

# Versuch im F-Praktikum Physik: Ellipsometrie an dünnen Polymerfilmen

Betreuer: PD Dr. Stefan Kirstein  
Raum: 1'514; Tel.: 2093-7821

Autoren: Amon Kaufmann, Carlo Kleine, Stefan Kirstein

25.11.2015

## **Zusammenfassung**

In diesem Versuch werden dünne Filme aus Polystyrol mit Hilfe des Spin-coating Verfahrens hergestellt und ihre Schichtdicke mit der Methode der Ellipsometrie vermessen. Die Filme werden auf Substrate aus Silizium hergestellt, die bereits mit einem Film aus  $\text{SiO}_2$  überzogen sind. Die Polymerfilme werden aus einer Lösung heraus hergestellt, wobei die Drehgeschwindigkeit des Spincoaters die Filmdicke beeinflusst. Mit Hilfe der Ellipsometrie werden die Schichtdicken der  $\text{SiO}_2$ -Schicht und der Polymerfilme gemessen. Es soll gezeigt werden, dass die Filmdicke der Polymer-schicht mit der Wurzel der Drehgeschwindigkeit des Spincoaters abnimmt.

Sie werden durch diesen Versuch mit der optischen Methode der Ellipsometrie vertraut gemacht und erlernen die zu Grunde liegenden optischen Gesetzmäßigkeiten. Sie lernen die Wirkungsweise von Polarisatoren und Phasen-Plättchen auch in ihrem Zusammenspiel kennen. Sie wenden praktisch das Spincoating-Verfahren an und stellen damit selbst die Filme her, die Sie anschließend vermessen.

**Keywords:** *Reflexion und Brechung von Licht; Fresnel-Koeffizienten; Polarisati-on; Brewster-Winkel; Vielfach-Reflexion; Polymere in Lösung; Polystyrol; Toluol; Spin-coating.*

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen der Ellipsometrie</b>	<b>3</b>
2.1	Polarisation von Licht . . . . .	3
2.2	Ellipsometergleichung . . . . .	5
2.3	Nullellipsometrie . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Reflexion an Grenzflächen</b>	<b>6</b>
3.1	Reflexion an ebener Grenzfläche eines homogenen Dielektrikums . . . . .	6
3.2	Reflexion an einem einfachen Schichtsystem . . . . .	8
<b>4</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>9</b>
4.1	Aufbau des Ellipsometers . . . . .	9
<b>5</b>	<b>Spin-Coating Verfahren</b>	<b>10</b>
<b>6</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>12</b>
<b>A</b>	<b>Herleitungen</b>	<b>13</b>
A.1	Brechungsindex aus Reflexion an einfacher Grenzfläche . . . . .	13
A.2	Nullellipsometergleichung mittels Jones-Matrizen . . . . .	13
A.3	Mathematische Modellierung des Spincoat-Verfahrens . . . . .	15

# 1 Einleitung

Unter Ellipsometrie versteht man eine optische Meßtechnik die darauf basiert, dass sich der Polarisationszustand eines Lichtstrahls bei Reflexion oder Brechung an einer Probe verändert. Handelt es sich bei der Probe um die Oberfläche eines reinen Dielektrikums, d.h. einer einfachen Grenzfläche, so läßt sich der Brechungsindex des Materials bestimmen. Für ein Medium mit Absorption ergibt sich ein komplexer Brechungsindex:

$$\tilde{n} = n - ik \quad (1)$$

Befindet sich auf einer ebenen Grenzfläche ein dünner Film, so ergeben sich zusätzliche Reflexionen an den inneren Grenzflächen was zu Interferenzeffekten führt. Diese Interferenzen verändern die Elliptizität des Polarisationszustandes, was benutzt werden kann um die Dicken von Filmen zu bestimmen (bei bekanntem Brechungsindex). Das läßt sich verallgemeinern für Systeme die aus mehreren Schichten unterschiedlicher Materialien bestehen. Die Filmdicken können mit einer Auflösung von wenigen Ångström bestimmt werden. Die Methode kann noch erweitert werden zu einer spektroskopischen Ellipsometrie durch Einsatz von weißem Licht. Dies ermöglicht die Bestimmung von Absorptionen in den Filmen und dadurch eine genauere Materialcharakterisierung.

In diesem Versuch liegt der Schwerpunkt auf der Bestimmung von Schichtdicken dünner Polymerfilme. Die Filme werden hergestellt durch ein Spin-coating Verfahren. Dabei wird eine Lösung eines Polymers auf eine rotierende Scheibe aufgetragen, wodurch sich die Flüssigkeit gleichmäßig verteilt und das Lösungsmittel verdampft. Durch die Kombination aus Abschleudern und Verdampfen bildet sich eine definierte Schichtdicke, die mit steigender Rotationsfrequenz abnimmt.

