

Kapitel 1

Einleitung

Dünne Polymerfilme finden eine weite Anwendung in vielen technologischen Bereichen und sind auch Gegenstand intensiver Grundlagenforschung. So werden Polymerfilme in der Biotechnologie als Verträglichkeitsvermittler zwischen künstlichen Einsätzen und biologischem Gewebe (bei künstlichen Hüftgelenken) eingesetzt. In der Materialwissenschaft werden Polymerschichten auf Werkzeuge aufgetragen, um diese vor Korrosion zu schützen. Optische Bauelemente, z.B. Linsen, werden mit dünnen Polymerfilmen überzogen, um optische Eigenschaften einzustellen.

Ein weiteres wichtiges Anwendungsfeld für dünne Polymerfilme findet sich in der Mikroelektronik. In der optischen Lithographie werden Polymerphotolacke eingesetzt [ASON95], [BGI96]. Die Adhäsion der Photolacke auf den Substraten ist für die Prozessierung der Wafer von großer Wichtigkeit, damit sich der Photolack nicht während der Entwicklung ablöst. Für zukünftige Produkte in der Mikroelektronik ist es geplant, Polymere als Dielektrikum einzusetzen. Bei der Prozessierung der Wafer treten Temperaturen um die 400°C auf. Die thermische Stabilität der Polymere und der Polymerfilme ist daher von außerordentlicher Bedeutung, damit die Polymerfilme während der Prozessierung keinen Schaden nehmen.

In den Anwendungen der Mikroelektronik werden Polymerfilme auf Halbleiteroberflächen, z.B. Siliziumwafer, hergestellt. Wird die Schichtdicke der Filme von einer makroskopischen Dicke auf eine mikroskopische gesenkt, so werden die Filme metastabil. Experimente haben gezeigt, daß geringe thermische Fluktuationen auf der Filmoberfläche ausreichen, um den Film zu zerstören und in eine thermodynamisch stabile Tropfenstruktur zu überführen. Der Relaxierungsprozeß eines metastabilen Films in sein Gleichgewicht wird als Entnetzungsprozeß bezeichnet. Dieser Prozeß führt zu einer Strukturbildung auf der Substratoberfläche. Der Entnetzungsprozeß und die daraus folgende Strukturbildung sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Auf einer nicht benetzbaren Oberfläche kommt es nicht zu einer Spreitung einer Flüssigkeit. Es bildet sich stattdessen ein Tropfen mit einem endlichen Kontaktwinkel zwischen Substrat- und Tropfenoberfläche. Wird ein flüssiger Film auf eine solche Oberfläche gezwungen, so ist er metastabil. Geringe Fluktuationen reichen aus, um den Film in die Tropfenstruktur zu überführen. Dieser Vorgang ist ein selbstorganisierender Prozeß und kann auch zur Erzeugung von regelmäßigen Strukturen auf einer Nanometerskala benutzt werden [GMBWS].

Um den Entnetzungsprozeß in technologisch relevanten Bereichen zu verhindern und die Tropfenstruktur für technologische Anwendungen zu nutzen, wird in der Grundlagenforschung zunächst der Mechanismus der Entnetzung untersucht. So wird das Benetzungs- und Entnetzungsverhalten von Polymerfilmen sowohl experimentell [Rei92] - [RSC⁺99a], [JHM98] - [JSSH98], [MBVSS97] - [MBGLH⁺], [Caz90], [MSKA00], [RMBSH00], [DRSS98], [FBW98], [HBS⁺96], [QCL⁺97], [RLM⁺99], [SHBC⁺98] [VVL⁺96], [TRL98], [VMBSR00], [YRK95], [XKD⁺98] als auch theoretisch intensiv studiert [BWD90] - [BWDFM97], [Iwa98], [KS97], [LBC98], [Mit93] - [Mit01], [MB98], [MAB00], [MGM00], [RBWR91], [SR90], [SR96]. In diesen Arbeiten wurden zunächst Modellsysteme bestehend aus einem Homopolymer (oft Polystyrol) auf einem festen Substrat (oft Silizium) sowohl mit Streumethoden, als auch mit mikroskopischen Methoden untersucht. In aktuellen Publikationen wird von diesen Modellsystemen auf realistischere Modelle übergegangen. Beispielsweise wird der Homopolymerfilm gegen einen Polymermischungsfilm [SKDH96], [MBS98], [MBGS00a], [NC00] oder gegen einen Blockcopolymerfilm ausgetauscht [HHYB98], [MBGLH⁺]. Durch die Unverträglichkeit im Mischungsfilm entsteht ein Wechselspiel zwischen Phasenseparation und Entnetzung. Durch die chemische Bindung zweier unverträglicher Polymere zu einem Blockcopolymer wird der Einfluß einer inneren Längenskala auf das Benetzungsverhalten untersucht. Der Einfluß des Substrates auf die Entnetzung ist von entscheidender Bedeutung. Daher wurde der Siliziumwafer gegen ein Polymersubstrat ausgetauscht [FCW95], [LPHK96], [QCL⁺97], [SG99]. Auch der Einfluß von Polymerbürsten, die auf ein Siliziumsubstrat aufgepfropft wurden, auf die Benetzungseigenschaften wurden studiert [DRSS98], [HBS⁺96], [RSAA96], [RAA96], [RSC⁺99b], [RSC⁺99a]. Jedes verwendete Substrat verfügt über eine Oberflächenrauigkeit, die das Benetzungsverhalten beeinflusst (z.B. nicht Benetzbarkeit einer Lotuspflanze) [SSGD97], [MBS98], [GMBS⁺00]. Die bisher aufgeführten Substrate sind chemisch homogen. Der Einfluß einer chemischen Heterogenität auf die Benetzung wurde in [RLM⁺99] untersucht. Aus dem Verständnis des Einflusses dieser Parameter können Strategien erarbeitet werden, die Entnetzung von Polymerfilmen für technologische Anforderungen mit einer hohen Stabilität (Adhäsion) zu verhindern oder aber den Mechanismus für die Erzeugung von selbstorganisierenden (Nano-)Strukturen zu nutzen.

