet wurden. In

dieser Arbeit werden nanoskopische Cluster, gewonnen durch das thermische Verdampfen von Edelmetallen auf die Polymeroberflächen, verwendet. Die Untersuchung des thermischen Einbettens erfolgt mittels Photoelektronenspektroskopie (XPS) [Zaporojtchenko 2001, Erichsen 2002, Erichsen 2004]. Über das gleiche Verfahren erzeugte Cluster auf PS-Filmen wurden mittels oberflächenempfindlicher Röntgenstreuung analysiert [Weber 2001], [Weber 2002, Weber 2003]. Im Gegensatz zu diesem trockenen Verfahren zur Clustergewinnung wurden AFM-Analysen der thermischen Einbettung mit colloidalem Au auf PS-Filmen durchgeführt [Rudoy 2002, Teichroeb 2003a, Teichroeb 2003b]. Neben diesen Untersuchungen mit Partikeln im Nanometerbereich wurde das Einbetten von SiC-Partikeln im Größenbereich 1- 4 μm mittels Schwingquarz analysiert [Forrest 2002b]. Zu den erwähnten Experimenten direkt an der Oberfläche kommen in etwas größeren Tiefen Positronenstrahlexperimente [Xie 1995, Jean 1997].

Trotz der Vielzahl an Untersuchungen hat sich nach wie vor kein einheitliches Bild über eine Erniedrigung des Glasüberganges an der Oberfläche herausgestellt. Ein Teil der Arbeiten beobachtete keine Veränderung des Glasüberganges zwischen Oberfläche und Volumen [Pu 2001a, Liu 1997, Kerle 2001, Weber 2001, Xie 1995]. Bei den anderen Arbeiten wurden Erniedrigungen von T_g an der Oberfläche beobachtet [Tanaka 1996, Kajiyama 1997, Zaporojtchenko 2001, Jean 1997, Rudoy 2002, Teichroeb 2003a, Weber 2003, Erichsen 2004]. Jedoch konnte sich auch hierbei kein einheitliches Bild bzgl. der Größe dieser Erniedrigung einstellen. Man kann mutmaßen, dass die Messtiefe der jeweiligen Methodik einen gravierenden Einfluss besitzt. Durch die Einbettuntersuchungen von [Teichroeb 2003a] lässt sich ein oberflächennaher Bereich von nur 3 - 4 nm Tiefe mit erhöhter Beweglichkeit ausmachen. Diese Tiefenausdehnung einer Oberflächenzone mit erhöhter Kettenmobilität ist konform mit neuesten Viskositätsbestimmungen an der Oberfläche von PS-Filmen oberhalb T_g , wobei mit einer Informationstiefe von 10 nm keine Unterschiede zum Volumen festgestellt worden sind [Kim 2003].

2.3 Metallisierung von Polymeroberflächen

2.3.1 Nukleation und Clusterbildung

Die entscheidende Größe beim Wachstum von Metallen auf Polymeren ist die Kohäsionsenergie, welche für Metalle typischerweise zwei Größenordnungen oberhalb der von Polymeren liegt [Faupel 1997, Faupel 1998]. Außerdem ist die Wechselwirkung zwischen moderat reaktiven Metallen, z.B. Edelmetallen, und dem Polymer schwach im Vergleich zur starken Metall-Metall-Bindungskraft. Als Konsequenz benetzen Metalle in vielen Fällen Polymere nicht.

Aufgedampfte Edelmetalle kondensieren auf der Polymeroberfläche und diffundieren dort, bis sie entweder ein Nukleationszentrum gefunden haben oder wieder desorbieren. Dabei kann ausgeschlossen werden, dass verdampfte Metallatome direkt an der Polymeroberfläche zurückgestreut werden [Thran 1999]. Es kann zwischen zwei Möglichkeiten der Nukleation unterschieden werden, der so genannten preferenziellen Nukleation, bei der Metallatome an speziellen Nukleationszentren gebunden werden, und der statistischen Nukleation, bei der das Metallatom auf ein weiteres trifft. Thran hat gezeigt, dass für Ag auf TMC-Polycarbonat preferenzielle Nukleation vorherrscht und dass auf diesem System statistische Nukleation ausgeschlossen werden kann [Thran 1999, Thran 2000]. Die genaue Natur der Nukleationszentren ist weitgehend unbekannt, man kann an Endgruppen, Verunreinigungen oder auch attraktive lokale Polymerkettenkonformationen denken [Faupel 2002]. Dagegen wurde auf dem Polyimid PMDA-ODA statistische Nukleation bestimmt [Zaporojtchenko 2000a].

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Metallatom auf der Polymeroberfläche kondensiert, wird auch als Kondensationskoeffizient C bezeichnet. Dieser steigt sowohl mit der Dichte von Nukleationszentren N als auch mit der Diffusionslänge des Metallatoms auf der Oberfläche, welche wiederum von der Differenz zwischen Adsorptionsenergie E_a , die zur Desorption überwunden werden muss, und der Aktivierungsenergie zur Oberflächendiffusion E_d abhängt.

Diese Betrachtung führt zu folgender Temperaturabhängigkeit des Kondensationskoeffizienten C [Venables 1994]:

$$C \propto N_C \exp((E_a - E_d)/k_b T) \quad (2.13)$$

Wobei k_b die Boltzmannkonstante, N_C die Zahlendichte der Cluster und T die Substrattemperatur sind.

Die Clusterdichte N_C als Funktion der Metallmenge erreicht schnell ein Maximum und nimmt dann durch Koaleszenzen wieder ab. Die maximale Clusterdichte N_{max} hängt folgendermaßen [Venables 1994]

$$N_{max} \propto (R/\nu)^{1/3,5} \exp\left(\frac{E_d}{3,5 \cdot k_b T}\right) \quad (2.14)$$

von der Beschichtungsrate R , der atomaren Schwingfrequenz ν und der Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion E_d ab. Damit kann aus der Bestimmung der maximalen Clusterdichte als Funktion der Temperatur die Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion E_d gewonnen werden. Im Bereich der noch nicht vollständigen Kondensation besteht Konkurrenz zwischen der thermischen Desorption mit einer Rate $\tau \propto \exp(-E_a/k_b T)$ (E_a Adsorptionsenergie) und der diffusionsbestimmten Nukleation. Somit folgt [Venables 1994]:

$$N_{max} \propto (R/\nu)^{1/3,5} \exp\left(\frac{2}{3} \cdot \frac{2E_a - E_d}{3,5 \cdot k_b T}\right) \quad (2.15)$$

Bei höherer Metallbedeckung bilden sich an den Nukleationszentren sphärische Cluster. Mit zunehmender Bedeckung wachsen diese, so dass es zu Koaleszenzen kommt und schließlich ein geschlossener Metallfilm entsteht. Hierbei ist von besonderem Interesse die Perkolationschwelle, unterhalb derer die Oberfläche vorwiegend dielektrische und oberhalb derer metallische Eigenschaften besitzt. Im dielektrischen Bereich ist von getrennten Metallpartikeln auszugehen, in der Perkolationschwelle existiert entweder ein geschlossenes Netz mit einzelnen dielektrischen Inseln oder der Abstand zwischen den Metallpartikeln ist von so geringem Abstand, dass es zu Tunnelströmen kommen kann.

2.3.2 Thermische Einbettung von metallischen Clustern in Polymeroberflächen

Das thermische Einbetten von metallischen Clustern in die Polymeroberfläche lässt sich als ein zweistufiger Prozess auffassen [Kovacs 1983]. Zunächst werden die Cluster eingebettet, dabei tritt eine Änderung der freien Energie ΔF_O auf. Ist ein Cluster schon vom Polymer umgeben, so ändert sich die freie Energie um ΔF_P :

$$\Delta F = \Delta F_O + \Delta F_P, \quad (2.16)$$

Der erste Teil des Einbettprozesses kann durch

$$\Delta F_O = A (\gamma_{MP} - \gamma_M) \quad (2.17)$$

mit der Fläche A , der Grenzflächenspannung der Metall-Polymer-Grenzschicht und der Oberflächenspannung des Metalles beschrieben werden. Die Grenzflächenspannung ist meistens nicht bekannt, kann aber leicht abgeschätzt werden [Fowkes 1964]. Demnach lässt sich die Oberflächenspannung eines Metalles als Summe eines Dispersionsanteiles γ_m^d und eines metallischen Anteils γ_M^m

$$\gamma_M = \gamma_M^m + \gamma_M^d \quad (2.18)$$

auffassen. Für Polymere wie Polystyrol besteht die Oberflächenspannung nur aus einem Dispersionsanteil, so dass $\gamma_P^d = \gamma_P$ gilt. Nach Fowkes [Fowkes 1964] gilt für die Grenzflächenenergie zwischen Metall und Polymer

$$\gamma_{MP} = \gamma_M + \gamma_P - 2 \cdot \sqrt{\gamma_M^d \gamma_P^d} \quad (2.19)$$

Somit lässt sich die Änderung der freien Energie mit

$$\Delta F_O = 4\pi r_C^2 \left(\gamma_P - 2\sqrt{\gamma_M^d \gamma_P} \right) \quad (2.20)$$

bestimmen. Der Dispersionsanteil der Oberflächenspannung des Metalles lässt sich mit $\gamma_M^d = A_M/24\pi a^2$ abschätzen, wobei A_M die Hamakerkonstante des Metalles und a der Gleichgewichtsabstand zwischen zwei zusammengefügtten Hälften ist. Für Metalle kann a im Allgemeinen der Atomradius angenommen werden. Somit erhält man mit der Hamakerkonstanten

$A_{Au} = 4 \cdot 10^{-19} J$ [Parsegian 1981] und dem Atomradius $a = 0,144 nm$ den Dispersionsanteil der Oberflächenspannung $\gamma_{Au}^d = 255 mN/m$. Die Oberflächenspannung von Polystyrol bei $T=T_g$ ist $\gamma_{PS} = 35 mN/m$ [Dee 1991]. Somit ergibt sich bei vollständiger Einbettung von Au-Clustern in Polystyrol pro Cluster eine Änderung der freien Energie von ΔF_O :

$$\Delta F_O^{Au-PS} = -8,2 \cdot r_c^2 \frac{eV}{(nm)^2} \quad (2.21)$$

Sind die Cluster mit einer Polymerschicht umgeben, so setzt sich die Änderung der freien Energie aus einem van-der-Waals-Anteil ΔU_{vdW} und einem Entropieanteil ΔS zusammen:

$$\Delta F_P = \Delta U_{vdW} - T\Delta S \quad (2.22)$$

Ist der Cluster mit einer Tiefe z (Abstand zwischen Polymeroberfläche und Clusteroberfläche) eingebettet, so wirkt eine van-der-Waals-Kraft auf den Cluster, welche ihn ins Polymer hineintreibt. Jedoch liefern nur Atome des Polymeres einen nennenswerten Beitrag zu dieser Kraft, welche von der Oberfläche eine Tiefe $d > 2(z + r_c)$ besitzen. Unterhalb dieser Tiefe nivellieren sich die Kräfte von der Polymerschicht oberhalb des Clusters mit der Halbebene darunter. Mit einem Halbraum kann das zugehörige Potential mit

$$\Delta U_{vdW} = \frac{A_{MP}}{6} \left[\frac{2 + 2x}{2x + x^2} + \ln \left(\frac{x}{2 + x} \right) \right] \quad (2.23)$$

abgeschätzt werden [Kovacs 1982]. Dabei ist x die auf den Clusterradius r_c normierte Einbettiefe ($x = z/r_c$) und bezeichnet A_{MP} die Hamakerkonstante, welche die Größe der Dispersionskräfte zwischen Metall und Polymer beschreibt. $\Delta U_{vdW}(x)$ nimmt einen streng monoton fallenden Verlauf an. Sie lässt sich nach [Fowkes 1964] mit $A_{MP} = \sqrt{A_M \cdot A_P}$ abschätzen. Somit erhält man für das in dieser Arbeit untersuchte Gold-Polystyrol-System mit $A_{PS} = 6,5 \cdot 10^{-20} J$ eine van-der-Waals-Energie von $\Delta U_{vdW}(x = 1) = 41 \text{ meV}$ und $\Delta U_{vdW}(x = 2) = 10 \text{ meV}$. Zu bedenken ist hierbei, dass $k_b T = 32 \text{ meV}$ mit $T = T_g^\infty(PS)$ ist.

Die Entropieänderung kann nach [Kovacs 1982]

$$\Delta S = \frac{2\pi}{3} k_B n_k l_k^2 r_c \epsilon \left[1 - \sinh \beta_0 \sum_n \frac{\exp \left[- \left(n + \frac{1}{2} \right) \beta_0 \right]}{\cosh \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) \beta_0 \right]} \right] \quad (2.24)$$

mit $\beta_0 = \operatorname{arsinh} \sqrt{x(x+2)}$ abgeschätzt werden, wobei n_k die Zahlendichte normiert auf das Kunsche-Längensegment l_k und ϵ ein dimensionslosen Parameter sind, welcher die lokal erhöhte Dichte unterhalb des Clusters durch van-der-Waals-Kräfte verursacht. Dieser wurde für das System Se-PS mit 0,05 abgeschätzt [Kovacs 1982]. Die eckige Klammer von Gleichung 2.24 geht für $x \rightarrow 0$ gegen $(1 - \ln 2)$ und geht gegen 0 für $x \rightarrow \infty$. Somit lässt sich der entropische Beitrag mit $\epsilon = 0,1$ abschätzen:

$$\Delta S \geq 0,06 \cdot k_b \frac{r_c}{l_k} \quad (2.25)$$

Somit entspricht der entropische Anteil erst ab $r_c = 17 \cdot l_k$ der thermischen Energie $k_b T$, so dass dieser für die Einbettuntersuchungen in dieser Studie mit einem maximalen Clusterradius von $r_c \approx 6 \cdot l_k$ zu vernachlässigen ist.

Somit konnte gezeigt werden, dass die Potentialtiefe mit der Clustergröße zunimmt, so dass große Cluster sich unterhalb der Oberfläche befinden. Kleine Cluster jedoch, bei denen der entropische Anteil zu vernachlässigen ist, können durch Brownsche Bewegung weiter ins Polymer hineinwandern.

3 Analysemethoden

In diesem Kapitel wird kurz auf die physikalischen Prinzipien der verwendeten Messmethoden eingegangen. Zur chemischen Oberflächenanalyse und zur Analyse des Einbettens der edelmetallischen Cluster in die Polymeroberfläche wurde in dieser Arbeit die Röntgenphotoemission (XPS) verwendet (3.1). Der Glasübergang der massiven Proben wurde mittels dynamischer Differenz-Kalorimetrie (DSC) durchgeführt (3.2). Die Analyse der Morphologie der auf die Polystyrolfilme gedampften Metalle erfolgte mittels Transmissionselektronenmikroskopie (3.3).

3.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie wird auch XPS („X-Ray Photoemission Spectroscopy“) oder ESCA („Electron Spectroscopy for Chemical Analysis“) genannt. Dabei wird die zu analysierende Oberfläche mit möglichst monochromatischem Röntgenlicht bestrahlt. Dieses geschieht bei Laborquellen mittels der AlK_{α} oder der MgK_{α} -Strahlung. Durch die Röntgenstrahlung werden durch den äußeren Photoeffekt Elektronen emittiert. Diese werden in einem Elektronenenergieanalysator gemessen. Es entsteht so ein typisches Spektrum mit Elektronenanzahl als Funktion der kinetischen Energie der Elektronen [Siegbahn 67].

Die XPS ist eine oberflächenempfindliche Messmethodik, da Photoelektronen beim Transport zur Oberfläche sowohl elastisch als auch inelastisch gestreut werden können. Die inelastische Streuung wird mittels der inelastischen freien Weglänge („Inelastic mean free path“, IMFP) beschrieben. Sie gibt die mittlere Weglänge eines Elektrons zwischen zwei inelastischen Stößen an. Somit klingt das Photoemissionssignal $I(d)$ exponentiell mit der Schichttiefe d ab, die ein Elektron bis zum Erreichen der Oberfläche durchläuft:

$$I(d) = I_0 \cdot \exp(-d/\lambda) \quad (3.1)$$

Dabei sind I_0 die Intensität der ungestreuten Elektronen und λ den IMFP. Die inelastische freie Weglänge hängt sowohl von der kinetischen Energie der Elektronen als auch von der Dichte des Materials ab, welches sie durchlaufen. Die IMFP nimmt Werte im Bereich 1 bis 4 nm an [Tanuma 1993]. Etwa 95% aller detektierten Elektronen stammen aus einer Proben­tiefe von 3λ und somit aus einer Tiefe von 3 bis 12 nm.

Inelastisch gestreute Elektronen werden im XPS-Spektrum zu scheinbar höheren Bindungsenergien hin verschoben detektiert. Deshalb ist es angebracht die Spektren mittels eines Hinter­grundes zu korrigieren. Dabei wurde in dieser Arbeit ein Standardverfahren nach Shirley verwendet [Shirley 1972].

In Abbildung 3.1 sind die Energieschemata für leitfähige und isolierende Proben dargestellt. Für leitfähige Materialien ergibt sich die bestimmte kinetische Energie folgendermaßen:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi_{Sp} \quad (3.2)$$

Dabei ist E_{kin} die kinetische Energie des Photoelektrons, $h\nu$ die Energie der Röntgenstrahlung, E_B die Bindungsenergie des emittierten Elektrons, Φ_{Sp} die Austrittsarbeit des Spektrometers. Bei der Analyse von Isolatoren entsteht durch den Photoeffekt eine Aufladung der Proben, die im Energieschema in einer erhöhten Austrittsarbeit der Probe Φ_{Probe} resultiert, so dass sich die kinetische Energie mit

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi_{Sp} - \Delta\Phi \quad (3.3)$$

bestimmen läßt. Dabei ist $\Delta\Phi = \Phi_{Probe} - \Phi_{Sp}$ die Differenz zwischen der Austrittsarbeit der Probe und der des Spektrometers. Typischerweise wird versucht, $\Delta\Phi$ durch Elektronenbestrahlung der Probe zu kompensieren.

Bei dieser energetischen Betrachtung handelt es sich um einen vereinfachten Fall (Koopmannsches Theorem), bei dem angenommen wird, dass während des Emissionsprozesses die elektronische Struktur des neutralen Atoms bzw. Moleküls unverändert bleibt. Im Allgemeinen wird jedoch die kinetische Energie größer sein, da sich das (N-1)-Elektronensystem nach der Photoionisation des N-Elektronensystems noch nicht im Grundzustand befindet. Durch den Übergang des angeregten Ions oder Moleküls in den Grundzustand wird demzufolge eine Relaxationsenergie frei, die dem photoemittierten Elektron zumindest teilweise übertragen werden kann.

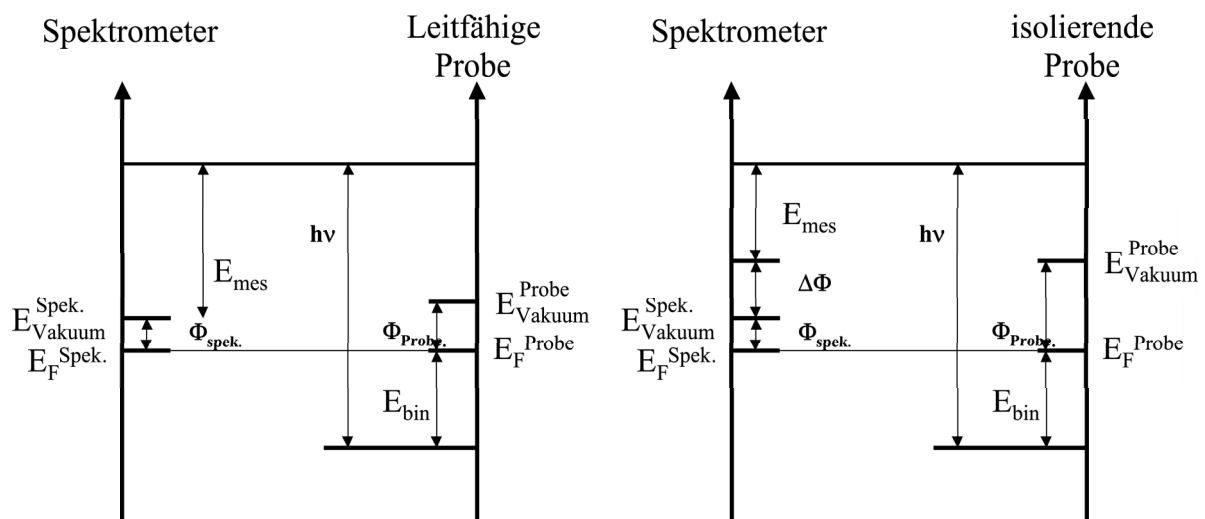


Abbildung 3.1: Energieschemata für die XPS-Analyse von leitfähigen und isolierenden Proben.

Anhand der bestimmten Bindungsenergien können nicht nur Elemente bestimmt, sondern auch die effektive Ladungsverteilung am Ort des Elementes erfasst werden:

$$E_{b,eff} = E_b(Atom) + \Delta E_{chem} + \Delta E_{relax} \quad (3.4)$$

mit der chemischen Verschiebung ΔE_{chem} und dem Relaxationseffekt ΔE_{relax} , welcher im Gegensatz zur chemischen Verschiebung dynamische Prozesse beinhaltet.

3.2 Differenzielle Leistungskalorimetrie (DSC)

Wie im vorherigen Grundlagenkapitel beschrieben, steigt die Wärmekapazität bei T_g stufenförmig an. Dieses hat dazu geführt, dass die dynamische Differenz-Kalorimetrie (DSC) die am meisten verwendete Methodik zur Bestimmung von Glasübergangstemperaturen im Volumen ist. Die meisten Autoren, die sich mit dem Glasübergang an der Oberfläche oder unter eingeschränkter Geometrie beschäftigen, vergleichen ihre Ergebnisse mit DSC-Daten [Forrest 2002a].

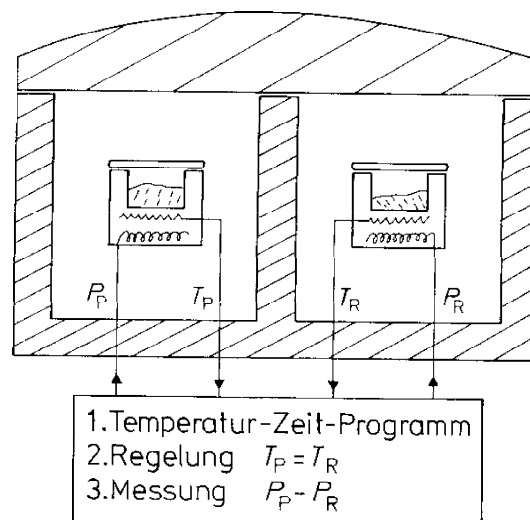


Abbildung 3.2: Prinzip einer leistungsgesteuerten DSC. Der Ofen für die Probe P und die Referenz R ist so gesteuert, dass die Temperaturen für beide gleich sind ($T_P = T_R$). Das Messsignal ist die Differenz der Leistungen $\Delta P = P_P - P_R$.

Die Differenz-Scanning-Kalorimetrie (DSC) ist „eine Technik, bei der die Differenz der Energiezufuhr zu einer Substanz und einem Referenzmaterial als Funktion der Temperatur gemessen wird, während die Substanz und das Referenzmaterial einem geregelten Temperaturprogramm unterworfen sind“ [Hemminger 1989]. Es kann zwischen zwei Arten, der Wärmestrom-Differenz-Scanning-Kalorimetrie und der leistungskompensierten Differenz-Scanning-Kalorimetrie, unterschieden werden. Genaueres über die einzelnen Messmethoden ist [Hemminger 1989] zu entnehmen. In der Regel erfolgen die Messungen bei linearen Temperaturänderungen, d.h. dynamisch. Es soll nun näher auf die leistungskompensierte DSC eingegangen werden, da jenes Messprinzip in der verwendeten DSC zugrundeliegt. In Abbildung 3.2 ist das Prinzip der Leistungskompensations-Differenz Kalorimetrie dargestellt. Innerhalb einer temperaturkonstanten Umgebung U sind zwei gleichartige Heizelemente mit je einem Temperaturfühler angeordnet, auf denen sich die Probe P und die Referenzprobe R befinden. Die Leistungen der Probe P_P und der Referenz P_R werden dahingehend geregelt, dass die vorgegebene Heizrate einzuhalten ist und dass beide Temperaturen sich entsprechen müssen: $T_P = T_R$. Somit gilt bei thermischer Symmetrie $P_P = P_R$. Gibt aufgrund einer Reaktion oder Umwandlung die Probe P einen Wärmestrom Φ_r frei, so wird automatisch die elektrische Leistung P_P um Φ_r zurückgeregelt, so dass weiterhin $T_P = T_R$ erfüllt ist. Diese Änderung in P_P ist dem Reaktionswärmestrom entsprechend. Das eigentliche Messsignal ist die Differenz der Leistungen $\Delta P = P_P - P_R$. Der Wärmestrom in der Probe ist im Fall einer Reaktion insgesamt:

$$P_P = C_P \cdot \frac{dT_P}{dt} + \Phi_r \quad (3.5)$$

mit der Wärmekapazität der Probe C_P , dem Reaktionswärmestrom Φ_r und der Proben temperatur T_P . Für die Vergleichsprobe gilt:

$$P_P = C_R \cdot \frac{dT_R}{dt} = C_R \cdot \beta \quad (3.6)$$

mit der Wärmekapazität der Vergleichsprobe C_R , deren Temperatur T_R und der Heizrate β . Die Differenz dieser beiden Leistungen lässt sich folgendermaßen zusammenfassen:

$$\Delta P = \Phi_r + (C_P - C_R) \cdot \beta - \tau \cdot (d\Delta P/dt) \quad (3.7)$$

Somit setzt sich das Messsignal ΔP aus drei Anteilen zusammen, dem Reaktionswärmestrom Φ_r , einem Beitrag, der von der Differenz der Wärmekapazitäten zwischen Probe und Referenz abhängt sowie einem Beitrag, der von der Zeitkonstanten τ und der Steigung der Messkurve abhängt. Dieser dritte Beitrag berücksichtigt die zeitliche Verzögerung zwischen dem Reaktionswärmestrom und der Leistungsänderung im Heizelement.

3.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) wurde in dieser Arbeit zur Untersuchung der Morphologie des Aufwachsens von Gold auf Polystyrolfilmen verwendet. Die Funktionsweise des TEM ist der des Lichtmikroskopes ähnlich, statt elektromagnetischer Wellen werden allerdings Elektronen als Messsonde verwendet. Elektronen, aus einer Kathode emittiert, werden in einem Hochspannungsfeld beschleunigt und durch ein elektromagnetisches Linsensystem auf die zu untersuchende Probe fokussiert. Das Bild der Probe wird mittels einer CCD-Kamera aufgenommen. Die exakten physikalischen Mechanismen der Kontrastentstehung sind komplex [Reimer 1997].

Für die Kontrastentstehung in den Untersuchungen dieser Arbeit ist entscheidend, dass sich kleine kristalline Metallpartikel mit hoher Dichte ($\rho(Au) = 19,3 \text{ g/cm}^3$) auf einem amorphen Polymerfilm mit geringer Dichte befinden ($\rho(PS) = 1,05 \text{ g/cm}^3$). Amorphe Substanzen streuen den Elektronenstrahl diffus. Für den Streukontrast K gilt folgende empirische Beziehung [Reimer 1961]:

$$K = \log \frac{I_0}{I} = b \cdot d \cdot \rho \cdot \frac{Z^a}{A} \quad (3.8)$$

mit der Eingangsintensität I_0 , der Intensität nach Durchgang durch das Objekt I , der Dichte ρ , der Dicke der Probe d , der Kernladungszahl Z und dem Atomgewicht A . Die Proportionalitätskonstante b und der Exponent der Kernladungszahl a hängen weitestgehend von der Geschwindigkeit der Elektronen und dem Objektivblendendurchmesser ab [Reimer 1961].

Ein optimaler Kontrast entsteht bei geringer Beschleunigungsspannung und kleinem Durchmesser der Objektivblenden.

3.4 Thermisch stimulierte Entladung (TSD)

Elektrisch geladene amorphe Dielektrika zeigen eine deutliche Abnahme der Aufladung oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g , welche mit der thermisch induzierten Entladung (TSD, „Thermally Stimulated Discharge“) analysiert wird. Diese Methode analysiert das elektrische Oberflächenpotential (Ladungs-TSD) oder den Entladestrom (Strom-TSD) als Funktion der Temperatur bei konstanter Heizrate. Dabei können einzelne Übergänge im Polymer durch die Abnahme der Aufladung charakterisiert werden. Die beobachtete Entladung mit der Temperatur besitzt mehrere Ursachen [van Turnhout 1987]: Zum einen wird sie durch Umorientierung von ausgerichteten Dipolen hervorgerufen, zum anderen durch eine Erhöhung der Ionenleitfähigkeit wegen der Zunahme des freien Volumens oberhalb T_g , welches besonders bei mit Salzen versetzten Polymeren Verwendung findet. Bei Proben, die durch Bestrahlung aufgeladen wurden, sind die Ladungsträger in lokalen Zuständen zwischen dem Valenz- und Leitungsband gefangen („traps“). Bei der Glasübergangstemperatur T_g nimmt auch bei so geladenen Proben die Aufladung ab, so dass man davon ausgeht, dass die Traps mit der ursprünglichen Struktur des Polymers in Verbindung stehen [van Turnhout 1975].

In dieser Arbeit wird ein neuer Weg zur TSD-Analyse beschritten. Polystyrolfilme werden durch die Röntgenstrahlung während der XPS-Analyse geladen. Die thermisch stimulierte Entladung der Filme wird anhand der Linienverschiebung im XPS-Spektrum bestimmt.

4 Experimentelles

4.1 Probenpräparation

4.1.1 Materialien

4.1.1.1 Verwendete Polystyrole

In dieser Arbeit wurden primär Untersuchungen an aufgeschleuderten Polystyrolfilmen getätigt. Tabelle 4.1 listet alle verwendeten Polystyrole auf. In der ersten Spalte ist die jeweilige Kurzbezeichnung gegeben, die im weiteren Text für das jeweilige Molekulargewicht verwendet wird. Neben dem jeweiligen Molekulargewicht M_W und der Breite der Molekulargewichtsverteilung M_W/M_N sind außerdem der zugehörige End-zu-End-Abstand R_{ee} und der Gyrationradius R_g der Tabelle beigefügt.

4.1.1.2 Verwendete Metalle zum Verdampfen

Die für die Experimente verwendeten Metalle findet man in Tabelle 4.2. Es wurden jeweils Metalle mit hohem oder sehr hohem Reinheitsgrad gewählt.

| Name | Produzent | $M_w/\text{kg mol}^{-1}$ | $M_N/\text{kg mol}^{-1}$ | M_W/M_N | R_{ee}/nm | R_g/nm |
|---------|----------------|--------------------------|--------------------------|-----------|--------------------|-----------------|
| PS3,5 | Polymer Source | 3,55 | 3,30 | 1,08 | 6,9 | 2,8 |
| PS3,7 | Aldrich | 3,68 | 3,4 | 1,08 | 7,1 | 2,9 |
| PS12 | Aldrich | 13,1 | 12,6 | 1,04 | 13,1 | 5,3 |
| PS44 | Aldrich | 44,1 | 41,2 | 1,07 | 24,4 | 10,0 |
| PS212 | Aldrich | 223 | 213 | 1,05 | 53,6 | 21 |
| PS550 | Aldrich | 550 | 530 | 1,04 | 82,4 | 33 |
| PS1000 | Aldrich | 1015 | 984 | 1,03 | 116,5 | 47,6 |
| PSbreit | Polymer Source | 439,4 | 236,7 | 1,86 | 77,2 | 31,5 |

Tabelle 4.1: Alle verwendeten Polystyrole mit der jeweiligen Verteilung. Die erste Spalte gibt die Kurzbezeichnung des jeweiligen Polymers an, die im weiteren Text verwendet wird. Es ist die jeweilige Breite der Molekulargewichtsverteilung M_W/M_N , der End-zu-End-Abstand und der Gyrationradius angegeben.

| Metall | Anbieter | Reinheit |
|--------|------------|----------|
| Au | Goodfellow | 99,99% |
| Cu | Aldrich | 99,999% |
| Ag | Goodfellow | 99,99% |

Tabelle 4.2: Verwendete Metalle zum Verdampfen

4.1.2 Aufschleudern der Polystyrolfilme

Die in dieser Arbeit verwendeten Polystyrole liegen als Pulver oder Flocken vor. Diese wurden zur Filmpräparation zunächst in Toluol gelöst und dann entweder aufgegossen ($d_{PS} = 1 - 5 \mu\text{m}$) oder aufgeschleudert ($d_{PS} = 10 - 400 \text{ nm}$). Toluol wurde als Lösungsmittel gewählt, weil es zu der geringsten Rauigkeit von aufgeschleuderten PS-Filmen führt [Müller-B. 2001]. Eine minimale Rauigkeit der Filmoberfläche ist nicht unbedingt für die XPS-Untersuchungen dieser Arbeit von Bedeutung, dafür um so mehr für die vergleichenden Einbettuntersuchungen von R. Weber mittel oberflächenempfindlicher Röntgenstreuung [Weber 2001, Weber 2002, Weber 2003], die mit den in dieser Arbeit hergestellten Polymerfilmen durchgeführt wurden. Als Substrat wurden polierte Silizium-Wafer verwendet, da diese nicht nur als atomar glatt anzusehen sind, sondern sich auch hervorragend in fast jede gewünschte Probengröße brechen lassen. Die Polymerfilmabscheidung fand auf dem natürlichen Oxid der Scheiben statt. Zuvor wurden die Scheiben von etwaigen organischen Verunreinigungen sowohl mit Toluol als auch mit Aceton gereinigt. Zum Aufschleudern der Filme wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Spincoater in die Arbeitsgruppe eingeführt. Dabei handelt es sich um das Modell P-6708D 8" Desk-Top Precision Spin Coating System (Specialty Coatings Systems). Mit dem Spincoater sind Schichtdicken von wenigen Nanometern bis zu mehreren Hundert Nanometern herstellbar. Die Lösungen wurden aufgegossen oder aufgeschleudert.

Anfänglich gab es Probleme, qualitativ ausreichende Filme zu erzeugen. Es entstanden sowohl starke Variationen in der Bedeckung als auch Defekte in Form von Entnetzungsbe-
reichen und lokale Löcher mit einem Schweif, im Aussehen Kometen ähnlich. Als optimale Prozedur erwies sich, die Lösungen in Glasspritzen aufzuziehen und dann durch PTFE-Spritzenfilter auf die Wafer bei geringer Geschwindigkeit ($\approx 50 \text{ U/min}$) aufzubringen. Des Weiteren hat eine vorherige Reinigung der Wafer sowohl mit Toluol als auch mit Aceton die Entnetzung maßgeblich unterdrücken können. In Abbildung 4.1 ist die PS-Schichtdicke sowohl als Funktion der Lösungsmittelkonzentration als auch bei fester Konzentration als Funktion der Umdrehungsgeschwindigkeit dargestellt. Die Schichtdicke wurde mit einem

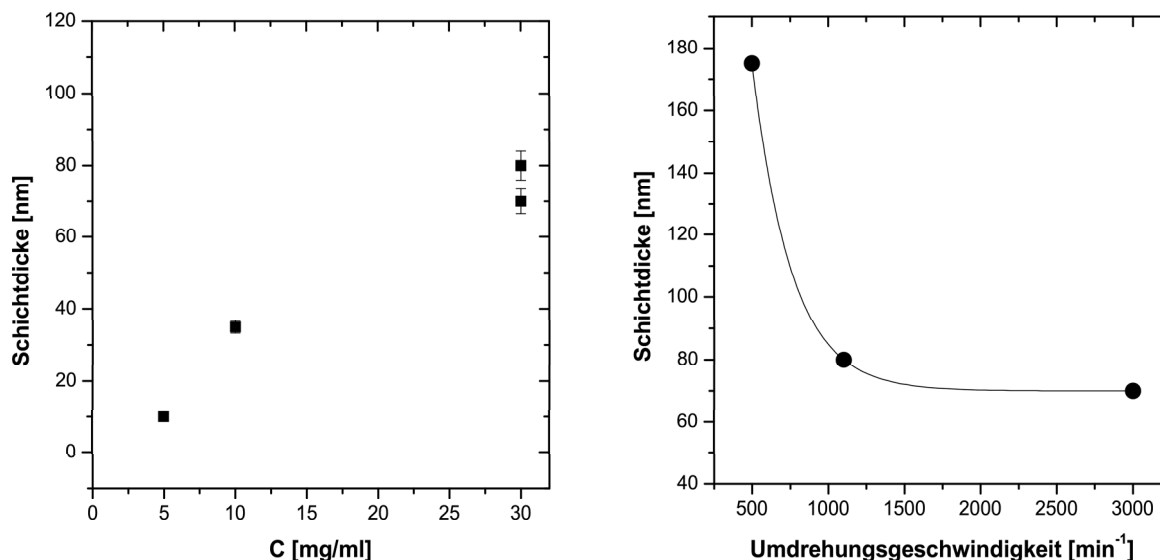


Abbildung 4.1: Schichtdicke der aufgeschleuderten Polystyrolfilme ($M_w=220$ kg/mol) als Funktion der Konzentration vom Polymer im Lösungsmittel und der Umdrehungsgeschwindigkeit.

Profilometer an zugefügten Kratzern bestimmt. Die entstandenen Filme besitzen Rauigkeiten von 0,5 - 1,0 nm, bestimmt mittels Röntgenstreuung [Weber 2002].

Neben aufgeschleuderten Filmen wurden für besondere Untersuchungen dickere Filme im μm -Bereich aufgegossen. Eine detaillierte Beschreibung dieses Verfahrens findet man in [Thran 2000].

Für die TEM-Untersuchungen wurde zunächst versucht, direkt auf beschichtete TEM Netze PS-Filme aufzuschleudern oder auch in geringer Konzentration in Lösung aufzutropfen. Diese Wege haben sich jedoch als nicht tragbar erwiesen, da die Filme zum Einen für TEM-Untersuchungen eine zu große Schichtdicke besaßen und zum Anderen durch direktes Aufschleudern stark inhomogen waren. Deshalb wurden für die TEM-Untersuchungen PS-Filme mit einer Dicke von 80 - 100 nm auf Glassubstraten aufgeschleudert. Dazu wurden Standardobjektträger der Lichtmikroskopie verwendet. Diese Substrate wurden, wie oben für die Siliziumwafer beschrieben, vorher gereinigt. Nach dem Aufschleudern wurden die Filme mit-

tels Skalpell in kleine quadratische Bereiche unterteilt (Kantenlänge ca. 2mm). Daraufhin wurden diese Polystyrolfilmstückchen mittels destilliertem Wasser abgewaschen. Diese Filmstückchen schwimmen auf dem Wasser und können leicht durch Unterhebeln auf TEM-Netze gebracht werden.

Alle Filme wurden vor dem Bedampfen im UHV-System für mindestens 3 h auf $T = T_g(\text{bulk}) + 30K$ ausgelagert, um restliche Lösungsmittel oder Wasser zu entfernen und damit sich die Filme außerdem relaxierten. Dazu wurden die Si-Wafer mit den PS-Schichten in ca. 1 cm² große Stücke gebrochen. Diese Stücke wurden auf den Probenhalter geklebt (Abbildung 4.5). Die verwendete Graphitlösung wurde mit 10% Silan versetzt. Somit ist eine optimale Wärmeleitfähigkeit sowie eine mechanische Stabilität gewährleistet. Dieser selbst hergestellte Kleber wurde vor der Einschleusung ins UHV bei ca. 60°C für 30 min ausgehärtet, damit sich ein Großteil der Lösungsmittel verflüchtigen konnte.

Für die Befestigung der TEM-Netze reichten einzelne Tropfen der reinen Graphitlösung am Netzrand aus.

4.1.3 Aufdampfen von Metallen

Die verwendeten Metalle wurden in der Präparationskammer der UHV-Anlage abgeschieden. Eine genaue Beschreibung dieser Anlage findet man bei [Behnke 2000]. Sie ist mit mehreren Metallverdampfern, einem heiz- und kühlbaren Probenhalter, einer Ionenkanone und einem Massenspektrometer zur Restgasanalyse ausgestattet. Die Metalle wurden aus Verdampfern, die von S. Rehders konstruiert wurden, auf die beschichteten Wafer oder TEM-Netze abgeschieden. Der Abscheideprozess wurde mittels eines Schwingquarzes überwacht. Die Kalibrierung des Schwingquarzes erfolgte gravimetrisch. Dazu wurden auf gereinigten Edelstahlfolien bekannter Fläche und Masse die jeweilige Beschichtung durchgeführt. Bei diesen Folien wurde ein Kondensationskoeffizient von $C = 1$ zugrundegelegt.

Während des Bedampfens der Polymerproben wurde die Temperatur der Probe mittels eines weiteren Thermoelementes in der Mitte des Probenhalters zwischen 35 und 40 °C bestimmt. Dieses ist von Bedeutung, da somit sichergestellt ist, dass sich während des Aufdampfprozesses die Probe nicht signifikant erwärmt oder sich oberhalb von T_g befindet.

4.1.4 Ionenbestrahlung

Es wurden Untersuchungen an mittels Ar-Ionenbestrahlung modifizierten PS-Oberflächen getätigt. Die Bestrahlung mit Ar-Ionen erfolgte in der Präparationskammer des UHV-Systems. Bei der Ionenkanone handelt es sich um das Model ISE 10 von Omicron. Diese Quelle erlaubt Ionenenergien von 0,5 keV bis zu 5 keV. Dem Probenhalter ist ein Farradaykäfig vorgesetzt angebracht, mit dem Ionenströme vermessen wurden. Diese finden Verwendung in der Berechnung der Ionendosis: $D = I \cdot t / A \cdot e$, mit dem Strom I , der Messfläche A und der Elementarladung e . Näheres zu dem Versuchsaufbau findet sich auch in [Zekonyte 2001, Zekonyte 2003].

4.2 Experimentelle Informationen über die verwendeten Analysemethoden

4.2.1 XPS

Bei dem UHV-System des Lehrstuhles handelt es sich um ein sogenanntes Omnicron Full Lab. Die XPS-Analysenkammer ist mit einer Doppelanodenquelle und einem Analysator ausgestattet. Bei der Anode handelt es sich um das Model VG Microtech XR3E2. Sie ist wassergekühlt und erlaubt den Betrieb für beide Anoden bis zu einer Leistung von 300 W. Die Linienbreite beträgt für Mg K_α 0,70 eV und für Al K_α 0,85 eV.

Die Aufnahme der XPS-Spektren erfolgt mittels des Programmes SPECTRA. Dieses erlaubt die Aufnahme von einzelnen Spektren oder Serien von Spektren, d.h. die Messung, die aus mehreren Spektren bestehen kann, wird wiederholt mit einer vorher gewählten Wiederholungsanzahl. Zur Auswertung und Weiterverarbeitung wurde im Rahmen dieser Arbeit das Softwarepaket CasaXPS eingeführt, mit dem Messserien automatisiert ausgewertet werden konnten. Jedes Detailspektrum wurde bzgl. eines Shirley-Hintergrundes korrigiert. Danach wurden in die Spektren Lorentz- und Gaussförmige Linien eingepasst.

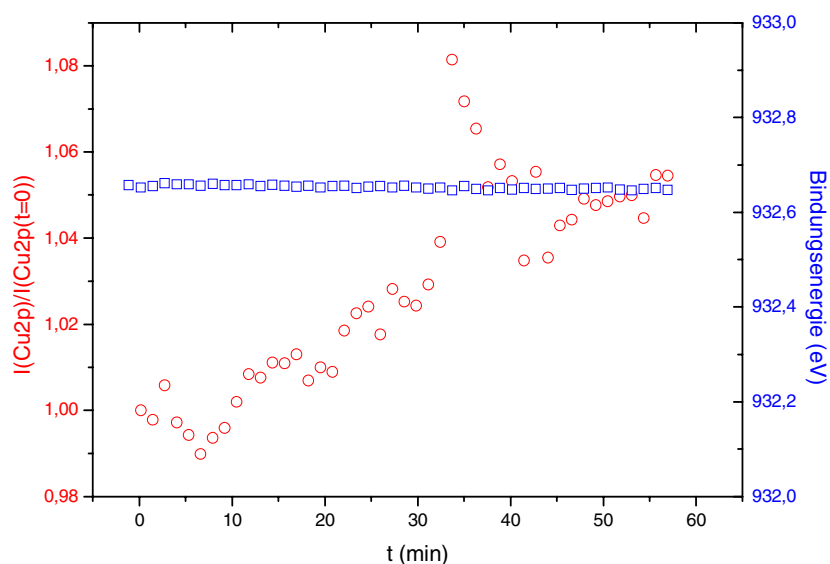


Abbildung 4.2: Zur Untersuchung der zeitlichen Entwicklung des XPS-Signales wurde die Cu2p-Linienintensität und die Cu2p-Bindungsenergie als Funktion der Zeit an einem mit Ionenzerstäubung gesäuberten Kupferblech getätigt. Die Versorgungsspannung für die Röntgenquelle wurde nach 35 min aus- und wieder eingeschaltet. Dieses macht sich deutlich im Verlauf der Intensität bemerkbar.

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, mittels der XPS Aussagen über das Einbetten von Edelmetallen in das Polymer zu gewinnen. Deshalb ist von besonderem Interesse, das Intensitätsverhalten mit dem verwendeten XPS-System zu analysieren. Abbildung 4.2 zeigt eine XPS-Messserie

bei Raumtemperatur eines mittels Ionenzerstäubung gesäuberten Kupferbleches. Es wurde eine metallische Probe gewählt, um sicher zu sein, dass keine Aufladungseffekte eintreten. Diese Messserie wurde durch das Ausschalten der Versorgungsspannung der Röntgenanode nach 35 min kurzfristig unterbrochen. Als rote offene Kreise ist das Verhältnis der Intensität der Cu2p-Linie normiert auf das erste Spektrum dargestellt, die bestimmte Bindungsenergie ist als blaue Quadrate gezeichnet. Der Intensitätsverlauf mit der Zeit lässt sich grob in zwei Bereiche einteilen: Zunächst gibt es eine leichte Abnahme der Intensität und dann einen Anstieg. Die Abnahme ist mit dem Einschalten des Netztes korreliert. Dies ist deutlich nach einem Abschalten der Quelle zu erkennen. Danach sinkt die Intensität zunächst wieder ab und nimmt dann den Verlauf vor dem Abschalten an. Im Gegensatz zur Intensität verläuft die bestimmte Bindungsenergie konstant mit der Messzeit.