Das Spin-coating Verfahren ist technisch weit verbreitet, insbesondere in der Halbleiterindustrie zur Herstellung von Photoresist-Schichten auf Silizium-Wafern, wie sie im Fertigungsprozess von integrierten Schaltkreisen benötigt werden. Es wird aber auch in der Wissenschaft vielfach benutzt als einfache Methode zur Herstellung von homogenen Polymerfilmen mit vorgegebener Schichtdicke, z.B. auf dem Gebiet der organischen Leuchtdioden oder Solarzellen.

## 2 Grundlagen der Ellipsometrie

### 2.1 Polarisation von Licht

Ellipsometrie basiert auf der Änderung des Polarisationszustands von Licht bei der Reflexion an Grenzflächen. Grundlage der theoretischen Beschreibung ist dabei immer die Maxwell'sche Theorie.

In diesem Experiment genügt es, den Laserstrahl als ebene monochromatische Welle zu nähern. Somit läßt sich das elektrische Feld schreiben als

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{-i(\vec{k}\vec{x} - \omega t)} + k k. \quad (2)$$

Hierbei ist  $\vec{k}$  der Wellenvektor mit  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  und  $\omega$  die Frequenz. Zur Beschreibung der Ausrichtung der Polarisation wählen wir ein zweidimensionales Koordinatensystem, das

jeweils senkrecht auf der Ausbreitungsrichtung des Lichts steht und durch die Einfallsebene fixiert ist. Die Einfallsebene ergibt sich aus der Ausbreitungsrichtung des einfallenden Lichts sowie dem Lot auf der reflektierenden Grenzfläche (oder der Richtung des reflektierten Lichts). Wir können dann  $\vec{E}$  in eine senkrechte ( $E_s$ ) und parallele ( $E_p$ ) Komponente relativ zur Einfallsebene zerlegen. Das hat den Vorteil, dass diese Vektoren bei Reflexion des Lichtstrahls ihre Richtung relativ zur Einfallsebene nicht ändern. Die  $p$ - und die  $s$ - Richtung bilden daher eine geeignete zweidimensionale orthogonale Basis zur Beschreibung der Polarisationsrichtung. Berücksichtigt man noch eine mögliche Verschiebung der Phasen zwischen den beiden Komponenten, lässt sich  $\vec{E}$  durch einen komplexen Vektor, dem sogenannten Jones-Vektor, ausdrücken:

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} |E_p|e^{i\delta_p} \\ |E_s|e^{i\delta_s} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_p \\ E_s \end{pmatrix} \quad (3)$$

Die unterschiedlichen Polarisationszustände ergeben sich also aus Betrag und Phasenverschiebung der Komponenten. Die Polarisation des Lichts bezeichnet man als

- a) linear, falls  $\delta_p - \delta_s = 0$  oder  $\delta_p - \delta_s = \pi$ ,
- b) zirkular, falls  $\delta_p - \delta_s = \pi/2$  und  $|E_p| = |E_s|$ ,
- c) elliptisch, falls  $\delta_p - \delta_s \neq 0$  und  $|E_p| \neq |E_s|$ .

Eine anschauliche Darstellung der möglichen Polarisationszustände findet sich in Abbildung (1).











Phasendifferenz	Polarisation		Phasendifferenz	Polarisation	
	$E_{0p} \neq E_{0s}$	$E_{0p} = E_{0s}$		$E_{0p} \neq E_{0s}$	$E_{0p} = E_{0s}$
$\delta_p - \delta_s = 0^\circ$	 linear		$\delta_p - \delta_s = 180^\circ$	 linear	
$0^\circ < \delta_p - \delta_s < 90^\circ$	 elliptisch		$180^\circ < \delta_p - \delta_s < 270^\circ$	 elliptisch	
$\delta_p - \delta_s = 90^\circ$	 elliptisch	 zirkular	$\delta_p - \delta_s = 270^\circ$	 elliptisch	 zirkular
$90^\circ < \delta_p - \delta_s < 180^\circ$	 elliptisch		$270^\circ < \delta_p - \delta_s < 360^\circ$	 elliptisch	

Abbildung 1:

Mögliche Polarisationszustände des Lichts, ausgedrückt durch die Differenz der Phase sowie der relativen Amplituden (aus [1])