In dieser Arbeit werden der Entnetzungsprozeß und die Strukturbildung an Polymer-Polymer Grenzflächen systematisch bearbeitet. Wurde bisher der Einfluß eines Polymer-

substrates untersucht, werden hier Polymerdoppelfilme auf einem festen Substrat (Silizium mit einer dünnen Oxidschicht) für die Forschung eingesetzt. Durch diese Experimente kann ein Anschluß zwischen der Entnetzung auf festen Substraten und Polymer substraten geschaffen werden. Die Strukturbildung in einem entnetzenden Film beginnt auf einer Nanometerlängenskala mit dem Anwachsen der Oberflächenrauigkeit. Diese kann in den Endstadien der Entnetzung auf einer Längenskala von einigen 100 nm bis zu einigen 10 μm anwachsen, je nach präparierter Filmdicke. Eine Tropfenstruktur stellt eine komplexe Oberflächentopologie dar. Durch eine statistische Auswertung der Topologie kann die Information auf wesentliche Anteile reduziert werden. Oberflächentopologien werden oft mittels mikroskopischer Methoden (Rasterkraftmikroskopie und optische Mikroskopie) aufgenommen. Diese Methoden liefern aber nur Informationen über einen Ausschnitt der Probe. Für eine umfassende statistische Analyse der Oberflächen wird daher die Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfallswinkel eingesetzt.

Am Anfang dieser Dissertation werden die theoretischen Grundlagen der Benetzung von Oberflächen und der Entnetzung dünner Filme erläutert. Dem schließt sich ein Abschnitt über die statistische Beschreibung von Grenzflächen an. Schließlich werden die Grundlagen der spekulären und diffusen Streuung zur Bestimmung von Schichtdicken bzw. von lateralen Längenskalen aufgeführt. Nach der Vorstellung des Probensystems und der Präparation der Doppelfilme werden die experimentellen Methoden, die in dieser Arbeit eingesetzt wurden, diskutiert.

Damit die Polymerfilme in die Tropfenstruktur relaxieren können, müssen sie beweglich sein. Das hier eingesetzte Modellpolymer Polystyrol ist bei Raumtemperatur in einem Glaszustand. Polymere können nicht nur durch Tempern oberhalb der Glas temperatur mobilisiert werden, sie können auch einem Lösungsmitteldampf ausgesetzt werden. Lösungsmittelmoleküle dringen in den Film ein. Es entsteht eine hochviskose Lösung aus Polymer und Lösungsmittel, in dem die Polymere beweglich sind.

Die Strukturbildung nach Tempern der Filme ist Gegenstand des ersten Kapitels der experimentellen Ergebnisse. Durch die Herstellung geeigneter Doppelfilme sind Substrate mit verschiedenen Oberflächenenergien entstanden. In der Abhängigkeit vom Unterfilm wird eine sich ändernde Strukturbildung beobachtet.

Nach einer Lösungsmitteldampfbehandlung wird eine andere Strukturbildung erkennbar, da die Inkooperation von Lösungsmittelmolekülen die Grenzflächenenergie zwischen gequollenem Film und polymerem Unterfilm verändert.

Schließlich wird ein Konzept zur Erhöhung der thermischen Stabilität an Polymer-Polymer Grenzflächen vorgestellt. Diese Idee basiert auf der reaktiven Kompatibilisierung von Polymeren. Durch die geringe Zugabe eines Copolymers wird die Entnetzung deutlich retardiert und damit die Stabilität erhöht.