Wegen der spektrometerbedingten zeitlich nicht konstanten Intensität wurde eine geeignete Normierung gesucht. Dazu wurde Graphit mit nominell 0,2 nm Gold bedampft und mittels XPS analysiert. Es wurde eine Graphitschicht gewählt, um sicher zu gehen, dass die sich bildenden metallischen Cluster nicht einbetten, wie es bei einem Polymer der Fall sein könnte, wenn der Film sich bei Raumtemperatur oberhalb des Glasüberganges befindet. In Abbildung 4.3 ist der zeitliche Intensitätsverlauf der C1s- und der Au4f-Linien gezeigt. Beide Intensitätsverläufe zeigen den gleichen Anstieg, was besonders in der Auftragung des Intensitätsverhältnisses deutlich wird (blaue Quadrate). Das Linienverhältnis zeigt einen konstanten Verlauf mit der Messzeit. Somit wurde eine geeignete Normierung gefunden, um Messartefakte bzgl. der Veränderung der Röntgenintensität zu minimieren. Im Weiteren wird für die Einbettuntersuchungen immer das Intensitätsverhältnis $r(T, t) = I(\text{Metall})/I(\text{C1s})$ verwendet. Dieses birgt neben der Stabilität gegenüber Schwankungen der Röntgenquelle auch den Vorteil, dass man mit dem Linienverhältnis beim Einbettprozess eine Verstärkung des Effektes detektiert, denn mit der Einbettung nimmt das Metallsignal ab und das Kohlenstoffsignal vom Polymer zu.

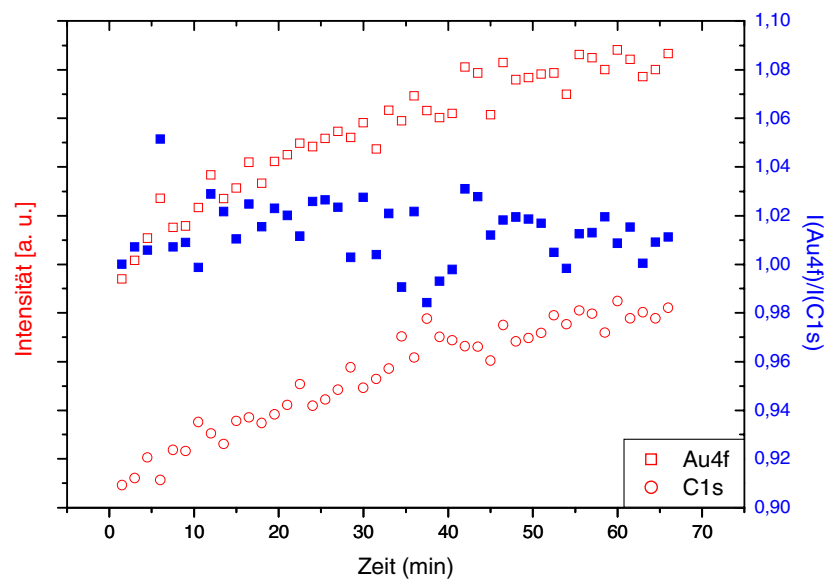


Abbildung 4.3: Zeitliche Veränderung der C1s- und der Au4f-Linie einer mit Gold bedampften Graphitprobe (rot). Die Intensität nimmt apparatbedingt mit der Zeit zu. Deshalb wurde eine Normierung gewählt.

4.2.1.1 Aufladung während XPS-Messungen

Ein Messartefakt bei XPS-Untersuchungen ist die röntgeninduzierte Aufladung von Dielektrika, deren Ursache im Photoelektrischen Effekt liegt. Diese Aufladung wird im XPS-Spektrum durch eine Linienverschiebung deutlich. Deren quantitative Analyse befindet sich in Kapitel 5.3. In Abbildung 4.4 ist der zeitliche Verlauf der bestimmten Bindungsenergie der C1s-Linie dargestellt. Die Probe lädt sich während der Messung durch die Röntgenbestrahlung positiv auf, so dass die kinetische Energie der emittierten Elektronen abnimmt. Dieses schlägt sich in einer vermeintlichen Erhöhung der Bindungsenergie nieder. In Abbildung 4.4 ist des Weiteren die Halbwertsbreite der C1s-Linie dargestellt, die wie die Bindungsenergie mit der Messzeit zunimmt.

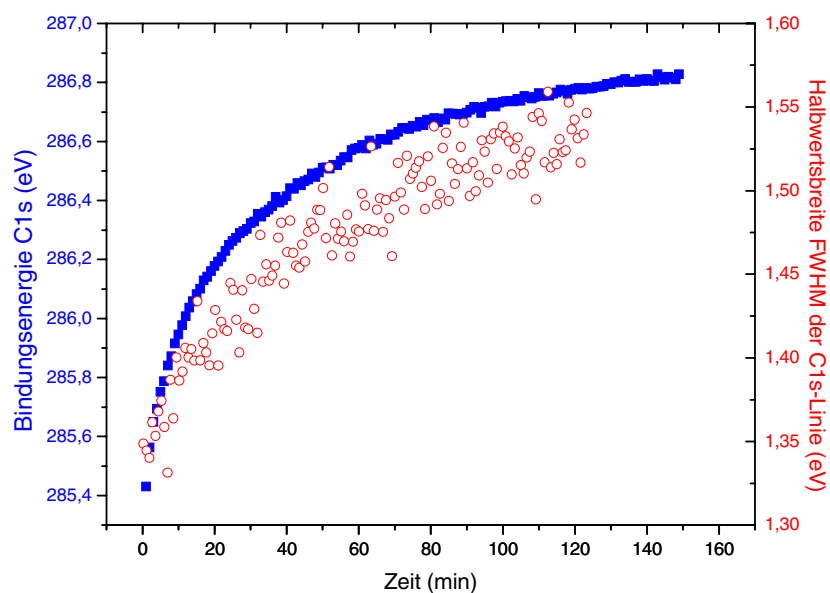


Abbildung 4.4: Verlauf der gemessenen C1-Bindungsenergie (geschlossene Quadrate) und der Halbwertsbreite (offene Kreise) einer Polystyrolschicht mit der Zeit. Durch Aufladung der Probe nimmt sowohl die Bindungsenergie als auch die Linienbreite zu.

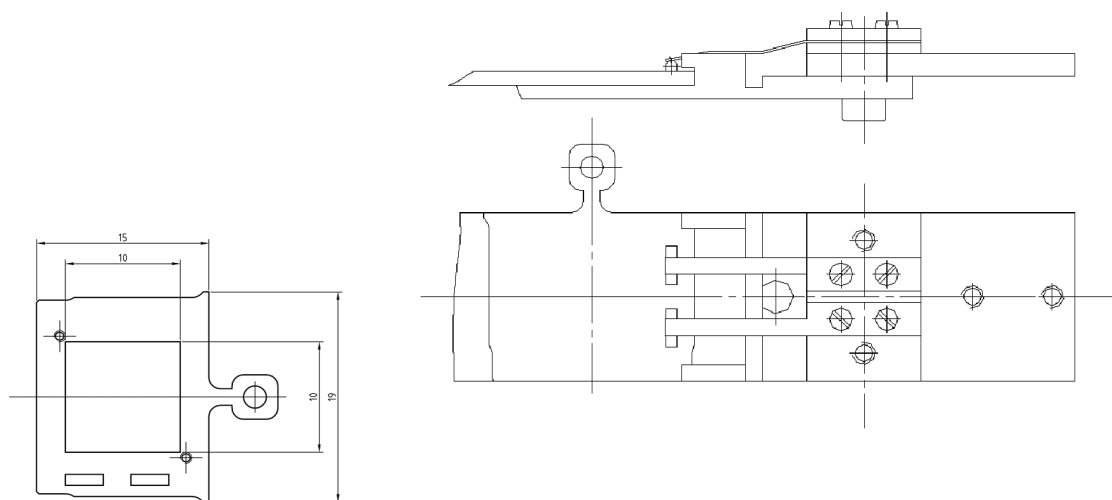


Abbildung 4.5: Skizze des Probenhalters mit den aufgepunkteten K-Typ Thermokontakten und der schematische Aufbau des heizbaren Manipulatorkopfes. Der Strahlungsofen befindet sich mittig unterhalb des Probenhalters.

4.2.1.2 Temperaturabhängige Messungen mittels XPS

Zur Bestimmung der Einbetttemperaturen von Clustern auf Polymeren ist es von essentieller Bedeutung, den genauen Temperaturverlauf der Probe zu kennen. In Abbildung 4.5 ist eine Skizze des eigentlichen Probenhalters für die XPS dargestellt. Der Probenhalter besteht aus 1 mm dickem Edelstahlblech. Die Temperaturmessung erfolgt über zwei seitlich aufgepunktete K-Typ Thermolemente. Die Probe wird über einen Strahlungsofen, der sich mittig direkt unterhalb der Probe befindet, geheizt. Die Probe wird auf dem Probenträger entweder mit Schrauben oder durch Kleben befestigt. Zur genauen Bestimmung der Oberflächentemperatur wurde auf einem Siliziumwafer ein zusätzliches Thermolement mittels Silberkleber mittig befestigt.

In Abbildung 4.6 ist die Differenz der Temperaturen, gemessen mit dem seitlich angebrachten Standardthermoelement und dem Thermoelement, welches mittig auf der Waferoberfläche befestigt wurde, als Funktion der Probenhaltertemperatur dargestellt. Es wurden Heizraten von 0,2 K/min bis 10 K/min gewählt. Man erkennt deutlich, dass die Temperatur auf der Probenmitte für jede Heizrate oberhalb der des seitlichen Temperaturabgriffs auf dem Probenhalter ist. Dass die Oberflächentemperatur größer ist, soll nicht verwundern, da direkt unterhalb der Probenmitte geheizt wird und der Rand des Probenträgers im Kontakt ist mit dem kalten Manipulator (Abbildung 4.5). Deshalb gibt es einen Temperaturgradienten zum Rand der Probenträger. Die vorgenommenen Untersuchungen wurden mit der zu der jeweiligen Heizrate gehörenden Differenz kalibriert.

Bei der Wärmebehandlung der PS-Filme im UHV kann eine Entnetzung der Filme ausgeschlossen werden, da vor und nach den jeweiligen Messungen Übersicht- und Detailspektren getätigt wurden und kein SiO_x detektiert wurde.

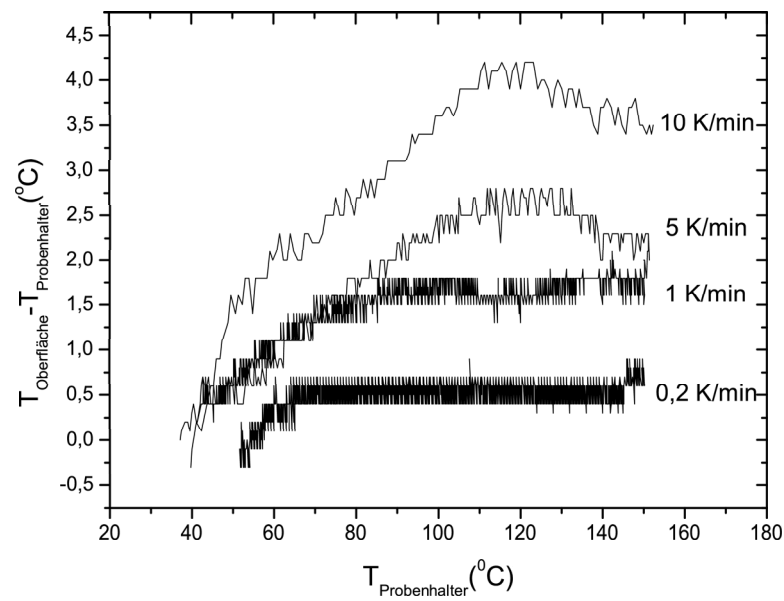


Abbildung 4.6: Die Temperaturdifferenz zwischen dem Standardthermoelement an der Seite des Probenhalters und einem zusätzlichen Thermoelement in der Mitte auf der Oberfläche eines Si-Wafers ist als Funktion der Temperatur (Standardabgriff) aufgetragen.

4.2.2 TEM

Die TEM-Untersuchungen wurden mit dem Mikroskop der CMA der Technischen Fakultät der CAU Kiel durchgeführt. Dabei handelt es sich um das Modell CM 30 von Phillips mit einer Lanthanhexaborid (LaB₆)-Kristallelektrode und einer maximalen Beschleunigungsspannung von 300 kV. Das Mikroskop ist mit einer CCD-Kamera ausgestattet, mit der die jeweiligen Aufnahmen getätigt wurden.

Die Untersuchungen mit in situ Wärmebehandlung wurden mit dem Probenhalter 613/636-DH von Gatan durchgeführt. Dieser Halter ist eigentlich zur Tieftemperaturanalyse gedacht und wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Jedoch erlaubt der Gegenheizmechanismus eine Temperierung bis zu 130 °C. Die Proben wurden sowohl unter senkrechtem Einfall als auch unter einem Winkel von 45° untersucht.

Die Analyse der Aufnahmen erfolgte mittels des Programmes Digital Micrograph von Gatan. Dieses Programm erlaubt bei genügend großem Kontrast, Objekte automatisch zu bestimmen und zu vermessen. Es wurden jeweils die Fläche und ein angepasster Durchmesser sowie Ellipsen mit den jeweiligen Achsen eingepasst.

In [Behnke 2000] wurden Clustergrößen per Hand am gedruckten Bild bestimmt. Es wurden an ausgesuchten Messungen vergleichende Untersuchungen der Verteilungen per Hand und mit dem Rechner durchgeführt, wobei es zu übereinstimmenden Ergebnissen kam.

4.2.3 DSC

In dieser Arbeit wurde die DSC zur Bestimmung des Volumenglasüberganges des Polymers verwendet. Die Messungen wurden mit dem Modell Pyris 1 von Perkin Elmer mit der Software Pyris V 2.04 durchgeführt. Aluminiumtiegel mit einem Volumen von 30 μ l fanden hierbei Verwendung.

Die Grenze, mittels DSC auswertbare Spektren zu gewinnen, liegt bei einer Heizrate von 2 K/min. Unterhalb dieser Heizrate ist es wegen des starken Rauschens so gut wie unmöglich, brauchbare Glasübergänge zu detektieren. Da die XPS-Untersuchungen zum Teil bei niedrigeren Heizraten stattfinden, wurden DSC Untersuchungen mit verschiedenen Heizraten getätigt. Aus den gewonnenen Heizratenabhängigkeiten von T_g wurden dann zu den verwendeten niedrigen Heizraten lineare Extrapolationen durchgeführt. Diese Werte sind den jeweiligen XPS-Messungen beigelegt. Beispielhaft ist eine solche Heizratenabhängigkeit für PS1000 in Abbildung 4.7 gezeigt. T_g steigt, wie zu erwarten, mit der Heizrate an.

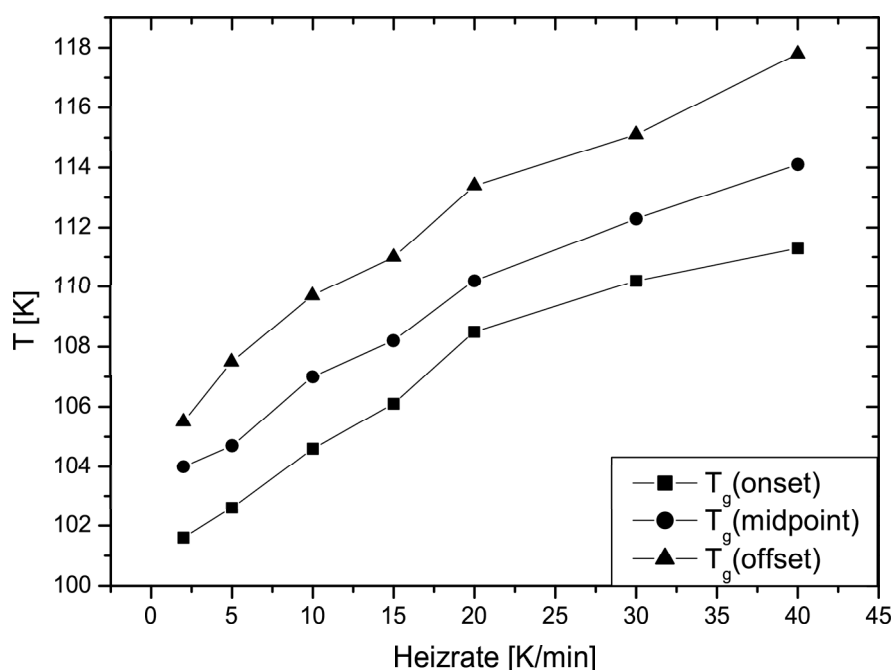


Abbildung 4.7: Ratenabhängigkeit der Glasübergangstemperatur T_g für PS1000.

4.2.4 Radiotracer

Zur genauen Bestimmung der Wechselwirkungsenergie zwischen den aufgedampften Edelmetallen und den Polystyrolsubstraten wurden temperaturabhängige Kondensationsuntersuchungen durchgeführt. Dazu wurde eine Kammer, die im Rahmen der Dissertationen von M. Kiene [Kiene 1997] und A. Thran [Thran 2000] aufgebaut wurden, verwendet.

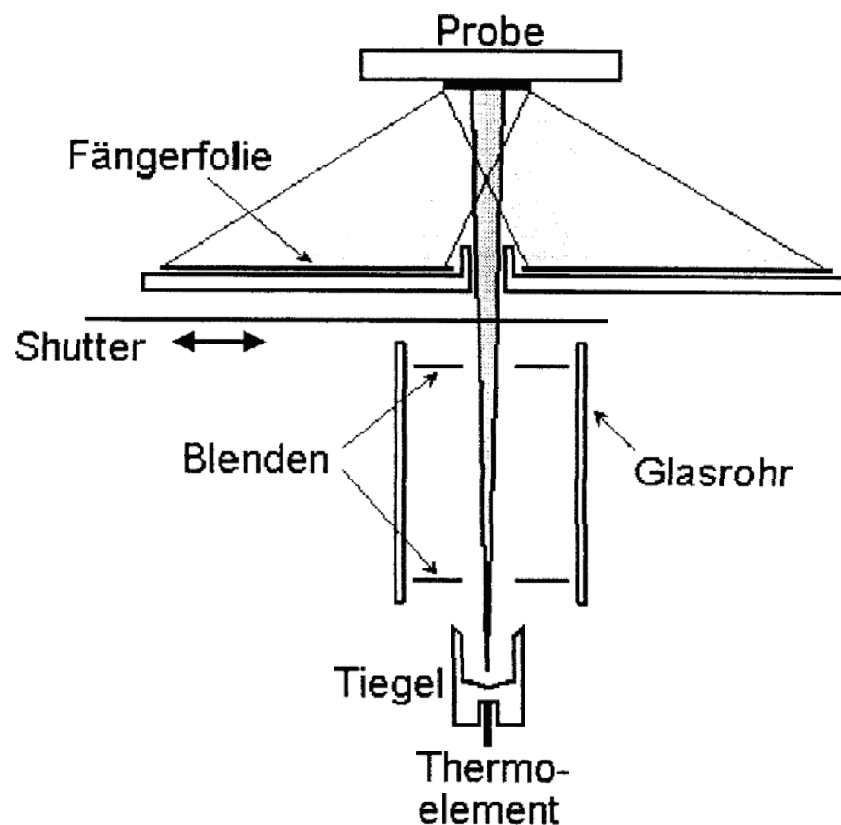


Abbildung 4.8: Skizze des Kondensationsmessstandes mittel Ag100m.

Eine Skizze des experimentellen Aufbaus ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Die Probe wird durch ein Blendensystem hindurch bedampft. Desorbierte Ag-Atome werden mittels einer Fängerfolie aus Edelstahl aufgefangen. Diese Folie ist ringförmig mit einem inneren Radius von 5 mm und einem äußeren von 35 mm. Zur Bestimmung des Kondensationskoeffizienten wird die Aktivität sowohl der Probe A_p als auch die des Fängerbleches A_f bestimmt. Dieses wurde sowohl mittels NaJ-Detektoren als auch mit Germaniumdetektoren durchgeführt. Der Kondensationskoeffizient lässt sich nach folgender Beziehung berechnen:

$$C = \frac{N_p}{N_d} = \frac{N_p}{N_p + \alpha N_f} = \frac{A_p}{A_p + \alpha A_f} \quad (4.1)$$

N_p gibt die Zahl der auf der Probe kondensierten Atome an und N_d die Zahl aller auf die Probe gedampften Atome, welche sich experimentell über einen Geometriefaktor α aus der Anzahl der Atome auf der Probe und dem Fängerblech N_f zusammensetzt.

Die Kondensationsuntersuchungen wurden mittels Ag^{110m} durchgeführt. Dieses Silberisotop besitzt eine Halbwertszeit von $\tau_{1/2} = 249,7 d$. Mittels Neutroneneinfang reagiert das Isotop Ag^{109} zu Ag^{110m} . Silber natürlicher Isotopenzusammensetzung wurde im Reaktor vom Hahn-Meitner-Institut (HMI) in Berlin aktiviert, wobei eine hohe spezifische Aktivität von $1,6 \cdot 10^{12}$ Bq/g gewählt wurde. Mit dieser wurden für die Kondensationsexperimente ca. 10^{-4} Monolagen Silber auf die jeweiligen Polymersubstrate aufgedampft. Somit kann eine bevorzugte Kondensation von Ag-Atomen an bereits kondensierten Ag-Atomen vernachlässigt werden.

5 Ergebnisse

Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit wurden in drei Unterkapitel unterteilt.

Ziel dieser Arbeit ist es, mittels des thermischen Einbettens von edelmetallischen Clustern in die Polymeroberfläche Aussagen über den Glasübergang an der Oberfläche von polymeren Gläsern tätigen zu können. Dazu wurde zunächst die Gold/Polystyrol-Grenzschicht bei RT charakterisiert (5.1). Dabei wurden strukturelle Untersuchungen mittels TEM durchgeführt, sowie chemische Wechselbeziehungen mittels XPS und die Kondensation mit Hilfe der Radiotracer-Technik untersucht.

Nachdem die Au-PS-Oberfläche charakterisiert worden ist, wird im experimentellen Hauptkapitel dieser Arbeit (5.2) das thermische Einbetten von edelmetallischen Clustern in die Oberfläche von Polystyrol analysiert. Dabei wird das Hauptaugenmerk zunächst auf unterschiedliche experimentelle Parameter gelegt, die das Einbetten beeinflussen. Mit optimalen Bedingungen wird dann das Einbetten an unterschiedlichen Molekulargewichten, Schichtdicken und oberflächenmodifizierten Filmen durchgeführt.

Während der XPS-Untersuchungen konnte nicht nur eine Aufladung der PS-Filme durch die Röntgenbestrahlung beobachtet werden, sondern auch deren Entladung mit zunehmender Temperatur. Dieser beobachtete Effekt wird in Kapitel 5.3 charakterisiert.

5.1 Aufwachsen von Gold auf Polystyrol (PS)

Dieses Teilkapitel ist als grundlegendes Kapitel der Charakterisierung des Metall-Polystyrol-Systems angelegt. Dazu werden im ersten Teil Untersuchungen des strukturellen Aufwachsens von Au auf PS mit niedrigem und hohem Molekulargewicht präsentiert. Es wurden zwei unterschiedliche M_W gewählt, um zu überprüfen, ob die Unterschiede in der Oberflächenspannung und Konzentration von Kettenenden die Metallisation beeinflussen. Daraufhin werden Ergebnisse der chemischen Oberflächenanalysen der Metallisation gezeigt. Dieses Kapitel schließt mit Untersuchungen des temperaturabhängigen Kondensationsverhaltens an unterschiedlichen M_W , um zum einen die Adsorptionsenergie E_a zu bestimmen und zum anderen die Vermutung zu überprüfen, dass Kettenenden einen signifikanten Einfluss auf das Kondensationsverhalten besitzen [Thran 2000].

5.1.1 TEM-Untersuchungen von Au auf PS

Das strukturelle Aufwachsen von Au auf PS-Filmen wurde mittels TEM analysiert. Ziel dieser Untersuchungen ist es, Aussagen über das Wachstumsverhalten von verdampftem Au auf PS-Filmen zu gewinnen. Dabei ist von besonderer Bedeutung, die mittlere Clustergröße und die Clusterdichte bei konstanter Aufdampftrate zu bestimmen. Denn diese Clusterverteilungen fungieren im nächsten Kapitel als Sonde zur Charakterisierung des Glasüberganges an der Oberfläche der PS-Filme. Des Weiteren ist als Motivation dieser Analyse die Abhängigkeit der Clustergrößen und -verteilung als Funktion des Molekulargewichts. Das Modell der Kettenendensegregation zur Erniedrigung von T_g an der Oberfläche postuliert, dass Polystyroloberflächen mit $M_W < 20$ kg/mol sich bei Raumtemperatur im gummielastischen Zustand befinden sollen [Mayes 1994]. Somit würde man deutliche Unterschiede in der Metallisierung eines Polymers im glasartigen oder im gummielastischen Zustand erwarten. Sich bildende Clusterkeime würden im gummielastischen Zustand ins Polymer eingebettet werden und nicht mehr als Keime fungieren.

Zur Überprüfung des Einflusses des Molekulargewichtes auf das Wachstum von Au auf PS erfolgte die Metallisierung von dem Polymer mit den kürzesten Ketten (PS3,5) und dem mit den längsten (PS1000). Dazu wurde jeweils ein Netz mit dem jeweiligen M_W auf dem Probenhalter befestigt, so dass Variationen der Aufdampfparameter vernachlässigt werden können. Gold wurde mit einer Rate von 0,02 nm/min auf die Polystyrolfilme aufgedampft.

In den Abbildungen 5.1 und 5.2 sind TEM-Aufnahmen von Au auf PS3,5 und PS1000 gezeigt mit nominellen Schichtdicken von $d_n = 0,1$ nm bis $d_n = 2$ nm. Die jeweils erste Aufnahme hat einen Maßstab von 5 nm, alle weiteren von 20 nm. Man kann bei $d_n = 0,1$ nm deutlich sphärische Cluster erkennen. Die Cluster wachsen mit d_n und bilden schließlich vereinzelte Koaleszenzen ($d_n = 0,33$ nm). Bei einer nominellen Schichtdicke $d_n = 1$ nm Au weicht schließlich ein Großteil der Cluster von der sphärischen Form ab. Schließlich bildet sich eine „wurmähnliche“ Struktur der Au-Partikel ($d_n = 2$ nm).

In Abbildung 5.3 ist ein angepasster mittlerer Clusterradius r_C als Funktion der nominellen Bedeckung der beiden Polystyrole aufgetragen. Der mittlere Radius r_C steigt mit der nominellen Bedeckung mit $r_C = 1,1 \pm 0,2$ für $d_n = 0,05$ nm auf $r_C = (5,5 \pm 2,1)$ nm für $d_n = 0,1$ nm an. Die Analyse wurde für die Bedeckungen mit 0,05 nm und 0,1 nm bei einer Vergrößerung von 550000:1 durchgeführt. Für die größeren Bedeckungen wurden Vergrößerungen von 340000:1 bis 120000:1 gewählt. Die Clusterradienverteilung wird mit zunehmender Bedeckung breiter. Wie man deutlich an den TEM-Aufnahmen erkennen kann (Abbildungen 5.1 und 5.2), sind die Metallpartikel auf der Polymeroberfläche nicht mehr sphärisch. Einzelne Cluster haben Koaleszenzen gebildet. Es gibt keinen Unterschied zwischen PS3,5 und PS1000 hinsichtlich des mittleren Clusterradiuses r_C .

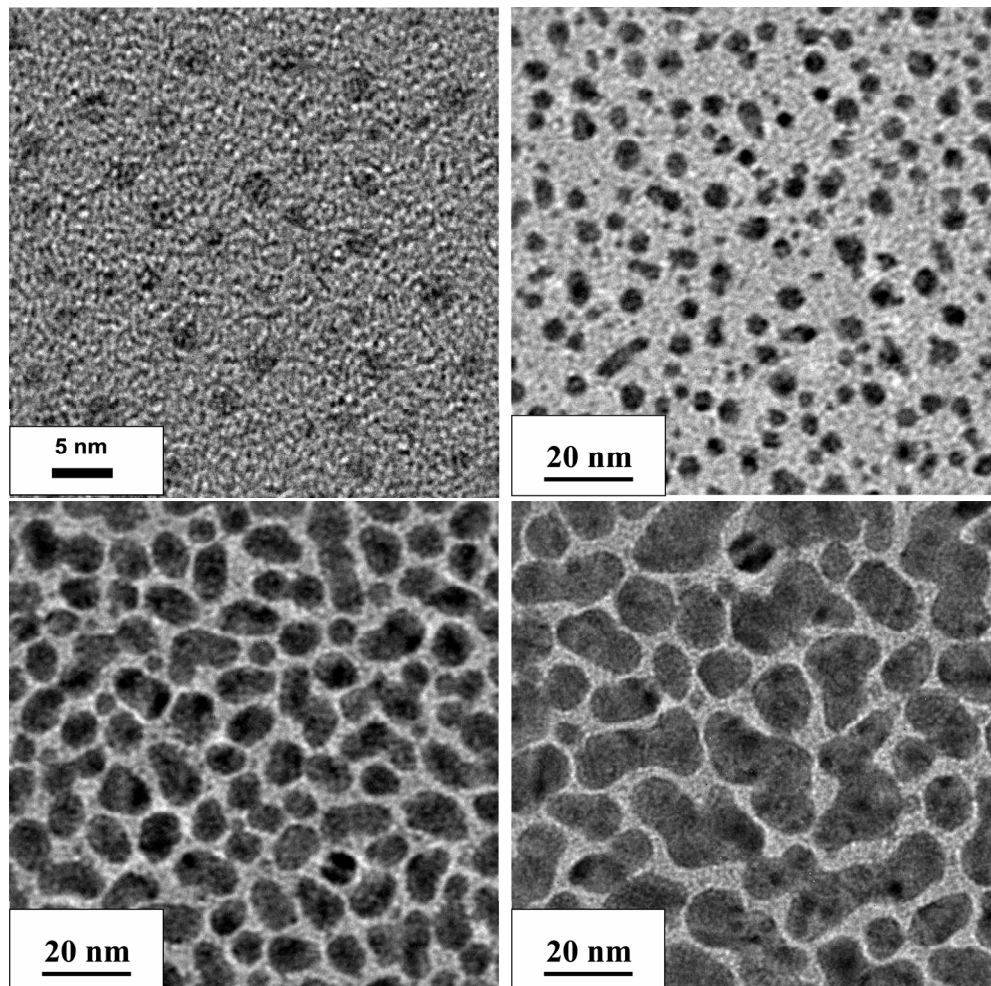


Abbildung 5.1: TEM Aufnahmen von Au auf PS_{3,5} für nominelle Schichtdicken von $d_n=0,1$ nm bis $d_n=2$ nm. Das erste Bild hat einen Maßstab von 5 nm, alle weiteren von 20 nm. Die dunkleren Bereiche der Aufnahmen lassen sich dem Au zuordnen. Man kann bei $d_n=0,1$ nm Au deutlich sphärische Cluster erkennen, die mit zunehmender Bedeckung koaleszieren und zu länglicheren Partikeln heranwachsen.

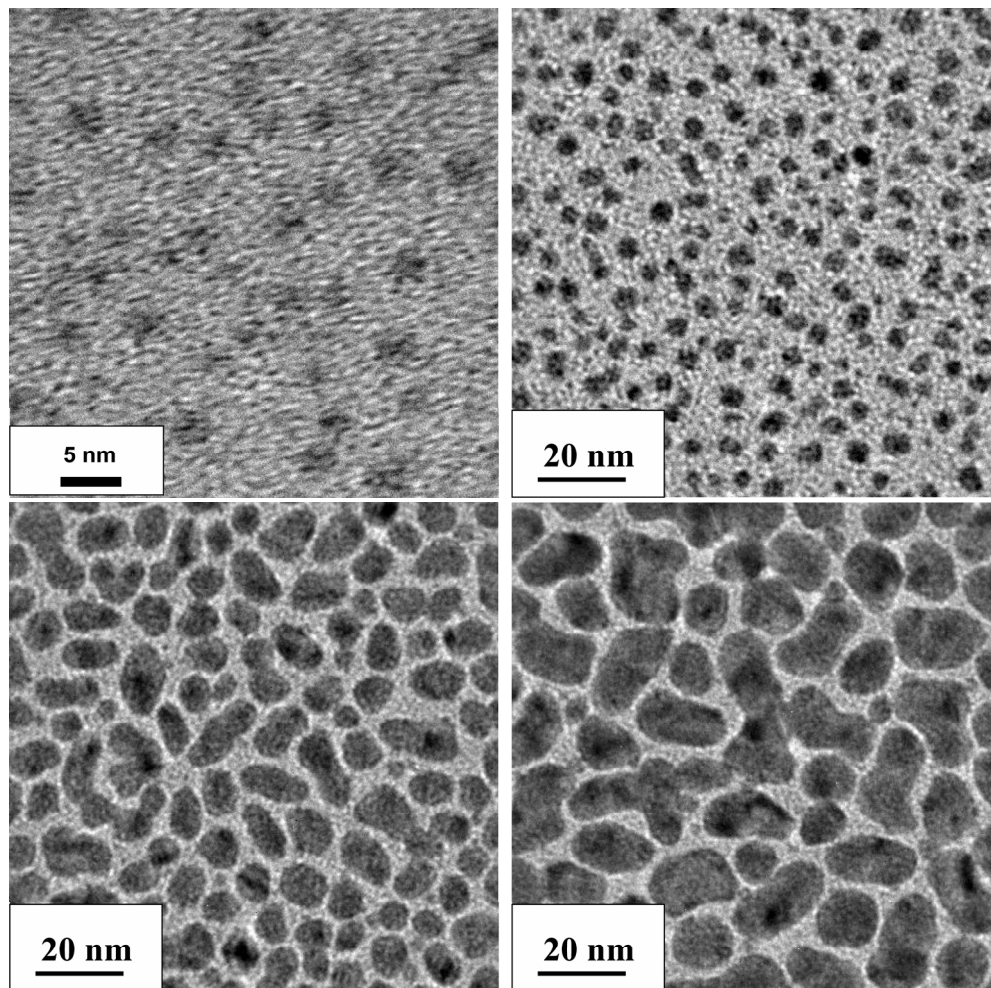


Abbildung 5.2: TEM Aufnahmen von Au auf PS1000 für nominelle Schichtdicken von $d_n=0,1$ nm bis $d_n=2$ nm.

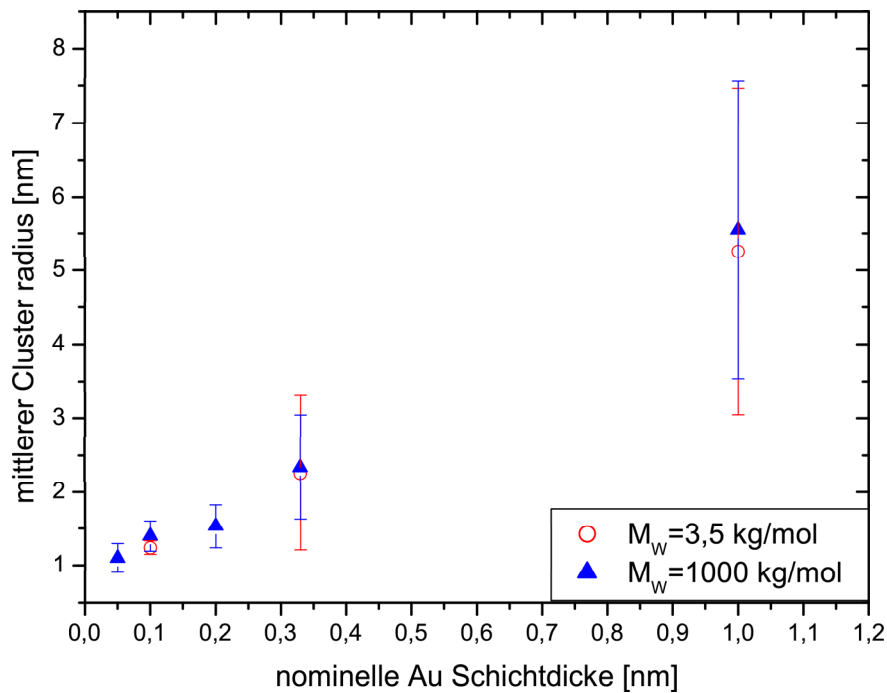


Abbildung 5.3: Mittlerer Clusterradius als Funktion der nominellen Goldbedeckung für PS3,5 und PS1000, ermittelt durch TEM-Analysen.

In Abbildung 5.4 sind die Oberflächenbedeckung und die Clusterdichte der im TEM sichtbaren Cluster gegenüber der nominellen Bedeckung aufgetragen. Diese Ergebnisse sind für die Interpretation der thermischen Einbettuntersuchungen als Funktion der nominellen Schichtdicke von Nöten (5.2.6). Die Oberflächenbedeckung steigt von 7,5% für 0,1 nm nomineller Schichtdicke auf $(75,1 \pm 8,6)\%$ für 2 nm nomineller Schichtdicke.

Die Dichte nimmt von $(2,4 \pm 0,4) \cdot 10^{11}/\text{cm}^2$ für PS1000 bei 0,1 nm nomineller Bedeckung auf $(1,9 \pm 0,4) \cdot 10^{12}/\text{cm}^2$ für 2 nm nomineller Schichtdicke ab. Der Fehlerabschätzung wurde eine Poissonstatistik zugrunde gelegt. Wie bei den mittleren Durchmessern sind die Dichten für beide Molekulargewichte im Bereich des Fehlers gleich.

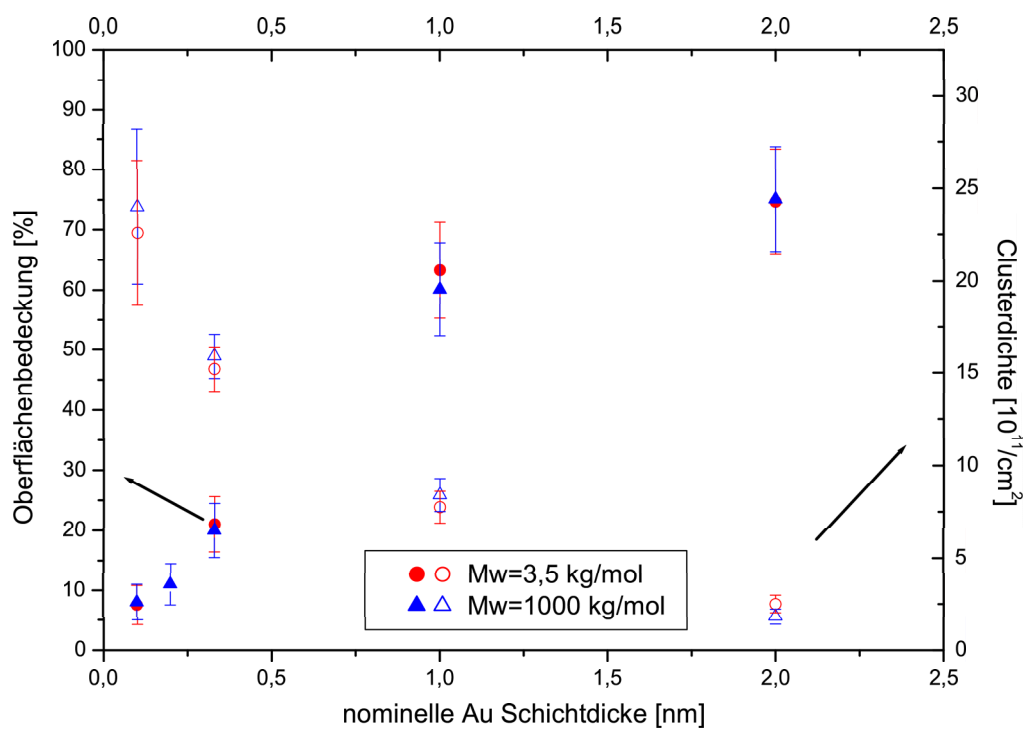


Abbildung 5.4: Aus TEM-Analysen gewonnene Oberflächenbedeckung und Clusterdichte sind gegenüber der nominellen Schichtdicke aufgetragen. Die roten Kreise sind PS3,5 und die blauen Dreiecke PS1000.

Zur Überprüfung, ob die Cluster als Kugeln oder Halbkugeln aufwachsen, wurden an den jeweiligen Bedeckungen auch Messungen mit um 45° gekipptem Probenhalter vermessen. In Abbildung 5.5 sind zwei TEM-Aufnahmen von $d_n = 0,2$ nm auf PS1000 gezeigt. Die linke Aufnahme erfolgte unter normaler Einstrahlung, die rechte Aufnahme unter einer von 45° . Die Cluster haben einen mittleren Radius von $r_c(90^\circ) = (2,8 \pm 0,5)$ nm und $r_c(45^\circ) = (3,1 \pm 0,6)$ nm.

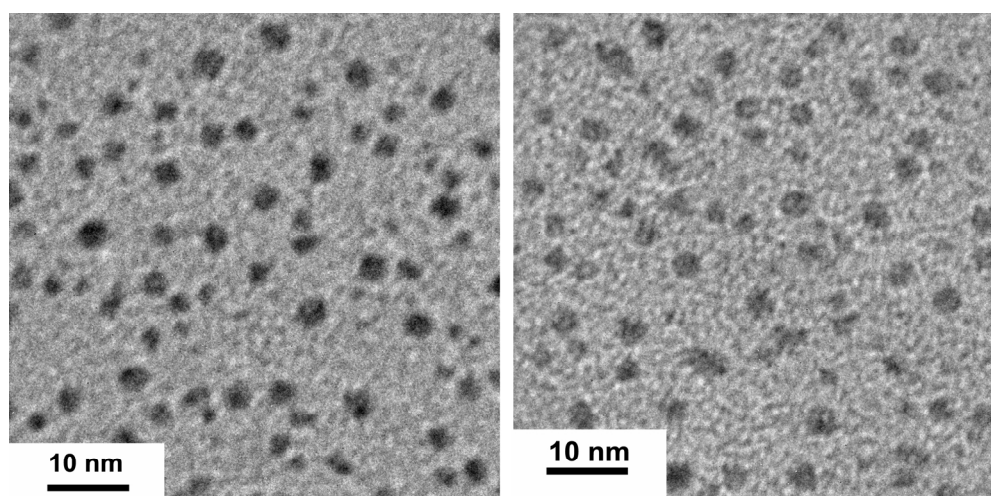


Abbildung 5.5: Zur Überprüfung, ob Au sphärisch oder halbsphärisch aufwächst, wurde Au auf PS1000 mit einer nominellen Schichtdicke von $d_n = 0,2$ nm unter normalem (rechts) und um 45° verkipptem Einstrahlwinkel (links) untersucht. Die Cluster haben einen mittleren Radius von $r_c(90^\circ) = (2,8 \pm 0,5)$ nm und $r_c(45^\circ) = (3,1 \pm 0,6)$ nm.

5.1.2 XPS-Untersuchungen

Ziel dieser Untersuchungen ist es, Aussagen über die chemische Struktur des reinen Polystyrols und der chemischen Wechselwirkung zwischen Gold und Polystyrol zu gewinnen.

Zur Untersuchung etwaiger chemischer Wechselwirkungen zwischen Gold und Polystyrol wurde eine Serie von Übersichts- und Detailspektren bei unterschiedlichen Au Schichtdicken d_n durchgeführt. Dazu wurde eine Probe von PS212 in einer Serie mit Au bedampft ($d_n = 0 - 1,5$ nm). Zwischen den einzelnen Metallisierungsschritten wurden XPS-Aufnahmen getätigt. In Abbildung 5.6 sind Übersichtsspektren der einzelnen nominellen Beschichtungen dargestellt. Die einzelnen Spektren wurden in Richtung der Ordinate verschoben. Das Übersichtsspektrum des reinen PS zeigt nur eine starke C1s-Linie. Es wurde kein Sauerstoff detektiert, so dass eine mögliche Oxidation der Filme ausgeschlossen werden kann. Man erkennt deutlich, wie mit zunehmender Bedeckung die einzelnen Au-Linien das Spektrum dominieren. Zur genaueren Analyse wurden Detailspektren der C1s- und der Au4f-Linien angefertigt.

In Abbildung 5.7 sind Detailspektren des Kohlenstoffsignals (C1s) dargestellt. Die Spektren wurden in Richtung der Ordinate mit zunehmender Au-Bedeckung verschoben. Das C1s Spektrum besteht aus zwei Linien. Die Dominierende ist die den C-C- und C-H-Bindungen zuzuordnende. Daneben ist bei leicht erhöhter Bindungsenergie eine $\pi - \pi^*$ -Linie des Phenylringes zu beobachten. Zur Vernachlässigung von Aufladungseffekten wurde die Energieachse auf den C1s Wert von 284,9 eV für C-H- und C-C-Bindungen normiert [Christ 2000].

In Tabelle 5.1 sind die Ergebnisse der Anpassungen zusammengefasst. Die C1s-Linienbreite ist unabhängig von der Bedeckung. Die Linienbreite der π -Elektronen nimmt leicht mit der Bedeckung zu. Jedoch nimmt auf Grund der geringeren absoluten Intensität auch die Güte der Anpassung ab.