## 2.2 Ellipsometergleichung

Wird Licht an einer Oberfläche reflektiert, ändert sich im allgemeinen der Polarisationszustand. Die Messung dieser Änderung erlaubt Rückschlüsse auf die Beschaffenheit des Materials und ist Gegenstand der Ellipsometrie. Im oben eingeführten Jones-Formalismus lässt sich die Änderung des Polarisationszustands elegant beschreiben, da sich für rein  $p$ - oder rein  $s$ -polarisiertes Licht die Polarisation bei Reflexion nicht ändert. Diese Richtungen stellen somit eine orthogonale Basis von Eigenvektoren bezüglich der Reflexion an isotropen oder uniaxialen Medien dar. Für die einfallende und die reflektierte Lichtwelle gilt:

$$\vec{E}_e = \begin{pmatrix} |E_p^e| e^{i\delta_p^e} \\ |E_s^e| e^{i\delta_s^e} \end{pmatrix}, \quad \vec{E}_r = \begin{pmatrix} |E_p^r| e^{i\delta_p^r} \\ |E_s^r| e^{i\delta_s^r} \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Hier beschreibt  $E_e$  die einfallende und  $E_r$  die reflektierte Welle. Die Reflexion an einem Medium wird allgemein durch entsprechende Reflexionskoeffizienten  $r_p$  und  $r_s$  beschrieben. Diese sind komplexe Zahlen um die Änderung des elektrischen Feldes bezüglich Phase und Amplitude richtig wieder zu geben und sind definiert als das Verhältnis der einfallenden zur auslaufenden Welle:

$$r_p = \frac{|E_p^r|}{|E_p^e|} e^{i(\delta_p^r - \delta_p^e)}, \quad r_s = \frac{|E_s^r|}{|E_s^e|} e^{i(\delta_s^r - \delta_s^e)}. \quad (5)$$

Berechnet man hieraus das Verhältnis  $\frac{r_p}{r_s}$ , erhält man die sogenannte **Ellipsometergleichung**

$$\tan(\Psi) \cdot e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} \quad (6)$$

$$\text{mit} \quad \tan(\Psi) = \frac{\frac{|E_p^r|}{|E_p^e|}}{\frac{|E_s^r|}{|E_s^e|}} \quad (7)$$

$$\text{und} \quad \Delta = (\delta_p^r - \delta_p^e) - (\delta_s^r - \delta_s^e). \quad (8)$$

Durch Messen der Winkel  $\Psi$  und  $\Delta$  erhält man so Information über die optischen Eigenschaften des reflektierenden Systems, da diese in den Reflexionskoeffizienten enthalten sind. Um die Ellipsometerwinkel  $\Psi$  und  $\Delta$  zu erhalten, müssen wir sowohl die Änderung der relativen Phasenlage der  $s$ - und  $p$ -Komponente messen, als auch die Änderung der Verhältnisse der beiden Amplituden.

## 2.3 Nullellipsometrie

Ein besonders einfaches Verfahren dazu stellt die Nullellipsometrie dar. Dabei wird der Polarisationszustand des einfallenden Lichts so eingestellt, dass das reflektierte Licht linear polarisiert ist. Die lineare Polarisation lässt sich besonders einfach nachweisen durch Auslöschung der reflektierten Intensität mittels eines gekreuzten Polarisators, dem Analysator (A). Der Winkel des Analysators  $\alpha_A$  ergibt direkt den Ellipsometerwinkel  $\Psi$ , da

er nur vom Verhältnis der  $s$ - und  $p$ -Komponenten abhängt. Bei der in Gleichung 6 gegebenen Definition ergibt sich  $\Psi$  aus dem Winkel des Analysators relativ zur Einfallsebene (D.h. die  $p$ -Komponente hat  $\Psi = 0$ ).

Die elliptische Polarisation des einfallenden Lichts wird geformt durch einen Polarisator (P) und einem Kompensator (K), wobei sich aus der Winkelstellung  $\alpha_P$  des Polarisators relativ zum Kompensator direkt der Phasenwinkel  $\Delta$  ergibt. Der Kompensator ist ein  $\lambda/4$ -Plättchen, siehe Abschnitt (4.1). Besitzt der Kompensator eine Neigung von  $\alpha_K = \pm 45^\circ$ , so kann man zeigen, dass gilt (siehe Abschnitt (A.2)):

$$\mp \tan(\alpha_A) e^{i(2\alpha_P \pm \frac{\pi}{2})} = \frac{r_p}{r_s} \quad (9)$$

Ein Vergleich mit der Ellipsometergleichung (6) zeigt, dass

$$\Psi = |\alpha_A| \quad \text{und} \quad \Delta = 2\alpha_P \pm \frac{\pi}{2} \quad (10)$$

Wir können also  $\Delta$  und  $\Psi$  durch Ablesen der eingestellten Winkel an Analysator und Polarisator bestimmen. Ein großer Vorteil der Ellipsometrie im Vergleich zu anderen Verfahren ist, dass nur die Winkel der Polarisation in die Ellipsometergleichung eingehen während absolute Intensitäten keine Rolle spielen. So können eventuelle Intensitätsschwankungen die Messergebnisse kaum verfälschen.

Die linke Seite von Gl. (6) ist also aus dem Experiment bekannt. Die zu bestimmenden Größen (Schichtdicke  $h$ , bzw. Brechungsindex  $n$ ) ergeben sich nun aus der unbekannt-rechten Seite der Ellipsometergleichung. Um zu verstehen welcher Zusammenhang zwischen  $h$ ,  $n$  und dem Verhältnis  $\frac{r_p}{r_s}$  besteht, sind die Fresnel-Koeffizienten genauer zu betrachten.