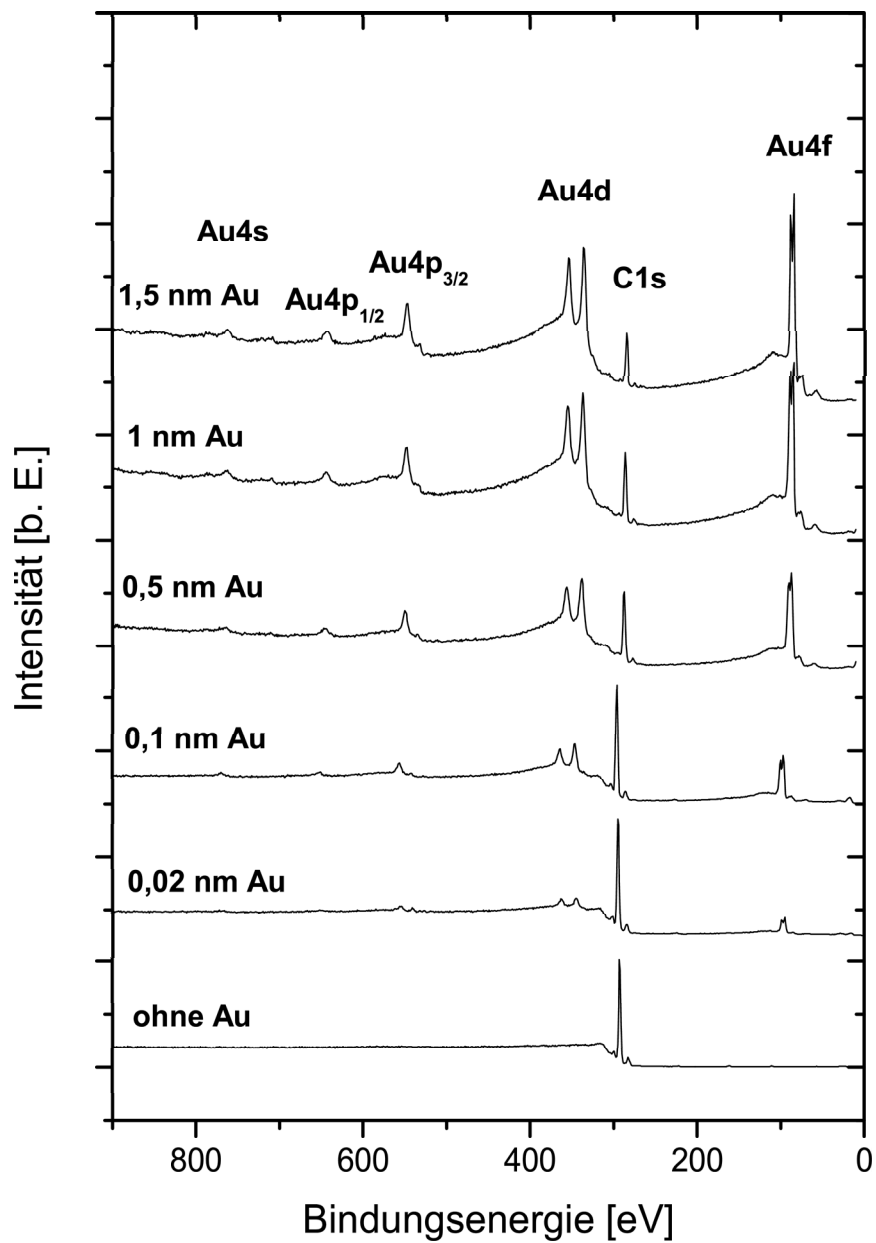


Abbildung 5.6: XPS-Übersichtspektren für unterschiedliche nominelle Schichtdicken d_n von verdampftem Au auf PS212.

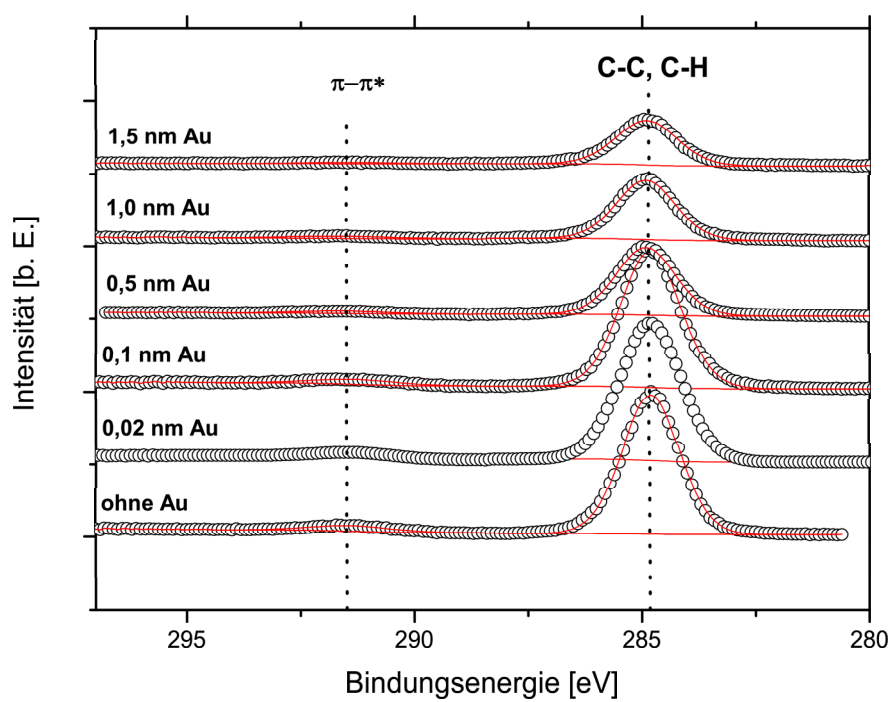


Abbildung 5.7: C1s Detailspektren für unterschiedliche nominelle Au-Schichtdicken auf PS212.

| Nom. Au Schicht [nm] | $C - C, C - H$ [eV] | FWHM [eV] | Rel. Anteil | $\pi - \pi^*$ [eV] | FWHM [eV] | Rel. Anteil |
|----------------------|---------------------|-----------|-------------|--------------------|-----------|-------------|
| 0 | 284,9 | 2,01 | 94,8 | 291,46 | 2,02 | 5,2 |
| 0,02 | 284,9 | 1,98 | 95,2 | 291,33 | 1,98 | 4,8 |
| 0,1 | 284,9 | 1,98 | 95,1 | 288,03 | 1,98 | 4,9 |
| 0,5 | 284,9 | 2,05 | 93,5 | 291,53 | 2,10 | 6,5 |
| 1,0 | 284,9 | 2,02 | 93,7 | 291,59 | 1,96 | 6,3 |
| 1,5 | 284,9 | 2,07 | 95,6 | 291,52 | 2,03 | 4,4 |

Tabelle 5.1: Ergebnisse der Anpassungen an die Linien des $C1s$ -Signals aus der Messserie von (Abb. 5.7)

In Abbildung 5.8 sind die Detailspektren der $Au4f$ -Linien dargestellt. Die Spektren wurden um die Aufladung der $C1s$ -Linie verschoben. In Tabelle 5.2 befinden sich die Ergebnisse der Anpassungen an die Linien. Die Linienlage der beiden $Au4f$ -Linien ist unabhängig von der Bedeckung. Die jeweilige Linienbreite nimmt mit zunehmender Goldbedeckung ab. Diese Veränderung der Linienbreite lässt sich mit der Aufladung der Probe in Zusammenhang bringen. Nähere Untersuchungen hierzu befinden sich in Kapitel 5.3.2.

| Nom. Au-Schicht [nm] | $Au4f_{7/2}$ [eV] | FWHM [eV] | Rel. Anteil | $Au4f_{5/2}$ [eV] | FWHM [eV] | Rel. Anteil |
|----------------------|-------------------|-----------|-------------|-------------------|-----------|-------------|
| 0,02 | 84,22 | 1,81 | 54,79 | 87,85 | 1,94 | 45,21 |
| 0,1 | 84,24 | 1,55 | 54,71 | 87,83 | 1,67 | 45,29 |
| 0,5 | 84,21 | 1,57 | 54,14 | 87,85 | 1,67 | 45,86 |
| 1,0 | 84,23 | 1,49 | 54,85 | 87,87 | 1,59 | 45,15 |
| 1,5 | 84,20 | 1,43 | 54,68 | 87,84 | 1,52 | 45,32 |

Tabelle 5.2: Ergebnisse der Kurvenanpassungen an den $Au4f$ -Linien

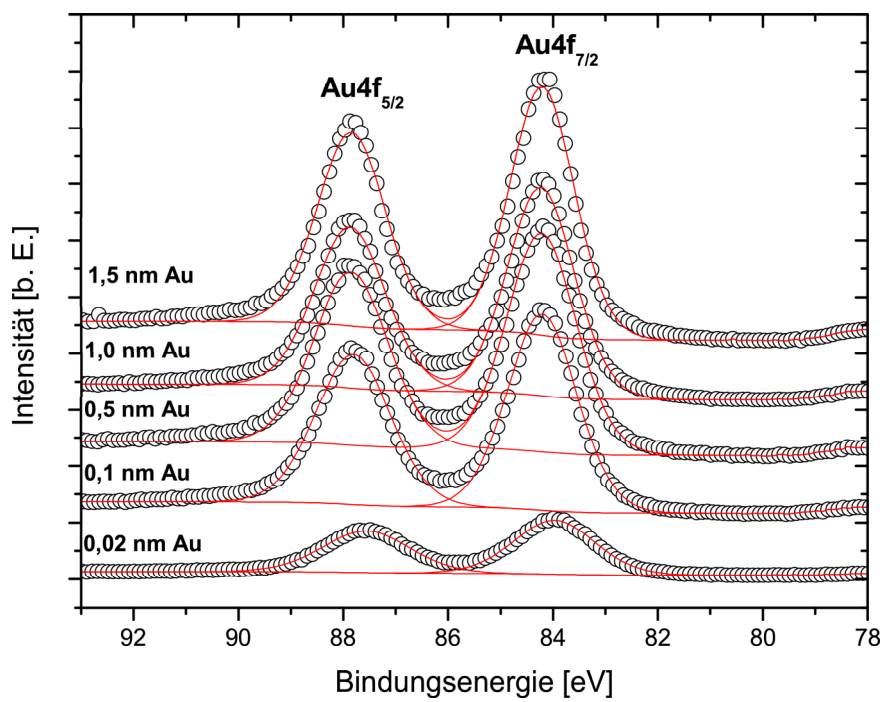


Abbildung 5.8: Au4f Detailspektren für unterschiedliche nominelle Au Schichtdicken auf PS212.

5.1.3 Kondensation von Ag^{110m} auf Polystyrol

Mit XPS wurde keine chemische Wechselwirkung zwischen Gold und Polystyrol festgestellt. Somit wurden temperaturabhängige Kondensationsuntersuchungen durchgeführt. Aus denen lässt sich eine Adsorptionsenergie E_A bestimmen. Außerdem bieten die unterschiedlich langen Polystyrole die Möglichkeit, die Molekulargewichtsabhängigkeit der Kondensation zu untersuchen. Dabei ist Ziel der Untersuchung, die Vermutung zu überprüfen, ob Kettenenden als Nukleationskeime fungieren [Thran 2000]. Zum genaueren Verständnis der Anfangsstadien der Metallisation von Polystyrol wurden Kondensationsuntersuchungen mittels des im Lehrstuhl entwickelten Radiotracerverfahrens getätigt. Als mögliche Kondensationskeime der Metallisierung von Polymeren wurden Kettenenden diskutiert. Dazu bieten sich das kürzeste und das längste in dieser Arbeit verwendete Polystyrol an. Unter der Annahme, dass in einem sphärischen Abstand des Gyrationradiuses R_g sich die beiden Kettenenden an der Oberfläche befinden, kommt man zu Dichten von Kettenenden an der Oberfläche von $1,6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ für PS3,5 und $5,6 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ für PS1000. Somit variiert die Konzentration von Kettenenden über zwei Größenordnungen.

Da die Halbwertszeiten von Goldtracern ein praktikables Experimentieren nicht zuließen, wurden die Untersuchungen mit dem Silberisotop Ag^{110m} durchgeführt.

Zur Bestimmung der Kondensationskoeffizienten wurde eine nominelle Bedeckung von etwa 10^{-4} Monolagen Silber auf den jeweiligen Polymersubstraten gewählt.

In Abbildung 5.9 sind die bestimmten Kondensationskoeffizienten C von Ag auf PS für PS1000, PS212, PS44 und PS3,5 als Funktion der Proben temperatur aufgezeigt. Für alle Molekulargewichte nimmt C mit der Temperatur ab. Die bestimmten Kondensationskoeffizienten besitzen eine Streuung von über 15%. Dies ist vergleichbar mit den Messungen von Thran [Thran 1999, Thran 2000].

Zur Bestimmung der der Kondensation zugrundeliegenden Energien wurden PS3,5 und PS1000 in einer Arrheniusdarstellung (Abbildung 5.10) untersucht. Die Daten wurden jeweils mit einer linearen Beziehung angepasst, also mit $C \sim e^{\frac{Q}{k_B T}}$ mit einer Aktivierungs-

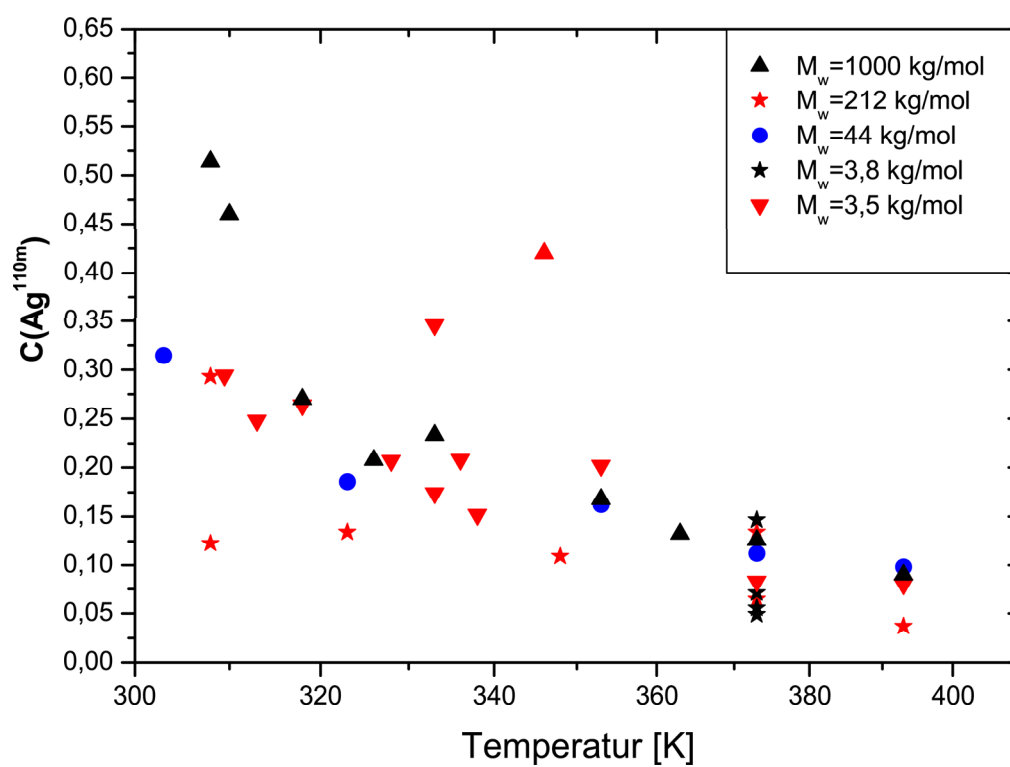


Abbildung 5.9: Ag^{110m} Kondensationskoeffizienten auf unterschiedlichen Polystyrolen als Funktion der Substrattemperatur.

energie Q . Wobei eine Aktivierungsenergie Q mit $Q = 0,19 \text{ eV} \pm 0,02 \text{ eV}$ für PS3,5 und $Q = 0,20 \text{ eV} \pm 0,02 \text{ eV}$ für PS1000 bestimmt wurde.

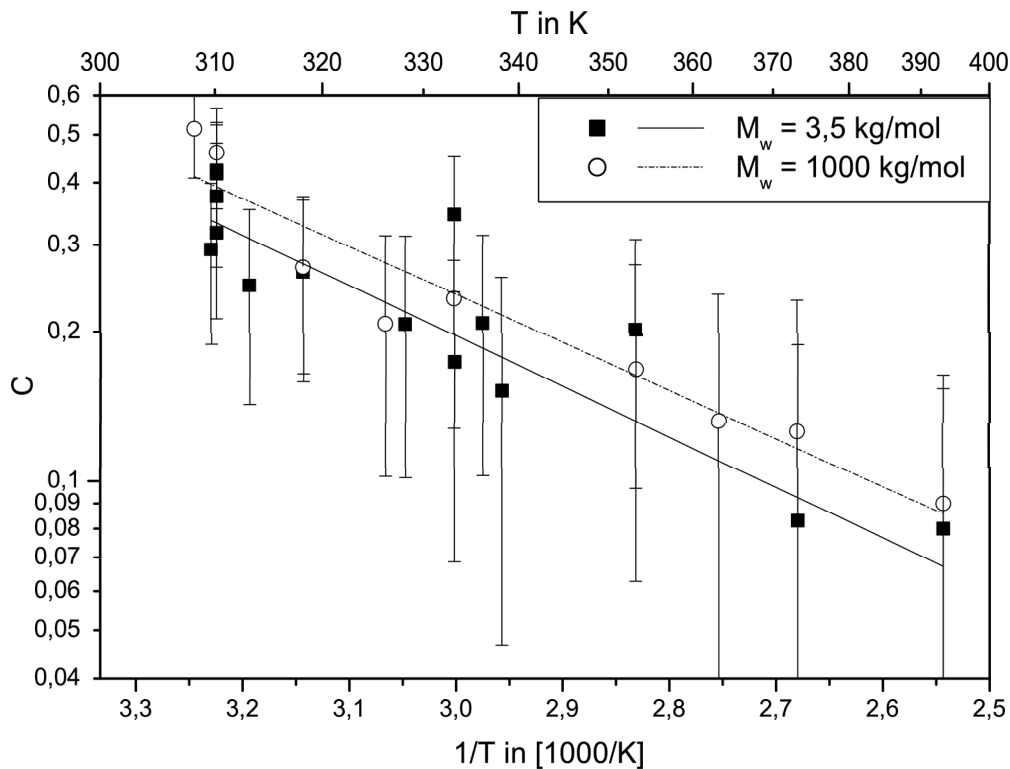


Abbildung 5.10: Die Kondensationskoeffizienten von Silber auf Polystyrol mit $M_w = 3,5 \text{ kg/mol}$ und $M_w = 1000 \text{ kg/mol}$ sind logarithmisch gegen die reziproke Temperatur in Arrheniusdarstellung gezeigt. An die Messwerte sind Geraden angepasst, so dass gemäß $C \sim e^{\frac{Q}{k_B T}}$ die Energie Q bestimmt werden kann. Es ergibt sich $Q = 0,19 \text{ eV}$ für PS1000 und $Q = 0,20 \text{ eV}$ für PS3,5.

Die Aktivierungsenergie kann als Differenz zwischen Adsorptions- und Oberflächendiffusionsenergie aufgefasst werden $Q = E_A - E_D$ [Thran 2000]. In in-situ Transmissionselektronenmikroskopie TEM-Untersuchungen hat H. Poppa die theoretische Vorhersage, dass $\frac{E_A}{E_D} = 2$ bei Gold und Palladium auf einigen inerten Oberflächen gilt, experimentell bestätigt [Poppa 1993, Routledge 1970]. Mit der Annahme, dass dieses Verhältnis von Oberflächen-

| Polymer | Q / eV | ΔQ / eV | E_A / eV | E_D / eV |
|---------|----------|-----------------|------------|------------|
| PS 1000 | 0,19 | 0,02 | 0,39 | 0,19 |
| PS 3,5 | 0,20 | 0,02 | 0,40 | 0,20 |

Tabelle 5.3: Es sind die Wechselwirkungsenergien der einzelnen Polymersilbergrenzflächensysteme tabelliert. Q ist die Differenz aus der Adsorptionsenergie E_A und der Oberflächendiffusionsenergie E_D . E_A und E_D werden aus der Beziehung $E_A/E_D = 2$ errechnet.

diffusions- und Adsorptionsenergie auch bei dem hier vorliegenden Grenzflächensystem genauso gilt, erhalten wir die in Tabelle 5.3 protokollierten Energien. Die Adsorptionsenergien sind für beide Polystyrole unter Berücksichtigung der Messunsicherheiten mit $E_A = 0,40 \pm 0,02$ eV bzw. $E_A = 0,39 \pm 0,02$ eV gleich. Diese Adsorptionsenergie liegt etwas oberhalb des Bereiches typischer Van-der-Waals-Wechselwirkungsenergien. Diese Ergebnisse sind konform mit denen der XPS-Untersuchung, bei der keine Linienverschiebung detektiert worden ist.

5.2 Thermisches Einbetten von edelmetallischen Clustern

In diesem experimentellen Hauptkapitel werden Untersuchungen diverser Aspekte des Einbettverhaltens von edelmetallischen Nanoclustern in Polystyrol präsentiert. Zunächst werden die einzelnen Stadien des Einbettvorganges von Au-Clustern in die Polystyroloberfläche gezeigt und eine Einbetttemperatur T^* definiert (5.2.1). Daraufhin wird beschrieben, welchen Einfluss diverse Parameter auf T^* nehmen (5.2.3 - 5.2.9), bevor mit optimierten Parametern das Einbettverhalten von Au-Clustern für diverse Molekulargewichte untersucht wird (5.2.10). Danach werden Untersuchungen an Polymeren mit variiertem Schichtdicke (5.2.11) präsentiert, bevor das Kapitel mit Messungen an Luft ausgelagerten Proben den Abschluss findet (5.2.12).

5.2.1 Genaue Betrachtung des XPS-Intensitätsverhältnisses r als Funktion der Temperatur

Abbildung 5.11 zeigt den typischen Signalverlauf des XPS-Intensitätsverhältnisses r als Funktion der Temperatur mit konstanter Heizrate, mit einer nominellen Schichtdicke von 0,05 nm Au auf PS3,7 und einer Heizrate von 0,5 K/min. Die Messwerte wurden jeweils in die Mitte des für die Messung benötigten Zeit- bzw. Temperaturintervalls eingetragen. Der Verlauf lässt sich grob in vier Bereiche einteilen: Für Temperaturen weit unterhalb der Glasübergangstemperatur des Volumens $T_g(bulk)$ ist das Intensitätsverhältnis $r(T)$ konstant (I). Im Bereich des Glasüberganges nimmt die Intensität ab (II). Daraufhin durchläuft die Kurve einen Wendepunkt (III) und kommt schließlich in einen Sättigungsbereich (IV). In dem hier gezeigten Beispiel liegt dieser Bereich bei ca. 10 % Ausgangsintensität.

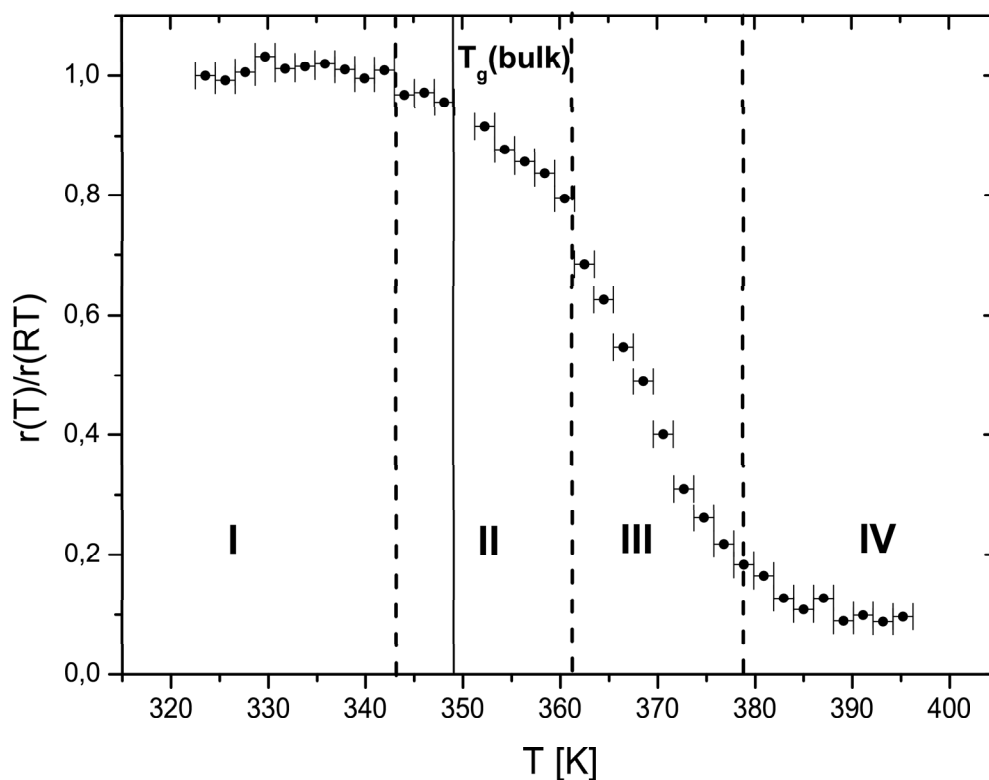


Abbildung 5.11: Typischer Verlauf des Intensitätsverhältnisses $r = I(\text{Metall})/I(\text{C1s})$ für ein Experiment mit einer nominellen Schichtdicke $d_n = 0,05$ nm Au auf PS3,7. Das normierte Intensitätsverhältnis $r(T)$ ist gegenüber der Temperatur aufgetragen. Die vier Bereiche des Einbettvorganges sind näher im Text beschrieben. Als senkrechte durchgezogene Linie ist zum Vergleich T_g bestimmt mittels DSC eingetragen.

5.2.2 Definition der Einbetttemperatur T^*

Um die einzelnen Einbettprofile vergleichen zu können, wird eine charakteristische Größe definiert. Für die Untersuchungen des Glasüberganges in der Oberfläche des Polymeres ist von besonderem Interesse, den Beginn des Einbettvorganges zu beschreiben. Dazu wird eine Temperatur T^* , im Folgenden auch als Einbetttemperatur bezeichnet, definiert. T^* ist die Temperatur des Schnittpunktes zweier linearer Anpassungen durch Region I und II. T^* gibt den Beginn der Abnahme des Intensitätsverhältnisses an (Abbildung 5.12). Mit Pfeilen unterhalb der Messpunkte sind die Grenzen des Anpassungsbereiches gekennzeichnet.

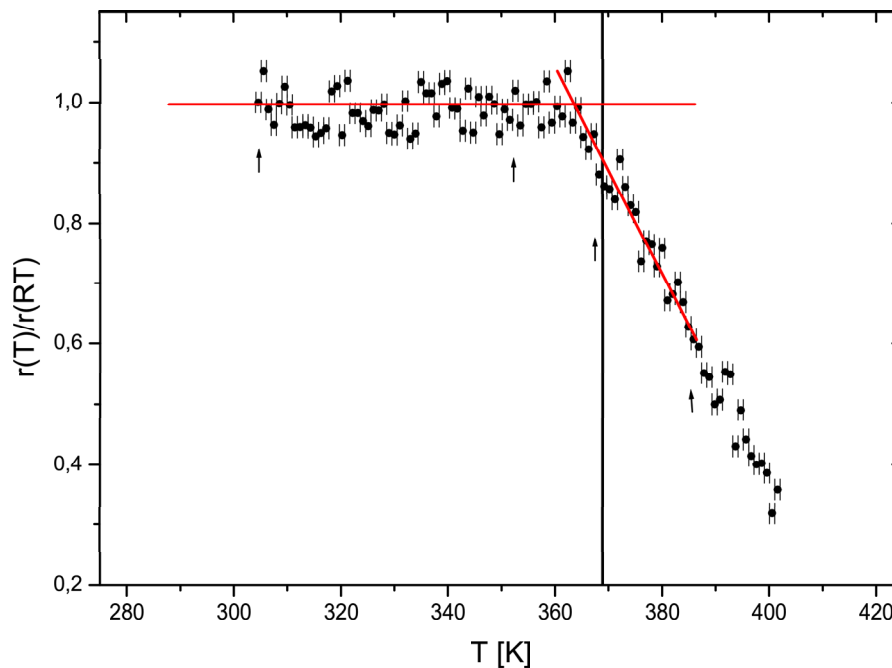


Abbildung 5.12: Thermisches Einbettprofil von Au-Clustern mit linearer Anpassung durch die ersten beiden Bereiche. Das XPS-Intensitätsverhältnis $r(T) = I(\text{Au}4f)/I(\text{C}1s)$ ist für eine konstante Heizrate als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Schnittpunktstemperatur T^* der linearen Anpassungen gibt den Beginn des Einbettvorganges an. Die senkrechte Linie gibt den Glasübergang der massiven Probe (bestimmt mit DSC) an.

5.2.3 Morphologische Einflüsse der Abnahme des Intensitätsverhältnisses mit der Temperatur

Die im vorherigen Kapitel gezeigte Abnahme in $r(T)$ mit zunehmender Temperatur kann auf zweierlei Weise erklärt werden: Zum Einen wird eine solche Abnahme des Intensitätsverhältnisses durch eine mögliche Polymerschicht auf dem Metallcluster verursacht. Eine solche Schicht würde sowohl die Au4f-Elektronen streuen, so dass diese nicht mehr im Detektor gezählt werden, als auch eine Zunahme der C1s-Intensität verursachen. Eine andere mögliche Ursache der Abnahme von $r(T)$ liegt in Veränderungen der Oberflächenmorphologie, wobei die Cluster wachsen und Au4f-Elektronen durch Au-Atome im äußeren Bereich der Cluster gestreut werden.

Dieses Teilkapitel widmet sich dem Einfluss von morphologischen Änderungen der Au-Partikel auf der Oberfläche. Dazu wurden zum Einen temperaturabhängige XPS-Untersuchungen an mit Au bedampftem Graphit durchgeführt. Bei diesem System können Einbettprozesse von Clustern in die Oberfläche ausgeschlossen werden, da Graphit in dem Temperaturbereich um 100 °C für die Untersuchungen bei PS als fest anzusehen ist. Außerdem wurde keine Au-Interkalation von einer nominellen Schichtdicke $d_n = 0,6$ Au auf Graphit unterhalb 150 °C festgestellt [Shikin 2000]. Diese Au-Partikel auf Graphit-Proben wurden mittels XPS und TEM als Funktion der Probertemperatur analysiert. Dazu vergleichend wurden TEM Untersuchungen von diversen Schichtdicken Au auf PS mit unterschiedlichem M_W durchgeführt. Während dieser Analysen wurden die Proben in-situ erwärmt.

5.2.3.1 Aufwachsen auf amorphem Kohlenstoff oder Graphit

Zur Überprüfung, ob Umordnungsphänomene innerhalb der Cluster oder Koaleszenzen einen nennenswerten Einfluss auf die Ergebnisse der temperaturabhängigen XPS-Messungen von Au auf PS haben, wurde Au auf Graphit abgeschieden. Hierbei kann ein Einbetten ausgeschlossen werden und Signalveränderungen den Umordnungen der Cluster auf der Oberfläche

eindeutig zugeordnet werden. In Abbildung 5.13 sind für 0,04 nm Au und 0,5 nm Au die XPS Linienverhältnisse $r(T)$ als Funktion der Temperatur dargestellt. Bei beiden Bedeckungen zeigt sich ein Verlauf von $r(T)$, der dem in Kap. 5.2.1 präsentierten ähnlich ist, d.h., dass das Signal zunächst bei niedrigen Temperaturen konstant ($d_n=0,04$ nm) oder mit einer geringen negativen Steigung ($d_n=0,5$ nm) verläuft. Ausserdem nimmt mit bei höheren Temperaturen die Abnahme von $r(T)$ zu. Bei beiden Spektren wurde wiederum mittels des zuvor beschriebenen Verfahrens (5.2.1) eine Temperatur T_{Graphit}^* bestimmt. Diese liegt bei $T_{\text{Graphit}}^* = (390 \pm 4)$ K für $d_n = 0,04$ nm und $T_{\text{Graphit}}^* = (397 \pm 3)$ K für $d_n = 0,5$ nm.

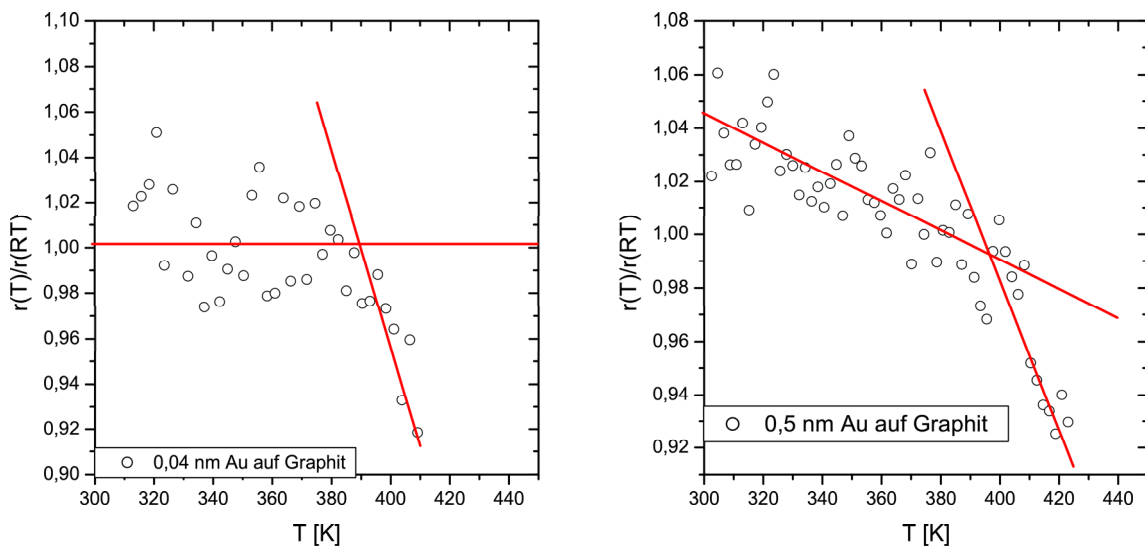


Abbildung 5.13: Für zwei nominelle Bedeckungen $d_n = 0,04$ nm und $d_n = 0,5$ nm ist das Intensitätsverhältnis $r(T)$ als Funktion der Temperatur dargestellt. Es wurde auf die gleiche Weise wie bei den Polymeren eine Temperatur T_{Graphit}^* definiert, die die Änderung im Verlauf von $r(T)$ charakterisiert. Diese liegt bei $T_{\text{Graphit}}^* = (390 \pm 4)$ K für $d_n = 0,04$ nm und $T_{\text{Graphit}}^* = (397 \pm 3)$ K für $d_n = 0,5$ nm.

Zur Charakterisierung dieses Phänomens wurde Au auf mit amorphem Kohlenstoff beschichtete TEM-Netze aufgedampft. Diese Proben wurden nach der Metallisierung mittels TEM

analysiert, was eine in-situ Untersuchung unter Erwärmung der Probe erlaubt. In Abbildung 5.14 sind TEM-Aufnahmen von $d_n = 0,5 \text{ nm}$ Au auf amorphem Kohlenstoff dargestellt. Die linke Aufnahme spiegelt die Bedeckung vor dem Heizen wider. Die rechte Aufnahme zeigt die Bedeckung nach 2 h bei $123 \text{ }^\circ\text{C}$ Probertemperatur. Man erkennt deutlich, dass die Cluster sphärischer geworden sind und dass die Dichte abgenommen hat.

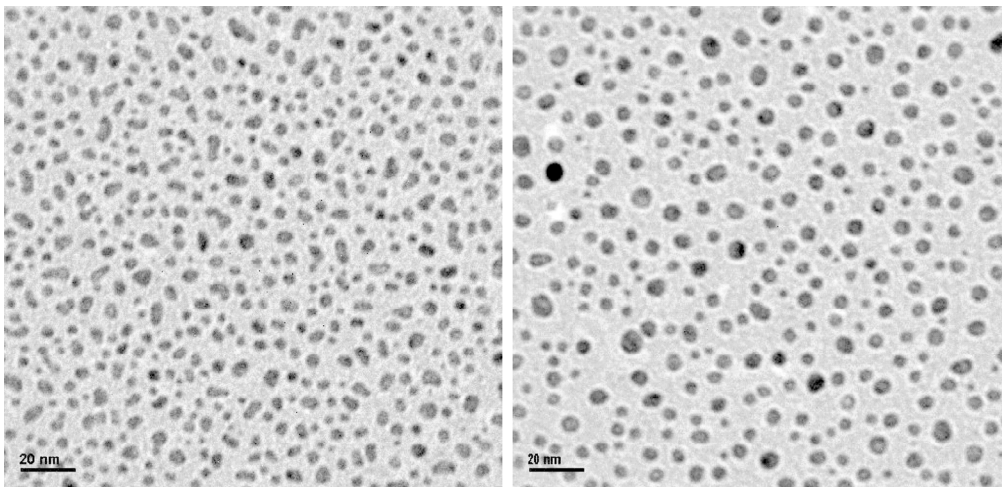


Abbildung 5.14: TEM-Aufnahmen von $d_n=0,5 \text{ nm}$ auf amorphem Kohlenstoff. Die linke Aufnahme zeigt die Probe vor dem Heizschritt im TEM. Die rechte Aufnahme gibt die Probe nach 120 min bei $123 \text{ }^\circ\text{C}$ wider.

In Abbildung 5.15 ist die Clusterdichte gegenüber der Heizzeit aufgetragen. Die Dichte nimmt von $(1,97 \pm 0,08) \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ für $t=0 \text{ min}$ auf $(1,26 \pm 0,06) \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ für $t=120 \text{ min}$ ab. In diesem Experiment wurde die Probe bei $123 \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten.

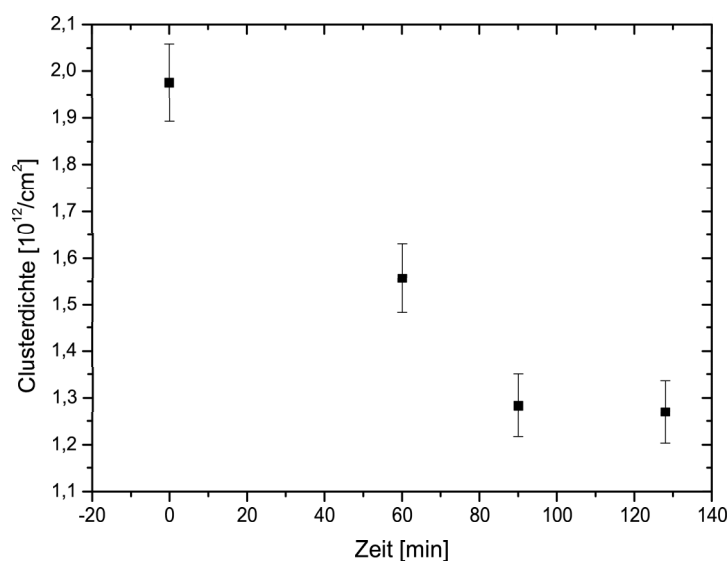


Abbildung 5.15: Aus TEM Aufnahmen von einer nominellen Schichtdicke von $d_n = 0,5 \text{ nm Au}$ auf amorphem Kohlenstoff bestimmte Clusterdichte.

5.2.3.2 TEM-Untersuchungen von in-situ wärmebehandelten Polystyrol-Gold-Proben

Zur Klärung, ob eventuell die Abnahme der Photoelektronenintensität mit zunehmender Temperatur als Ursache eine Veränderung der Clustermorphologie besitzt, wurden die Proben aus Kap. 5.1.1 im TEM bei Erwärmung beobachtet.

In Abbildung 5.16 ist der mittlere Clusterdurchmesser für PS3,5 während einer Wärmebehandlung bei 396 K aufgezeigt. Der untere der beiden Punkte bei $t = 0 \text{ min}$ stellt die Messung bei RT dar. Während der gesamten Heizdauer ist keine signifikante Veränderung der Clustergrößen aufgetreten.

Da in den XPS-Untersuchungen eher geringere Bedeckungen Verwendung finden, wurden sowohl auf PS3,5 als auch auf PS1000 die Proben, die mit $d_n = 0,1 \text{ nm}$ bedampft wurden, im

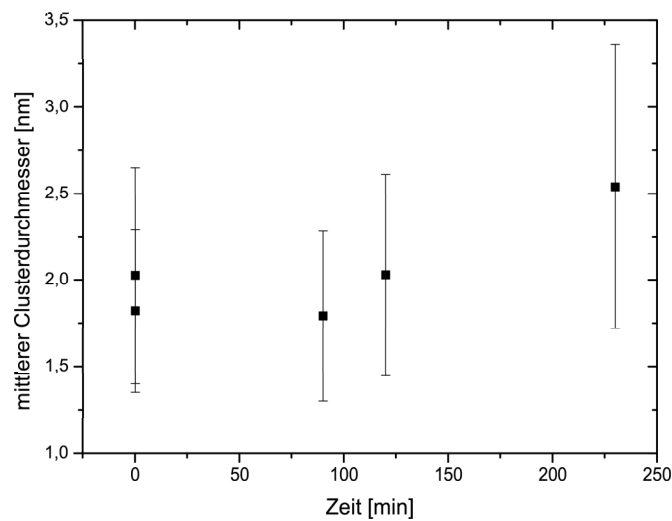


Abbildung 5.16: Der mittlere Clusterdurchmesser für $d_n = 1$ nm Au auf PS3,5 ist gegen die Zeit der Wärmebehandlung bei $T = 396$ K aufgetragen.

TEM erwärmt und dort analysiert. In Abbildung 5.17 sind der mittlere Clusterdurchmesser und die Clusterdichte gegenüber der Auslagerungszeit für eine Messserie bei $T = 403$ K dargestellt. Sowohl Clustergröße als auch die Dichte sind konstant mit der Zeit.

In Abbildung 5.18 sind die Clusterdichte und der mittlere Clusterdurchmesser aus TEM-Aufnahmen einer Heizserie von $d_n = 0,1$ nm auf PS3,5 zusammengefasst. Die Heizrate war ca. $0,5$ K/min. Somit sind die Parameter vergleichbar mit denen der XPS-Analysen. Sowohl die Clusterdichte als auch der mittlere Clusterdurchmesser sind unabhängig von der Temperatur.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass es auf Polystyrol im Temperaturbereich der typischen Einbettuntersuchungen zu keinen Veränderungen in der Clustermorphologie auf den Filmen kommt. Somit lässt sich die Abnahme des Intensitätsverhältnisses $r(T)$ mit der Temperatur primär dem Einbettprozess zuordnen. Ausführlich findet eine Diskussion über die Interpretation der Abnahme von r mit T in Kapitel 6.2 statt.

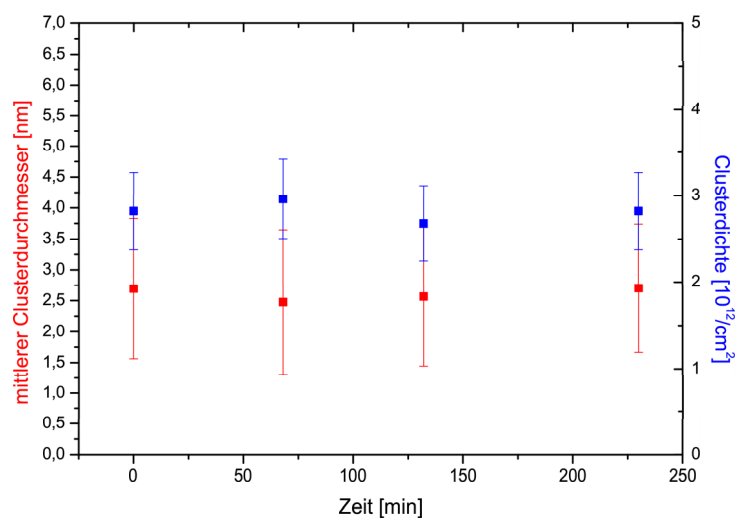


Abbildung 5.17: Der mittlere Clusterdurchmesser und die Clusterdichte wurden bestimmt mittels TEM für $d_n = 0,1 \text{ nm Au}$ auf PS1000 bei $T = 403 \text{ K}$ als Funktion der Zeit.

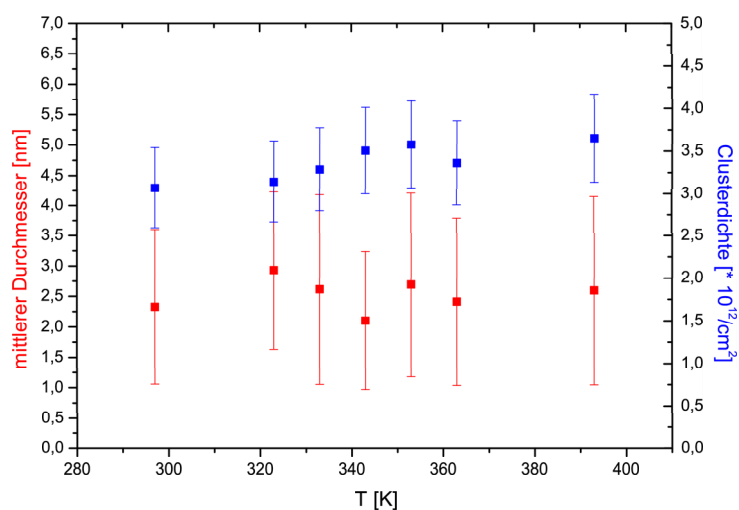


Abbildung 5.18: Aus TEM-Aufnahmen gewonnene mittlere Clusterdichte und Clusterdurchmesser für $d_n = 0,1 \text{ nm Au}$ auf PS3,5. Die Probe wurde in-situ im TEM bei einer Heizrate von ca. $0,5 \text{ K/min}$ auf 395 K erwärmt.

5.2.4 Isotherme Einbettung

Wenn man dem Einbettprozess das Modell von Kovacs und Vincett zugrunde legt, dann lassen sich aus der Einbetttiefe und der dazu benötigten Zeit Viskositäten bestimmen [Kovacs 1982, Kovacs 1983]. Deshalb wurde eine Serie von Proben präpariert und isotherm mittels XPS vermessen. PS212-Filme wurden jeweils mit $d_n=0,1$ nm Cu bedampft, bevor sie mit einer Heizrate von 5 K/min auf die jeweilige Zieltemperatur gebracht wurden. In Abbildung 5.19 sind diese Experimente zusammengefasst. Die Intensitätsverhältnisse r sind als Funktion der Zeit ab Erreichen der Zieltemperatur aufgetragen und wurden mit den jeweiligen Verhältnissen, die vor der Wärmebehandlung bei Raumtemperatur bestimmt wurden, normiert. Für Proben mit bis 358 K Zieltemperatur ist das Intensitätsverhältnis konstant. Die Messserie bei 368 K zeigt eine leichte Abnahme von r mit der Messzeit, wohingegen bei 378 K ein deutlicher Abfall in r zu verzeichnen ist, dessen Dynamik mit der Zeit abnimmt und schließlich in einen Sättigungsbereich kommt. Dieser Verlauf ist verstärkt in der bei 393 K getätigten Messserie beobachtet worden. Zur Bestimmung der asymptotischen Intensitätsverhältnisse wurden die Daten mit fallenden Exponentialfunktionen angepasst.

In Abbildung 5.20 sind die aus den Anpassungen gewonnenen asymptotischen Intensitäten gegenüber der Temperatur aufgetragen. Als senkrechte Linie ist die Glasübergangstemperatur $T_g^{onset}(bulk) = 373,7$ K, bestimmt mittels DSC, eingetragen. Dieser Wert ist die lineare Extrapolation von höheren Heizraten. Aus diesen asymptotischen Intensitätsverhältnissen lässt sich ein T^* (isotherm), welches zwischen $T = 358$ K und $T = 368$ K liegt, von 363 ± 5 K bestimmen. Der Fehler wurde mit dem halben Abstand zwischen der letzten Serie ohne beobachtetes Einbetten und der mit dem ersten Intensitätsabfall abgeschätzt.