### 3 Reflexion an Grenzflächen

#### 3.1 Reflexion an ebener Grenzfläche eines homogenen Dielektrikums

Die Reflexion an einer ebenen Grenzfläche eines homogenen Dielektrikums wird durch die Fresnel-Koeffizienten beschrieben, die sich aus den Stetigkeitsbedingungen für die elektrische und magnetische Feldstärke ergeben (siehe z.B. [6] oder [7]). Wir betrachten ein System aus zwei Medien mit Brechungsindizes  $n_0$  und  $n_1$  auf das ein Lichtstrahl unter dem Winkel  $\theta_0$  einfällt (siehe Abbildung 2). Der Winkel  $\theta_1$  des transmittierten Strahl ergibt sich aus dem Snellius'schen Brechungsgesetz zu

$$n_0 \sin(\theta_0) = n_1 \sin(\theta_1). \quad (11)$$

Mit den Abkürzungen

$$a = \frac{n_1 \cos(\theta_1)}{n_0 \cos(\theta_0)} \quad \text{und} \quad b = \left(\frac{n_0}{n_1}\right)^2 a \quad (12)$$

lassen sich die Reflexionskoeffizienten kompakt schreiben:

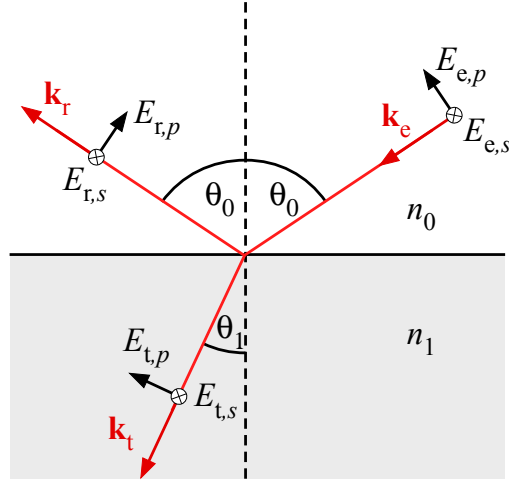


Abbildung 2:

*Reflexion eines Lichtstrahls an einer einfachen Grenzfläche, Definition der Bezeichnungen.*

$$r_{01,s} = \frac{1-a}{1+a} = -\frac{\sin(\theta_0 - \theta_1)}{\sin(\theta_0 + \theta_1)} \quad (13)$$

$$r_{01,p} = \frac{1-b}{1+b} = \frac{\tan(\theta_0 - \theta_1)}{\tan(\theta_0 + \theta_1)} \quad (14)$$

Ein homogenes, transparentes Medium besitzt nur einen reellen Brechungsindex. Damit ergibt sich bei Reflexion kein Unterschied im Phasenzustand der Polarisation, d.h.  $\Delta = 0$ , und die Ellipsometergleichung reduziert sich auf die Form

$$\tan(\Psi) = \frac{r_{01,p}}{r_{01,s}} = -\frac{\cos(\theta_0 - \theta_1)}{\cos(\theta_0 + \theta_1)}. \quad (15)$$

Legt man das einfallende Licht so fest, dass es linear polarisiert und um  $\pm 45^\circ$  gegen die  $p$ -Richtung verkippt ist (also parallel zu den Hauptachsen des Kompensators!), gilt  $|E_p^e| = |E_s^e|$  und damit

$$\tan(\Psi) = \frac{|E_p^r|}{|E_s^r|}. \quad (16)$$

Der Winkel  $\Psi$  entspricht dann der Neigung der reflektierten Polarisation relativ zur Horizontalen. Entspricht der Einfallswinkel  $\theta_0$  gerade dem *Brewster*-Winkel, so verschwindet die  $p$ -Komponente des reflektierten Lichts. In dem Fall ist das Licht horizontal polarisiert und  $\Psi = 0$ .

Löst man Gleichung (15) nach dem Brechungsindex  $n_1$  auf, so kann man diesen durch Messen des Polarisationswinkels  $\Psi$  der Reflexion bei beliebigem Einfallswinkel  $\theta$  bestimmen. Mit etwas Algebra erhält man (siehe Abschnitt A.1):

$$n_1 = n_0 \sin(\theta_0) \sqrt{1 + \tan(\theta_0)^2 \left( \frac{\tan(\Psi) - 1}{\tan(\Psi) + 1} \right)^2} \quad (17)$$

### 3.2 Reflexion an einem einfachen Schichtsystem

Interessant für dieses Experiment ist der Fall eines dünnen Films auf einem Substrat. Sowohl das Substrat als auch die umgebende Luft werden dabei als unendlich ausgedehnte, homogene Medien mit Brechungsindizes  $n_0$  (Luft) und  $n_2$  (Substrat) beschrieben, die den Film mit Schichtdicke  $d$  und Brechungsindex  $n_1$  einschließen (siehe Abbildung 3). Zur Berechnung der Reflexionskoeffizienten bei dieser Anordnung muss über unendlich viele innere Reflexionen aufsummiert werden. Da jede Reflexion ein fester Bruchteil der vorherigen ist, ergibt sich eine geometrische Reihe und die Summation lässt sich einfach ausführen.