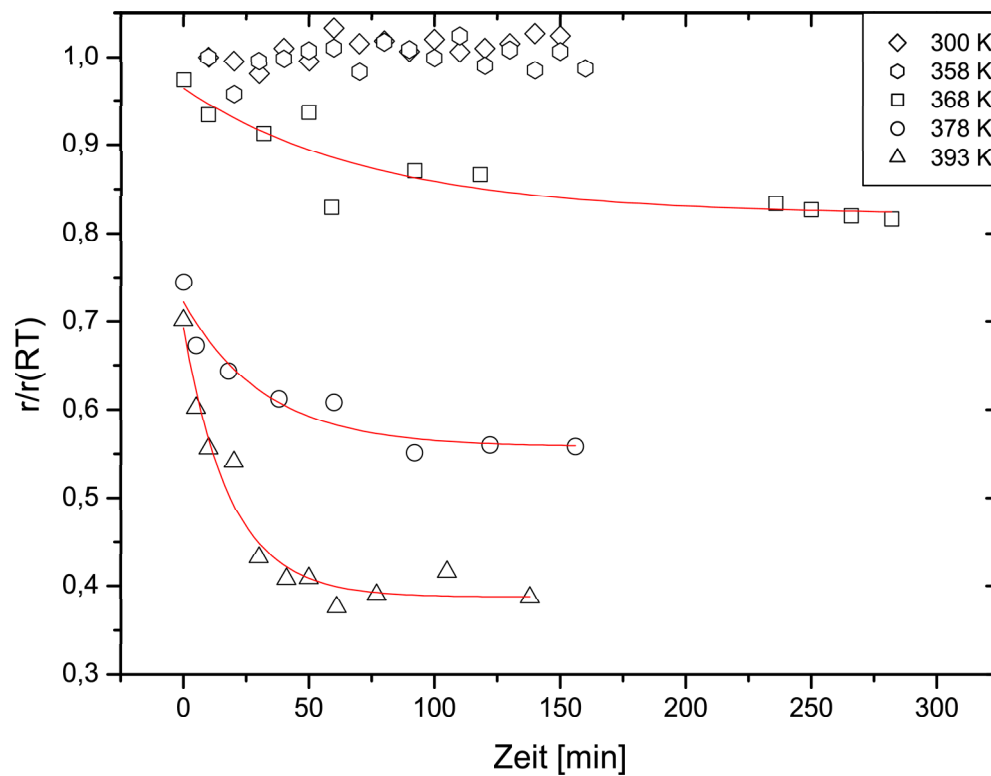


Abbildung 5.19: Intensitätsverhältnis $r = I(Cu2p)/I(C1s)$ normiert auf die Raumtemperatur als Funktion der Temperatur für $T = 300\text{ K} - T = 393\text{ K}$. Zur Bestimmung der Sättigungsintensität wurden fallende Exponentialfunktionen den Messwerten angepasst.

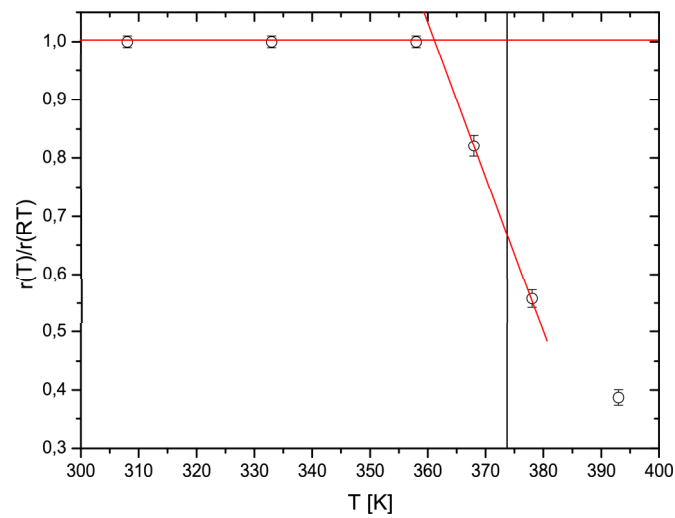


Abbildung 5.20: Aus den isothermen Einbettprofilen gewonnene asymptotische Intensitätsverhältnisse für die Sättigung bezüglich der Intensitätsverhältnisse bei RT .

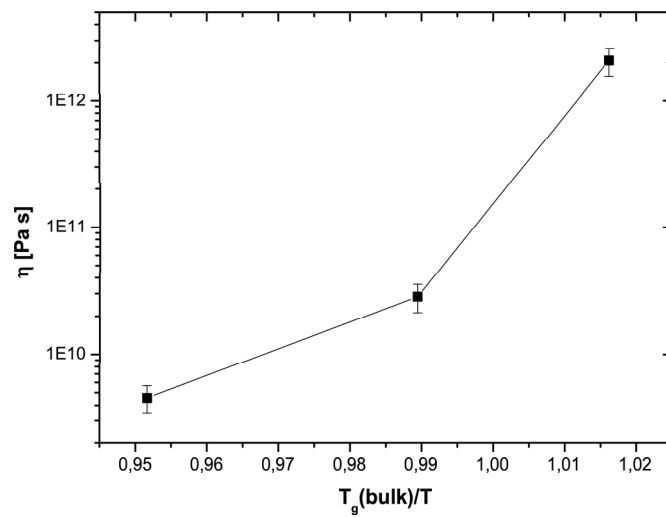


Abbildung 5.21: Aus den isothermen Einbettprofilen nach dem Modell von [Kovacs 1982, Kovacs 1983] gewonnene Viskositäten wurden gegen die reziproke mit $T_g(\text{bulk})$ normalisierte Temperatur aufgetragen.

Berechnung von Viskositäten im oberflächennahem Bereich

Aus dem Modell von Kovacs und Vincett [Kovacs 1982, Kovacs 1983] über das Einbetten von metallischen Clustern in polymere Oberflächen geht hervor, dass die Viskosität in folgender Beziehung zur Einbetttiefe und der Einbettzeit des Clusters steht:

$$\eta = \frac{A_{Cu,PS} \cdot t}{a^3 4\pi} \cdot \left(\frac{4}{3}x^3 + x^4 + \frac{1}{5}x^5 \right)^{-1} \quad (5.1)$$

mit der auf den Clusterradius r_C normierten Einbetttiefe $x = z/r_C$ und der Hamakerkonstante $A_{Cu,PS} = 13,5 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ [Fowkes 1964]. Die Einbetttiefe wurde mit $I = I_0 \exp(-z/\lambda)$ bestimmt. Als Zeit wurde diejenige gewählt, ab der das jeweilige Intensitätsverhältnis $r(T)$ sich in der Sättigung befindet. Die Viskositäten in diesem Modell, die als konstant in einem oberflächennahen Bereich angenommen werden, sind in Abbildung 5.21 gegenüber der reziproken Temperatur aufgetragen. Sie nehmen von $\eta = 2,6 \cdot 10^{12} \text{ Pas}$ bei $T = 368 \text{ K}$ zu hin $\eta = 1,14 \cdot 10^{10} \text{ Pas}$ für $T = 393 \text{ K}$ ab.

5.2.5 Einfluss der Heizrate auf T^*

Die Glasübergangstemperatur T_g hängt logarithmisch von der Heizrate ab, weshalb zunächst die Abhängigkeit der Heizrate auf die Einbetttemperatur T^* untersucht worden ist. Dazu wurde PS212 mit nominell $d_n=0,05 \text{ nm}$ Au bedampft. In Abbildung 5.22 sind die Einbettprofile für Heizraten von $0,5 \text{ K/min}$ bis zu 10 K/min dargestellt. Das auf das erste Spektrum normierte Linienverhältnis $r(T)$ ist gegenüber der Temperatur aufgetragen. Die Spektren wurden jeweils um den Wert $0,2$ zur besseren Übersichtlichkeit in Richtung der Ordinate verschoben.

In Abbildung 5.23 sind die bestimmten Einbetttemperaturen T^* gegenüber der Heizrate aufgetragen. Zum Vergleich wurden außerdem Glasübergangstemperaturen der massiven Probe

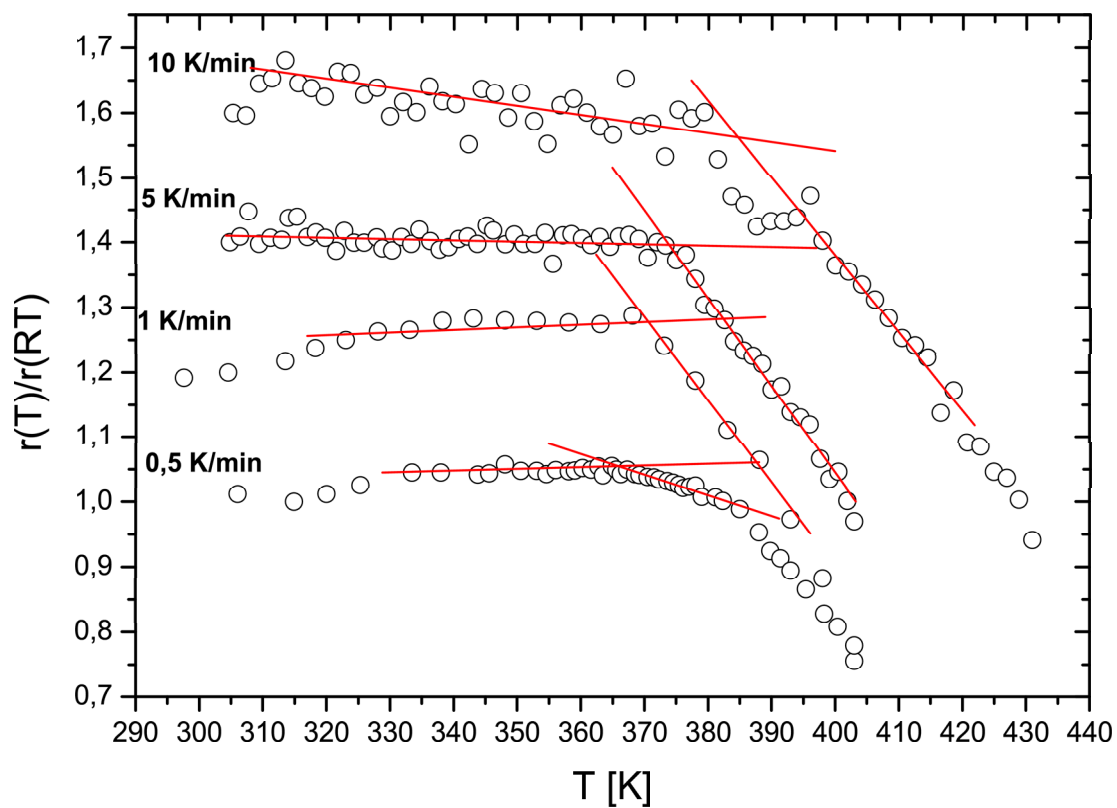


Abbildung 5.22: XPS-Intensitätsverhältnisse r als Funktion der Temperatur für verschiedene Heizraten. Die Spektren wurden um 0,2 in Richtung der Ordinate verschoben. Die roten Linien geben die linearen Anpassungen zur Bestimmung von T^* an.

$T_g^{onset}(bulk)$ eingezeichnet. T^* steigt mit der Heizrate von $(366, 2 \pm 1, 6)$ K für 0,5 K/min auf $(378, 3 \pm 3)$. Zusätzlich ist in diese Grafik (5.23) der T^* -Wert für die isotherme Untersuchung als eine schwarze Raute bei der Heizrate 0 K/min eingetragen, was der Sichtweise Rechnung trägt, dass isotherme Messungen als Grenzwert von Messserien mit gegen 0 strebender Heizrate anzusehen sind.

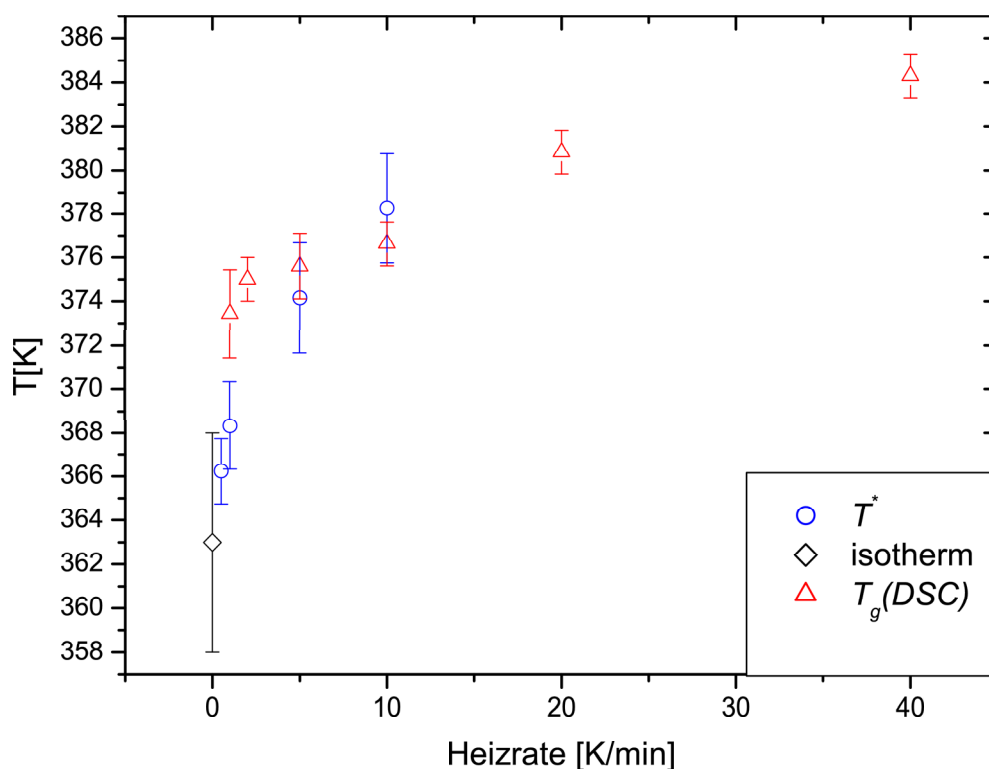


Abbildung 5.23: Einbetttemperatur T^* als Funktion der Heizrate. Zusätzlich wurde T_g (bulk) für verschiedene Heizraten hinzugefügt. Außerdem ist der T^* -Wert für die isotherme Untersuchung als eine schwarze Raute bei der Heizrate 0 K/min eingetragen, was der Sichtweise Rechnung trägt, dass isotherme Messungen als Grenzwert von Messserien mit gegen 0 strebender Heizrate anzusehen sind.

5.2.6 Einbettung als Funktion der Metallbedeckung

Zielsetzung dieser Untersuchungen ist zu analysieren, wie die Clustergröße und Bedeckung auf das thermische Einbetten Einfluss nehmen. Es wurde gezeigt, dass mit steigender nomineller Au-Schichtdicke d_n der mittlere Clusterradius r_C wächst. Dabei ist von besonderem Interesse, inwiefern sich das Einbetten von Clustern mit Clusterradien in der Größe der Persistenzlänge ($r_C \approx l_p(PS) = 1,5 \text{ nm}$) von größeren unterscheidet.

In Abbildung 5.24 sind die Einbettprofile für nominelle Bedeckungen im Bereich 0,1 - 1,65 nm auf PS212 dargestellt. Die Einbettversuche wurden jeweils mit einer Heizrate von 0,5 K/min durchgeführt. In Abbildung 5.25 ist eine weitere Serie als Funktion der nominellen Bedeckung auf PS1000 dargestellt. Hier wurden 6 Beschichtungen von 0,01 nm bis 1,5 nm gewählt. Das Intensitätsverhältnis $r(T)$ wurde auf den jeweiligen Raumtemperaturwert normiert und dann zur besseren Übersichtlichkeit in Richtung der Ordinate verschoben. In die jeweiligen Spektren sind die linearen Anpassungen der Bereiche I und II (vgl. Kap. 5.2.1) eingezeichnet.

Die Ergebnisse der Anpassungen für T^* finden sich in Abbildung 5.26. Als vertikale Linie wurde die zu der verwendeten Heizrate linear extrapolierte Glasübergangstemperatur $T_g^{onset}(bulk)$ eingetragen. T^* steigt mit der nominellen Bedeckung, so dass die Werte für PS1000 leicht oberhalb derer von PS212 liegen. Unterhalb einer nominalen Bedeckung von 0,1 nm befindet sich T^* unterhalb des linear extrapolierten T_g der massiven Probe. Für nominale Bedeckungen zwischen 0,2 und 0,5 nm liegen die T^* -Werte im Bereich der Glasübergangstemperatur. Die darüberliegenden Bedeckungen resultieren in T^* -Werten, die bis zu 14 K oberhalb der Glasübergangstemperatur der massiven Probe liegen.

Die Serie der Einbettprofile von Au in PS1000 (Abb. 5.25) lässt die Vermutung zu, dass bei höheren Bedeckungen $r(T)$ unterhalb T^* nicht konstant ist, sondern leicht abnimmt. Deshalb wurden die Steigungen der ersten Anpassungen näher betrachtet. In Abbildung 5.27 sind diese aus dem Bereich I der jeweiligen Profile gegen die nominelle Schichtdicke d_n aufgetragen. Zu den beiden Polystyrolen wurden auch die Steigungen der Graphitproben

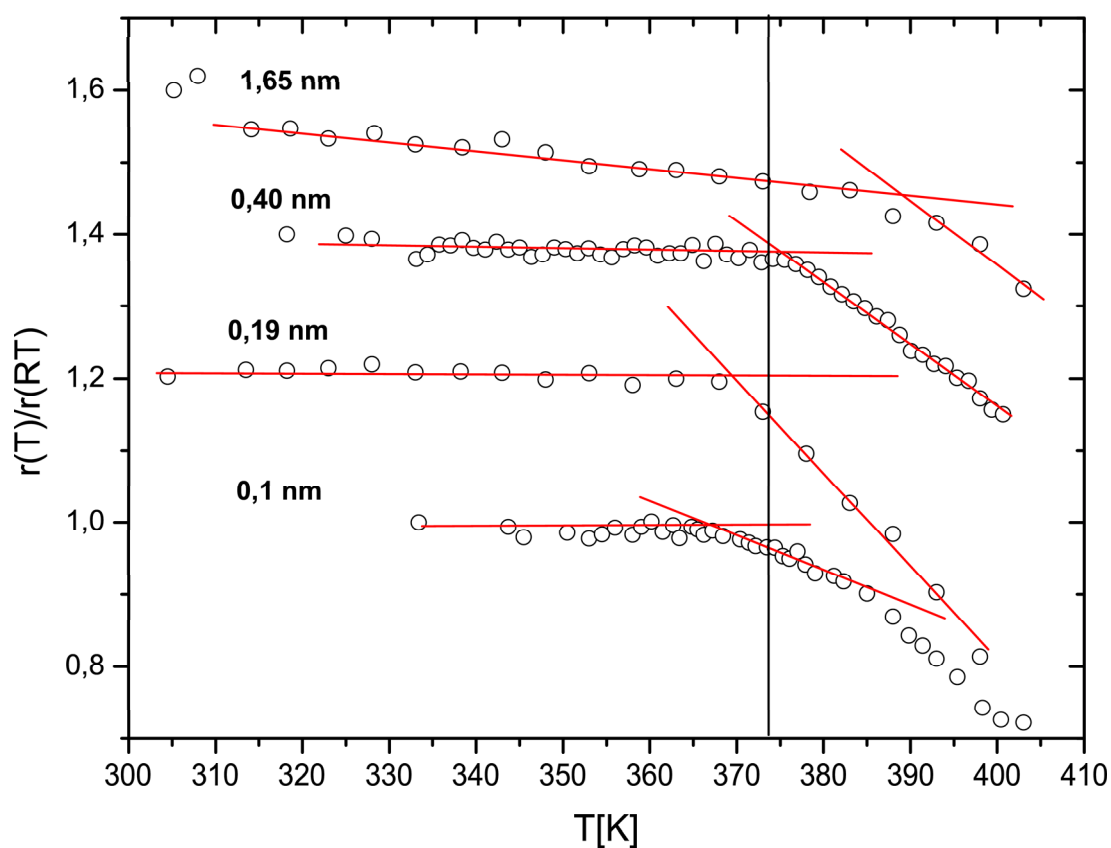


Abbildung 5.24: Einbettprofile für verschiedene nominelle Schichtdicken d_n Au auf PS212. Das XPS-Intensitätsverhältnis r ist als Funktion der Temperatur aufgetragen für Messungen mit einer konstanten Heizrate von 0,5 K/min. Als rote Linien sind für die einzelnen Bedeckungen jeweils die linearen Anpassungen zur T^* -Bestimmung eingezeichnet. Mit zunehmender Bedeckung ist das Einbetten zu höheren Temperaturen hin verschoben.

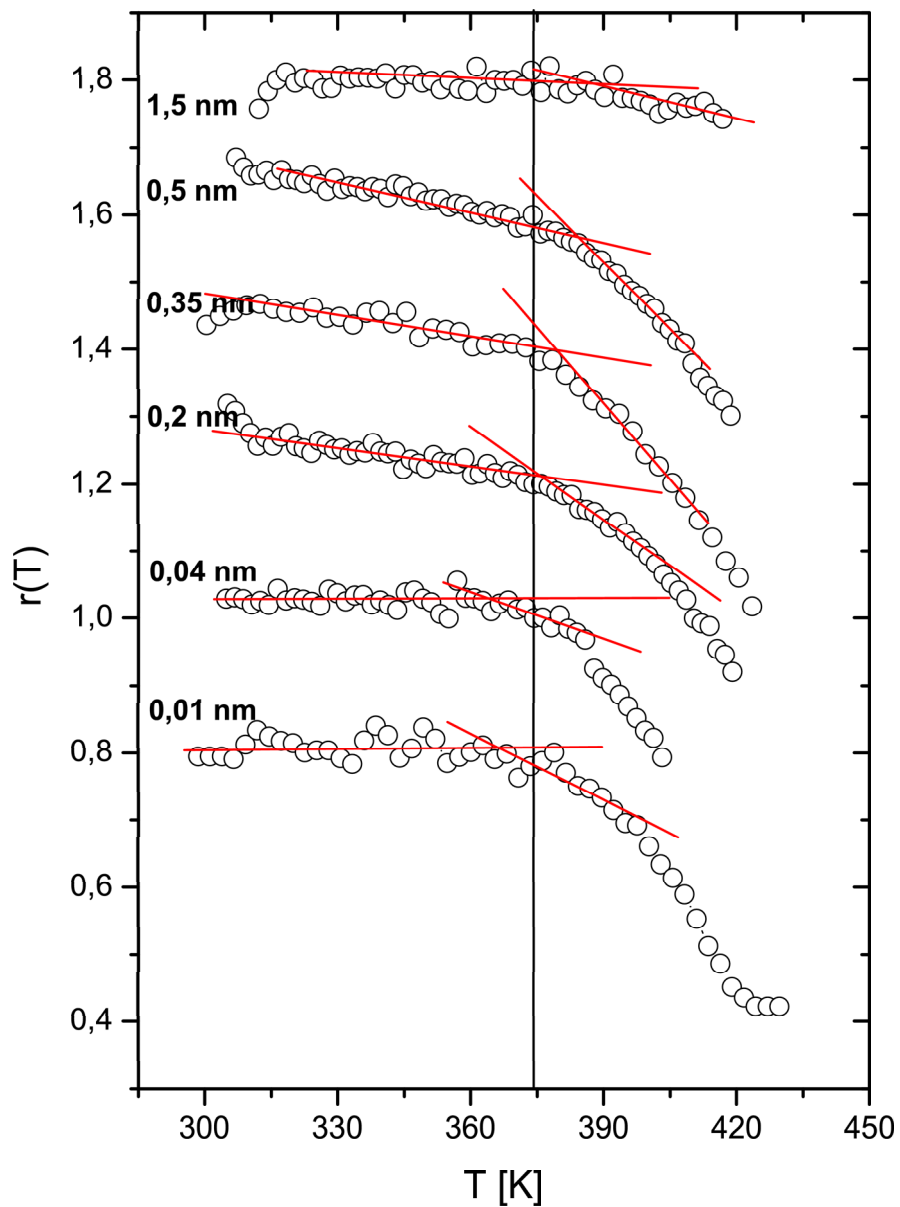


Abbildung 5.25: Einbettprofile für verschiedene nominelle Schichtdicken d_n Au auf PS1000. Das XPS-Intensitätsverhältnis r ist als Funktion der Temperatur aufgetragen für Messungen mit einer konstanten Heizrate von 0,5 K/min. Als rote Linien sind für die einzelnen Bedeckungen jeweils die linearen Anpassungen zur T^* -Bestimmung eingezeichnet. Mit zunehmender Bedeckung ist das Einbetten zu höheren Temperaturen hin verschoben.

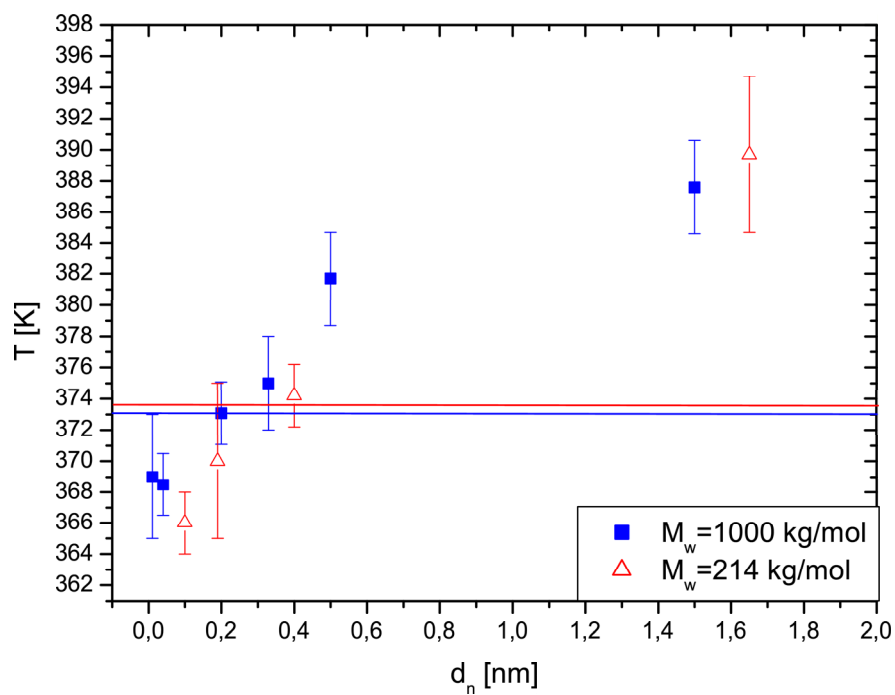


Abbildung 5.26: Die mittels XPS bestimmte Einbetttemperatur T^* als Funktion der nominellen Au-Bedeckung d_n für PS212 und PS1000. Die eingezeichneten vertikalen Linien geben die auf die verwendete Heizrate extrapolierte Glasübergangstemperatur T_g an. Die bestimmten T^* steigen mit d_n an.

aus Abbildung 5.13 mit aufgenommen. Es ist eine leichte Tendenz feststellbar, dass mit zunehmender Bedeckung die Steigung der linearen Anpassung in Region I abnimmt.

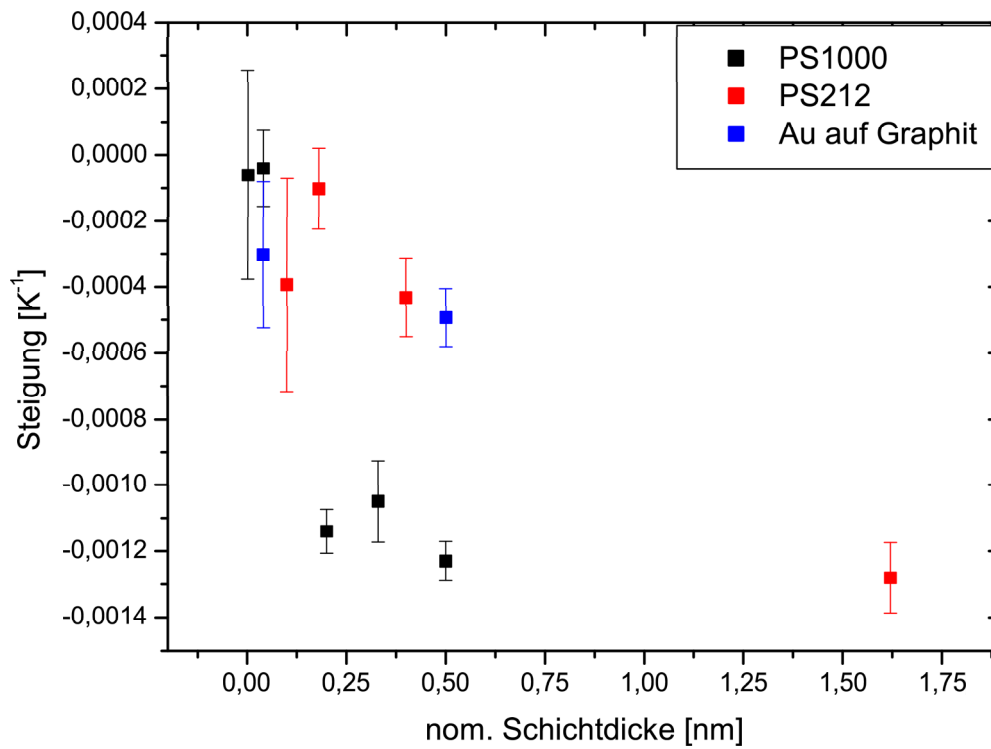


Abbildung 5.27: Steigung der linearen Anpassung in der Region I der XPS-Einbettprofile als Funktion der nominellen Bedeckung. Es ist eine schwache Tendenz zu einer negativen Steigung für höhere Bedeckungen festzustellen.

5.2.7 Vergleich der Einbettung von Cu und Au

Die ersten Einbettuntersuchungen wurden mit Cu-Clustern getätigt [Zaporojtchenko 2001]. Bei den oberflächenempfindlichen Röntgenstreuuntersuchungen [Weber 2001, Weber 2002, Weber 2003] wurden Au-Cluster verwendet, weil die Proben vor den Untersuchungen aus dem Vakuum ausgeschleust werden mussten. Es soll nun in diesem Teilkapitel dargestellt werden, inwiefern sich das thermische Einbetten zwischen Au und Cu-Schichten derselben nominellen Schichtdicke unterscheiden. Die Hamakerkonstanten von Au und Cu mit jeweils PS liegen in der gleichen Größenordnung ($A_{PS} = 6,5 \cdot 10^{-20} J$, $A_{Cu,PS} = 13,5 \cdot 10^{-20} J$ [Fowkes 1964]).

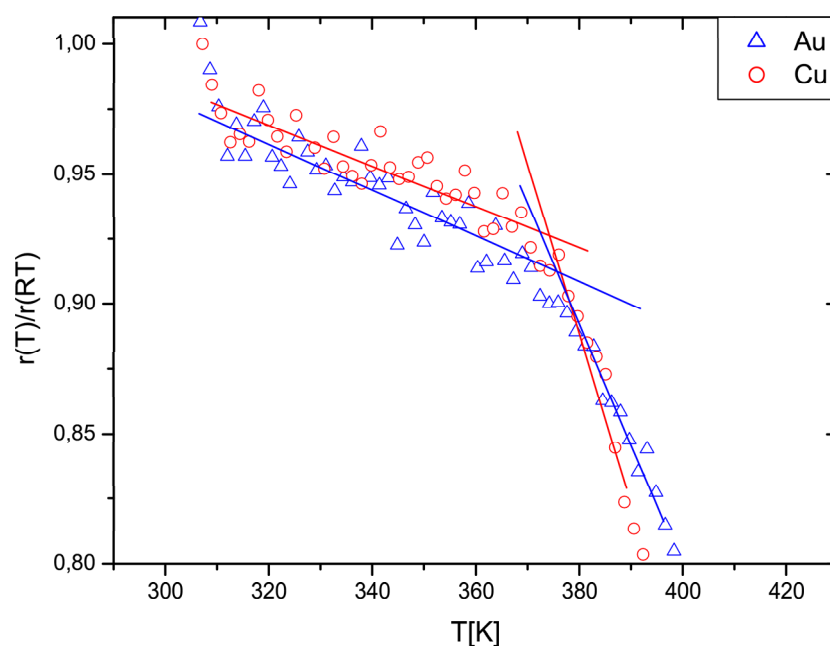


Abbildung 5.28: Vergleich der Einbettung von Kupfer und Gold. Das normierte XPS-Intensitätsverhältnis r ist als Funktion der Temperatur bei konstanter Heizrate von $0,5 \text{ K/min}$ bei einer nominellen Schichtdicke von $d_n = 0,2 \text{ nm}$ aufgetragen.

Auf PS1000-Filmen wurde jeweils eine nominelle Schichtdicke $d_n = 0,2$ nm Au bzw. Cu aufgedampft und mit einer Heizrate von 0,5 K/min vermessen. In Abbildung 5.28 sind die jeweiligen normierten Linienverhältnisse $r(T)$ als Funktion der Temperatur aufgetragen. Dazu wurde T^* (Cu) = $374,4 \pm 3$ K und T^* (Au) = $375,4 \pm 3$ K bestimmt. Somit erfolgt das beobachtete Einbetten im Rahmen des Fehlers für beide Edelmetalle bei der gleichen Temperatur.

5.2.8 Untersuchungen über das Einbettverhalten in PS mit bereits eingebetteten Clustern

In Kapitel 2.3.2 wurde für das Einbetten von Au-Clustern in PS nach dem Modell von [Kovacs 1982] gezeigt, dass für die Clustergrößen, die in dieser Arbeit Verwendung finden, kein Einfluss einer dem Einbetten entgegengerichteten entropischen Kraft zu erwarten ist. Dieses soll nun indirekt untersucht werden, indem überprüft wird, ob bereits eingebettete Cluster das Einbettverhalten einer neuen Clusterschicht auf der Oberfläche behindern.

Es wurde im vorherigen Kapitel gezeigt, dass das Einbetten von Au- und Cu-Clustern derselben nominellen Schichtdicke vergleichbar ist. Deshalb wurde zunächst ein Einbettversuch mit Au mit einer nominellen Schichtdicke von 0,2 nm und einer Heizrate von 0,5 K/min durchgeführt. Nach Erreichen der Maximumtemperatur wurde die Probe auf dem Probenhalter bei einer Kühlrate von 1 K/min abgekühlt. Daraufhin wurde bei Raumtemperatur ein weiterer Metallisierungsschritt nun mit der gleichen nominellen Schichtdicke Kupfer durchgeführt, bevor zuletzt die XPS-Analyse mit der gleichen Heizrampe wie zuvor erfolgte.

In Abbildung 5.29 sind die auf RT normierten Linienverhältnisse $r(T)$ der Au- und Cu-Hauptlinien gegen die Temperatur aufgetragen. Einbetttemperaturen konnten mit T^* (Au) = (372 ± 3) K und T^* (Cu) = (371 ± 3) K bestimmt werden.

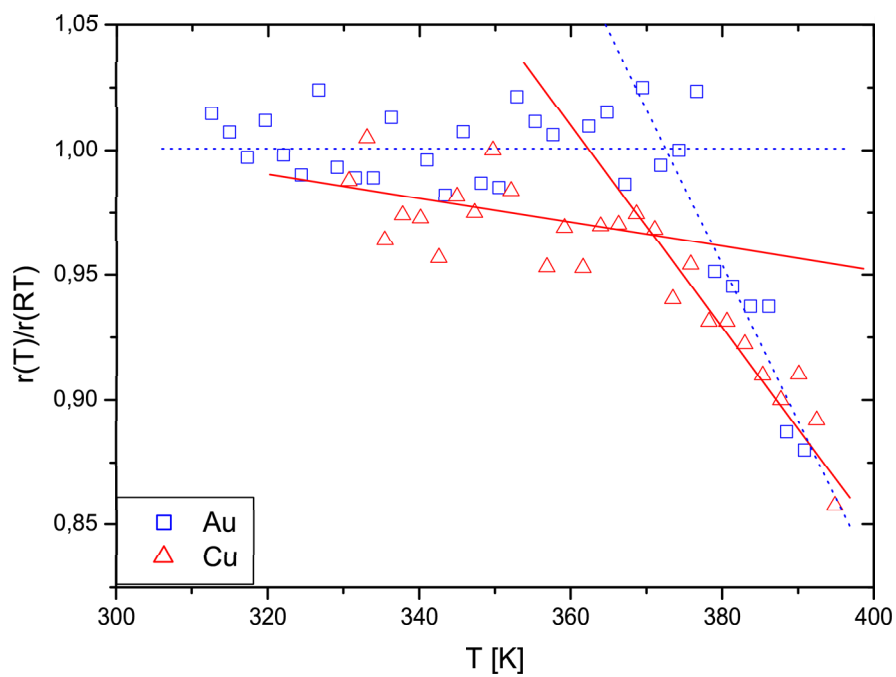


Abbildung 5.29: Intensitätsverhältnis r als Funktion der Temperatur. Es wurde auf einer Probe zunächst Au eingebettet und danach Cu.

5.2.9 Einfluss von ionisierender Strahlung auf T^*

Das Einbetten der Cluster wird in dieser Arbeit mit der XPS analysiert. Die Proben werden somit mit Röntgenstrahlung bestrahlt, welche das Polymer verändern kann. Man unterscheidet zwischen einer röntgeninduzierten Degradation des Polymers, welche in einer Erniedrigung der Glasübergangstemperatur T_g resultiert, und einer Vernetzung des Polymeres, die eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur T_g zur Folge hat [Woods 1994]. Polystyrol ist bekannt als eines der stabilsten Polymere bzgl. der Degradation [Chapiro 1962, Chapiro 1998].

Es wurde ein Versuch bei reduzierter Röntgenintensität vorgenommen. Am empfindlichsten für Modifizierungen durch Röntgenstrahlen sind niedermolekulare Polymere [Woods 1994]. In Abbildung 5.30 ist das Einbettprofil von 0,1 nm Au auf PS_{3,5} gezeigt. Man erkennt deutlich die stark heraufgesetzte Streuung in den Messwerten. Die Probe mit der geringeren Intensität zeigt keine deutliche Signalabnahme vor der mit der normalen Messintensität bestrahlten.

Aufgrund des großen Rauschens lassen sich keine exakten Schlüsse auf den Einfluss von ionisierender Strahlung auf die Messergebnisse ziehen. Deshalb wurde eine Messserie mit gezielt bestrahlten PS-Filmen getätigt. Dazu wurden, wie in Kap. 4.1.4 beschrieben, PS₂₁₂ Filme mit Argonionen bestrahlt. Diese Untersuchungen erfolgten in Zusammenarbeit mit J. Zekonyte [Zekonyte 2001, Zekonyte 2003]. Nach dem Bestrahlen wurden die Filme in derselben Kammer mit Gold bedampft. Die nominellen Schichtdicken betragen $d_n = 0,03-0,04$ nm. Im oberen Teil der Abbildung 5.31 ist die Serie der Einbettprofile dargestellt. Die Spektren wurden zur Ordinate hin verschoben. Die T^* -Werte zu diesen Einbettprofilen sind im unteren Teil der Abbildung 5.31 dargestellt. T^* steigt von (365 ± 3) K von der unbehandelten Probe bis zu (423 ± 3) K für die mit einer Ionendichte von $D = 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlten Probe.

Durch die Bestrahlung von PS wird vorwiegend der Phenylring angegriffen. Dieses zeigt sich in der XPS durch eine deutliche Abnahme der Intensität der $\pi - \pi^*$ -Linie. Die auf die C1s-

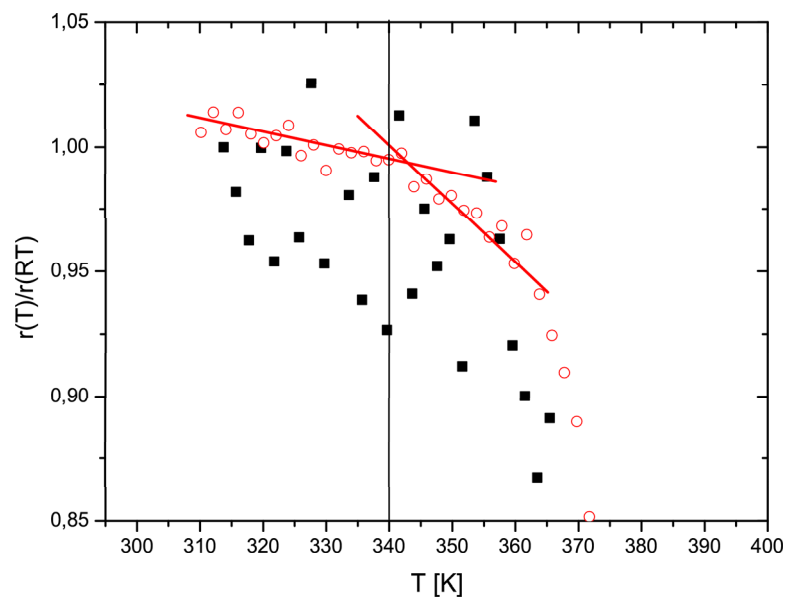


Abbildung 5.30: Das Intensitätsverhältnis r ist als Funktion der Temperatur für eine Messung mit 1 % der normalen Röntgenintensität dargestellt (geschlossene Quadrate). Zum Vergleich ist ein Spektrum mit derselben Metallmenge und normaler Messleistung der Röntgenquelle gezeigt (offene Kreise).

Die normierte Intensität dieser $\pi - \pi^*$ -Linie nimmt mit der Ionenbestrahlung ab, so dass bei einer Dosis von 10^{12} Ionen/cm² das Verhältnis nur noch 77 % der des unbeschädigten Filmes entspricht [Zekonyte 2003]. In Abbildung 5.32 ist das Intensitätsverhältnis zwischen der $\pi - \pi^*$ - und der C1s-Linie als Funktion der Temperatur eines PS3,7-Filmes aufgetragen. Dieses Experiment erfolgte mit einer Heizrate von 1 K/min. Man erkennt deutlich, dass das Intensitätsverhältnis nicht mit der Zeit bzw. Temperatur abnimmt. Somit konnte experimentell gezeigt werden, dass eine mögliche Schädigung durch die zur Messung benötigten Röntgenstrahlung unterhalb derer liegt, bei der ein Anstieg der Einbetttemperatur zu beobachten ist.

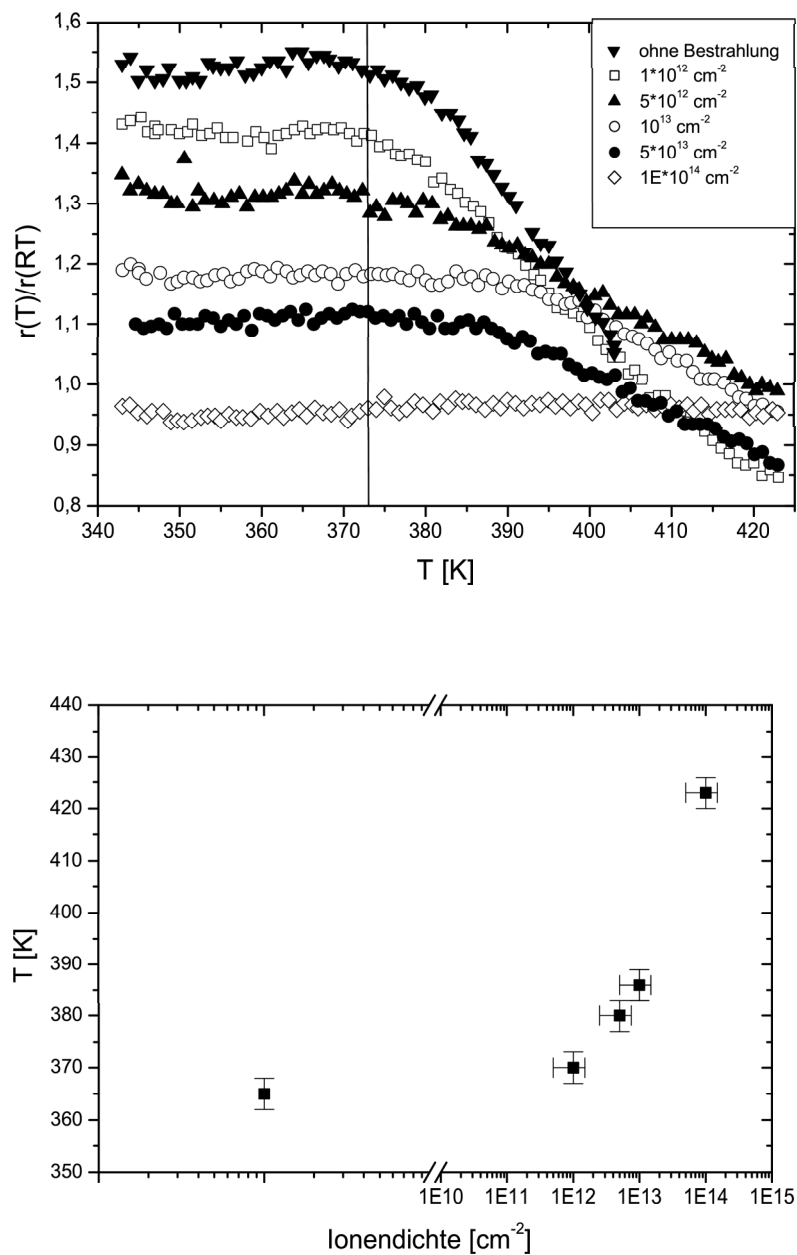


Abbildung 5.31: oben: XPS-Einbettprofile an durch Ar-Ionenzerstäubung modifizierter PS212-Oberfläche. Es wurden Ionendichten bis $1 \cdot 10^{14} \cdot \text{cm}^{-2}$ verwendet. unten: Die bestimmten Einbetttemperaturen T^* sind als Funktion der Ionendichte aufgetragen. Mit zunehmender Ionendichte ist T^* zu höheren Temperaturen verschoben.

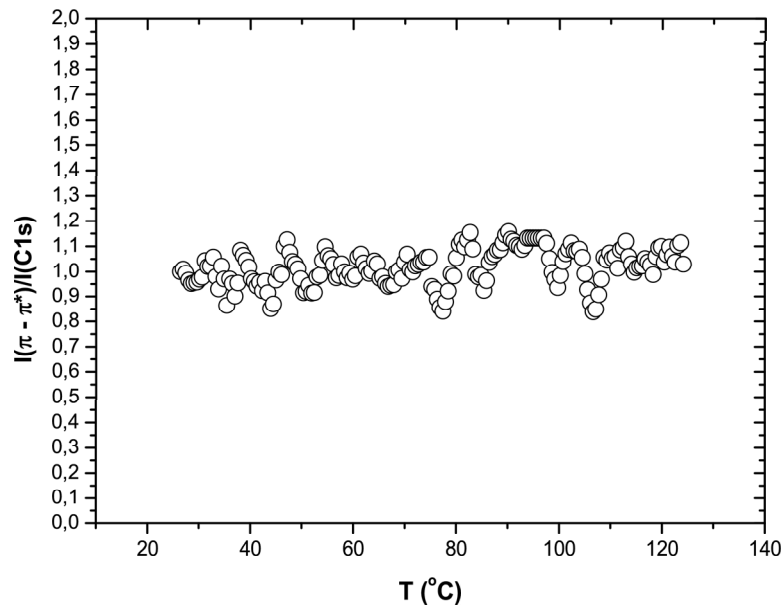


Abbildung 5.32: Zur Bestimmung etwaiger Strahlenschäden bei den XPS-Messungen wurde hier das Verhältnis des Satelliten und der C1s-Linie aufgetragen.

5.2.10 Molekulargewichtsabhängigkeit

In diesem Teilkapitel werden Einbettuntersuchungen an unterschiedlichen Molekulargewichten präsentiert. Zunächst wird das Einbettverhalten mit optimierten Parametern an monodispersen Filmen mit unterschiedlichem M_W gezeigt (5.2.10.1). Dabei ist die Motivation für diese Untersuchungen, einen Zusammenhang zwischen der Einbetttemperatur T^* und der molekulargewichtsabhängigen Glasübergangstemperatur T_g zu ergründen. Außerdem dienen diese Untersuchungen zur Überprüfung, mit welchem Modell sich eine mögliche Erweichungszone an der Polystyroloberfläche am besten beschreiben lässt. Wie schon erwähnt, postuliert das Kettenendenanreicherungsmodell [Mayes 1994] eine deutliche Erniedrigung von T_g an der Oberfläche für niedrige Molekulargewichte. Dagegen postulieren die intrinsischen Modelle so gut wie keine M_W -Abhängigkeit [Mansfield 1991, Doruker 1999]. Eine weitere Ursache ei-

ner T_g -Erniedrigung an der Oberfläche können Segregationen von kurzen Ketten an der Oberfläche sein. Dieses wurde mittels Einbettuntersuchungen sowohl an einem PS-Film mit breiter Molekulargewichtsverteilung (5.2.10.2) als auch an bimodalen Mischungen (5.2.10.3) durchgeführt.

5.2.10.1 Monodisperse PS Filme

In den Abbildungen 5.33 und 5.34 sind Einbettprofile für monodisperse PS-Filme für $M_W = 3,7$ kg/mol bis 1000 kg/mol dargestellt. Diese erfolgten bei einer Heizrate von 0,5 K/min und einer nominellen Schichtdicke von $d_n=0,05$ nm. Die T^* aus diesen Profilen sind in Abbildung 5.35 als Funktion des Molekulargewichtes aufgetragen. Zusätzlich wurden die auf die benutzte Heizrate extrapolierten Glasübergangstemperaturen der massiven Probe $T_g^{onset}(bulk)$ eingetragen. Die Einbetttemperaturen T^* folgen einem ähnlichen funktionellen Verlauf wie die Glasübergangstemperaturen. Deshalb wurden beide mittels der Fox-Flory-Beziehung angepasst ($T_g = T_g^\infty - A/M_W$) [Fox 1950]. In Tabelle 5.4 sind die Ergebnisse der Anpassung zusammengefasst. Sowohl die asymptotische Temperatur T^∞ als auch die molekulargewichtsabhängige Konstante A sind geringer als bei T_g .

Zur näheren Betrachtung der Unterschiede zwischen den $T_g^{onset}(bulk)$ -Werten und den Einbetttemperaturen T^* wurde im unteren Teil von Abbildung 5.35 die Differenz $\Delta T_g = T_g^\infty - A/M_W - T^*$ dargestellt. ΔT_g steigt mit M_W an und kommt ab $M_W = 44$ kg/mol in die Sättigung. Die Differenzen liegen zwischen 3,4 und 8,8 K.

| | T^∞/K | A / mol K kg ⁻¹ |
|-------|--------------|----------------------------|
| DSC | 375 | 105 |
| T^* | 367 | 85,5 |

Tabelle 5.4: Ergebnisse der Anpassung der Fox-Flory Beziehung.

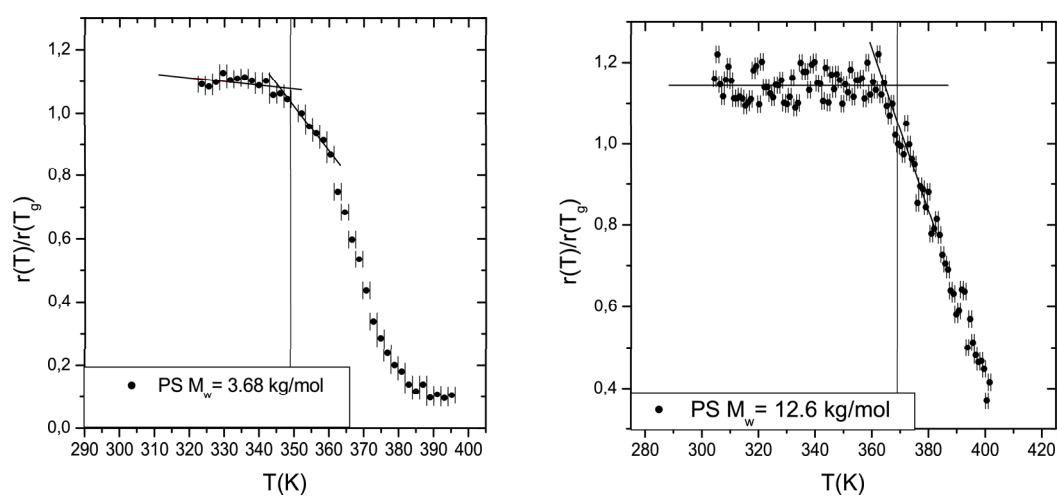


Abbildung 5.33: Thermische Einbettprofile für diverse monodisperse Molekulargewichte. Das normierte XPS-Intensitätsverhältnis ist jeweils gegen die Temperatur aufgetragen. Die Heizrate betrug jeweils $0,5 \text{ K/min}$ und die nominelle Schichtdicke $d_n = 0,05 \text{ nm Au}$. Als senkrechte Linien wurden die jeweiligen Glasübergangstemperaturen des Volumens eingetragen.

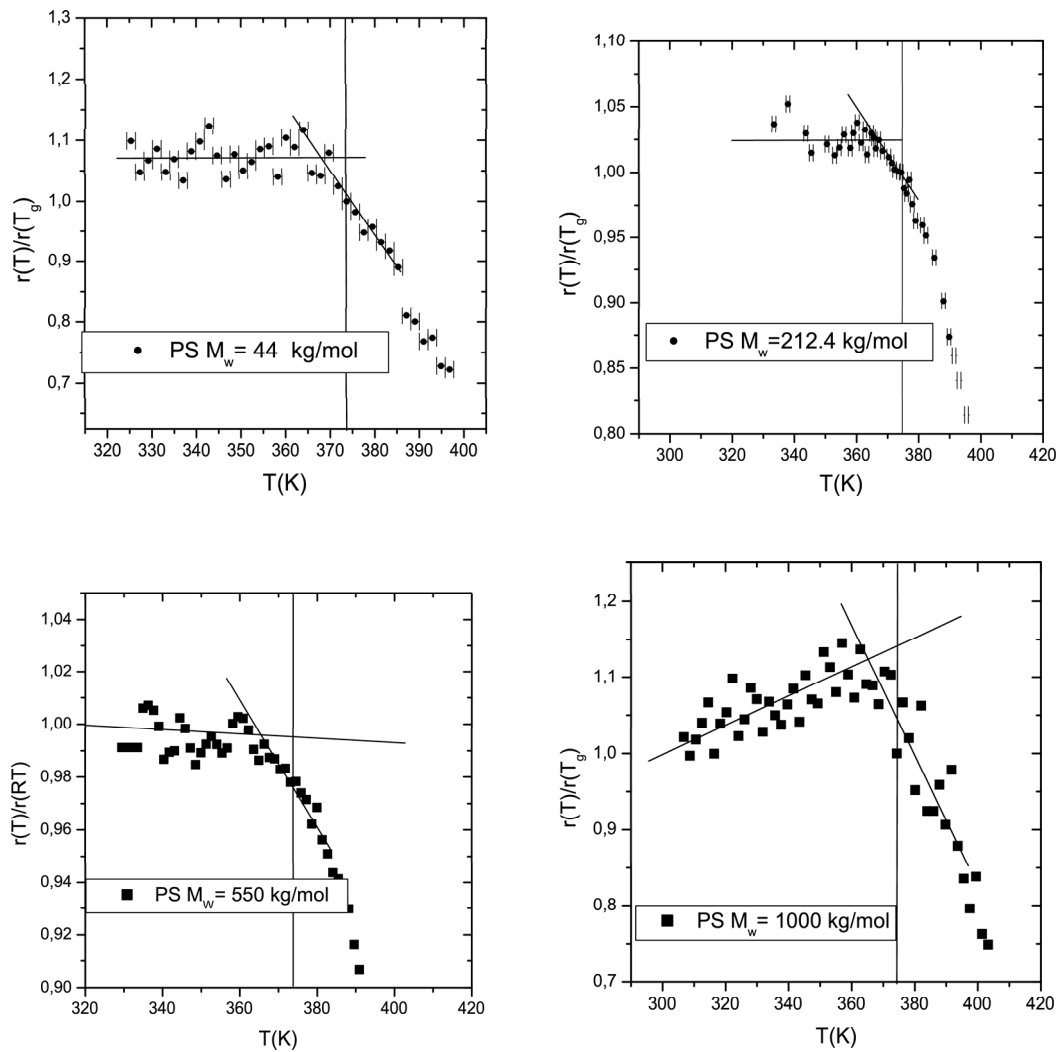


Abbildung 5.34: Thermische Einbettprofile für diverse monodisperse Molekulargewichte. Das normierte XPS-Intensitätsverhältnis ist jeweils gegen die Temperatur aufgetragen. Die Heizrate betrug jeweils 0,5 K/min und die nominelle Schichtdicke $d_n = 0,05$ nm Au.

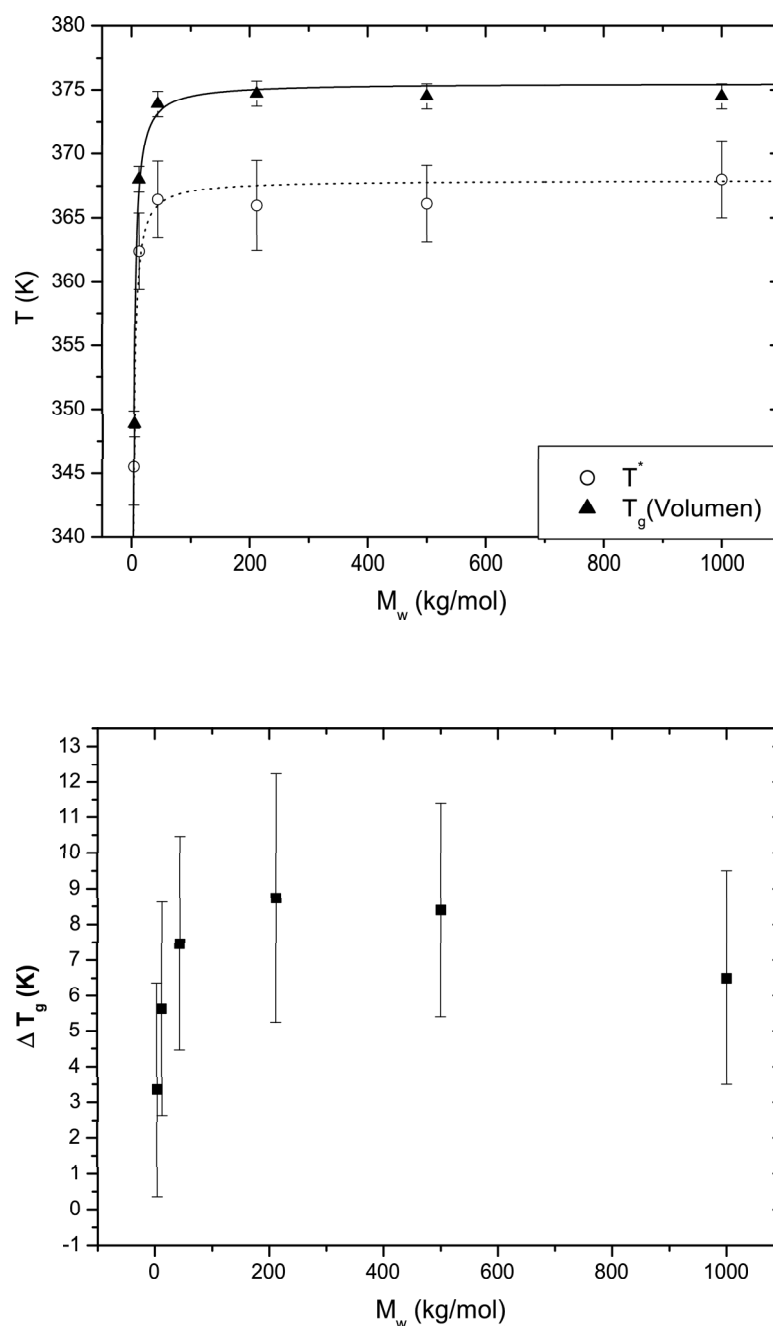


Abbildung 5.35: T^* als Funktion des Molekulargewichtes für monodisperses PS (oben). Alle Einbettprofile erfolgten bei einer Heizrate von $0,5 \text{ K/min}$ und einer nominellen Schichtdicke $d_n = 0,05 \text{ nm}$. Sowohl die T_g (bulk) als auch die T^* -Werte wurden mittels der Flory-Fox-Beziehung angepasst. Die Differenz $\Delta T_g = T_g(\text{DSC}) - T^*$ ist als Funktion des Molekulargewichtes M_w aufgetragen (unten).

5.2.10.2 PS mit breiter M_W -Verteilung

In der Abbildung 5.36 ist das Einbettverhalten bei einem PS mit breiter Molekulargewichtsverteilung dargestellt, d.h. $M_W/M_N = 1,86$. Diese Untersuchung dient, wie schon oben beschrieben, zur Überprüfung, ob es zu einer nennenswerten Segregation von kurzen Ketten an der Oberfläche kommt. Dieses wäre im Gegensatz zu den monodispersen Filmen bei einer breiten Molekulargewichtsverteilung eher der Fall.

Es wurde eine Einbetttemperatur mit $T^* = (369,8 \pm 2,5)$ K bestimmt. Als senkrechte Linie ist $T_g^{onset}(bulk)$ eingezeichnet. Im Vergleich zu den monodispersen Untersuchungen konnte somit keine stärkere Erniedrigung von T^* festgestellt werden (Kap. 5.2.10.1).

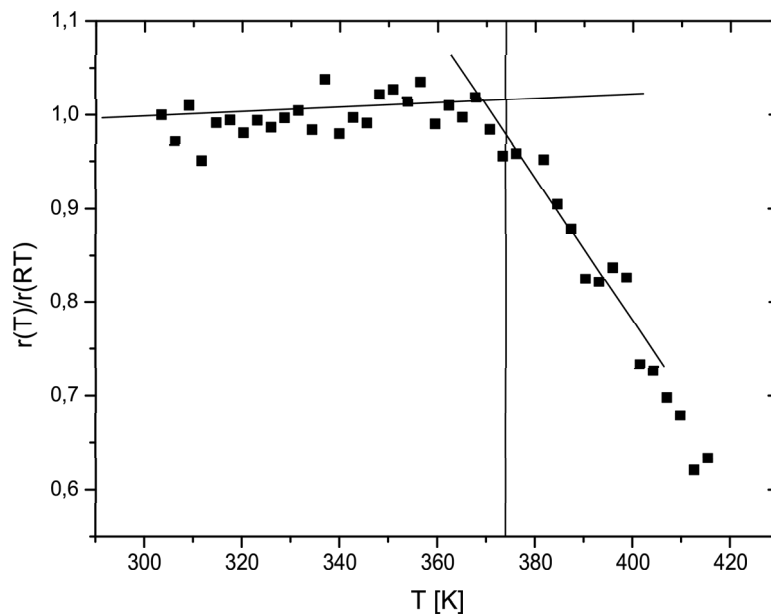


Abbildung 5.36: Einbettung bei einem Film mit breiter Molekulargewichtsverteilung mit $M_W/M_N = 1,86$. Als senkrechte Linie ist die extrapolierte Glasübergangstemperatur T_g (bulk) eingetragen.

5.2.10.3 Bimodale Molekulargewichtsverteilungen

Eine mögliche Ursache der in Abbildung 5.35 präsentierten Molekulargewichtsabhängigkeit von $\Delta T_g = T_g - T^*$ kann eine Segregation von kürzeren Ketten bei den höheren Molekulargewichten sein, da die verwendeten Verteilungen vom theoretischen Standpunkt aus nicht monodispers sind, sondern eine endliche Breite besitzen. Deshalb wurde gezielt das Einbetten von Au-Clustern in bimodalen PS-Mischungen, bestehend aus einer Komponente mit hohem M_W , welches mit einem niedrigeren M_W gemischt wurde, untersucht. Dieses erfolgte in einer systematischen Betrachtung mit mehreren Mischungsverhältnissen zwischen PS3,5 und PS1000. In Abbildung 5.37 sind Profile von 0, 25, 50, 80 und 100 % Gewichtsanteil von PS1000 gezeigt. Die Profile wurden jeweils mit einer Rate von 0,5 K/min während der Analyse geheizt. Die nominelle Beschichtung lag zwischen $d_n = 0,03$ nm und $d_n = 0,05$ nm.

In Abbildung 5.39 sind die bestimmten Einbetttemperaturen als Funktion des Mischungsverhältnisses aufgetragen. Außerdem wurden die auf die verwendete Heizrate extrapolierten Glasübergangstemperaturen $T_g^{onset}(bulk)$ eingezeichnet. Man erkennt deutlich, dass die T^* -Werte einen den $T_g^{onset}(bulk)$ vergleichbaren Verlauf nehmen. Sowohl die T_g (bulk) als auch die T^* lassen sich gut mittels der Gordon-Taylor Gleichung anpassen [Gordon 1952]:

$$T_{g,mix} = \frac{(KT_{g,1} - T_{g,2})\phi_1 + T_{g,2}}{1 + (K - 1)\phi_1}, \quad (5.2)$$

mit der Glasübergangstemperatur der Mischung $T_{g,mix}$, des höheren M_W $T_{g,1}$, des niedrigerem M_W $T_{g,2}$, mit dem Massenanteil vom hohen M_W ϕ_1 und einer Konstante K. Anpassungen ergaben einen Wert von $K = 0,29 \pm 0,06$ für T_g (bulk) und $K = 0,43 \pm 0,16$ für T^* , wobei bei der Anpassung für die T^* Werte statt $T_{g,1}$ und $T_{g,2}$ T^* (PS3,5) und T^* (PS1000) verwendet wurden.

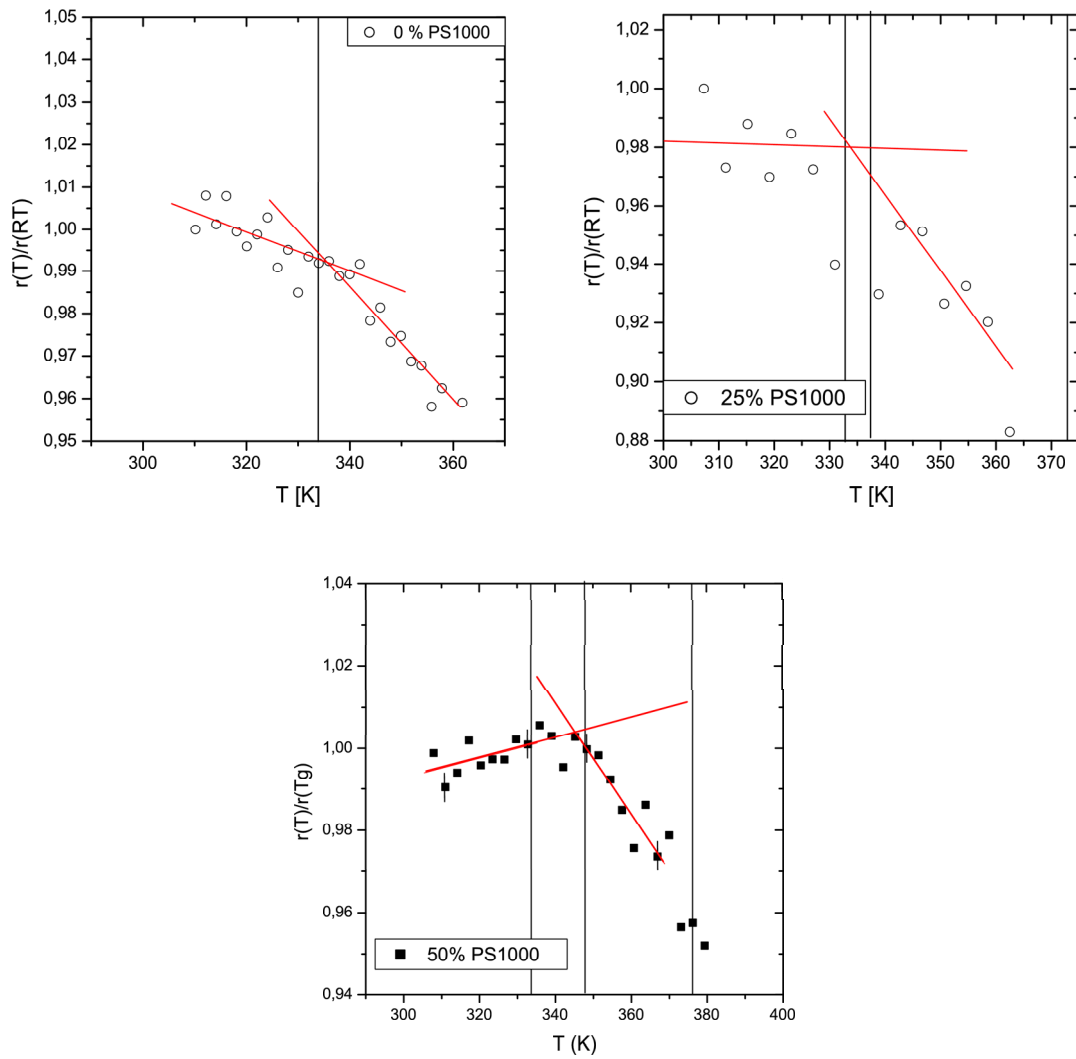


Abbildung 5.37: Einbettungsprofile an bimodalen PS-Filmen. Die senkrechten Linien geben die Glasübergangstemperaturen des Volumens für die beiden monodispersen Polymere und deren Mischung an.

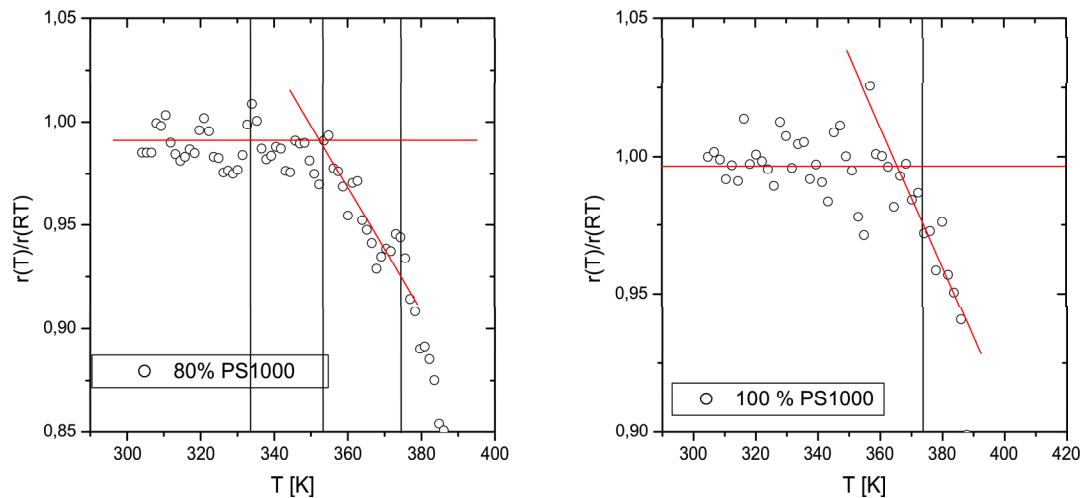


Abbildung 5.38: Einbettungsprofile an bimodalen PS-Filmen. Die senkrechten Linien geben die Glasübergangstemperaturen des Volumens für die beiden monodispersen Polymere und deren Mischung an.

5.2.11 Einfluss der polymeren Schichtdicke auf T^*

Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, wurde eine Erniedrigung der Glasübergangstemperatur T_g von dünnen Filmen detektiert. Jedoch gibt es neue widersprüchliche Untersuchungen, die keine Erniedrigung von T_g von dünnen Filmen beobachten [Pu 2001c, Efremov 2003]. Daher soll der Oberflächenglasübergang von dünnen Filmen mit Schichtdicken kleiner als der Gyrationradius untersucht werden. Zum Vergleich wurden 20 nm und 300 nm $M_w=1000$ kg/mol gewählt, wobei die eine Schichtdicke unterhalb des Gyrationradius von $R_G = 47$ nm und die andere weit oberhalb liegt. Beide Einbettprofile sind in Abbildung 5.40 dargestellt. Die Einbetttemperaturen konnten mit $T^*(20\text{nm}) = (364,0 \pm 3,4)$ K und $T^*(300\text{nm}) = (365,4 \pm 3,0)$ K bestimmt werden. Somit gibt es im Rahmen des Fehlers keinen Unterschied in der Einbetttemperatur und somit im Einbettverhalten.

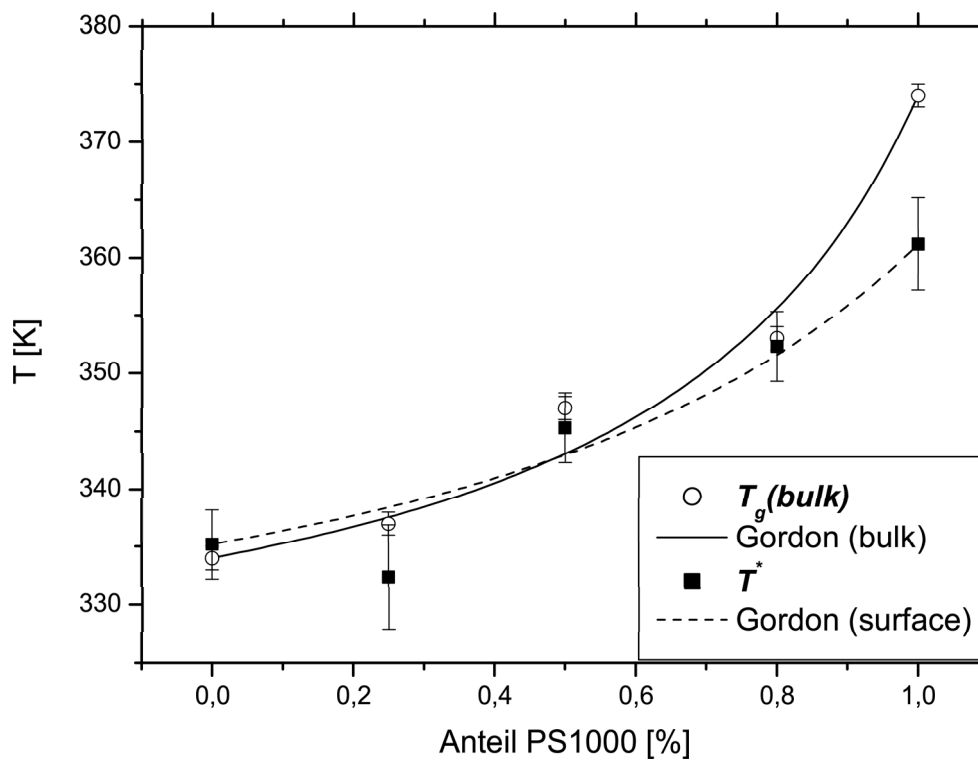


Abbildung 5.39: T^* als Funktion des Massenverhältnisses von PS1000 in Mischung mit PS3,5. Zusätzlich sind von den gleichen Messungen auf die verwendete Heizrate extrapolierte Glasübergangstemperaturen T_g (bulk) eingetragen. Beide Werte lassen sich mit der Gordon-Taylor-Beziehung für T_g von Mischungen anpassen (Linien).

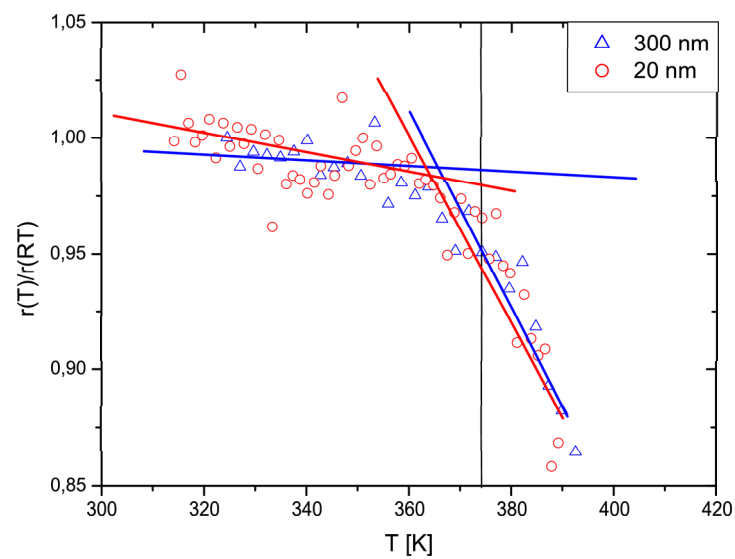


Abbildung 5.40: Einbettprofile für Schichten von 20 und 300 nm von PS1000. Der Gyrationradius dieses M_W liegt bei $R_G = 47$ nm. Die Einbetttemperaturen konnten mit $T^* (20\text{nm}) = (364,0 \pm 3,4)$ K und $T^* (300\text{nm}) = (365,4 \pm 3,0)$ K bestimmt werden.

5.2.12 Ausgelagerte Proben

Parallel zu dieser Arbeit wurden in dem gemeinsamen DFG-Projekt Untersuchungen an diesem Modellsystem von R. Weber [Weber 2001, Weber 2002, Weber 2003] mittels Röntgenstreuuntersuchungen am Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der CAU Kiel durchgeführt. Bei den Röntgenuntersuchungen wurden die Proben im Kieler Labor metallisiert, dann an Luft ausgeschleust und zur jeweiligen Synchrotronquelle gebracht. Zur Vergleichbarkeit wurden deshalb auch in dieser Arbeit Untersuchungen an ausgelagerten Proben durchgeführt, die dieselbe Vorgeschichte erfahren haben wie die am Synchrotron untersuchten. Dazu wurde das thermische Relaxieren und das darauffolgende Metallisieren in der Kammer von R. Weber durchgeführt.

In Abbildung 5.41 ist das normierte Intensitätsverhältnis $r(T)$ gegen die Temperatur aufgetragen. PS212 wurde mit 0,08 nm Au bei einer Rate von 0,01 nm/min bedampft. Diese Probe wurde einer vergleichbaren Temperaturbehandlung unterzogen wie bei den Röntgenmessungen üblich, d.h. jede Temperatur wurde 90 min lang gehalten und dann mit einer Heizrate von 2 K/min zur nächsten Temperatur geregelt. Als kleine eingegliederte Grafik sind diese Temperaturschritte deutlich gemacht. Die geschlossenen Dreiecke geben Messungen nach Erreichen der Zieltemperatur an, die offenen Kreise markieren die Messungen, bevor eine erneute Heizrampe gefahren wurde. Sowohl die ersten Messungen als auch die nach 70 min zeigen keine deutliche Abnahme im Intensitätsverhältnis.

PS3,7 wurde mit ca. 0,1 nm bedampft, bevor sie mit einer Heizrate von 0,5 K/min in der XPS vermessen wurde. Abbildung 5.42 zeigt, dass das Intensitätsverhältnis $r(T)$ als Funktion der Temperatur nicht abnimmt.

In Abbildung 5.43 ist das Einbettprofil einer Messung von 0,4 nm Au auf PS 212 dargestellt. Es ist eine deutliche Abnahme von $r(T)$ feststellbar. T^* liegt bei T_g mit $T^* = (372,6 \pm 3)$ K.

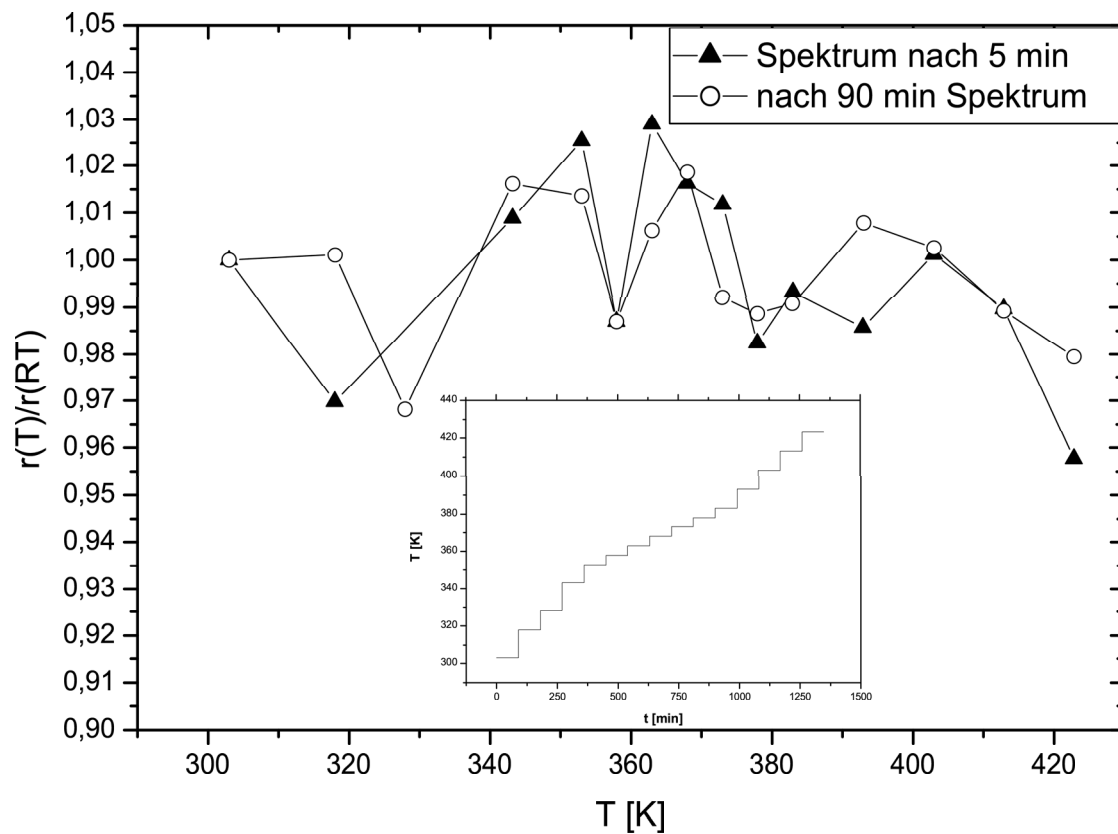


Abbildung 5.41: PS212 mit $d_n = 0,08$ nm Au beschichtet und nach der Auslagerung an Luft vermessen. Diese Probe wurde zur Vergleichbarkeit mit Röntgenuntersuchungen 90 min lang auf jedem Temperaturschritt belassen. Die geschlossenen Dreiecke geben die Messungen kurz nach Erreichen des Plateaus und die offenen Kreise die Messungen kurz vor der nächsten Rampe an. Als Inset ist das Temperaturprogramm hinzugefügt.

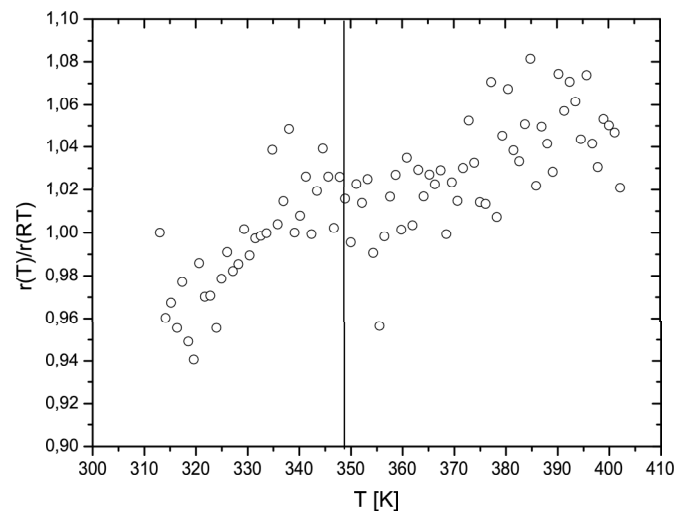


Abbildung 5.42: PS3,7 mit $d_n = 0,1$ nm Au wurde an Luft ausgelagert und dann bei einer Heizrate von $0,5$ K/min vermessen. Die vertikale Linie gibt die Glasübergangstemperatur des Volumens an.

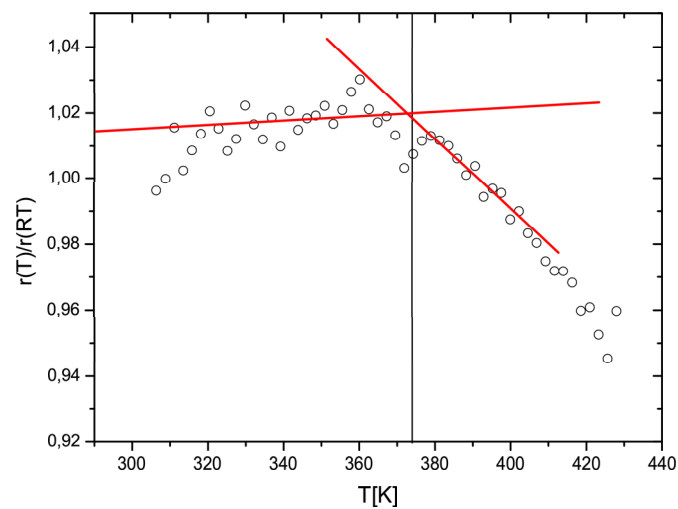


Abbildung 5.43: PS212 mit $d_n = 0,4$ nm Au wurde an Luft ausgelagert und dann mit einer Heizrate von $0,5$ K/min vermessen. Die vertikale Linie gibt die Glasübergangstemperatur des Volumens an.

Zur genauen Untersuchung der Ursachen für den Effekt, dass ausgelagerte Proben mit geringer Bedeckung keinen Signalabfall zeigen, wurde eine Probe wie gewohnt in der UHV-XPS-Anlage präpariert. Diese wurde bei RT mittels XPS vermessen. Danach wurde sie für zwei Tage an Luft ausgelagert und wieder vermessen. In Abbildung 5.44(a-d) sind die XPS-Spektren dargestellt. Das Übersichtsspektrum der Probe vor der Auslagerung zeigt deutlich ein C1s- und ein Au4f-Signal. Durch das Auslagern wird ein Sauerstoffsignal ausgeprägter, welches sich besonders auch an einer O-Auger-Kante zeigt. Die Verschiebung des Spektrums zu höheren Bindungsenergien bzgl. der Aufladung des Spektrums ist für die ausgelagerte Probe deutlich geringer. Am Au4f-Signal lässt sich keine nennenswerte Veränderung feststellen.

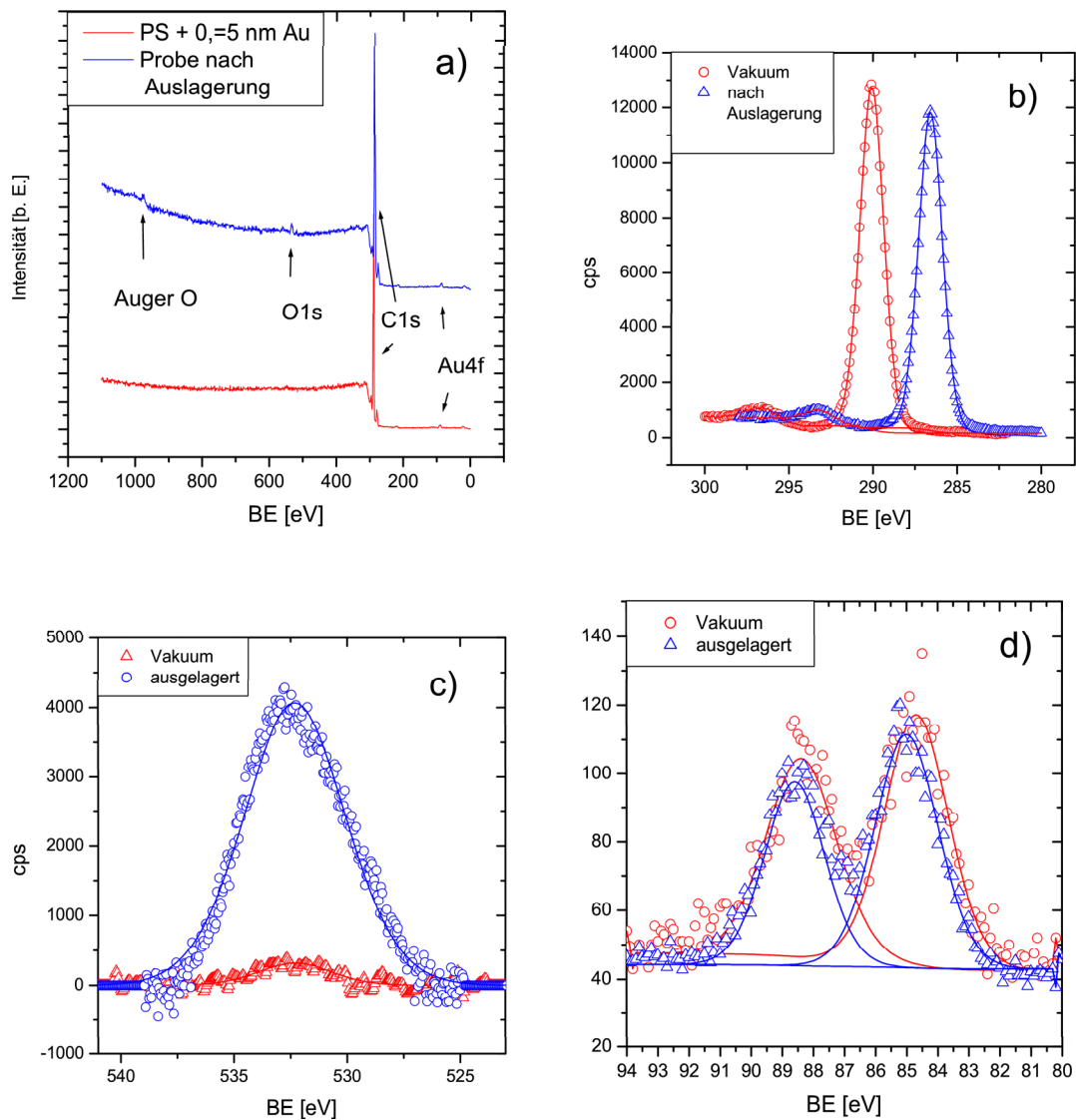


Abbildung 5.44: XPS-Untersuchungen einer an Luft ausgelagerten Probe. (a) Übersichtspektren vor und nach der Auslagerung; Detailspektren, der C1s- (b), O1s- (c) und Au4f- (d) Linien. Die O1s- (c) und Au4f-Linien (d) wurden auf die Ladungsverschiebung der C1s-Linie normiert. Nach der Auslagerung ist eine deutliche Zunahme des Sauerstoffsignals feststellbar. Außerdem hat sich die Aufladung reduziert.

5.3 Aufladungseffekte mittels XPS

Es wurde bereits im experimentellen Kapitel (4.2.1) darüber berichtet, dass sich durch die Röntgenstrahlung bei XPS-Messungen die dielektrischen Polystyrolfilme aufladen. Dieses wird deutlich an einer Verschiebung der bestimmten Bindungsenergie zu höheren Werten. Werden diese aufgeladenen Filme mit konstanter Heizrate erwärmt, so entlädt sich der Film wieder. Es wird gezeigt, dass diese Entladung mit dem Glasübergang korreliert ist.

Dieses Kapitel der Ladungseffekte bei XPS-Messungen von PS-Filmen ist zweigeteilt. Zunächst wird das Auf- und Entladeverhalten (Kap. 5.3.1) von reinen PS-Filmen beschrieben und mittels definierter Messgrößen wie der Entladungstemperatur T_{be}^* charakterisiert. Der zweite Teil dieses Kapitels (5.3.2) widmet sich den Ladungseffekten von mit Au metallisierten PS-Filmen.

5.3.1 Ladungsveränderungen des reinen PS-Filmes

Polymerfilme, wie jede dielektrische Schicht, werden durch Röntgenstrahlung in der XPS aufgeladen. Dieses wurde speziell für die polymeren Filme dieser Arbeit in Kapitel 4.2.1 gezeigt. In dieser Arbeit wurden Proben ohne Metall in der XPS durch die Röntgenstrahlung aufgeladen und dann mit konstanter Heizrate erwärmt. Zunächst soll der generelle Effekt beschrieben werden, der erstmalig in dieser Arbeit beobachtet wurde. In Abbildung 5.45 ist die gemessene Ladungsverschiebung und deren Linienbreite als Funktion der Temperatur aufgetragen. Diese PS1000-Probe wurde nach dem Aufladen mittels Röntgenstrahlung zunächst mit einer Heizrate von 1 K/min und danach in einem zweiten Schritt mit einer Heizrate von 10 K/min erwärmt. Man erkennt deutlich, dass sowohl die Verschiebung der C1s-Linie als auch deren Halbwertsbreite oberhalb 380 K stark abnimmt. In Analogie zur Einbetttemperaturbestimmung (Kap. 5.2.2) wurde mittels linearer Anpassungen eine Entladetemperatur T_{be}^* für die Linienverschiebung und T_{FWHM}^* für die Halbwertsbreite definiert.