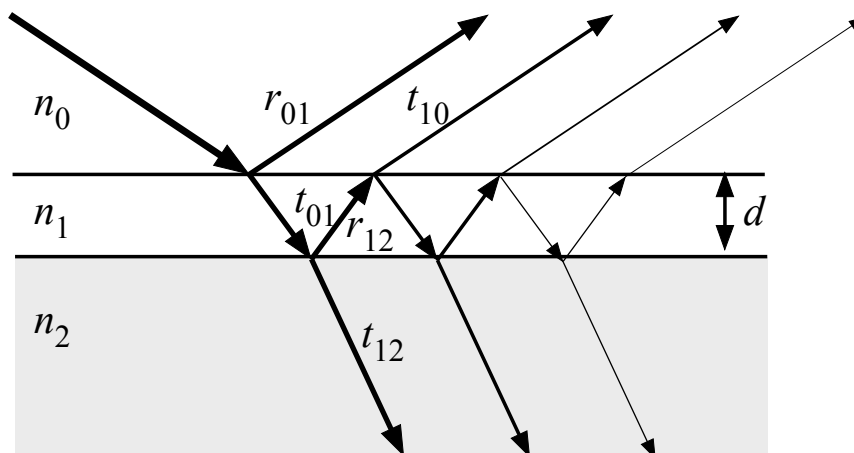


Abbildung 3:

*Vielfachreflexion eines Lichtstrahls an einem dünnen Film. Zur Berechnung des Reflexionskoeffizienten des Systems aus Substrat, Film und Luft muss über unendlich viele Reflexionen aufsummiert werden.*

Die gesamte Reflexion ergibt sich dann über die Koeffizienten

$$r_p = \frac{r_{01,p} + r_{12,p}e^{-i2\beta}}{1 + r_{01,p}r_{12,p}e^{-i2\beta}} \quad (18)$$

$$r_s = \frac{r_{01,s} + r_{12,s}e^{-i2\beta}}{1 + r_{01,s}r_{12,s}e^{-i2\beta}} \quad (19)$$

wobei die Koeffizienten  $r_{01,p}$ ,  $r_{01,s}$ ,  $r_{12,p}$  und  $r_{12,s}$  die Reflexion an der Grenzschicht zwischen  $n_0$  und  $n_1$ , bzw.  $n_1$  und  $n_2$  beschreiben. Abhängig von Schichtdicke  $d$  und Einfallswinkel  $\varphi_0$  kommt es zu einer Phasendifferenz von

$$\beta = 2\pi \frac{d}{\lambda} \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0} \quad (20)$$

Wir finden also für die rechte Seite der Ellipsometergleichung einen komplexen Ausdruck in Abhängigkeit von  $d$  und  $n$  der sich mit der komplexen Zahl, die sich aus der gemessenen linken Seite der Ellipsometergleichung ergibt, vergleichen lässt. Im Prinzip wird nun  $d$  oder  $n$  (oder beides) solange variiert (numerisch!), bis sich für beide Seiten der



Gleichung der gleiche komplexe Wert ergibt. (Wer sich für eine mathematisch präzise Herleitung Interessiert, sei auf *Zinth* [5] verwiesen.)

Die Bestimmung von  $d$  ist allerdings nicht eindeutig, da alle Werte  $\beta' = \beta + m\pi$ ,  $m$  eine ganze Zahl, gleiche Werte für  $r_p$  und  $r_s$  ergeben. Dadurch ist es erforderlich, dass man die aus den gemessenen  $\Delta$  und  $\Psi$ -Werten bestimmten Schichtdicken auf das entsprechende Intervall der Periodizität eingrenzen kann. Diese Problematik sollte besonders bei dickeren Schichten ( $\geq \lambda/2$ ) beachtet werden.

Die Berechnung der Schichtdicke bzw. des Brechungsindex eines Films geschieht durch numerische Lösung der Gleichungen (18ff) und (6). Dazu gibt es ein Auswerteprogramm. Für die Berechnung wird die Reflexion an einem vorgegebenen Schichtsystem berechnet und dann werden gewünschte Parameter variiert ("gefittet"), bis die gemessenen Ellipsometerwinkel reproduziert werden. Bei mehreren Schichten müssen daher die Brechungsindices und alle bis auf die zu messende Schichtdicke bekannt sein.

## 4 Experimentelles

### 4.1 Aufbau des Ellipsometers

In diesem Versuch kommt ein kommerzielles Ellipsometer zum Einsatz (MultiSkop der Firma Optrel GbR, [www.optrel.de](http://www.optrel.de)). Das Instrument wird über einen Computer gesteuert und es gibt eine Auswerte-Software, die aus den Ellipsometerwinkeln die Schichtdicken und Brechungsindices berechnen kann. Eine Einweisung in die Computersteuerung erhalten Sie vom Versuchsbetreuer.

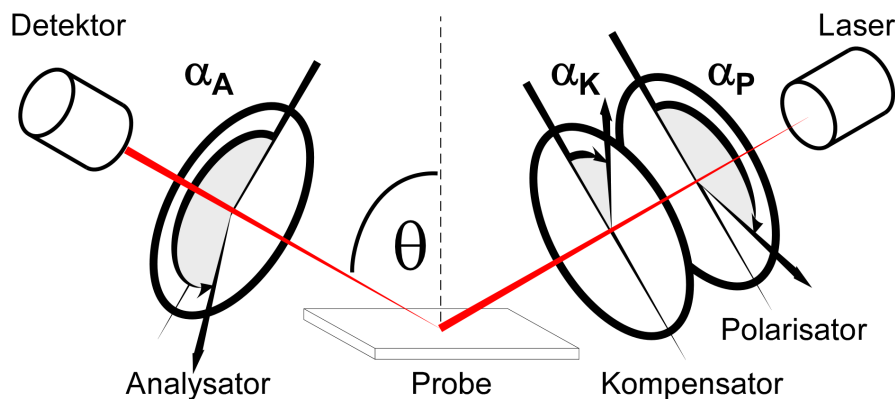


Abbildung 4:  
*schematischer Aufbau des verwendeten Ellipsometers*

In Figure 4 ist der prinzipielle Aufbau des Ellipsometers dargestellt. Als Lichtquelle dient ein Laser (HeNe,  $\lambda = 632,8\text{nm}$ ). Der linear polarisierte Laserstrahl wird durch ein  $\lambda/4$ -Plättchen zunächst in zirkular polarisiertes Licht verwandelt, bevor er auf den Polarisator trifft.

**Vorsicht! die Intensität beträgt 2 mW, das ist knapp über der Schwelle der Unbedenklichkeit! Sie dürfen nicht mit metallischen Gegenständen wie Pinzetten etc. im Laserstrahl hantieren und erst Recht nicht direkt in den reflektierten Strahl blicken!**

Im einzelnen durchläuft der Laserstrahl dann folgende Bauteile:

- Polarisator (Polarisationsfilter, P)
- Kompensator ( $\frac{\lambda}{4}$ -Plättchen, K)
- Probe
- Analysator (Polarisationsfilter, A)
- Detektor

Die Winkel der optischen Komponenten werden stets von der Einfallsebene aus gezählt, d.h.  $p$ -Polarisiertes Licht ist mit  $0^\circ$  polarisiert. Der Polarisator P führt zu einer linearen Polarisierung des Lichts mit einem Winkel  $\alpha_P$ . Der Kompensator K ist um einen Winkel von  $45^\circ$  gedreht, sodass reines  $p$ -Licht ( $0^\circ$ ) oder reines  $s$ -Licht ( $90^\circ$ ) zu zirkular polarisiertem Licht gewandelt werden. Liegt dagegen  $\alpha_P$  gerade auf der ordentlichen-, oder außerordentlichen Achse des Kompensator Kristalls ( $\pm 45^\circ$ ), bleibt das Licht linear polarisiert. Alle anderen Winkel führen zu elliptisch polarisiertem Licht.

Bei richtiger Wahl von  $\alpha_P$  ist das an der Probe reflektierte Licht linear polarisiert und kann vom Analysator ausgelöscht werden, wenn  $\alpha_A$  senkrecht auf dieser Polarisationsrichtung steht. Diese spezielle Wahl von  $\alpha_P$  und  $\alpha_K$  entspricht gerade dem Prinzip der **Nullellipsometrie**.

Die Genauigkeit der Messung hängt ab von der Güte der Polarisatoren, die definiert wird über das Lösungsvermögen in gekreuzter Stellung. Die hier verwendeten Typen besitzen ein Lösungsvermögen besser als  $10^{-5}$ . Durch ein hohes Lösungsvermögen erreicht man ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis bei der Photodetektion. Daneben ist die Reproduzierbarkeit (Spielfreiheit) der Bewegung, sowie die Justage der Komponenten von Bedeutung. Beides führt zu systematischen Fehlern, die man aber nur schwer beziffern kann. Die Genauigkeit der Winkel für die optischen Komponenten liegt im Bereich von  $< 0.01^\circ$ , die des Einfallswinkels bei etwa  $0.1^\circ$ .