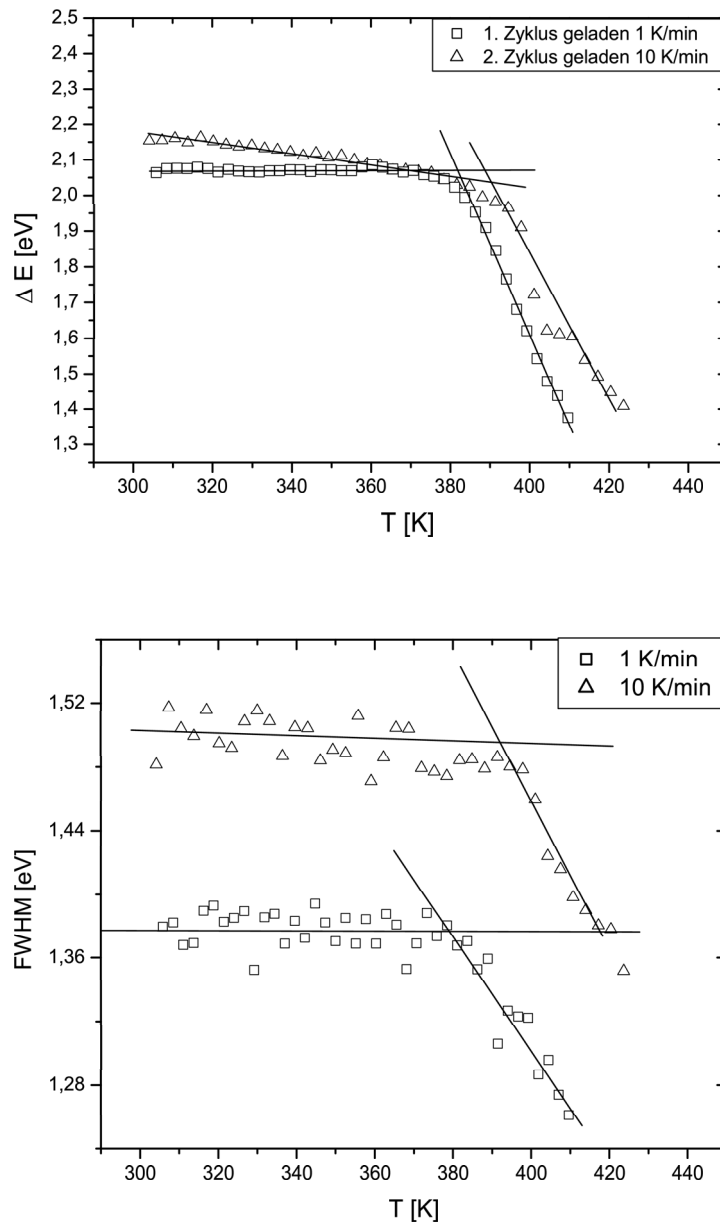


Abbildung 5.45: Ein mittels XPS bereits aufgeladener PS1000 Film wurde während der Messung einer Serie von C1s-Spektren mit 1 K/min und 10 K/min erwärmt. Man erkennt deutlich, dass die Ladungsverschiebung und die Linienbreite bei Temperaturen oberhalb 380 K abnimmt. Es wurde in Analogie zu der T^* -Definition ein Schnittpunkt zweier linearer Anpassungen definiert: T_{be}^* für die Ladungsverschiebung und T_{FWHM}^* für die Linienbreite.

In Abbildung 5.46 sind die Entladetemperaturen als Funktion der Heizrate gemeinsam mit den „onset“-Glasübergangstemperaturen, bestimmt mittels DSC, dargestellt. Die Entladungstemperaturen T_{be}^* und T_{FWHM}^* kommen zu im Rahmen des Fehlers identischen Werten. Sie befinden sich oberhalb der Glasübergangstemperaturen T_g .

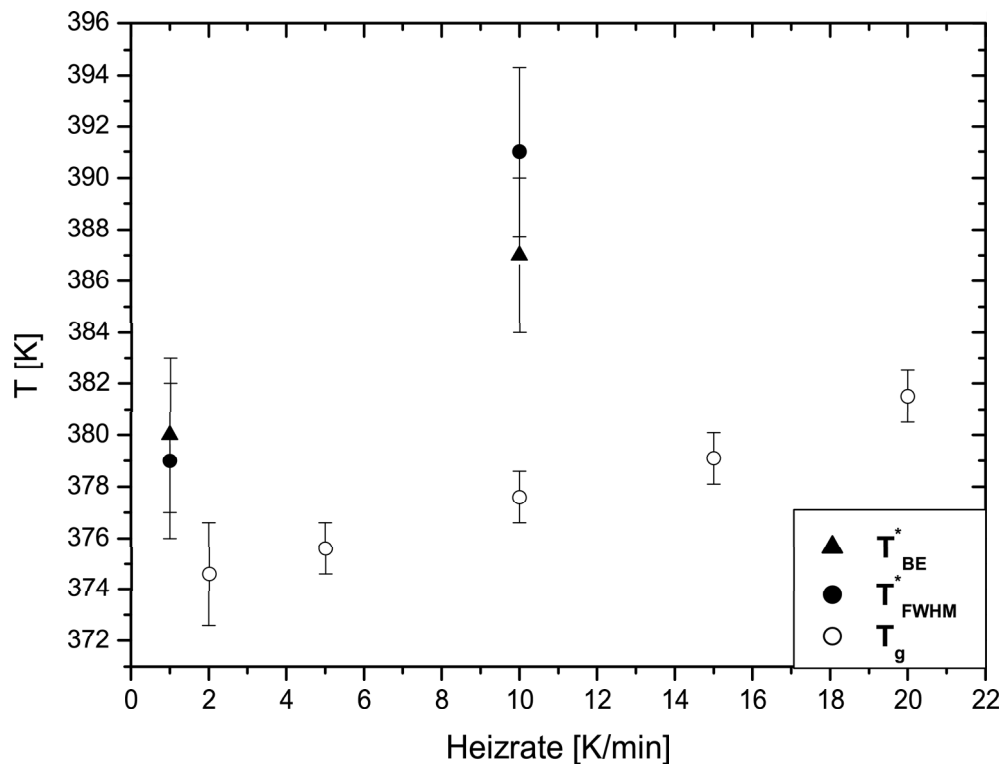


Abbildung 5.46: Die aus den Ladungskurven von Abbildung 5.45 gewonnenen Entladungstemperaturen T_{be}^* für die Linienverschiebungen und T_{FWHM}^* für die Linienbreite sind als Funktion der Heizrate aufgetragen. Zum Vergleich wurden mittels DSC bestimmte T_g (onset)-Werte mit aufgenommen. Die bestimmten T_{be}^* und T_{FWHM}^* sind im Rahmen des Fehlers gleich und liegen jeweils leicht oberhalb von T_g (onset).

Zur genaueren Überprüfung, inwiefern die Entladung mit T_g korreliert ist, wurden Experimente an einem kurz- und einem langkettigen PS durchgeführt, da hier große Unterschiede im jeweiligen T_g bestehen. In Abbildung 5.47 sind die Ladungsverschiebungen der C1s-Linie für PS3,7 und PS1000 dargestellt. Im Gegensatz zu dem zuvor präsentierten Entladungsexperiment wurde hier darauf verzichtet, die Proben vor der Wärmebehandlung einer Röntgenbestrahlung auszusetzen, damit eine etwaige röntgeninduzierte Vernetzung minimiert werden kann. Dieses ist gerade für das niedermolekulare PS von Bedeutung. Man erkennt, dass die Entladung für das niedrige Molekulargewicht deutlich vor der des hohen einsetzt. Es wurden wieder mittels des Schnittpunktverfahrens T_{be}^* -Werte bestimmt. Jedoch ist dieses Verfahren in diesem Fall nicht optimal, da die Kurven sich näherungsweise nicht aus zwei linearen Bereichen unterschiedlicher Steigung zusammensetzen lassen. In Abbildung 5.48 ist eine Ausschnittsvergrößerung der Ladungskurve von PS3,7 aus Abbildung 5.47 gezeigt. Als ein weiteres Maß zur Charakterisierung dieser Auf- und Entladekurven wurde der Beginn der Entladung sowohl durch das Einpassen einer Parabel zweiter Ordnung und Bestimmung des Scheitelpunktes als auch durch numerische Differentiation ersten Grades und Bestimmung des Nulldurchganges bestimmt. Beide Verfahren führten zu übereinstimmenden Werten. Diese Temperatur wird des Weiteren als Maximumtemperatur der Ladung $T_{max.BE}^*$ bezeichnet.

In Abbildung 5.49 sind die Entladetemperaturen T_{be}^* und die Maximumtemperaturen $T_{max.BE}^*$ als Funktion des Molekulargewichtes gezeigt. Es wurden außerdem die Glasübergangstemperaturen T_g der massiven Proben hinzugefügt. Man erkennt deutlich, dass alle Temperaturen ähnlich mit dem M_W ansteigen. Die T_g -Werte liegen jeweils zwischen den T_{be}^* - und $T_{max.BE}^*$ -Werten.

Zur Klärung, ob der beobachtete Entladungseffekt in Korrelation zum massiven Film oder zu dessen Oberfläche zu sehen ist, wurde eine Probe präpariert, bei der die Oberfläche leitfähig kontaktiert wurde, um eine Entladung über die Oberfläche zu bevorzugen. Des Weiteren tragen zur Interpretation dieses Effektes die Ladungsuntersuchungen an mittels Ar-Ionen modifizierten PS-Oberflächen bei (Abbildung 5.56). Es wurde ein PS1000-Film präpariert,

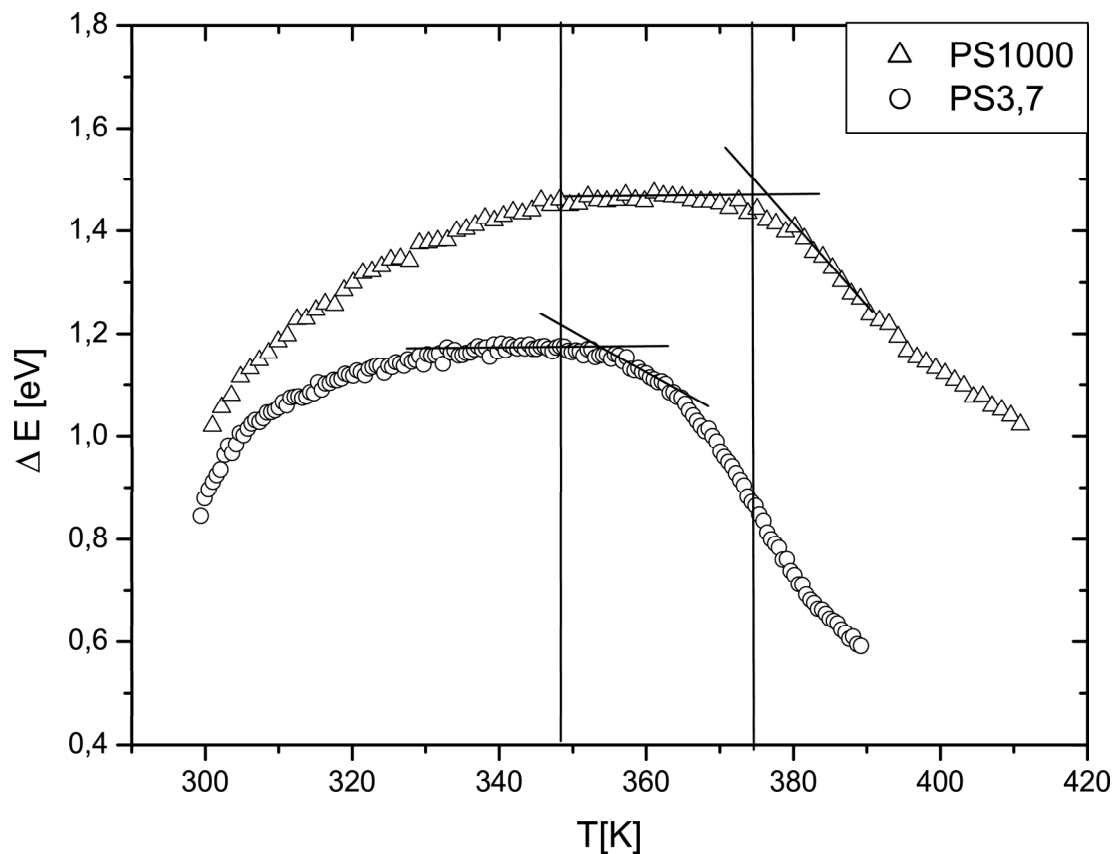


Abbildung 5.47: Zwei typische Kurven für PS3,7 und PS1000 der Verschiebung der C1s-Linie als Funktion der Zeit bzw. mit konstanter Heizrate der Temperatur. Die Proben laden sich auf und werden ab einer bestimmten Temperatur im Bereich vom jeweiligen T_g wieder entladen. Diese Proben wurden gezielt erst bei dem Heizschritt aufgeladen, um gerade für das niedermolekulare PS Strahlenschäden zu minimieren.

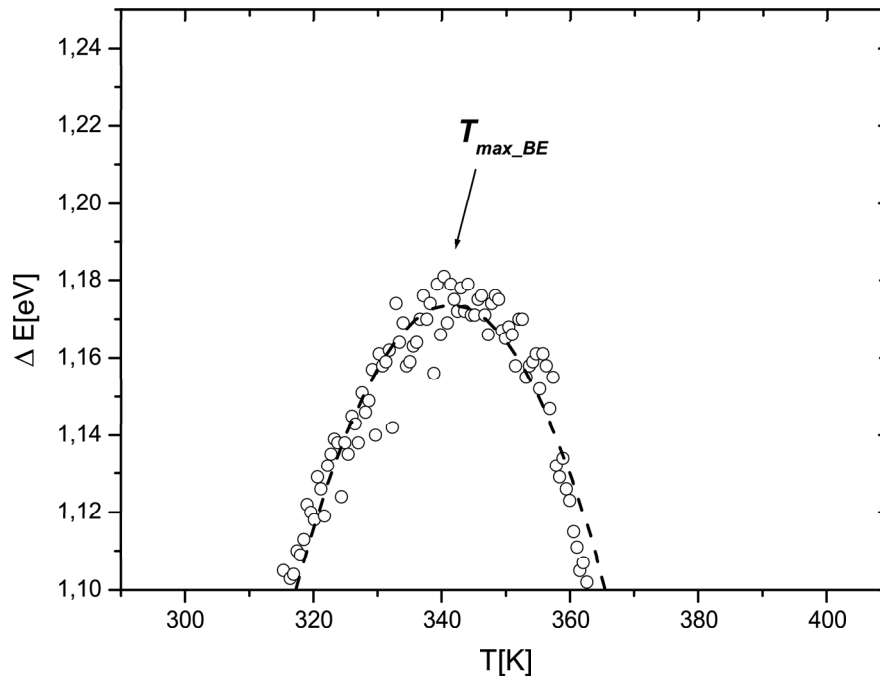


Abbildung 5.48: Vergrößerung der Ladungskurve von PS3,7 aus Abbildung 5.47. Es wurde eine Parabel den Messwerten angepasst.

dessen Kanten jeweils mittels Graphit zum geerdeten Probenhalter kontaktiert wurden, so dass eine mögliche Entladung über die Oberfläche vereinfacht wurde. In Abbildung 5.50 ist von diesem Experiment die Ladungsverschiebung als Funktion der Temperatur dargestellt. Das Heizen erfolgte mit einer Rate von 1 K/min. Im Inset ist eine Ausschnittsvergrößerung zur Bestimmung der Maximumtemperatur $T_{max.BE}^*$ gezeigt. Es konnte eine Entladetemperatur von $T_{be}^* = (374 \pm 4)$ K und eine Maximumtemperatur von $T_{max.BE}^* = (359 \pm 3)$ K bestimmt werden. Diese Werte entsprechen denen ohne die besondere Oberflächenkontaktierung in Abbildung 5.49.

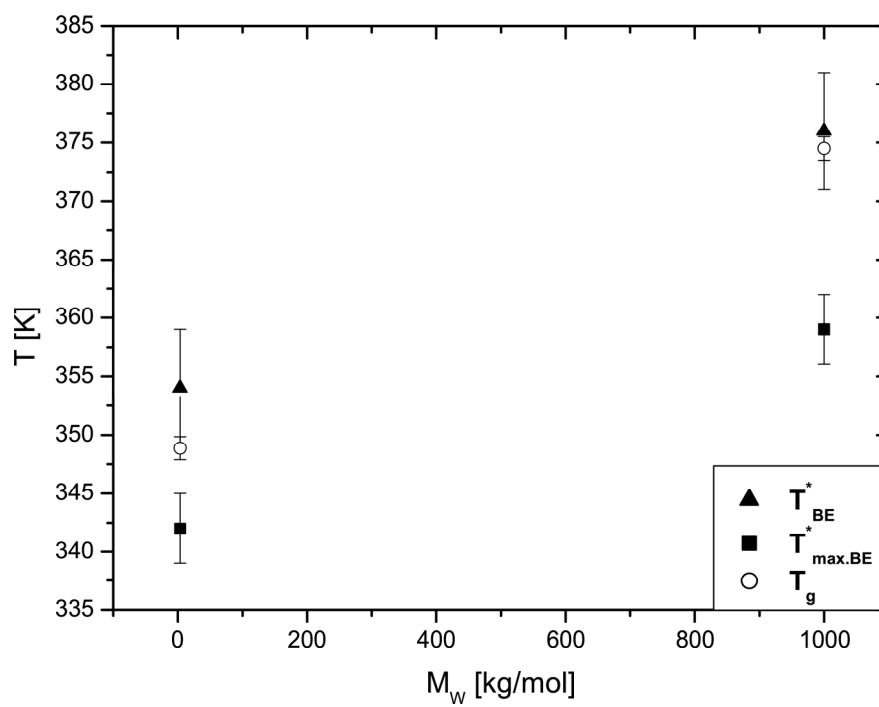


Abbildung 5.49: Die aus den einzelnen Ladungsprofilen gewonnenen Entladungstemperaturen T_{be}^* und $T_{max.BE}^*$ als Funktion des Molekulargewichtes. Zum Vergleich wurden die jeweiligen Glasübergangstemperaturen T_g des Volumens eingetragen.

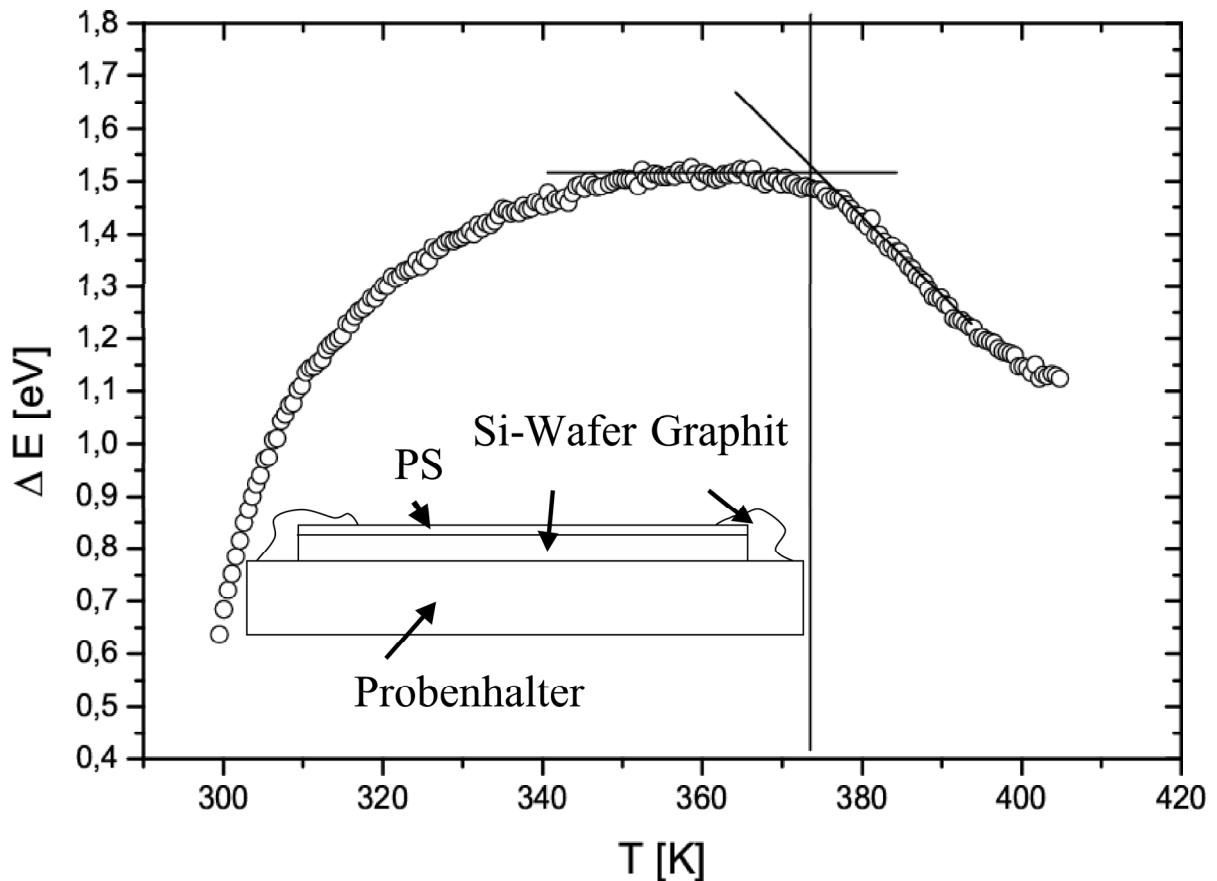


Abbildung 5.50: Zur Überprüfung, ob die Entladung bei höheren Temperaturen primär über die Oberfläche erfolgt, wurde der Rand der Oberfläche mittels Graphit zum leitenden Probenhalter kontaktiert. Es konnte eine Entladetemperatur von $T_{be}^* = (374 \pm 4)$ K und eine Maximumtemperatur von $T_{max.BE}^* = (359 \pm 3)$ K bestimmt werden. Diese Werte entsprechen denen ohne die besondere Oberflächenkontaktierung in Abbildung 5.49.

5.3.1.1 Einfluss der polymeren Schichtdicke

In Abbildung 5.51 sind die Auf- und Entladeprofile für drei Schichtdicken von PS1000 von 20 nm bis 5000 nm gezeigt. Die eine Schichtdicke ist mit 20 nm unterhalb des Gyrationradius von $R_G = 47$ nm. Im unteren Teil der Abbildung sind die angepassten T_{be}^* - und $T_{max.BE}^*$ -Werte gezeigt. Man erkennt eine schwache Erniedrigung von $T_{max.BE}^*$ und T_{be}^* für die Probe mit $d = 20$ nm.

In Abbildung 5.52 sind die maximalen Linienverschiebungen der Aufladung der Filme dargestellt. Sie nimmt mit der Schichtdicke zu und scheint für größere Dicken in die Sättigung zu gehen. Die Daten wurden mit einer Exponentialfunktion angepasst.

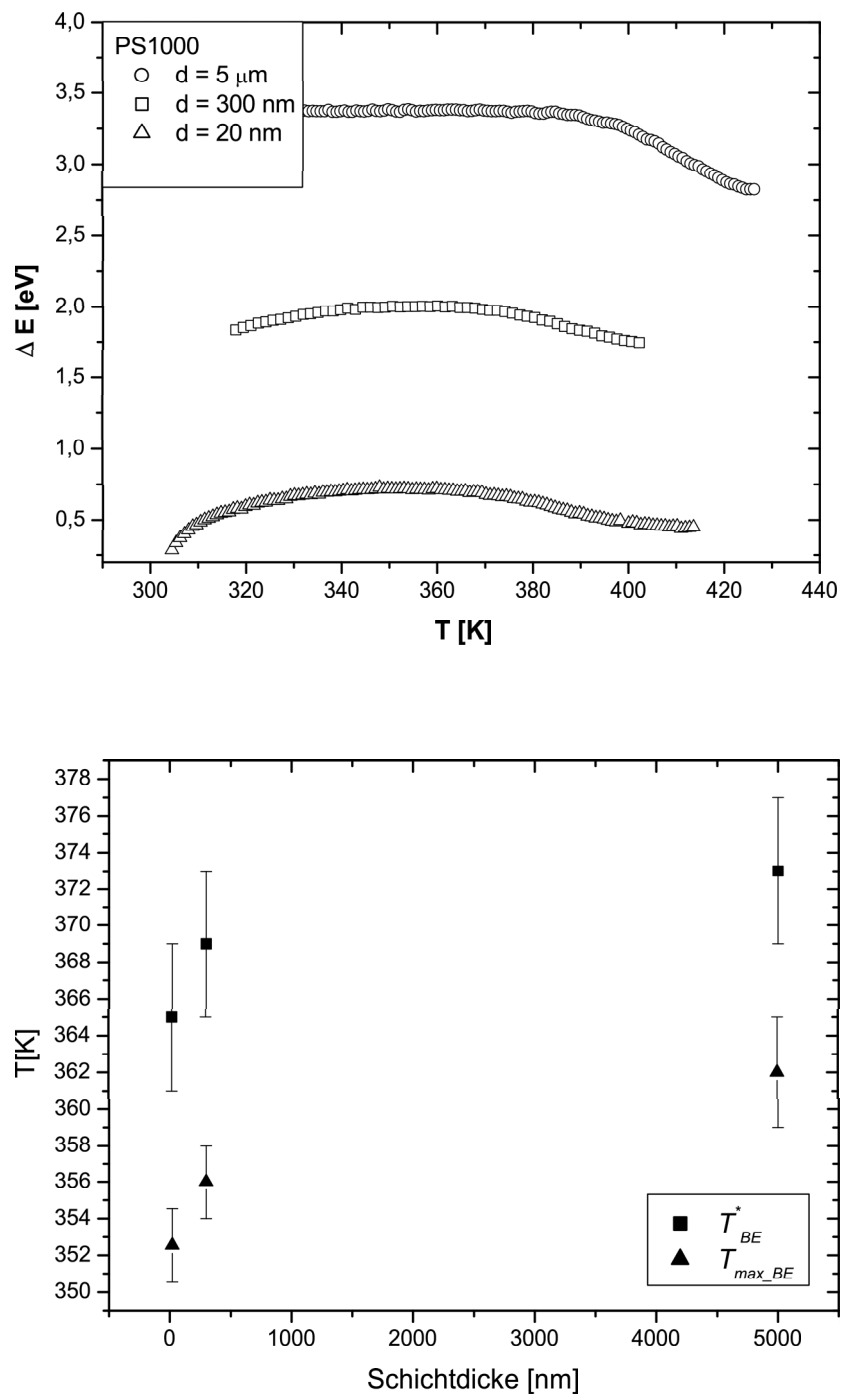


Abbildung 5.51: XPS-Auf- und Entladeprofile für drei Schichtdicken PS1000 von $d = 20$ bis $d = 5 \mu\text{m}$. Die absolute Ladungsverschiebung nimmt mit der Schichtdicke zu.

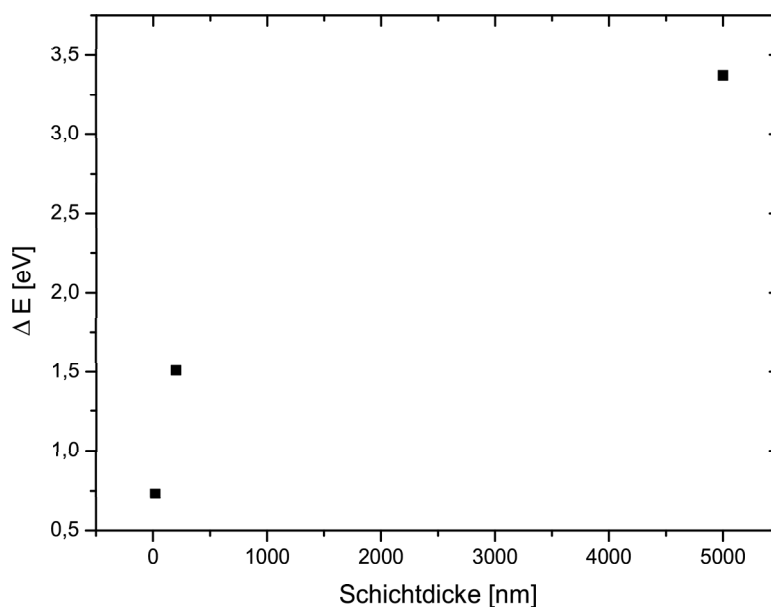


Abbildung 5.52: Die maximale Ladungsverschiebung nimmt mit der Schichtdicke zu.

5.3.2 Aufladung mit Metallbedeckung (Au)

Da im vorherigen Kapitel über die mittels XPS bestimmten Linienverhältnisse das Einbetten von edelmetallischen Clustern untersucht wurde, wird in diesem Teilkapitel nun auf die Ladungsverschiebung von metallisierten Proben eingegangen. Im Gegensatz zu den reinen PS-Filmen konnten bei den metallisierten Filmen weitere Linien detektiert werden, so dass zunächst analysiert werden soll, ob sich Änderungen zwischen der C1s- und Au4f-Linienverschiebung einstellen. Abbildung 5.53 zeigt eine XPS-Messserie eines mit einer nominellen Schichtdicke Au $d_n = 0,1$ nm bedampften PS1000-Filmes. Es sind die Linienlagen der C1s und der Au4f_{7/2} als Funktion der Messzeit dargestellt. Beide Linienverschiebungen sind mit der Zeit zu größeren Werten hin verschoben. Zur genaueren Betrachtung wurde ein $\Delta E = BE(C1s) - BE(Au4f_{7/2}) - \Delta E(t=0 \text{ min})$ als Funktion der Messzeit aufgetragen. Man erkennt, dass sich dementsprechend beide Linien mit der Zeit gleich verschieben. Weil bei den ge-

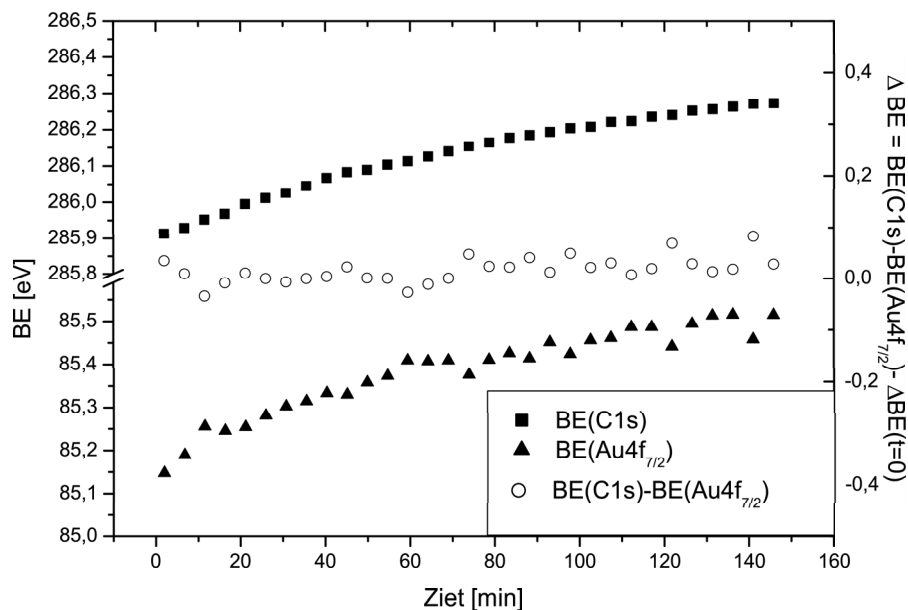


Abbildung 5.53: Darstellung der XPS-Messserie eines mit Au bedampften PS-Filmes. Die C1s- und Au4f_{7/2}-Linie und deren normierte Differenz sind als Funktion der Messzeit dargestellt. Die normierte Differenz der beiden Linien zeigt keine Veränderung mit der Messzeit. Somit erfolgt für beide Linien in erster Näherung die gleiche Verschiebung durch die Aufladung.

wählten geringen nominellen Au-Schichtdicken das größte Signal im XPS-Spektrum vom Kohlenstoff kommt, wird im Folgenden die Ladungsverschiebung wie bei den nicht metallisierten Proben mit der C1s-Linie durchgeführt.

Die Frage, die sich zunächst stellt, ist, inwiefern unterschiedliche Bedeckungen, also unterschiedliche Clustergrößen und -dichten, die Ladungsverschiebung beeinflussen und ab wann man eine Perkolations der Cluster beobachten kann, so dass es zu keiner Aufladung kommt. Dazu wurde eine Messserie an PS1000-Filmen, die mit unterschiedlichen nominellen Au-Schichtdicken bedampft wurden, durchgeführt. Abbildung 5.54 (oben) zeigt die Ladungsverschiebung dieser Messserie als Funktion der Messzeit und dementsprechender Bestrahlungszeit. Die Messserie erfolgte an einer Probe, die sukzessive mit höheren nominellen Schicht-

dicken bedampft wurde.

Der untere Teil von Abbildung 5.54 gibt die mittlere Ladungsverschiebung als Funktion der nominellen Au-Schichtdicke an. Für die nicht metallisierte Probe wurde die asymptotische Ladungsverschiebung gewählt. Diese steigt an und hat ein Maximum für $d_n = 0,5$ nm. Mit höheren nominellen Schichtdicken nimmt ΔE wieder ab und liegt für $d_n = 1,5$ nm unterhalb der Aufladung des reinen PS-Filmes. Es ist sogar davon auszugehen, dass keine Verschiebung vorherrscht. Dieses spricht für eine leitfähige Schicht auf dem PS-Film. Somit ist davon auszugehen, dass bei einer nominellen Schichtdicke von 1,5 nm die elektrische Perkolationschwelle bereits erreicht oder gar überschritten ist.

Nun wird näher auf das thermische Verhalten der unterschiedlichen Au-Bedeckungen eingegangen. In Kapitel 5.2.6 wurde ein Anstieg der Einbetttemperatur mit der nominellen Au-Schichtdicke beobachtet. In Abbildung 5.55 ist die Ladungsverschiebung als Funktion der Temperatur für diverse Au-Schichtdicken aufgetragen. Die Untersuchungen erfolgten jeweils bei einer Heizrate von 0,5 K/min. Die dazugehörigen Intensitätsverläufe sind in Abbildung 5.25 dargestellt. Die Ladungsprofile haben einen Verlauf, der vergleichbar ist mit dem der nicht metallisierten Proben. Die mit $d_n = 1,5$ nm metallisierte Probe hat einen besonderen Verlauf angenommen, d.h. die Probe war zunächst nicht aufgeladen, aber oberhalb von 360 K konnte eine Ladungsverschiebung beobachtet werden, die mit zunehmender Temperatur weiter zunimmt. Aus den Messkurven wurden T_{be}^* und $T_{max.BE}^*$ bestimmt.

In Kapitel 5.2.9 wurden Einbettuntersuchungen an mit Ar-Ionen beschädigten Oberflächen getätigt. Zu den dort präsentierten Intensitätsprofilen sind in Abbildung 5.56 die bestimmten Ladungsverschiebungen dargestellt. Die untere Abbildung zeigt die bestimmten T_{be}^* - und $T_{max.BE}^*$ -Werte als Funktion der Ionendichte. Die nominellen Au-Schichtdicken betragen $d_n = 0,03-0,04$ nm. Es wurde bei beiden Werten im Gegensatz zu der Einbetttemperatur T^* keine Veränderung mit der Ionendichte beobachtet.

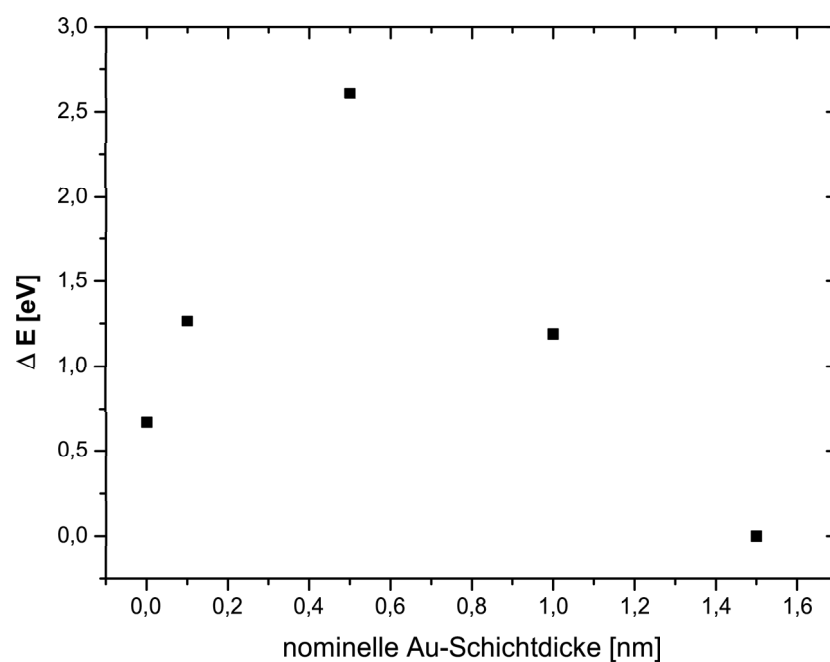
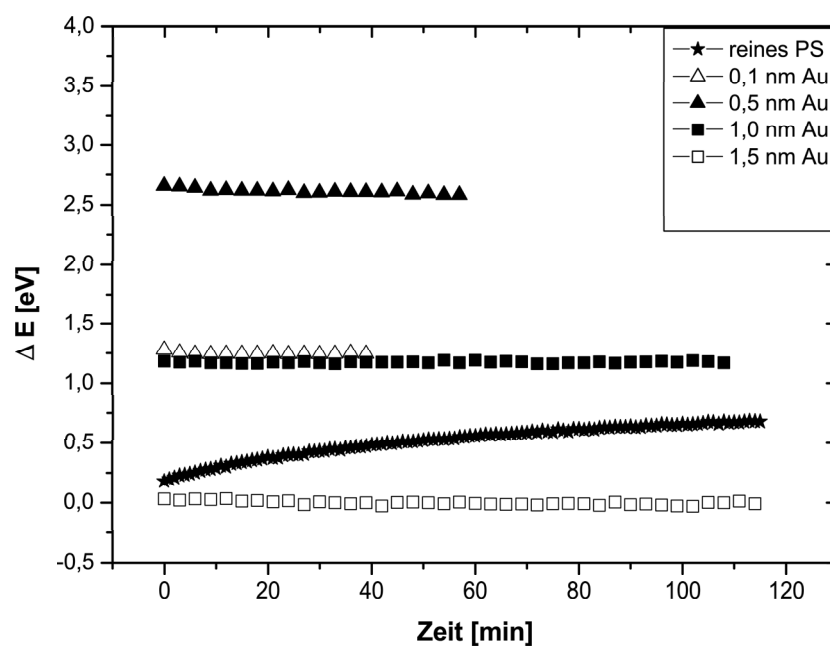


Abbildung 5.54: oben: Aufladung in der XPS für unterschiedliche Bedeckungen mit Gold als Funktion der Zeit. unten: Energiewerschiebung ΔE als Funktion der nominellen Schichtdicke Au.

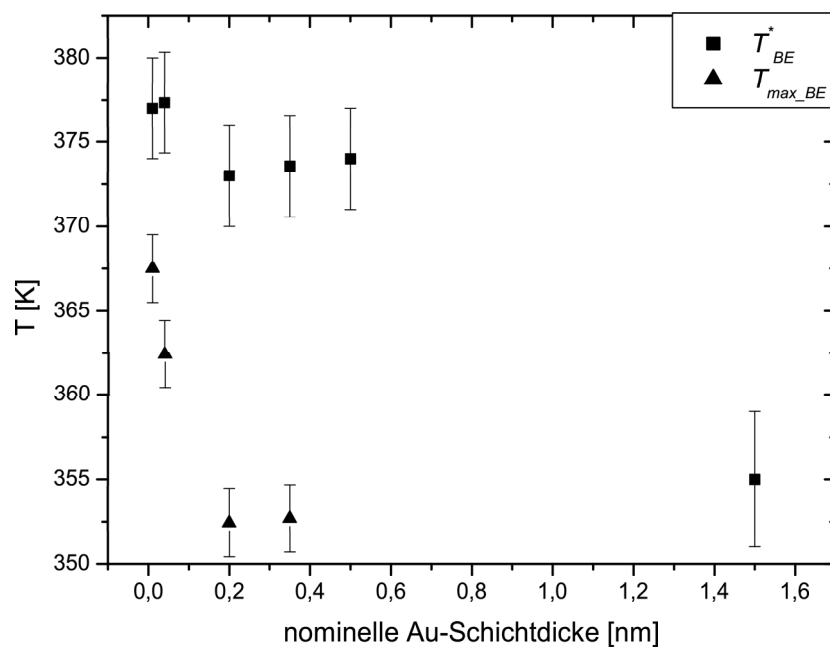
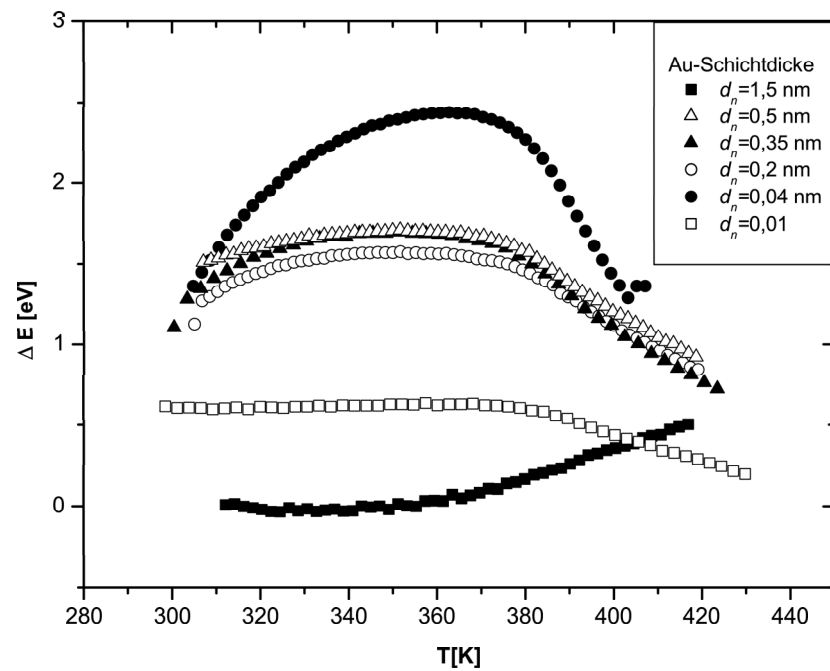


Abbildung 5.55: Oben: Auf- und Entladeprofile für verschiedene Metallbedeckungen. Unten: Die bestimmten Entladetemperaturen als Funktion der nominellen Schichtdicke des aufgedampften Goldes.

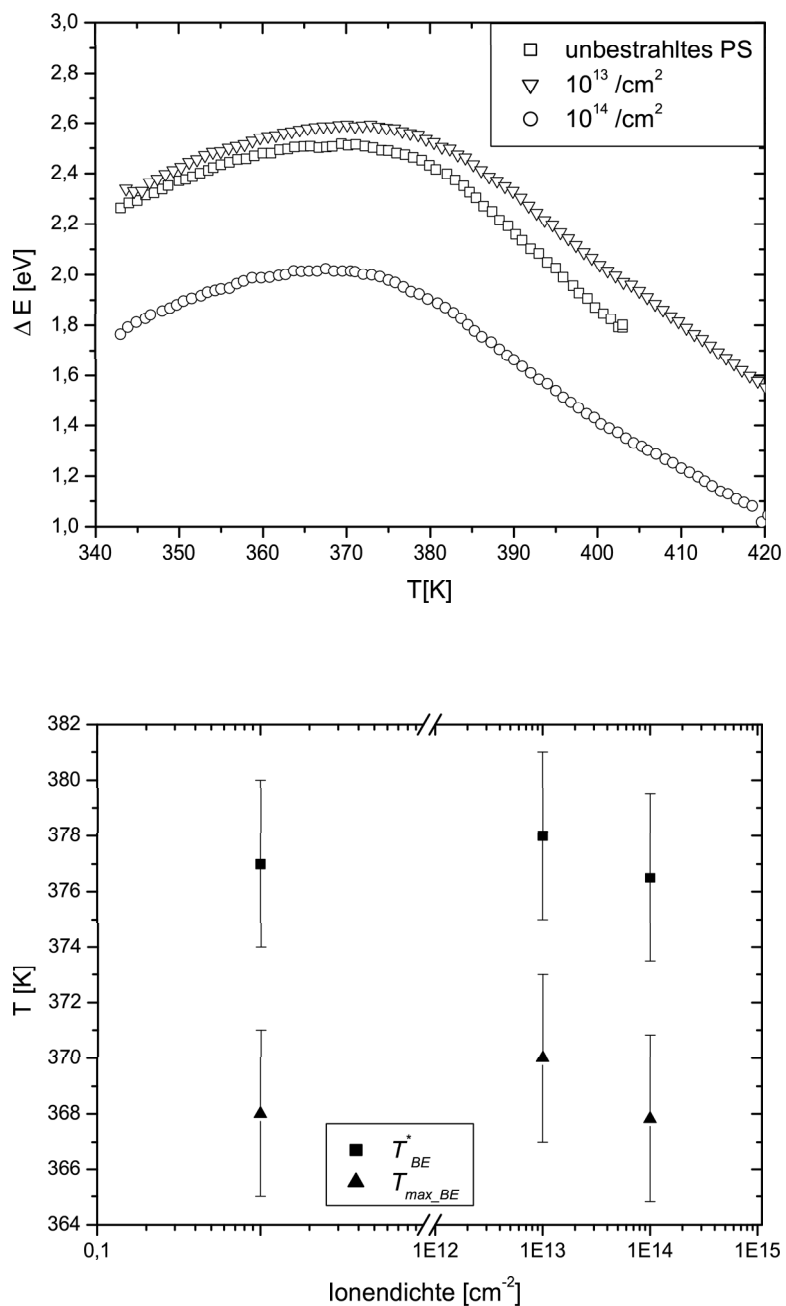


Abbildung 5.56: oben: Ladungsverschiebung der C1s-Linie als Funktion der Temperatur bei konstanter Heizrate von mittels Ionenbestrahlung beschädigter PS212-Oberflächen. unten: Die bestimmten $T_{max, BE}^*$ - und T_{be}^* -Werte als Funktion der Ionendichte. Die unbeschädigte Probe wurde in der logarithmischen Darstellung bei einer Dichte von 1 cm^{-2} eingetragen.

6 Diskussion und Vergleich

In diesem Kapitel werden die in den vorherigen Kapiteln präsentierten experimentellen Ergebnisse diskutiert und mit anderen Arbeiten verglichen. Dabei wird zunächst auf das Wachstum der Edelmetalle auf Polystyrol eingegangen (6.1), bevor die Ergebnisse der Einbettuntersuchungen diskutiert werden (6.2). Diesem wichtigen Teilkapitel folgt die Diskussion der Ladungsverschiebung während der XPS-Analyse (6.3).

6.1 Wachstum von Edelmetallen auf Polystyrol

Der erste Prozess der Metallisierung ist die Kondensation des Metalles auf dem Substrat. Zur Analyse der Adsorptionsenergie und des Einflusses des Molekulargewichtes sowie der Kettenendenkonzentration an der Oberfläche auf die Kondensation wurden mit dem instabilen Isotop Ag^{110m} Kondensationsuntersuchungen mit einer Abscheidung im Submonolagenbereich durchgeführt. Grundlage dieser Untersuchungen ist die in der Dissertation von A. Thran [Thran 2000] geäußerte Vermutung, dass Kettenenden als besondere Keimzentren der Kondensation fungieren. Um den Einfluss von Kettenenden auf die Kondensation darzustellen, wurden in dieser Arbeit Polystyrole unterschiedlicher Länge analysiert. Wie schon in Kapitel 5.1.3 beschrieben, variiert die Konzentration der Kettenenden von $1,6 \cdot 10^{13}/\text{cm}^2$ für PS3,5 und $5,6 \cdot 10^{10}/\text{cm}^2$ für PS1000. Somit sollte eine bevorzugte Kondensation an Kettenenden einen höheren Kondensationskoeffizienten für Ag auf PS3,5 erwarten lassen. Die Kondensationsuntersuchungen zeigen keine Unterschiede mit variiertem Molekulargewicht.