Vor jeder Messung ist darauf zu achten, dass der reflektierte Lichtstrahl entlang der optischen Achse auf das Zentrum des Photodetektors trifft. Dazu kann die Höhe des Proben Tellers sowie eine Verkippung eingestellt werden. Die Höhe wird eingestellt, indem der reflektierte Strahl zentrisch auf eine Eingangsblende fällt. Eine leichte Verkippung wird korrigiert, indem man den Photodetektor durch eine Justierhülse ersetzt. Diese besteht aus einer Eingangsblende sowie einem Fadenkreuz auf einer Mattscheibe. Der reflektierte Strahl soll die Mitte des Fadenkreuzes treffen. Eventuell muss man die Höhe sowie die Verkippung iterativ nachkorrigieren.

## 5 Spin-Coating Verfahren

Als Spin Coating bezeichnet man ein Verfahren zur Herstellung dünner Schichten auf einem glatten Substrat. Zunächst wird die Lösung auf das Substrat gebracht und dieses auf die erforderliche Rotationsgeschwindigkeit  $\omega$  beschleunigt. Dabei wird die Flüssigkeit aufgrund der Zentrifugalkraft nach außen geschleudert und über das Substrat gleichmäßig verteilt. Danach verringert sich einerseits die Schichtdicke durch Abschleudern von Material, andererseits verdampft das Lösungsmittel aus dem Film und erhöht damit die Viskosität der Lösung. Ab einem bestimmten Zeitpunkt ist die Viskosität so hoch, dass kein Material mehr abgeschleudert wird und sich die Schichtdicke nur noch geringfügig durch das Verdampfen des Lösungsmittels ändert.

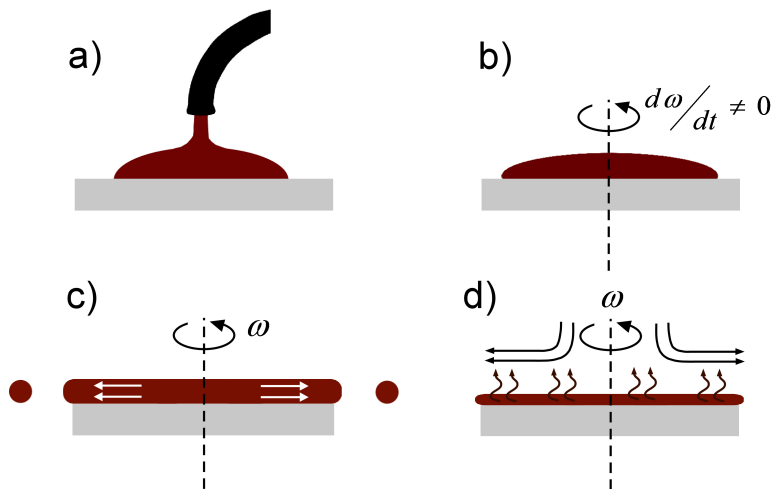


Abbildung 5:

*Veranschaulichung des Spin-Coating Verfahrens durch vier Teilschritte: a) Auftragen der Lösung, b) Verteilen der Lösung zu einem homogenen Film während der Beschleunigungsphase, c) Verdünnen des homogenen Films durch Abschleudern von Material und d) Verdünnen des Films durch Eintrocknung.*

Eine exakte mathematische Beschreibung des Spin Coating Prozesses ist schwierig, man kann jedoch mit analytischen Modellen zeigen, dass die resultierende Schichtdicke  $h$  im wesentlichen von der Konzentration der Lösung, dem Molekulargewicht des Polymers, der Viskosität des Lösungsmittels  $\eta$ , sowie der Drehfrequenz de Spincoaters  $\omega$  abhängt (siehe hierzu Abschnitt A.3). Die Schichtdicke variiert mit der Drehfrequenz gemäß:

$$h \propto \omega^{-\alpha} \quad (21)$$

Der Exponent  $\alpha$  ist entweder  $1/2$  oder  $2/3$ , je nach dem mit welchem mathematischen Modell die Verdampfung des Lösungsmittel beschrieben wird. Nimmt man an, das Lösungsmittel verdampft mit einer konstanten Rate, erhält man den Exponenten  $\alpha = 2/3$ . Erst wenn man die Annahme einführt, dass die Verdampfungsrate linear mit der Rotationsgeschwindigkeit ansteigt, erhält man das experimentell vielfach gefundene Ergebnis  $\alpha = 1/2$ . Die Absolutwerte der Schichtdicken hängen noch von weiteren Parametern ab, wie der Temperatur, der Grenzflächenenergie (Oberflächenspannung) des Substrats und der Lösung, der Beschleunigung des Spincoaters, sowie der zeitlichen Abfolge des Spincoat-Prozesses. Insbesondere die Beschleunigung des Spin-Coaters muss schnell genug sein, sodass die Maximalgeschwindigkeit erreicht wird, bevor der Film eintrocknet.