Somit kann eine bevorzugte Kondensation an Kettenenden für das System Polystyrol-Silber ausgeschlossen werden (Abb. 5.9). Die Sec-Butylendgruppen der verwendeten monodispersen Polystyrole scheinen keinen Einfluss auf die Kondensation zu haben. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit dem Ergebnis der TEM-Untersuchungen des Wachstums von Au auf PS3,5 und PS1000 (Kap. 5.1.1). Es konnte gezeigt werden, dass das Wachstum von Au auf Polystyrol unabhängig vom Molekulargewicht ist, da kein Unterschied in Clusterdichte und -größe festgestellt wurde, welche sich deutlich bei präferenzzieller Nukleation an den Kettenenden zeigen sollte.

Eine weitere Motivation für die morphologischen Untersuchungen an den Au-Schichten auf PS-Filmen mit unterschiedlichem Molekulargewicht lag im Kettenendenanreicherungsmodell [Mayes 1994], welches eine Erniedrigung der Glasübergangstemperatur T_g an der Oberfläche erklären kann. Eine Diskussion der Ergebnisse im Zusammenhang mit diesem Modell findet in Kapitel 6.2.7 gemeinsam mit der Molekulargewichtsabhängigkeit der thermischen Einbettung statt.

Die beobachteten Clustergrößen und -dichten sind vergleichbar mit denen, die von K. Behnke [Behnke 2000] mittels Abscheidung von Au auf dem Polyimid PMDA-ODA bestimmt wurden. Die Cluster für nominelle Bedeckungen unterhalb 0,2 nm sind nahezu sphärisch. Dass es sich bei den Clustern tatsächlich um sphärische und nicht halbsphärische Partikel handelt, geht aus der TEM-Analyse unter verschiedenen Winkeln hervor (Abbildung 5.5). Ein weiterer Beweis für sphärische Cluster ist die Übereinstimmung zwischen der mittels TEM bestimmten Clusterdurchmesser und der Dicke der Goldschicht, die aus oberflächenempfindlicher Röntgenstreuung gewonnen wurde [Weber 2003]. Außerdem zeigen Querschnittsanalysen im TEM von mit Au metallisiertem TMC-Polycarbonat deutlich sphärische Cluster [Zaporotchenko 2000b].

Die XPS-Analyse ergab keine Veränderung der Au4f- und C1s-Bindungsenergien mit der nominellen Au-Schichtdicke (Kapitel 5.1.2). Weil auch keine Veränderung in der $\pi - \pi^*$ -Linie des Phenylringes zu beobachten war, ist zu schließen, dass es im Rahmen der Messgrenzen

der XPS zu keiner chemischen Wechselwirkung zwischen den Au-Clustern und der Polystyroloberfläche gekommen ist.

Untersuchungen am Polyimid PMDA-ODA zeigen keine chemische Wechselwirkung zwischen der polymeren Oberfläche und dem aufgedampften Gold [Strunskus-1996]. PMDA-ODA besitzt durch die Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen eine größere Reaktivität zu Polystyrol. Deshalb kann man davon ausgehen, dass die Annahme, dass es zu keiner chemischen Bindung zwischen Au und dem Polymer kommt, auch gerade auf Polystyrol zutrifft. Dies geht außerdem konform mit den temperaturabhängigen Kondensationsuntersuchungen mit dem Radiotracer $\text{Ag}^{110\text{m}}$. Die aus den linearen Anpassungen in der Arrheniusauftragung der Kondensationskoeffizienten gewonnenen Aktivierungsenergien Q mit $Q = 0,19 \text{ eV} \pm 0,02 \text{ eV}$ für PS3,5 und $Q = 0,20 \text{ eV} \pm 0,02 \text{ eV}$ für PS1000 entsprechen typischen van-der-Waals Bindungsenergien. Die gemessenen Werte liegen im gleichen Größenbereich derer, die mit $Q = 0,12 \pm 0,01 \text{ eV}$ für TMC-Polycarbonat und $Q = 0,16 \pm 0,01 \text{ eV}$ für TMBPA-Polycarbonat bestimmt wurden [Thran 2000].

6.2 Einbetttemperatur T^*

Dieses Teilkapitel der Diskussion beschäftigt sich mit der Interpretation und Diskussion der Einbettuntersuchungen aus Kapitel 5.2. Zunächst wird erörtert, inwiefern die Abnahme des XPS-Intensitätsverhältnisses r zu höheren Temperaturen hin zu interpretieren ist (6.2.1). Danach wird kurz auf die einzelnen Bereiche des Einbettens eingegangen 6.2.2. Im Anschluss wird der Einfluss der Röntgenstrahlung, die zur Messung verwendet wird, auf die Einbettuntersuchungen diskutiert. In Kapitel 6.2.4 wird der Anstieg der Einbetttemperatur mit der nominellen Schichtdicke untersucht und anschließend der Zusammenhang zwischen T_g und T^* erörtert (6.2.5). Im Anschluss erfolgt die Diskussion der Viskositätsbestimmung aus den isothermen Messungen (6.2.6). Danach wird im Zuge mehrerer Modelle die gewonnene Molekulargewichtsabhängigkeit von T^* diskutiert (6.2.7). In Kapitel 6.2.8 wird der Einfluss

der polymeren Schichtdicke dargestellt. Dieses Teilkapitel schließt mit der Diskussion der Einbettuntersuchungen an den ausgelagerten Proben (6.2.9).

6.2.1 Gründe der Abnahme des XPS-Intensitätsverhältnisses mit steigender Probertemperatur

Das in Kapitel 5.2 vielfach erwähnte XPS-Intensitätsverhältnis $r(T)$ stellt das Verhältnis der Intensität der Metallhauptlinie mit der C1s-Linie dar. Dabei rührt das Metallsignal von dem auf dem Polymer abgeschiedenen Metall her, während das C1s-Signal seine Ursache in dem kohlenstoffhaltigen Polymer selbst hat. Die beobachtete Abnahme von $r(T)$ mit steigender Temperatur kann zweierlei Ursachen besitzen:

1. Zum einen tritt eine solche Abnahme in $r(T)$ ein, wenn im Falle von Gold die Au4f-Elektronen durch eine Polymerschicht gestreut werden. Die inelastisch gestreuten Elektronen besitzen eine verminderte kinetische Energie, wenn sie vom Analysator detektiert werden, so dass sie nicht mehr zur Intensität der eigentlichen Linie beitragen. Dies wäre der Fall, wenn der Cluster mit einer Polymerschicht umgeben ist. Dabei ist bei Clustern mit Radien kleiner als die Persistenzlänge des Polystyrols schwer zwischen einem Überziehen der Cluster mit Polymer oder einem Einbetten zu unterscheiden. Dieses ist jedoch auch nicht im Rahmen dieser Arbeit notwendig, da für beide Prozesse langreichweitige Kettenbeweglichkeiten von Nöten sind.
2. Zum anderen ist ein solches Absinken in $r(T)$ vorstellbar, wenn ein Cluster thermisch induziert durch diffundierende einzelne Atome und kleine Cluster wächst oder sich längliche Partikel aufgrund der größeren Oberflächenspannung zum Polymer nach Schmelzen oder Oberflächendiffusion zu einem sphärischen Cluster umformen. In diesem Fall nimmt die Oberflächenbedeckung von Au auf dem Polymer ab. Somit detektiert der Analysator eine höhere C1s- und eine verminderte Au4f-Intensität. Außerdem wirkt verstärkend, dass auf Grund der geringeren freien Weglänge der Elektronen im Me-

tall Elektronen aus dem Inneren der Cluster mit deren Größenzunahme an äußeren Metallatomen inelastisch gestreut werden. Dieses verursacht eine Reduzierung in der gemessenen Intensität.

Dieser Fall der Intensitätsabnahme lässt sich sehr gut im Falle von Au-Clustern auf Graphit beobachten (Kap. 5.2.3). Es kann davon ausgegangen werden, dass keine Metallpartikel in die Graphitoberfläche eingebettet werden. Außerdem ist im gewählten Temperaturbereich Interkalation auszuschließen [Shikin 2000]. Daher lassen sich alle Veränderungen im Intensitätsverhältnis $r(T)$ morphologischen Veränderungen der Oberflächenbedeckung der Metallpartikel auf dem Polymer zuordnen. Die XPS-Messungen als Funktion der Temperatur ergaben einen ähnlichen Verlauf wie der Anfangsbereich der Messungen an den Metall-Polystyrol-Proben, d.h. in der 1. Ableitung von $r(T)$ gibt es eine Unstetigkeit. Diese liegt bei $T_{Graphit}^* = (390 \pm 4)$ K für $d_n=0,04$ nm und $T_{Graphit}^* = (397 \pm 3)$ K für $d_n=0,5$ nm.

$T_{Graphit}^*$ lässt sich mit einer Temperatur interpretieren, ab der die Metallpartikel durch ein teilweises Schmelzen oder erhöhte Oberflächendiffusion wegen der hohen Oberflächenspannung sphärischer werden. Wie oben beschrieben nimmt dann $r(T)$ ab. Diese Vermutung wird durch die TEM-Untersuchungen von Au auf amorphem Kohlenstoff bestätigt (Abb. 5.14). Dort kann man deutlich eine Abnahme der Bedeckung und eine Veränderung der Clusterform beobachten. Die gemessenen Temperaturen für diesen Prozess von ca. 390 - 400 K liegen im beobachteten Bereich des Quasischmelzens der Cluster [Buffat 1976, Krakow 1994, Ercolessi 1991]. Beim Quasischmelzen gehen die Cluster nicht in die Schmelze über. Es ändert sich vielmehr innerhalb kurzer Zeitintervalle die Orientierung [Krakow 1994]. Die Quasischmelztemperatur steigt mit der Clustergröße an.

Wenn in dem beobachteten Temperaturintervall von $T_{Graphit}^*$ Cluster ihre Orientierung durch Umordnungsprozesse innerhalb weniger Sekunden wechseln können, dann spricht vieles dafür, dass Cluster unterschiedlicher Form sich zu sphärischen umformen können.

3. Des Weiteren könnte eine Abnahme des XPS-Intensitätsverhältnisses r bei Desorption von Au-Atomen von der Polymeroberfläche auftreten. Durch einen solchen Effekt nimmt die Anzahl an Au-Atomen ab und dementsprechend auch r .

Das Absinken des XPS-Intensitätsverhältnisses mit höheren Temperaturen von edelmetallischen Clustern auf Polystyrol kann mit einem Einbettprozess und dementsprechend mit einer Intensitätsminderung durch eine Polymerschicht oberhalb der Cluster in Einklang gebracht werden:

1. Würde die beobachtete Abnahme von $r(T)$ auf Polystyrol als Ursache Veränderungen in der Clustermorphologie haben, dann würde dies das Experiment, bei dem zunächst Au und danach Cu aufgedampft wurde, nicht erklären (Kap. 5.2.8). Die bestimmten T^* -Werte für beide Metalle sind im Rahmen des Fehlers gleich.
Angenommen, die Au-Cluster wären bei dem ersten Heizschritt nicht eingebettet worden, sondern wären durch Umformprozesse sphärischer geworden oder durch Oberflächendiffusion von einzelnen Au-Atomen gewachsen und würden sich immer noch auf der Oberfläche befinden, dann würden sie als Kondensationskeime für das vor dem zweiten Heizschritt aufgedampfte Cu fungieren. Nun hat man bei der zweiten Heizrampe den gleichen T^* -Wert bestimmt. Dies steht jedoch im Widerspruch zu der Annahme, dass die Au-Cluster an der Oberfläche mit Cu-Atomen beschichtet wurden. Würden die Cluster nur ihre Morphologie verändert haben, dann hätte ein größerer Cluster bestehend aus Cu- und Au-Atomen durch seine zugenommene Größe eine erhöhte Schmelz- und Quasischmelztemperatur [Buffat 1976], was jedoch nicht beobachtet wurde.
2. Eine Desorption von Au-Atomen kann als Ursache der Intensitätsabnahme ausgeschlossen werden. Die bestimmte Adsorptionsenergie von 0,4 eV (Kapitel 5.1.3) liegt eine Größenordnung oberhalb der thermischen Energie ($\approx 30\text{meV}$) in dem für die Untersuchungen verwendeten Temperaturbereich.

3. Ein weiteres Argument gegen morphologische Ursachen der XPS-Intensitätsabnahme mit steigender Temperatur liefern die TEM-Untersuchungen an erwärmten metallisierten PS-Filmen. Diese Proben zeigen keine Veränderung bzgl. der Clusterdichte und -größenverteilung (Kap. 5.2.3). Es wurde selbst bei sehr asphärischen Au-Partikeln, wie es bei einer nominellen Schichtdicke $d_n = 1$ nm der Fall ist, keine Veränderung der Clusterform detektiert (Abb. 5.16). Das beobachtete Verhalten steht im Gegensatz zu dem von Au auf amorphem Kohlenstoff. Dies lässt den Schluss zu, dass bei Clustern, die gänzlich von einer Polymermatrix umgeben sind, Umordnungsphänomene nicht unbedingt vollständig verhindert, aber stark behindert sind.
4. Das stärkste Argument, dass T^* für Polystyrol einen Einbettvorgang widerspiegelt, liegt in der Molekulargewichtsabhängigkeit von T^* . Diese M_W -Abhängigkeit macht sich sowohl direkt bei den monodispersen Filmen als auch bei deren bimodalen Mischungen bemerkbar. Die T^* Werte ließen sich jeweils mit der jeweiligen theoretischen Beziehung für T_g anpassen, d.h. die Molekulargewichtsabhängigkeit der monodispersen Filme konnte mit der Fox-Flory-Beziehung (Gl. 2.10) und die der bimodalen Mischungen mit der Gordon-Taylor-Beziehung (Gl. 2.11) angepasst werden. Sollte T^* einem Umordnungsprozess des Metalles auf der Polymeroberfläche, welcher im TEM nicht beobachtet wurde, zuzuordnen sein, so könnte dieser eine Molekulargewichtsabhängigkeit nicht erklären.

Hinzu kommt, dass T^* auch für die beiden Polycarbonate BPA und TMC mit dem jeweiligen T_g korreliert [Zaporojtchenko 2001].

5. In [Zaporojtchenko 2001] wurde mittels eines XPS-Tiefenprofils von Cu-Clustern in BPA-Polycarbonat gezeigt, dass die Cluster nach einer thermischen Behandlung mit einer Polymerschicht umgeben sind. Dies spricht für einen thermischen Einbettprozess bei T^* .
6. Hinzu kommt, dass die beobachteten $T_{Graphit}^*$ 20 - 30 K oberhalb der T_g Werte der Polystyrole liegen, wobei auf beiden Substraten vergleichbare Clustergrößen und -dichten

gefunden worden sind. Folglich kann man davon ausgehen, dass Umformungsmechanismen der Cluster auf PS bei der Bestimmung von T^* nur eine untergeordnete Rolle spielen (6.2.4).

Somit konnte gezeigt werden, dass T^* als eine Einbetttemperatur zu interpretieren ist. Dieses gilt zunächst in dem Temperaturbereich, der für die Einbettuntersuchungen von PS notwendig ist. Bei Polymeren mit höherem T_g müssen ggf. größere Cluster verwendet werden, damit die Umordnungstemperatur der Cluster auf der Oberfläche deutlich oberhalb der Einbetttemperatur liegt.

6.2.2 Bereiche des Einbettens

In Abbildung 5.11 ist ein typisches Einbettprofil gezeigt. Die vier Bereiche lassen sich folgendermaßen interpretieren:

In der ersten Region kommt es zu keiner Veränderung der Intensität. Deshalb sind die Cluster auf der Oberfläche und es geschieht keine Einbettung. Mit zunehmender Temperatur sinkt $r(T)$. Daraufhin wird der Cluster zunächst langsam eingebettet (II). In Region III wird der Cluster vollständig eingebettet und kommt danach in einen quasi-stationären Bereich unterhalb der Oberfläche (Region IV). Darin ist der Cluster nach dem Modell von [Kovacs 1982, Kovacs 1983] eingebettet. Dies bedeutet für die kleinen Cluster in dieser Studie mit Radien kleiner 5 nm, dass das Potentialminimum gegenüber der thermischen Energie $k_B T$ zu vernachlässigen ist. Dieses wurde ausführlich in Kapitel 2.3.2 gezeigt. Somit erfolgt eine weitere Einbettung der Cluster über Brownsche Bewegungen.

6.2.3 Einfluss der Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlen schädigen Polymere, so dass sie vorwiegend entweder degradieren oder vernetzen. Eine Degradation, welche eine T_g -Erniedrigung zur Folge hätte, kann für Polystyrol

ausgeschlossen werden [Chapiro 1962, Chapiro 1998]. Somit ist bei röntgeninduzierter Schädigung im Polystyrol von einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur T_g durch Vernetzung auszugehen.

In Kapitel 5.2.9 wurden zum Vergleich XPS-Untersuchungen mit reduzierter Leistung am Polystyrol mit dem niedrigsten Molekulargewicht durchgeführt. Die Messung mit der reduzierten Leistung zeigt keine signifikante Herabsetzung der Einbetttemperatur gegenüber der Probe, die bei normaler Leistung untersucht wurde. Jedoch ist das statistische Rauschen dieser Messung so groß, dass eine exakte Bestimmung von T^* verhindert ist.

Ein weiteres Argument, dass unter den gewählten Versuchsbedingungen die Röntgenstrahlung nur einen geringen Einfluss hat, ist in dem Experiment zu sehen, bei dem zuerst Au- und danach Cu-Cluster eingebettet wurde. Das Polymer hat beim zweiten Einbetten schon die doppelte Bestrahlung gesehen. Deshalb sollte durch eine mögliche Teilvernetzung ein deutlicher Anstieg von T^* mit zunehmender Bestrahlungsdauer zu erwarten sein. Ein solcher Anstieg in T^* wurde jedoch nicht beobachtet.

Des Weiteren zeigen die ersten Einbettprofile, die noch nicht mit einer Serie unter kontinuierlicher Röntgenbestrahlung aufgenommen wurden und bei denen zwischen den einzelnen Messpunkten die Röntgenquelle ausgeschaltet wurde, (Abbildung 5.24, 0,19 nm nominelle Bedeckung) keine signifikante Veränderung zu denen mit dauerhafter Bestrahlung.

Mit Argonionen wurde die Oberfläche von PS-Filmen gezielt bestrahlt (Abbildung 5.31). Es konnte gezeigt werden, dass die Einbetttemperatur T^* deutlich mit der Ionendichte ansteigt. Dies kann mit einer erhöhten Glasübergangstemperatur T_g erklärt werden, die durch eine induzierte Vernetzung ansteigt. Somit ist gezeigt worden, dass eine strahleninduzierte Vernetzung eine Erhöhung von T^* zur Folge hätte. Mit Argonionen bestrahlte Filme zeigen eine deutliche Intensitätsabnahme der $\pi - \pi^*$ -Linie [Zekonyte 2003]. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass während der gesamten Bestrahlungsdauer einer typischen XPS-Untersuchung von 3 h keine Veränderung der relativen Intensität dieser Linie auftritt, so dass eine Aufspaltung

des Phenylringes durch die Röntgenstrahlung im Bereich der Messgenauigkeit ausgeschlossen werden kann. Dieses ist das stärkste Argument dafür, dass die zur Messung verwendete geringe Dosis keine messbare Vernetzung und dementsprechend keine Erhöhung der Glasübergangstemperatur hervorruft.

6.2.4 Einbettung als Funktion der Goldbedeckung

In Kapitel 5.2.6 wurde ein Anstieg der Einbetttemperatur T^* mit der nominellen Schichtdicke d_n von Au auf PS212 und PS1000 dargestellt. Dieser Anstieg von T^* mit der nominellen Schichtdicke und deshalb mit der mittleren Clustergröße kann mehrere Ursachen besitzen:

1. Aus den TEM-Untersuchungen ist ersichtlich, dass die gewählten geringen nominellen Bedeckungen zu einer geringen effektiven Bedeckung und zu sphärischen Clustern führen. Bedeckungen von weniger als $d_n = 0,05$ nm nomineller Au-Schichtdicke führen zu Clustern mit mittleren Radien von $r_c = 1$ nm. Dieser Wert liegt in der Größe der Kuhn-schen Segmentlänge oder Persistenzlänge für Polystyrol ($l_p = 1,54$ nm) [Aharoni 1983]. Er gibt die Länge eines Teils der Polymerkette an, der als frei beweglich zu betrachten ist. Daher ist es wahrscheinlich, dass ein so kleiner Cluster die Beweglichkeit der Ketten weniger stark behindert als ein großer Cluster. Für Polycarbonate (BPA und TMC) wurden weit größere ΔT_g mit $\Delta T_g \approx 40$ K als für die in dieser Arbeit präsentierten Polystyrole bestimmt [Zaporojtchenko 2001, Dolgner 2003]. BPA-PC besitzt eine Persistenzlänge von $l_p=8,65$ nm [Aharoni 1983]. Somit würden selbst Cluster, die ein Vielfaches von $l_p(\text{PS})$ als Durchmesser besitzen, noch kleiner als $l_p(\text{BPA-PC})$ sein. Somit konnte gezeigt werden, dass die Größe der Messsonde normiert mit der Persistenzlänge r_c/l_p einen Einfluss auf T^* haben kann. Die Ursache würde dann in einer Behinderung der Beweglichkeit der Polymerketten zu sehen sein, wenn die Clusterradien größer als die Persistenzlängen wären.

2. Aus den TEM-Untersuchungen ist ersichtlich, dass die Oberflächenbedeckung bei 1 nm nomineller Schichtdicke bei $0,6 \pm 0,07$ liegt (Kapitel 5.1.1). Deshalb ist von einer freien Oberfläche nicht mehr auszugehen. Für das Einbetten der Cluster wird langreichweitige Kettenbeweglichkeit unterhalb und neben den Clustern benötigt. Die Einbetttemperatur T^* spiegelt vielmehr die Kettenbeweglichkeit an der Au/PS-Grenzschicht wider. Jedoch handelt es sich nur um eine schwach wechselwirkende Schicht, denn aus den XPS-Detailspektren sind keine chemischen Wechselwirkungen herleitbar. Dass eine zunehmende Bedeckung die Kettenmobilität einschränkt, geht auch aus einer Studie von Sharp und Forrest [Sharp 2003] hervor, bei der PS-Filme mit 5 nm Au beschichtet worden sind. Diese Proben zeigen nicht mehr die ansonsten typische Erniedrigung der Glasübergangstemperatur T_g für dünne Filme.
3. Die Verschiebung von T^* kann des Weiteren kinetische Ursachen besitzen, so dass die größeren Cluster langsamer einbetten. Das hätte zur Folge, dass sich der beobachtete Einbettprozess für eine konstante Heizrate zu höheren Temperaturen hin verschiebt. Aus dem Modell der thermischen Einbettung von metallischen Clustern [Zaporojtchenko 2001] geht hervor, dass die Einbetttiefe proportional zur Kubikwurzel der Einbettzeit ist. Daraus folgt, dass ein größerer Cluster mehr Zeit zur vollständigen Einbettung benötigt als ein kleiner, so dass dies auch Einbetttemperaturen erklärt, die sich oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g befinden.
4. Legt man der Polymeroberfläche ein Schichtenmodell zu Grunde, so lässt sich der Anstieg der Einbetttemperatur T^* mit zunehmender Au Schichtdicke dadurch erklären, dass größere Cluster möglicherweise Kettenmobilität auch unterhalb dieser Schicht zum Einbetten benötigen. Teichroeb und Forrest konnten eine solche Schicht auf eine Tiefe von 3-4 nm begrenzen [Teichroeb 2003a].
5. Eine weitere Erklärung für den beobachteten Anstieg von T^* liegt in der verwendeten Messmethodik. Mit der XPS ist erst dann ein Intensitätsabfall zu messen, wenn vermehrt Elektronen, aus den Metallatomen stammend, gestreut werden. Dieses ist

dann der Fall, wenn der Cluster bis über seinen Äquator hinaus mit Polymer bedeckt ist. Eine geringere, teilweise Bedeckung würde nicht zu einem nennenswerten Abfall in der Intensität führen. Jedoch kann diesem Effekt eher ein milderer Einfluss zugewilligt werden, da ein ähnlicher Anstieg von T^* mit der nominellen Schichtdicke mittels oberflächenempfindlicher Röntgenstreuexperimente gewonnen werden konnte [Weber 2002, Weber 2003].

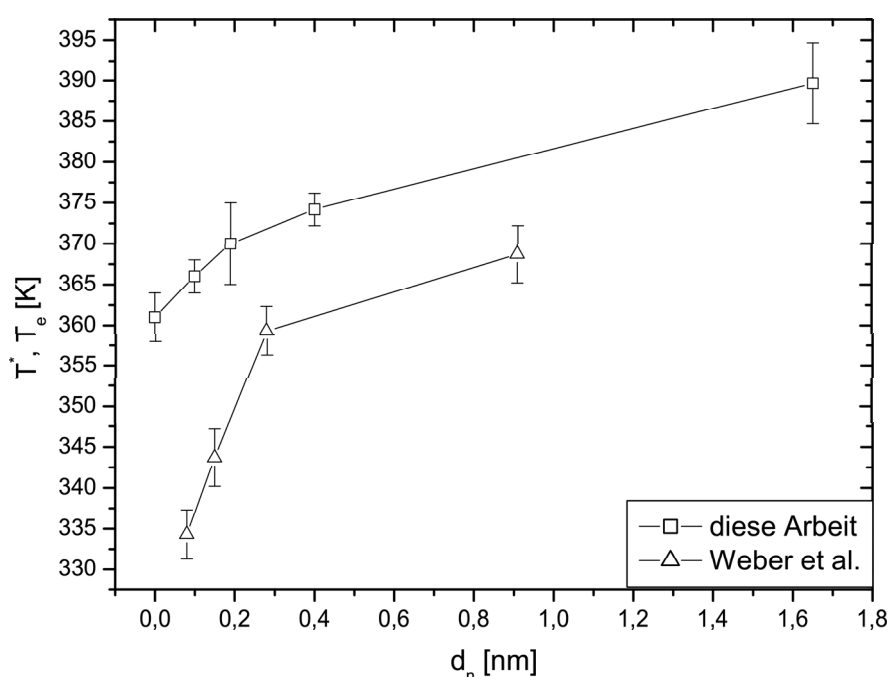


Abbildung 6.1: Vergleich der in dieser Arbeit mittels XPS bestimmten Einbetttemperaturen T^* mit den mittels Röntgenstreuexperimenten bestimmten Einbetttemperaturen T_e . Es ist zu beachten, dass die Röntgenstreuuntersuchungen an zuvor an Luft ausgelagerten Proben durchgeführt wurden.

In Abbildung 6.1 sind die in dieser Arbeit mit XPS bestimmten Einbetttemperaturen T^* gemeinsam mit denen der Streuexperimente T_e dargestellt. Mit beiden Analysemethoden wurde ein Anstieg der Temperatur, ab der ein Einbetten erkennbar ist, beobachtet. Die aus den Streuexperimenten gewonnenen Werte liegen unterhalb der

Einbetttemperaturen (bestimmt mit XPS). Ein ausführlicher Vergleich sowie die Diskussion zwischen beiden Methoden wird in Kapitel 6.2.9 getätigt.

Somit konnte gezeigt werden, dass man den Anstieg der Einbetttemperatur T^* mit der nominellen Au-Schichtdicke in mehreren Modellen erklären kann. Es ist jedoch nur schwer eine Gewichtung zwischen den einzelnen möglichen Erklärungen zu geben.

6.2.5 Zusammenhang zwischen T^* und T_g in einem oberflächennahen Bereich

Wie schon vorher ausführlich diskutiert, kann T^* als die Temperatur interpretiert werden, bei der mittels XPS bestimmt das Einbetten von metallischen Clustern beginnt. Nun sind für einen solchen Einbettvorgang langreichweitige Kettenbeweglichkeiten des Polymers unterhalb und direkt neben den Clustern von Nöten. Solche langreichweitigen Kettenbeweglichkeiten sind definitionsgemäß erst oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g möglich. Daher ist T^* eine obere Grenze der Glasübergangstemperatur in einem oberflächennahen Bereich.

6.2.6 Isotherme Untersuchungen

Mittels des isothermen Einbettens wurden in dieser Arbeit nach dem Modell von Kovacs und Vincett [Kovacs 1982, Kovacs 1983] Viskositäten in einem oberflächennahen Bereich bestimmt. Als solchen bezeichnet man die Oberflächenschicht, bei welcher erhöhte Kettenbeweglichkeiten im Vergleich zur massiven Probe vorherrschen. Für die Bestimmung der Viskosität in dieser Oberflächenschicht wurde eine räumlich konstante Viskosität angenommen.

In Abbildung 6.2 sind die durch das Einbetten bestimmten Oberflächenviskositäten zusammen mit Viskositätsdaten von massiven PS-Proben [Penwell 1974] als Funktion der Tempera-

tur gezeigt. Die Viskositäten der massiven Probe wurde mit der WLF-Beziehung angepasst. Die Oberflächenviskositäten liegen unterhalb dieser Anpassung. Dieses ist als eine weitere Bestätigung für eine oberflächennahe Schicht mit erhöhter Kettenbeweglichkeit zu sehen.

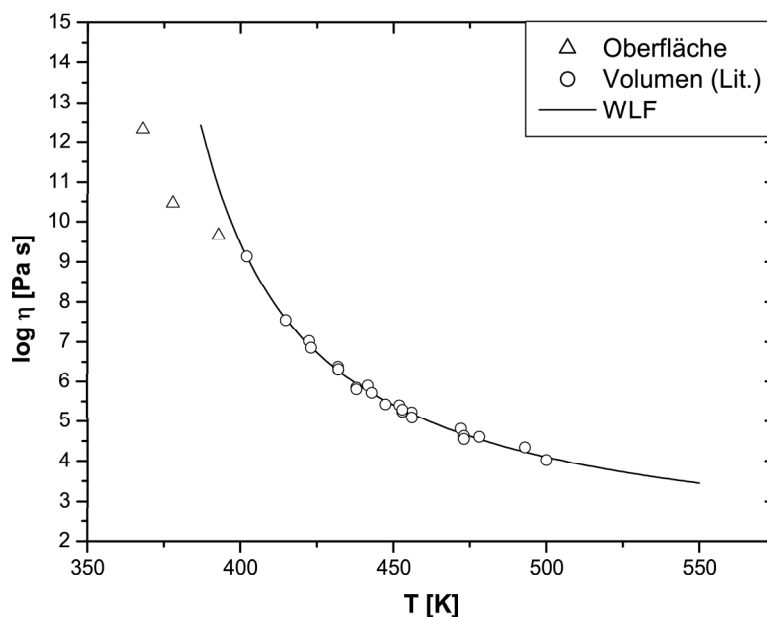


Abbildung 6.2: Berechnete Oberflächenviskositäten aus den isothermen Untersuchungen. Vergleichend dazu wurden Viskositäten für massive Proben mit einer WLF-Funktion angepasst.

Mit oberflächenempfindlicher Röntgenstreuung wurden Oberflächenviskositäten bestimmt [Kim 2003]. Diese Streumethode hat eine Informationstiefe von ca. 10 nm unterhalb der Oberfläche, d.h. über diesen Bereich werden die bestimmten Viskositäten gemittelt. Es wurde kein signifikanter Unterschied zwischen der Oberflächenviskosität und der des Volumens für den Temperaturbereich $T=(150 - 170)^\circ\text{C}$ festgestellt.

Deshalb liegt die Vermutung nahe, dass die Informationstiefe der Kettenbeweglichkeit des Einbettens, die wir nicht genau kennen, deutlich geringer ist als die 10 nm der Röntgenstreustudie [Kim 2003]. Aus der asymptotischen Intensität des Einbettprofils bei $T = 393$ K folgt, dass sich eine Polymerschicht mit einer Dicke von 1,7 nm über den Clustern be-

findet. Diese Tiefe gibt ein Mindestmaß der Tiefe der zum Einbetten notwendigen erhöhten Kettenbeweglichkeit an.

Das Einbetten von relativ großen Au-Clustern ($d_c = 10 - 20$ nm) führt zu mittels AFM bestimmten Einbettiefen zwischen 3 und 4 nm [Teichroeb 2003a]. Dieses lässt auf eine Oberflächenerweichungszone einer solchen Tiefe schließen. Somit lässt sich folgern, dass es einen Unterschied zwischen der Messtiefe von 10 nm [Kim 2003] und der durch das Einbetten reflektierten gibt.

6.2.7 Molekulargewichtsabhängigkeit

6.2.7.1 Monodisperse Proben

Es wurde eine Erniedrigung der Einbetttemperatur T^* im Vergleich zur Glasübergangstemperatur T_g für alle Molekulargewichte beobachtet (Kap. 5.2.10.1). T^* lässt sich als Funktion des Molekulargewichtes gut mit der Fox-Flory-Beziehung anpassen. Die nur geringe Größe der Differenz $\Delta T_g = T_g - T^*$ von maximal 9 K für lange Ketten und deren Abnahme zu niedrigerem M_W lässt sich innerhalb verschiedener Modelle diskutieren:

- Ein häufig zur Erklärung von Erniedrigungen des Glasüberganges an der Oberfläche verwendetes Modell [Forrest 2002a] ist das von [Mayes 1994]. Mayes schlägt als dominierenden Grund für einen oberflächennahen Bereich mit erhöhter Kettenbeweglichkeit die Segregation von Kettenenden an der Oberfläche vor. Aus diesem Modell lässt sich schließen, dass eine T_g Erniedrigung an der Oberfläche sehr viel verstärkter bei kleineren Molekulargewichten auftreten sollte als bei höheren. Die Glasübergangstemperatur an der Oberfläche würde für Polymere mit $M_W < 20$ kg/mol unterhalb der Raumtemperatur sein. Dies hätte zur Folge, dass für diese Molekulargewichte die Oberfläche bei Raumtemperatur im gummielastischen Zustand wäre. Die in diesem Modell vorhergesagten Molekulargewichtsabhängigkeit entspricht aber nicht derjenigen, die in dieser

Arbeit beobachtet wurde. Wenn sich tatsächlich die Oberfläche von Polystyrolen mit $M_W < 20$ kg/mol bei Raumtemperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur befinden sollte, dann sollte sich die Clusterbildung auf PS3,5 und PS1000 stark unterscheiden. In Kapitel 5.1.1 konnte deutlich gezeigt werden, dass keine Unterschiede in den Anfangsstadien der Metallisation zwischen beiden Molekulargewichten auftreten.

Somit muss deutlich herausgestellt werden, dass diese Ergebnisse im Widerspruch zu dem Modell stehen, das die Anreicherung von Kettenenden an der Oberfläche als die Hauptursache der T_g -Erniedrigung in der Oberfläche sieht.

- Die beobachtete schwache Molekulargewichtsabhängigkeit in T^* lässt sich gut mit anderen Modellen der T_g -Erniedrigung in Einklang bringen. Diese Modelle gehen von unterschiedlichen Potentialen oder Freiheitsgraden an der Oberfläche zur massiven Probe aus. Molekulardynamische Simulationen (MD) an Polymeren [Mansfield 1991] führten zu einer erhöhten Kettenbeweglichkeit in einer oberflächennahen Zone. Eben solche Simulationen mit demselben Ergebnis wurden an metallischen Massivgläsern durchgeführt [Böddeker 1999]. Dazu kommen vergleichende Simulationen [Doruker 1999] zwischen linearen und zyklischen Polymeren, die sich dadurch auszeichnen, keine Kettenenden zu besitzen. Diese Untersuchung kam zu dem Schluss, dass Kettenenden nur einen geringen Einfluss auf Beweglichkeiten von Polymerketten an der Oberfläche haben. Außerdem folgt aus diesen Modellen keine oder nur eine schwache M_W -Abhängigkeit in der T_g -Erniedrigung.
- Es wurde gezeigt, dass unterschiedlich große Cluster zu unterschiedlichen Einbetttemperaturen T^* führen. Somit wäre die geringere Differenz ΔT_g für die niederen Molekulargewichte erklärbar, wenn größere Cluster verwendet würden. Jedoch gerade dieses kann mit den TEM-Untersuchungen des Clusterwachstums auf den unterschiedlichen Molekulargewichten ausgeschlossen werden.
- Neueste Sekundärionenmassenspektrometrie-Untersuchungen (SIMS) an Schichtsystemen aus deuteriertem und protoniertem Polystyrol zeigen für $M_W = 20$ kg/mol bis

$M_W = 100$ kg/mol keinen Unterschied in der Schichtdicke einer besonders beweglichen Schicht an der polymeren Oberfläche [Kawaguchi 2003]. Daher können molekulargewichtsabhängige Unterschiede in der Tiefe des oberflächennahen Bereichs als Ursache der M_W -Abhängigkeit von ΔT_g ausgeschlossen werden.

- Eine mögliche Segregation von kürzeren Ketten an der Oberfläche als Ursache der beobachteten M_W -Abhängigkeit von ΔT_g kann ausgeschlossen werden. Denn die Einbettuntersuchungen an den bimodalen Mischungen zeigen keine Verschiebung von T^* zum T_g der niedermolekularen Komponente.

Als Fazit ist zu ziehen, dass die beobachtete M_W -Abhängigkeit des Einbettens dem Modell der Kettenanreicherung als hauptsächliche Ursache einer Oberflächenzone erhöhter Kettenbeweglichkeit [Mayes 1994] widerspricht. Somit ist die in dieser Arbeit gewonnene Molekulargewichtsabhängigkeit von ΔT_g als Bestätigung der Simulationen von [Doruker 1999] zu sehen.

6.2.7.2 Bimodale Mischungen

Die in Kapitel 5.2.10.3 bestimmten Einbetttemperaturen T^* für bimodale Mischungen lassen sich wie die T_g Werte mit der Gordon-Taylor-Beziehung anpassen. Somit konnte gezeigt werden, dass das Einbetten bei dem T_g der Mischung und nicht etwa schon bei dem T_g der niedermolekularen Komponente erfolgt.

In den letzten beiden Jahren gab es zwei konträre AFM-Studien über den Glasübergang in einem oberflächennahen Bereich.

Mittels LFM (Lateral Force Microscopy) wurden am bimodalen Polystyrol-System Glasübergänge an der Oberfläche bestimmt [Tanaka 2002]. In der Studie wurden Mischungen zwischen $M_W = 19,7$ kg/mol und $M_W = 847$ kg/mol verwendet, wobei das langkettigere deuteriert war. Es wurde auch eine Gordon-Taylor-Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur an der Oberfläche in der Studie gefunden, jedoch in den für diese Messmethodik üblichen tiefen

Temperaturen, d.h. für das niedrige M_W wurde ein T_g unterhalb der Raumtemperatur gemessen.

Pu et al. [Pu 2001b] haben mittels SMFM (Shear Modulation Force Microscopy) Untersuchungen an einem bimodalen PS-System bestehend aus $M_W = 900$ kg/mol und 10 % $M_W = 2,9$ kg/mol durchgeführt. Die Glasübergangstemperatur der Mischung lag bei 372 K und damit leicht (4 K) unterhalb der für das lange Polymer bestimmten. Die Analyse mittels SMFM zeigt ein Oberflächen- T_g bei 370 K, was nur leicht unterhalb des T_g der bimodalen Mischung ist. Nach einer Erwärmung der Probe auf 413 K für 4 h konnten zwei Übergänge aus dem Messsignal interpretiert werden, wobei der niedrigere leicht oberhalb des T_g des niedermolekularen liegt und der obere dem der Mischung entspricht.

Die Proben dieser Arbeit wurden - wie im experimentellen Kapitel beschrieben - jeweils für 3 h bei 403 K im UHV erwärmt. Somit ist deren thermische Vorgeschichte vergleichbar der wärmebehandelten Probe von [Pu 2001b]. Die in dieser Arbeit gezeigten Messungen zeigen keine zwei Bereiche sondern nur ein T^* , welches wie schon erwähnt über die Gordon-Taylor-Beziehung beschreibbar ist.

Die Ursachen für die unterschiedlichen Ergebnisse dieser beiden AFM-Untersuchungen ist noch nicht geklärt [Forrest 2002a]. Die Ergebnisse der Einbettuntersuchungen stimmen mit Teilen der jeweiligen Arbeiten überein, widersprechen jedoch gleichzeitig anderen Teilergebnissen.

6.2.8 Einfluss der PS-Filmdicke auf T^*

Mittels des Einbettens von Au-Clustern wurde kein Unterschied in T^* zwischen den polymeren Schichtdicken beobachtet (Kap. 5.2.11), obwohl eine Schichtdicke unterhalb der Hälfte des Gyrationradius R_g des verwendeten Polystyrols liegt. Für eine solche reduzierte Schichtdicke lässt sich aus der Brillouin-Lichtstreuung und dielektrischen Experimenten an dünnen PS-Filmen [Forrest 2002a] ein reduziertes $T_g(\text{bulk})$ erwarten. Es wurde für ein PS

mit $M_W = 1250$ kg/mol eine Glasübergangstemperatur $T_g = 280$ K für eine Schichtdicke von 36 nm ermittelt [Forrest 2001].

Mittels AFM im SMFM Modus (Shear Modulation Force Microscopy) wurden Untersuchungen an PS-Filmen unterschiedlicher Filmdicke durchgeführt [Ge 2000]. Für einen PS-Film mit $M_W = 2300$ kg/mol und einer Schichtdicke von 20 nm, welche weit unterhalb des Gyrationradius liegt, wurde keine Änderung des T_g an der Oberfläche zu dem von dickeren Filmen festgestellt.

Untersuchungen an einer neuartigen DSC für dünne Filme konnten keine Reduzierung von T_g für PS-Filme mit Schichtdicken weit unterhalb des Gyrationradius beobachten [Efremov 2002, Efremov 2003]. Dabei ist zu beachten, dass die Filme auf einem Platinsubstrat aufgebracht waren und eine hohe Heiz- und Kühlrate von 20 - 100 K/ms verwendet wurde. Es wird explizit von den Autoren darauf hingewiesen, dass diese apparatbedingten hohen Raten einen starken Einfluss haben könnten.

Mittels oberflächenempfindlicher Röntgenstreuung [Weber 2001] wurde an PS-Filmen mit reduzierter Schichtdicke das Einbetten von Au-Clustern analysiert. Die verwendete nominelle Au-Schichtdicke lag bei $d_n = 0,8$ nm. Die mittels Streuung bestimmten Einbetttemperaturen T_e liegen je nach Schichtdicke bis zu 26 K oberhalb der bestimmten Glasübergangstemperaturen der dünnen Filme und sind im Bereich des Fehlers unabhängig von der polymeren Schichtdicke. Diese Beobachtung steht trotz der Unterschiede in der nominellen Au-Schichtdicke in Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit.

Des Weiteren sind diese Ergebnisse konform mit Überlegungen von G. Reiter [Reiter 2002], dass als mögliche Ursache der - mittels Ellipsometrie und Brillouin-Lichtstreuung gewonnenen - temperaturabhängigen Veränderung der polymeren Schichtdicke mechanische Spannungen und deren Relaxieren betrachtet werden können. Dies hätte zu Folge, dass dünne Polymerfilme mit einer Schichtdicke unterhalb des Gyrationradius nicht unbedingt eine erniedrigte Glasübergangstemperatur besitzen.

Somit reihen sich die Einbettergebnisse an PS-Schichtdicken unterhalb R_g in die Gruppe der Arbeiten ein, welche die bzgl. der Filmausdehnung gewonnene T_g -Erniedrigung für dünne Filme nicht bestätigen.

6.2.9 Ausgelagerte Proben

Die Untersuchungen an den an Luft ausgelagerten Proben erfolgten primär zum Vergleich mit den oberflächenempfindlichen Röntgenstreuungsmessungen [Weber 2001], [Weber 2002], [Weber 2003], bei denen das Ausschleusen der Proben vor der Charakterisierung am Synchrotron von Nöten war. Durch das Auslagern an Luft liegt auf der Au-/PS-Oberfläche eine Adsorbatschicht (Abb. 5.44). Diese Adsorbatschicht kann als die Ursache für das nicht beobachtete Einbetten von kleineren Clustern (Abb. 5.41 und 5.42) gesehen werden. Durch die Adsorbatschicht auf den Clustern vermindern sich deren Oberflächenspannung, dadurch wird die Einbettkraft vermindert.

Größere Cluster werden nicht so stark am Einbetten gehindert, was sich in einer deutlichen Intensitätsabnahme in der XPS mit der Temperatur zeigt.

Elektronendichteprofile der an Luft ausgelagerten Filme zeigen ein deutliches Signal oberhalb des Goldsignales. Diese Schicht wird in [Weber 2001] als „top layer“ bezeichnet. Die Dicke dieser Schicht variiert zwischen 1 und 3 nm.

Unter gleichen Bedingungen wie in [Weber 2002] sind keine Einbettuntersuchungen mittels XPS möglich. Somit ist der Vergleich gewonnener Einbetttemperaturen beider Methoden vorbehaltlich dieser Adsorbatschicht zu sehen.

Jedoch wurden z.T. übereinstimmende Ergebnisse mit den nicht ausgelagerten Proben dieser Arbeit gefunden. Der Anstieg der mittels Streuung bestimmten Einbetttemperatur mit der nominellen Au-Schichtdicke wurde schon erwähnt (Abbildung 6.1). Die so bestimmten Einbetttemperaturen liegen unterhalb der in dieser Arbeit bestimmten. Dies kann daran liegen,

dass für die XPS-Messungen die obere Hälfte des Clusters zumindest teilweise mit Polymer überdeckt sein muss, so dass T^* - wie schon oben diskutiert - eine obere Grenztemperatur des Einbettens ist.

6.3 Aufladungseffekte in der XPS

6.3.1 Ladungsverschiebung ohne Metall

Die Aufladung während XPS-Messungen ist eine Konsequenz der Photoelektronenemission aus isolierenden Proben. Diese Aufladung wird für die normale Anwendung der XPS als Hindernis angesehen. Typischerweise wird die Aufladung mit einer Elektronenkanone kompensiert [Bart 1994]. In dieser Arbeit wurde gezielt die Aufladung, welche sich in einer Verschiebung in der gemessenen Bindungsenergie zu höheren Energien bemerkbar macht, ohne eine Elektronenquelle zur Neutralisierung untersucht. Dass die Aufladung nach über einer Stunde noch nicht abgeschlossen ist, liegt höchstwahrscheinlich an der mit der Betriebszeit steigenden Leistung der Röntgenquelle (Abbildung 4.2).

Durch das Erwärmen der aufgeladenen PS-Proben wird deren Leitfähigkeit gesteigert, so dass sie sich entladen. Dieses wird gezielt zur Analyse von Elektrolyten im Rahmen der thermisch induzierten Entladung (TSD) verwendet. Die Bestimmung der ladungsbedingten Linienverschiebung in der XPS entspricht einer Ladungs- bzw. Spannungs-TSD. Unterschiedliche Effekte tragen zu einer erhöhten Leitfähigkeit am Glasübergang bei. In Abbildung 6.3 ist nach [Sessler 1987] ein durch Röntgenstrahlung aufgeladener Polymerfilm skizziert. Es entstehen sowohl Ladungen an der Oberfläche als auch im Volumen, welche an singulären energetischen Zuständen („traps“) lokalisiert sind. Des Weiteren können sich auch Dipole durch eine schwache Polarisierung ausrichten. Außerdem nimmt oberhalb T_g die Ionenleitfähigkeit zu. Es wurde in diversen Arbeiten mit der klassischen TSD [van Turnhout 1987]

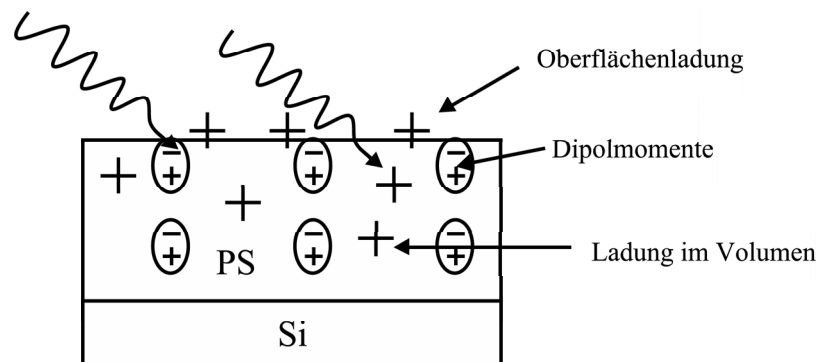


Abbildung 6.3: Skizze eines durch den Röntgenphotoeffekt aufgeladenen Polymers (nach [Sessler 1987]).

gezeigt, dass mit Corona- und auch Röntgenstrahlung aufgeladene Polymerfilme bei der Glasübergangstemperatur T_g entladen.

Die Molekulargewichtsabhängigkeit der Entladetemperatur T_{be}^* zeigt, dass T_{be}^* mit der Glasübergangstemperatur korreliert ist (Abbildung 5.47). Im Bereich der Messgenauigkeit entsprechen sogar die bestimmten T_{be}^* den T_g -Werten der jeweiligen Molekulargewichte.

Zur Interpretation der beobachteten Entladung ist zunächst zu klären, ob dieser Effekt Oberflächen- oder Volumeneigenschaften zuzuordnen ist. Daher wurden Untersuchungen an mit Graphit kontaktierten Filmen durchgeführt (Abbildung 5.50), bei denen der Rand der Oberfläche durch Graphit mit dem geerdeten Probenhalter verbunden wurde. Die bestimmte Entladetemperatur entspricht der nicht kontaktierten Probe. Dieses lässt den Schluss zu, dass die Entladung vorwiegend über das Volumen des Filmes erfolgt.

Ein ähnlicher Effekt, dass die Ladungsverschiebung von XPS-Spektren mit zunehmender Temperatur abnimmt, wurde von Bart et al. [Bart 1994] an Quarz beobachtet. Sie konnten eine deutliche Abnahme der Aufladung, bestimmt durch die Verschiebung der O1s-Linie, oberhalb 400 °C feststellen und interpretieren dieses durch eine erhöhte Leitfähigkeit im Volumen, verursacht durch das thermische Ausheilen von Punktdefekten.

Das stärkste Argument, dass diese Entladung Volumeneffekte widerspiegelt, liefern die Untersuchungen an den mit Argonionen bestrahlten PS-Filmen (Abbildung 5.56). Diese Proben zeigen einen starken Anstieg der Einbetttemperatur T^* , aber keine Änderung Entladetemperatur T_{be}^* mit der Ionendichte. Somit konnte gezeigt werden, dass die stark modifizierte Oberfläche keinen Einfluss auf die thermische Entladung besitzt, was unterstützt, dass die Entladetemperatur den Glasübergang im Volumen der Filme detektiert.

Es muss nochmals daraufhingewiesen werden, dass die Maximumtemperatur $T_{max.BE}^*$ der Aufladung vom Aufladungsstand des Kondensators abhängt. Deshalb bietet sich vielmehr das Tangentschnittpunktsverfahren mit den so bestimmten Entladetemperaturen T_{be}^* und T_{FWHM}^* trotz der größeren Ungenauigkeit in der Bestimmung an. Wegen der größeren Streuung der bestimmten Halbwertsbreiten besitzen die T_{FWHM}^* einen größeren Fehler als die über die Ladungsverschiebung bestimmte Entladetemperatur T_{be}^* .

Die Änderung von elektrischen Eigenschaften von Polymeren mit T_g wird auch von Fuako et al. [Fuako 1999, Fuako 2001] zur Bestimmung des T_g von dünnen PS-Filmen verwendet. Zu erwähnen ist, dass die Analyse in der XPS kontaktlos verläuft, d.h. es wird keine leitfähige Schicht auf dem Polymer benötigt. Dazu wird in der Regel Aluminium durch Ionenzerstäubung aufgetragen. Dieses hat natürlich den Nachteil, dass eine solche Grenzsicht starken Einfluss auf das dynamische Verhalten der Polymerfilme nehmen kann.

Die Durchschlagsfestigkeit von Polystyrol beträgt 0,135 V/nm [Henning 1996], somit liegen die beobachteten maximalen Potentialverschiebungen oberhalb dieser Spannung.

Es wurde nur eine schwache Abhängigkeit von T_{be}^* mit der polymeren Schichtdicke beobachtet. Diese Abhängigkeit ist noch einmal in Abbildung 6.4 gezeigt. Man erkennt, dass die Entladetemperatur T_{be}^* für dünnere Filme abnimmt. Zum Vergleich ist die Funktionalität von Keddie et al. eingetragen [Keddie 1994a]. Man erkennt deutlich, dass der Glasübergang bestimmt mit der Entladung oberhalb der Werte dieser Funktion liegt.

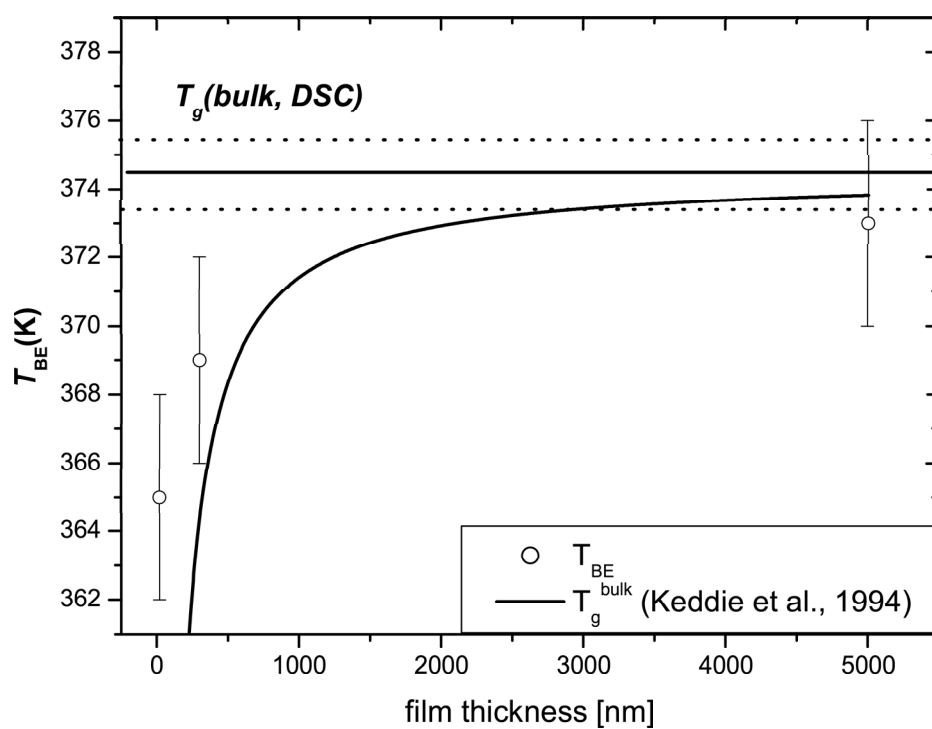


Abbildung 6.4: Die Entladetemperatur T_{be}^* ist als Funktion der Schichtdicke aufgetragen. Zum Vergleich sind sowohl die Glasübergangstemperatur T_g des Volumens als auch die T_g -Erniedrigung von dünnen Filmen nach Keddie et al. [Keddie 1994a] dargestellt.

Somit muss herausgestellt werden, dass mit der Entladung in der XPS eine schwache aber dennoch signifikante Verschiebung der Glasübergangstemperatur T_g von dünnen Filmen zu niedrigeren Werten bestimmt wurde. Deshalb ist diese Studie nicht als Bestätigung der Studien zu sehen, die keine Veränderung von T_g mit niedrigeren Filmschichtdicken beobachten [Efremov 2003, Ge 2000, Reiter 2002]. Allerdings ist der beobachtete Effekt deutlich kleiner als der von Forrest et al. mit einer Glasübergangstemperatur $T_g = 280$ K für ein PS mit $M_W = 1250$ kg/mol und einer Schichtdicke von 36 nm beobachtet worden ist [Forrest 2001].

6.3.2 Ladungsverschiebung mit Metall

Die Ladungsverschiebung der $Au4f_{7/2}$ und C1s-Linie von mit Au metallisierten PS-Filmen ist für beide Linien gleich (Abbildung 5.53). Deshalb wurde für die Untersuchungen die stärkste Linie, nämlich die C1s-Linie, analysiert.

Die Ladungsverschiebung steigt zunächst mit der nominellen Au-Schichtdicke und nach Überschreiten eines Maximums sinkt sie wieder. Dieser Effekt lässt sich mit der Clusterdichte in Einklang bringen. Zunächst steigt die Clusterdichte mit der nominellen Schichtdicke an, bis der mittlere Clusterabstand geringer ist als die mittlere Diffusionsweglänge eines Au-Atoms auf der Oberfläche. Bei weiterer Bedeckung bilden sich Koaleszenzen, und die Clusterdichte nimmt wieder ab. Ein solches Maximum konnte in den TEM-Untersuchungen nicht beobachtet werden (Kapitel 5.1.1). Dieses kann daran liegen, dass zum Einen die nominelle Schichtdicke zu groß war; zum Anderen sind Cluster erst ab einer gewissen Größe im TEM detektierbar.

Der PS-Film, der mit $d_n = 1,5$ nm Au bedampft worden ist, weist keine Potentialverschiebung auf. Dieses deutet darauf hin, dass die Oberfläche eine deutlich erhöhte Leitfähigkeit besitzt. Deshalb ist davon auszugehen, dass sich bei dieser Schichtdicke ein perkoliertes Netzwerk von Clustern auf der Polymeroberfläche befindet. Aus den TEM-Untersuchungen lässt sich für diese nominelle Schichtdicke eine Oberflächenbedeckung von ca. 65 % bestimmen.

Aufgrund der höheren Wirkungsquerschnitte für die Röntgenphotoemission von Au zu C [Scofield 1976] sind die Au-Cluster gegenüber dem Polymer positiv geladen. Wie bei den nicht metallisierten Proben kann oberhalb der Glasübergangstemperatur eine Entladung durch den Abbau von Traps und durch die erhöhte Ionenleitfähigkeit geschehen.

Wie bei den reinen PS-Filmen konnte bei den metallisierten Filmen eine Entladetemperatur T_{be}^* bestimmt werden (Abbildung 5.55). T_{be}^* ist für $d_n < 0,5$ nm konstant und entspricht dem Wert für den nicht metallisierten Film. Die Änderungen in der absoluten Ladungsverschiebung mit der nominellen Au-Schichtdicke, die den Clustern und somit der Oberfläche zuzuordnen sind, haben somit keinen Einfluss auf die Entladetemperatur. Dieses ist konsistent mit der Vorstellung, dass die Entladung über das polymere Volumen erfolgt und T_{be}^* ein Maß für T_g des gesamten Filmes und nicht der Oberfläche ist. Dieses wird durch die Untersuchungen an den durch Ionenbestrahlung modifizierten Oberflächen, bei denen T_{be}^* unabhängig von der Ionendichte ist, bestätigt.

Dünne Au-Schichten auf den Dielektrika SiO_2 und Al_2O_3 zeigen eine Abnahme der Au4f-Linienverschiebung mit zunehmender Schichtdicke, bis sich ein leitfähiger Film auf der Oberfläche gebildet hat [Mason 1983]. Eine ähnliche Beobachtung haben Ohgi et al. [Ohgi 2001] für Au auf dem dielektrischen Oktanedithol festgestellt.

Die Probe mit einer nominellen Schichtdicke $d_n = 1,5$ nm zeigt keine zeitliche Veränderung der Energiedifferenz. Bis zu $T = 355$ K zeigt sich keine Ladungsverschiebung. Bei steigenden Temperaturen zeigt sich dann eine Ladungsverschiebung. Die Probe besitzt bei Raumtemperatur ein perkoliertes Netzwerk von Au-Clustern an der Oberfläche, welches leitfähig ist. Aus den TEM-Analysen geht hervor, dass bei dieser Schichtdicke noch kein geschlossener Au-Film existiert. Die Aufladung einer solchen perkolierten Clusterschicht kann auf zweierlei Weisen erklärt werden:

1. Eine Erklärung dieser Aufladung liegt in einer Umformung der Cluster, so dass sie sphärischer werden und dementsprechend deren mittlerer Abstand zunimmt. Dies hät-

te zur Folge, dass die Perkolationschwelle unterschritten wäre und die Oberfläche nicht mehr metallische Leitfähigkeit zeigen würde. Jedoch kann dieses durch TEM-Untersuchungen an in-situ erwärmten Proben ausgeschlossen werden (Kap. 5.2.3).

2. Die zweite Erklärung dieses Phänomens liegt darin, dass sich mit zunehmender Temperatur Polymer zwischen den Clustern befindet und somit die elektrischen Eigenschaften der Oberflächenschicht verändert. Dazu müssten zwischen den noch nicht koaleszierten Clustern Polymerketten gewandert sein. Für die so benötigten langreichweitigen Kettenbewegungen muss die Polymeroberfläche oberhalb T_g sein. Die beobachtete Aufladungstemperatur ist ca. 10 K unterhalb der beobachteten Einbetttemperaturen T^* für PS1000. Dies ist ein weiterer Hinweis, dass T^* als eine obere Grenze der Glasübergangstemperatur an der Oberfläche zu interpretieren ist.

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Amorphe Polymerfilme und deren Oberflächen können ein von der massiven Probe abweichendes dynamisches Verhalten besitzen. Dabei stellt sich die Frage, ob in einem oberflächennahen Bereich eine Erniedrigung der Glasübergangstemperatur T_g oder, anders formuliert, erhöhte Kettenbeweglichkeiten vorherrschen. Trotz diverser Untersuchungen sowohl theoretischer als auch experimenteller Natur hat sich noch kein geschlossenes Bild herauskristallisiert, ob und gegebenenfalls in welcher Form ein solcher Bereich existiert [Forrest 2002a].

In dieser Arbeit wurde ein neuer Weg zur Charakterisierung des Glasüberganges an der Oberfläche eingeschlagen. Dazu wurden durch thermisches Verdampfen von Edelmetallen im UHV Cluster auf der Polymeroberfläche gebildet. Für das Einbetten dieser Cluster in die Polymeroberfläche werden langreichweitige Kettenbewegungen benötigt, welche erst oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g eintreten.

Das thermische Einbetten der Cluster wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) analysiert. Dabei wurde aus XPS-Messungen mit konstanter Heizrate eine Einbetttemperatur T^* definiert. Es konnte gezeigt werden, dass T^* mit der Glasübergangstemperatur in der Oberfläche korreliert ist und als eine obere Grenze für sie zu interpretieren ist.

Aus isothermen Einbettuntersuchungen konnten Viskositäten in einem oberflächennahen Bereich bestimmt werden, die deutlich unterhalb der des Volumens liegen.

Außerdem konnte an monodispersen Polystyrol eine Molekulargewichtsabhängigkeit des Glasüberganges an der Oberfläche mit einer maximalen T_g -Erniedrigung von 9 K bestimmt werden. Diese ist für kleinere Molekulargewichte weniger stark ausgeprägt als für längere. Daher konnte gezeigt werden, dass die Segregation von Kettenenden an der polymeren Oberfläche nicht die Ursache der T_g -Erniedrigung an der Oberfläche ist. Des Weiteren zeigten Untersuchungen an bimodalen Mischungen und an Filmen mit breiter Molekulargewichtsverteilung, dass eine mögliche Anreicherung von kürzeren Ketten an der Oberfläche als Ursache einer T_g -Erniedrigung nicht in Betracht kommt. Folglich kann die Glasübergangstemperatur in einem oberflächennahen Bereich, bestimmt durch das Einbetten, vorwiegend durch intrinsische Modelle beschrieben werden.

Dieser Weg der Charakterisierung des T_g an der Oberfläche wurde mittlerweile in Modifikation von anderen Arbeitsgruppen übernommen [Rudoy 2002, Teichroeb 2003a].

Die Morphologie der Au-Cluster auf der PS-Oberfläche wurde mit der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) analysiert. Hierbei wurde festgestellt, dass die Clusterbildung in Größe und Dichte unabhängig vom Molekulargewicht des Polystyrolsubstrates ist. Dieses steht in Übereinstimmung mit temperaturabhängigen Kondensationsuntersuchungen mit dem Radiotracer Ag^{110m} , bei denen auch keine Molekulargewichtsabhängigkeit festgestellt wurde.

Dielektrische polymere Filme werden durch die Röntgenstrahlung während der XPS-Analyse aufgeladen, was in einer energetischen Verschiebung der XPS-Spektren resultiert. Die Größe der Aufladung hängt von der Oberfläche ab, d.h. die Linienverschiebung ändert sich sowohl mit der Metallisation als auch mit der Ionendichte nach Ionenätzen. Es konnte eine Entladung der Filme mit steigender Temperatur beobachtet werden, zu deren Charakterisierung eine Entladetemperatur T_{be}^* definiert wurde, welche mit der Glasübergangstemperatur T_g des

Filmes korreliert und unabhängig von der Oberflächenmodifikation ist. Dies lässt den Schluss zu, dass die beobachtete Entladung Volumeneigenschaften der Filme widerspiegelt. Mit dieser neuen sondenfreen Methode wurde eine Erniedrigung des Glasüberganges von dünnen PS-Filmen mit Filmschichtdicken unterhalb der des Gyrationradius beobachtet.

7.2 Ausblick

Es konnte in dieser Arbeit eine Molekulargewichtsabhängigkeit der Glasübergangstemperatur in einem oberflächennahen Bereich für Polystyrol bestimmt werden. Weil aus dieser Molekulargewichtsabhängigkeit Rückschlüsse auf die der Tg-Erniedrigung zugrunde liegenden Effekte getätigt werden können, ist von großem Interesse, diese für weitere monodisperse Polymere zu bestimmen. Im Vergleich zwischen diversen Polymeren kann der Einfluss der Persistenzlänge auf das Einbettverhalten analysiert werden. Des Weiteren wäre von Interesse, mit der hier eingeführten Methode der Charakterisierung des Oberflächenglasüberganges möglichst unterschiedliche Polymere zu beschreiben, um den Einfluss von Seitengruppen oder auch reaktiven Kettenteilen auf das Einbetten zu untersuchen. Die damit verbundene Frage, wie sich das Einbettverhalten an vernetzten Polymeren verhält, ist derzeit Gegenstand der Dissertation von Jörn Kanzow.

Für die Untersuchungen am Modellsystem Polystyrol wäre von weiterem Interesse, den theoretisch postulierten Einfluss des Substrates als Funktion der Schichtdicke zu betrachten. In dieser Arbeit wurden die Filme nur auf der natürlichen Oxidschicht der Si-Wafer präpariert.

Als weitere Variante wäre das Einbettverhalten von kolloidalem Gold mittels XPS zu analysieren, um etwaige Unterschiede zu dem trockenen Prozess, der in dieser Arbeit verwendet wurde, exakt herauszustellen.

Der Aufladeeffekt in der XPS wurde für die Polystyrolfilme quantitativ untersucht. Dabei ist - wie schon oben für die Oberfläche beschrieben - dieser Effekt zur Charakterisierung auch

anderer polymerer Filme heranzuziehen. Des Weiteren wäre von Interesse, eine Trennung zwischen Aufladung und der Analyse vorzunehmen. Dazu könnten mittels diverser Verfahren geladene Polymerfilme in der XPS analysiert werden.

Literaturverzeichnis

- [Agra 2000] D.M.G. Agra, A. D. Schwab, J.-H. Kim, S. Kumar, A. Dhinojwala
Europhys. Lett., **51**, 655 - 660, 2000.
- [Aharoni 1983] S. M. Aharoni, Macromolecules, **16**, 1722 - 1728, 1983.
- [Ajayan 1988] P.M. Ajayan, L.D. Marks, Phys. Rev. Lett., **60**, 585 - 587, 1988.
- [Arndt 1996] M. Arndt, R. Stannarius, W. Gorbatschow, F. Kremer, Phys. Rev. E., **54**, 5377 - 5390, 1996.
- [Arndt 1997] M. Arndt, R. Stannarius, H. Groothues, E. Hempel, F. Kremer, Phys. Rev. Lett., **79**, 2077 - 2080, 1997.
- [Bart 1994] F. Bart, M.J. Guittet, M. Henriot, N. Thromat, M. Gautier, J.P. Duraud, J. Electron Spectroscopy, **69**, 245, 1994.
- [Brandrup 1999] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, A. ABE, D.R. Bloch, „Polymer Handbook“, John Wiley & Sons, Inc., 1999.
- [Baschnagel 1995] J. Baschnagel, K. Binder, Macromolecules, **28**, 6808 - 6818, 1995.
- [Bernazzani 2002] P. Bernazzani, S.L. Simon, D.J. Plazek, K.L. Ngai Eur.Phys. J. E., **8**, 201 - 207, 2002.
- [Behnke 2000] K. Behnke, Dissertation Universität Kiel, 2000.
- [Blackman 1994] J.A. Blackman, B.L. Evans, A.I. Maarroof, Phys. Rev. B., **49**, 13863 - 13870, 1994.
- [Bliznyuk 2002] V. N. Bliznyuk, H. E. Assender, G. A. D. Briggs, Macromolecules, **35**, 6613 - 6622, 2002.

- [Böddeker 1999] B. Böddeker, H. Teichler, Physical Review E, **59(2)**, 1948 - 1955, 1999.
- [Buffat 1976] P. Buffat, J.-P. Borel, Physical Review A, **13(6)**, 2287 - 2298, 1976.
- [Chapiro 1962] A. Chapiro, in „Radiation Chemistry of Polymeric Systems“, John Wiley & Sons, 446 - 452, 1962.
- [Chapiro 1998] A. Chapiro, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **32**, 111 - 114, 1998.
- [Christ 2000] B. V. Christ, „Handbook of monochromatic XPS Spectra, Polymers and Polymers Damaged by X-rays“, John Wiley & Sons, LTD, Chichester, 2000.
- [Dalnoki-Veress 2000] K. Dalnoki-Veress, J.A. Forrest, P.G. de Gennes, J.R. Dutcher, J. Phys. IV France, **10**, 221 - 226, 2000.
- [Dalnoki-Veress 2001] K. Dalnoki-Veress, J.A. Forrest, C. Murray, C. Gigault, J. R. Dutcher, Phys. Rev. E, **63**, 031801, 2001.
- [Dee 1991] G. T. Dee, B. B. Sauer, J. Colloid and Interface Science, **152**, 85, 1992.
- [de Gennes 2000] P.G. de Gennes, Eur. Phys. J. E., **2**, 201 - 205, 2000.
- [Dolgner 2003] K. Dolgner, unveröffentlicht.
- [Doruker 1999] P. Doruke, W. L. Mattice, J. Chem. B **103**, 178, 1999.
- [Efremov 2002] M.Y. Efremov, J.T. Warren, E.A. Olson, M. Zhang, A.T. Kwan, L.H. Allen, Macromolecules **35**, 1481 - 1483, 2002.
- [Efremov 2003] M. Y. Efremov, E. A. Olson, M. Zhang, Z. Zhang, L. H. Allen, Phys. Rev. Lett. **91**, 085703, 2003.
- [Elias 1990] H. G. Elias, „Makromoleküle“, Hüthig & Wepf Verlag Basel, 1990.
- [Ercolessi 1991] F. Ercolessi, W. Andreoni, E. Tosatti, Phys. Rev. Lett., **66**, 911 - 914, 1991.

- [Erichsen 2002] J. Erichsen, K. Günther-Schade, K. Dolgner, T. Strunskus, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **710**, DD14.5.1 - DD14.5.6, 2002.
- [Erichsen 2004] J. Erichsen, U. Schürmann, J. Kanzow, K. Dolgner, K. Günther-Schade, T. Strunskus, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, *Macromolecules*, im Druck.
- [Faupel 1997] F. Faupel, R. Willecke, A. Thran, C. v. Bechtholsheim, M. Kiene, T. Strunskus, *Defect and Diffusion Forum*, **143-147**, 887, 1997.
- [Faupel 1998] F. Faupel, R. Willecke, A. Thran, *Materials Science and Engineering* **R22**, 1, 1998.
- [Faupel 2002] F. Faupel, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, J. Erichsen, K. Dolgner, A. Thran, and M. Kiene in: *Metallization of Polymers 2*, ACS Symposium Series, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **73**, 2002.
- [Fischer 2002] H. Fischer, *Macromolecules*, **35**, 3592 - 3595, 2002.
- [Forrest 1996] J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, J. R. Stevens, J.R. Dutcher, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 2002 - 2005, 1996.
- [Forrest 2001] J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **94**, 167, 2001.
- [Forrest 2002a] J.A. Forrest, *Eur. Phys. J. E*, **8**, 261 - 266, 2002.
- [Forrest 2002b] J.A. Forrest, J. Mattsson, L. Börjesson, *Eur. Phys. J. .*, **8**, 129 - 136, 2002.
- [Fowkes 1964] F.M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem.*, **56**, 40, 1964.
- [Fox 1950] T. G. Fox, P. J. Flory, *J. Appl. Phys.*, **21**, 581, 1950.
- [Fuako 1999] K. Fuako, Y. Miyamoto, *Europhys. Lett.*, **46**, 649 - 654, 1999.
- [Fuako 2001] K. Fuako, Y. Miyamoto, *Phys. Rev. E*, **64**, 011803, 2001.
- [Ge 2000] S. Ge, Y. Pu, W. Zhang, M. Rafailovich, J. Sokolov, C. Buenviaje, R. Buckmaster, R.M. Overney, *Phys. Rev. Lett.*, **85(11)**, 2340 - 2343, 2000.

- [Goldbeck-Wood 2002] G. Goldbeck-Wood, V.N. Bliznyuk, V. Burlakov, H.E. Assender, G.A.D. Briggs, Y. Tsukahara, K.L. Anderson, A.H. Windle, *Macromolecules*, **35**, 5283 - 5289, 2002.
- [Gordon 1952] M. Gordon, J. S. Taylor, *J. Appl. Chemistry*, **2**, 493, 1952.
- [Hemminger 1989] W.F. Hemminger, H.K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- [Herminghaus 2001] S. Herminghaus, K. Jacobs, R. Seemann, *Eur. Phys. J. E*, **5**, 531 - 538, 2001.
- [Henning 1996] I. Henning in: „Kunststoff Handbuch 4, Polystyrol“, Hanser Verlag, 1997.
- [Jäckle 1986] J. Jäckle, R.. *Prog. Phys.* **49**, 171 - 231, 1986.
- [Jean 1997] Y. C. Jean, Renwu Zhang, H. Cao, J.P. Yuan, C. M. Huang, B. Nielsen, P. Asoka-Kumar, *Phys. Rev. B*, **56(14)**, R8459 - R8462, 1997.
- [Johannsmann 2002] D. Johannsmann, *Eur. Phys. J. E* **8**, 257 - 259, 2002.
- [Kajiyama 1997] T. Kaiyama, K. Tanaka, A. Takahara, *Macromolecules*, **30**, 280, 1997.
- [Kajiyama 1998] T. Kaiyama, K. Tanaka, A. Takahara, *Polymer*, **39(9)**, 4665 - 4673, 1998.
- [Kawaguchi 2001] D. Kawaguchi, K. Tanaka, A. Takahara, T. Kajiyama, *Macromolecules*, **34**, 6164 - 6166, 2001.
- [Kawaguchi 2003] D. Kawaguchi, K. Tanaka, T. Kajiyama, A. Takahara, S. Tasaki, *Macromolecules*, **36**, 135 - 1240, 2003.
- [Kawana 2001] S. Kawana, R. A. L. Jones, *Phys. Rev. E*, **63**, 021501, 2001.
- [Keddie 1994a] J. L. Keddie, R.A.L. Jones, R. A. Cory, *Faraday Discuss.*, **98**, 219 - 230, 1994.
- [Keddie 1994b] J. L. Keddie, R. A. L. Jones, R. A. Cory, *Europhys. Lett.*, **27**, 59 - 64, 1994.

- [Kerle 2001] T. Kerle, Z. Lin, H. C. Kim, T. P. Russel, *Macromolecules*, **43**, 3484 - 3492, 2001.
- [Kiene 1997] M. Kiene, Dissertation Universität Kiel, 1997.
- [Kim 2003] H. Kim, A. Rühm, L. B. Lurio, J. K. Basu, J. Lal, D. Lumma, A. J. Mochrie, S. K. Sinha, *Phy. Rev. Lett.*, **90(6)**, 068302-1 - 4, 2003.
- [Kovacs 1982] G. J. Kovacs, P. S. Vincett, *J. of Colloid and Interface Sci.*, **90**, 335, 1982.
- [Kovacs 1983] G. J. Kovacs, P. S. Vincett, C. Tremblay, A. L. Pundsack, *Thin Solid Films*, **101**, 21, 1983.
- [Krakow 1994] W. Krakow, M. Jose-Yacamán, J.L. Aragon, *Phys. Rev. B*, **49**, 10591 - 10596, 1994.
- [Liu 1997] Y. Liu, T. P. Russel, M. G. Samant, J. Stöhr, H. R. Brown, A. Cossy-Favre, J. Diaz, *Macromolecules*, **30**, 7768 - 7771, 1997.
- [Long 2001] D. Long, F. Lequeux, *Eur. Phys. J. E*, **4**, 371 - 387, 2001.
- [Maisonobe 2000] J. C. Maisonobe, G. Passemard, C. Lacour, Lecornec, P. Motte, P. Noel, J. Torres, **50**, 25 - 32, 2000.
- [Mansfield 1991] K. F. Mansfield, D. N. Theodorou, *Macromolecules*, **24**, 6283, 1991.
- [Mason 1983] M. G. Mason, *Phys. Rev. B*, **27**, 748, 1983.
- [Masson 2002] J.-L. Masson, P. F. Green, *Phys. Rev. E*, **65**, 031806, 2002.
- [Mattsson 2000] J. Mattsson, J. A. Forrest, L. Börjesson, *Phys. Rev. E*, **62**, 5187-5200 (2000)
- [Mayes 1994] A. M. Mayes, *Macromolecules*, **27**, 3114 - 3115, 1994.
- [Meyers 1992] G. F. Meyers, B. M. de Koven, J.T. Seitz, *Langmuir*, **8**, 2330, 1992.

- [Müller-B. 2001] P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, M. Wolkenhauer, J. Kraus, M. Stamm, D. Smilgies, W. Petry, *Macromolecules*, **34**(5), 1369 - 1375, 2001.
- [Ohgi 2001] T. Ohgi, H.Y. Sheng, Z.-C. Dong, H. Nejoh, D. Fujita, *Appl. Phys. Lett.*, **71**(15), 2453, 2001.
- [Parsegian 1981] V. A. Parsegian, G. H. Weiss, *J. Coll. Inter. Sci.*, **81**, 285, 1981.
- [Penwell 1974] R. C. Penwell, W. W. Graessley, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics*, **12**, 213, 1974.
- [Peters 1998] L. Peters, *Semicond. Int.*, **64**, 1998.
- [Poppa 1993] H. Poppa, *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, **35**(3), 359 - 398, 1993.
- [Pu 2001a] Y. Pu, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, D. Gersuappe, T. Peterson, W.-L. Wu, S. A. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.*, **87**(20), 206101-1 - 206101-4, 2001.
- [Pu 2001b] Y. Pu, S. Ge, M. Rafailovich, J. Sokolov, Y. Duan, E. Pearce, V. Zaitsev, S. Schwarz, *Langmuir*, **17**, 5865 - 5871, 2001.
- [Pu 2001c] Y. Pu, H. White, M.H. Rafailovich, J. Sokolov, A. Patel, C. White, W.-H. Wu, V. Zaitsev, S.A. Schwarz, *Macromolecules*, **34**, 8518, 2001.
- [Reimer 1961] L. Reimer, *Z. Angew. Phys.*, **13**(1), 432, 1961.
- [Reimer 1997] L. Reimer, *Transmission Electron Spectroscopy*, Springer Series in Optical Sciences, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1997.
- [Reiter 1993] G. Reiter, *Europhys. Lett.*, **23**, 579 , 1993.
- [Reiter 2002] G. Reiter, *Eur. Phys. J. E*, **8**, 251 - 255, 2002.
- [Routledge 1970] K. J. Routledge, M.J. Stowell, *Thin Solid Films*, **6**, 407, 1970.
- [Rudoy 2002] V. M. Rudoy, O. V. Dement'eva, L. V. Yaminskii, V. M. Sukhov, M. E. Kartseva, V. A. Orgarev, *Colloid Journal*, **64**, 746 - 754, 2002.

- [Satomi 1999] N. Satomi, A. Takahara, T. Kajiyama, *Macromolecules*, **32**, 4474 - 4476, 1999.
- [Schwab 2003] A. D. Schwab, A. Dhinojwala, *Phys. Rev. E*, **67**, 2003.
- [Scofield 1976] J. H. Scofield, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **8**, 129, 1976.
- [Sessler 1987] G. M. Sessler, *Topics in Applied Physics*, **33**, 1, 1987.
- [Shikin 2000] A. M. Shikin, G. V. Prudnikova, V. K. Adamchuk, F. Moresco, K.-H. Rieder, *Phys. Rev. B*, **62(19)**, 13202 - 13208, 2000.
- [Siegbahn 67] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johannsson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren, *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis: Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*; Almquist & Wiksell Stockholm, 1967.
- [Singer 2000] P. Singer, *Semiconductor International*, **7**, 3-5, 2000.
- [Sharp 2003] J. S. Sharp, J. A. Forrest, *Phys. Rev. Lett.*, **91(23)**, 235701, 2003.
- [Shirley 1972] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B*, **15**, 470, 1972.
- [Strobl 1996] G. Strobl, „The physics of polymers: concepts for understanding their structures and behavior“, Springer, Heidelberg, 1996.
- [Strunskus-1996] T. Strunskus, M. Grunze, G. Kochendoerfer, Ch. Wöll, *Langmuir*, **12**, 2712 - 275, 1996.
- [Tanaka 1996] K. Tanaka, A. Taura, S. R. Ge, A. Takahara, T. Kajiyama, *Macromolecules*, **29**, 3040 - 3042, 1996.
- [Tanaka 1997] K. Tanaka, A. Takahara, T. Kajiyama, *Macromolecules*, **30**, 6626 - 6632, 1997.
- [Tanaka 1998] K. Tanaka, X. Jiang, K. Nakamura, A. Takahara, T. Kajiyama, T. Ishizone, A. Hirao, S. Nakahama, *Macromolecules*, **31**, 5148 - 5149, 1998.
- [Tanaka 2002] K. Tanaka, T. Kajiyama, A. Takahara, S. Tasaki, *Macromolecules*, **35**, 4702 - 4706, 2002.

- [Tanaka 2003] K. Tanaka, K. Hashimoto, T. Kajiyama, *Langmuir*, **19**, 6573, 2003.
- [Tanuma 1993] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surface and Interface Analysis*, **21**, 165 - 176, 1993.
- [Teichroeb 2003a] J. H. Teichroeb, J. A. Forrest, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 016104, 2003.
- [Teichroeb 2003b] J. H. Teichroeb, J. A. Forrest, *Mat. Res. Spc. Symp. Proc.*, **734**, 2003.
- [Thran 1999] A. Thran, M. Kiene, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, *Phys. Rev. Lett.*, **820**, 1903, 1999.
- [Thran 2000] A. Thran, Dissertation, Universität Kiel, 2000.
- [Torres 2000] J. A. Torres, P. F. Nealey, J. J. de Pablo, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 3221 - 3224, 2000.
- [Townsend 1997] P. H. Townsend, S. J. Martin, J. Godschalx, D. R. Romer, D. W. Smith, D. Castillo, R. deVries, G. Busker, N. Rondan, S. Froehlicher, J. Marshall, E. O. Shaffer, J.-H. Im, **9**, 9 - 17, 1997.
- [Tsang 2001a] O. C. Tsang, O. K. C. Tsui, Z. Yang, *Phys. Rev. E*, **63**, 061603, 2001.
- [Tsang 2001a] O. C. Tsang, F. Xie, O. K. C. Tsui, J. Zhang, D. Shen, Y. Yang, *J. Pol. Sci. B*, **39**, 2906 - 2914, 2001.
- [Tsui 2001] O. K. C. Tsui, T. P. Russell, C. J. Hawker, *Macromolecules*, **34**, 5535 - 5539, 2001.
- [van Turnhout 1975] J. van Turnhout, „Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets“, Elsevier, Amsterdam, 1975.
- [van Turnhout 1987] J. van Turnhout in *Electrets*, Ed. G. M. Sessler, Springer, Topics in Applied Physics, **33**, 1987.
- [Varnik 2002] F. Varnik, J. Baschnagel, K. Binder, *Eur. Phys. J. E.*, **8**, 175 - 192, 2002.
- [Venables 1994] J. A. Venables, *Surf. Sci.*, **299 - 300**, 798, 1994.

- [Wallace 1995] W. E. Wallace, J. H. van Zanten, W. L. Wu, Phys. Rev. E., **52**, R3329 - R3332, 1995.
- [Weber 2001] R. Weber, K.-M. Zimmermann, M. Tolan, J. Stettner, W. Press, O. H. Seeck, J. Erichsen, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, F. Faupel, Phys. Rev. E, Vol., **64**, 061508, 2001.
- [Weber 2002] R. Weber, Dissertation, Universität Kiel, 2002.
- [Weber 2003] R. Weber, I. Grotkopp, J. Stettner, M. Tolan, W. Press, Macromolecules, im Druck.
- [Woods 1994] R. J. Woods, A. K. Pikaev, „Applied radiation chemistry: radiation processing“, John Wiley & Sons, Inc., 1994.
- [Xie 1995] L. Xie, G.B. DeMaggio, W.E. Frieze, J. DeVries, D.W. Gidley, H.A. Histov, A. F. Yee, Phys. Rev. Lett., **74(24)**, 4947 - 4950, 1995.
- [Zaporojtchenko 2000a] V. Zaporojtchenko, K. Behnke, T. Strunskus, F. Faupel, Surface and Interface Analysis, **30**, 439 - 443, 2000.
- [Zaporojtchenko 2000b] V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, K. Behnke, C. von Bechtolsheim, M. Kiene, F. Faupel, J. Adhesion Sci. Technol., **14(3)**, 467 - 490, 2000.
- [Zaporojtchenko 2001] V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, J. Erichsen, F. Faupel, Macromolecules, **34**, 1125, 2000.
- [Zekonyte 2001] J. Zekonyte, Master Thesis, Universität Kiel, 2001.
- [Zekonyte 2003] J. Zekonyte, J. Erichsen, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, Surface Science, **532-535**, 1040 - 1044, 2003.
- [Zhao 2000] J.-H. Zhao, M. Kiene, C. Hu, P. S. Ho, Appl. Phys. Lett., **77**, 2843 - 2845, 2000.

A Publikationen im Zusammenhang dieser Arbeit

1. Embedding of noble metal nanoclusters into polymers as probe of the surface glass transition
V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, J. Erichsen, and F. Faupel, *Macromolecules*, 34, 5, 1125 (2001).
2. X-ray reflectivity study on the surface and bulk glass transition of polystyrene
R. Weber, K.-M. Zimmermann, M. Tolan, J. Stettner, W. Press, O.H. Seeck, J. Erichsen, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, and F. Faupel, *Physical Review E*, Vol. 64, 061508 (2001).
3. Comparative analysis of the nucleation and growth of copper on different low-k polymers
V. Zaporojtchenko, J. Erichsen, T. Strunskus, K. Behnke, F. Faupel, M. Baklanov and K. Maex, *MRS Proceedings*, L8.1 (2001).
4. Fundamental aspects of polymer metallization
F. Faupel, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, J. Erichsen, K. Dolgner, A. Thran, and M. Kiene, in: *Metallization of Polymers 2*, ACS Symposium Series, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 73 (2002).
5. Adsorption of noble metal atoms on polymers
V. Zaporojtchenko, J. Erichsen, J. Zekonyte, A. Thran, T. Strunskus, and F. Faupel, in: *Metallization of Polymers 2*, ACS Symposium Series, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 107 (2002).
6. Molecular weight dependence of the surface glass transition of polystyrene films investigated by the embedding of gold nanoclusters

-
- J. Erichsen, K. Günther-Schade, K. Dolgner, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, F. Faupel, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 710, DD14.5.1 (2002).
7. Etching rate and structural modification of polymer films during low energy ion irradiation
V. Zaporojtchenko, J. Zekonyte, J. Erichsen, and F. Faupel, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 208, 155 - 160 (2003).
 8. Mechanisms of Argon ion-beam modification of polystyrene
J. Zekonyte, J. Erichsen, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, *Surface Science*, 532-535, 1040 - 1044 (2003).
 9. Investigation of the surface glass transition temperature by the embedding of noble metal nanoclusters into mono disperse polystyrenes
J. Erichsen, U. Schürmann, J. Kanzow, K. Dolgner, K. Günther-Schade, T. Strunskus, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, *Macromolecules*, im Druck.
 10. The glass transition temperature in thin polymer films determined by thermal discharge in X-ray photoelectron spectroscopy
J. Erichsen, K. Dolgner, V. Zaporojtchenko, and Franz Faupel, eingereicht bei *Macromolecules*.
 11. Surface glass transition in bimodal polystyrene mixtures
J. Erichsen, T. Shiferaw, V. Zaporojtchenko, and F. Faupel, eingereicht bei *European Physical Journal E*.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Materialverbunde an der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel angefertigt.

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Franz Faupel danke ich für die Möglichkeit mich mit dem faszinierenden Thema des Oberflächenglasüberganges beschäftigen zu können, sowie für die stets motivierende Betreuung und die Gelegenheit, gleich mehrere internationale Konferenzen besuchen zu dürfen.

Dr. Vladimir Zaporojtchenko danke ich für seine intensive Betreuung, ohne die diese Arbeit so nicht möglich gewesen wäre. Die Diskussionen sowie Ratschläge und Anregungen waren außerordentlich wichtig für mich.

Ich möchte mich bei Herrn Dr. Thomas Strunskus für die anfängliche Betreuung dieser Arbeit und seiner steten Diskussionsbereitschaft trotz seines Wechsels nach Bochum bedanken.

Herrn Dr. habil. Klaus Rätzke gebührt mein Dank für die gute Organisation des Isotopenlabores, in dem die Kondensationsuntersuchungen durchgeführt wurden, und für seine Ratschläge bzgl. der thermischen Analysen.

Bei den Herren Jörn Kanzow und Ulrich Schürmann möchte ich mich besonders für die Unterstützung bei den TEM-Analysen und die Durchsicht des Manuskriptes bedanken.

Frau Dr. Katja Günther-Schade gebührt mein Dank für die Einführung und Unterstützung bei den DSC-Messungen.

Herrn Kai Dolgner danke ich für seine stete Hilfsbereitschaft und die vielen mannigfaltigen Diskussionen.

Herrn Stefan Rehders danke ich herzlich für die schnelle Hilfe bei Reparaturen und Änderungen an der XPS-Anlage.

Dankenswerterweise half Herr Rainer Kloth mir stets schnell bei den kleineren und größeren Problemen mit den Rechnern.

Besonderer Dank gebührt den Studierenden, die auf diesem Projekt ihre Master- und Diplomarbeiten angefertigt haben. Im Rahmen der Masterarbeit von Frau Jurgita Zekonyte entstanden die Einbettuntersuchungen an den ionengeätzten Oberflächen. Die Untersuchungen am bimodalen System wurden im Rahmen der Masterarbeit von Tesfaye Shiferaw durchgeführt. Ein Teil der Kondensationsuntersuchungen wurde von Pay Schulze-Horn in seiner Diplomarbeit getätigt.

Ich möchte mich nochmals bei allen weiteren Mitarbeitern des Lehrstuhles für die schöne Zeit bedanken.

Besonderer Dank gebührt dem Bibliotheksteam unter der Leitung von Frau Andrea Polic. Die schnelle Beschaffung auch seltener Arbeiten war mir eine besondere Hilfe.

Frau Monika Schneider danke für die Durchsicht dieses Manuskriptes.

Besonders möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mir mein Physikstudium ermöglicht haben.

Lebenslauf

| | |
|---------------------------|---|
| Name: | Jörn Erichsen |
| Wohnort: | Kaiserstraße 78, 24143 Kiel |
| geboren: | 10. Oktober 1973 in Kiel |
| Staatsangehörigkeit: | deutsch |
| Eltern: | Wiltrud Erichsen geb. Rosocha Johannes Erichsen |
| Schulbildung | |
| 1980 - 1984 | Grundschule Russee, Kiel |
| 1984 - 1993 | Gymnasium Max-Planck-Schule, Kiel |
| Juni 1993 | Abitur |
| Zivildienst | |
| 1993 - 1994 | Werk- und Betreuungsstätte Ottendorf |
| Hochschulbildung | |
| 1994 - 1999 | Studium der Physik an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel |
| Oktober 1996 | Vordiplom in Physik |
| Juni 1998- Mai 1999 | Diplomarbeit: „Untersuchung der atomaren Struktur von zyklisch belasteten amorphen Polymeren mit der Positronenlebensdauerspektroskopie“ am Lehrstuhl für Materialverbunde von Prof. Dr. F. Faupel. |
| Berufliche Tätigkeit | |
| Juni 1999 - Dezember 2003 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel am Lehrstuhl für Materialverbunde von F. Faupel |