In diesem Experiment wird Polystyrol gelöst in Toluol verwendet. Da Polystyrol in unterschiedlichen Molekulargewichten und verschiedenen Konzentrationen zum Einsatz kommt, müssen die genauen Daten vom Betreuer erfragt werden.

## 6 Aufgabenstellung

1. Bestimmen Sie den Brechungsindex von Wasser
  - a) mittels Messung des Brewsterwinkels. Achten Sie hierbei darauf, dass der Analysator nur Komponenten parallel zur Einfallsebene durchlässt. Die Intensität wird dann abhängig vom Einfallswinkel gemessen. Überlegen Sie vorher, in welchem Bereich Sie den Brewsterwinkel von Wasser erwarten. Dieser Versuchsteil wird in der Regel gemeinsam mit dem Betreuer durchgeführt. Sie erhalten die Daten als ASCII-Tabelle (Winkel und Intensität als getrennte Spalten) und sollen diese durch eine Parabel annähern (es hat sich gezeigt, daß bessere Werte erhalten werden, wenn Parabeln 3. Ordnung verwendet werden). Daraus können Sie sehr genau den Brewsterwinkel und damit den Brechungsindex ermitteln.
  - b) über Messung des Ellipsometerwinkels  $\Psi$ . Wählen Sie einen festen Einfallswinkel und stellen Sie den Polarisatorwinkel  $\alpha_P$  auf  $\pm 45^\circ$  um linear polarisiertes Licht hinter dem Kompensator ( $\lambda/4$ -Plättchen) zu erhalten. Messen Sie über die Auslöschung der Intensität durch den Analysator die Orientierung der reflektierten Polarisation. Bestimmen Sie mit Hilfe von Gleichung (17) den Brechungsindex von Wasser. Alternativ benutzen Sie das Nullellipsometer-Menü um den Brechungsindex dann über das Auswerteprogramm zu bestimmen. Wiederholen Sie dieses Verfahren für 4 verschiedene Einfallswinkel, jeweils 2 oberhalb und 2 unterhalb des Brewster-Winkels. Beachten Sie, dass man den Einfallswinkel des Instruments nur im Bereich von  $45^\circ \dots 70^\circ$  sinnvoll variieren kann.
  - c) Schätzen Sie sinnvoll die Fehler ab und Vergleichen Sie die von ihnen experimentell ermittelten Werte untereinander sowie mit einem Literaturwert! Eine sehr gute Quelle für Brechungsindizes ist zu finden unter [www.refractiveindex.info](http://www.refractiveindex.info) (beachten Sie, dass der Brechungsindex von der Wellenlänge des Lichts abhängt, hier HeNe-Laser mit  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ).
2. Bestimmen Sie mittels Ellipsometrie die Dicke der  $\text{SiO}_2$  Schicht auf den Si-Substraten. Dazu genügt es, wenn Sie 3 verschiedene Substrate vermessen. Ermitteln Sie dann den Mittelwert und nehmen die größte Abweichung davon als mittleren Fehler. Um Filminhomogenitäten auszugleichen, vermessen Sie jedes Substrat an 2 Stellen, bei großen Abweichungen an mindestens 3 unterschiedlichen Stellen. Berechnen Sie anschließend für jede Probe den Mittelwert.
3. Stellen Sie Polystyrol-Filme unterschiedlicher Dicke über das Spin-Coating Verfahren her. Verwenden Sie Drehfrequenzen  $f = \omega/2\pi$  von (10 - 100)rps in 10er Schritten, sowie 120 rps und 150 rps (12 Proben).
4. Bestimmen Sie über Ellipsometrie die Dicke der jeweiligen Polystyrolschicht. Messen Sie wieder jede Probe an mehreren Stellen und bestimmen Sie den Mittelwert zum Ausgleich möglicher Inhomogenitäten.
5. Bestimmen Sie über einen doppelt-logarithmischen Plot ( $d_f$  über  $\omega$ ) den Exponenten  $\alpha$  aus Gl. (21).

## A Herleitungen

### A.1 Brechungsindex aus Reflexion an einfacher Grenzfläche

Bevor wir die Gleichung (15) nach  $n_1$  auflösen, definieren wir einige Abkürzungen:

$$c = \cos(\theta_0); \quad c' = \cos(\theta_1); \quad (22)$$

$$s = \sin(\theta_0); \quad s' = \sin(\theta_1); \quad (23)$$

$$n = n_0; \quad n' = n_1; \quad (24)$$

$$t = \tan(\Psi); \quad (25)$$

Mit dem Additionstheorem  $\cos(\theta_0 \pm \theta_1) = cc' \mp ss'$  wird dann Gleichung 15 zu

$$t = -\frac{cc' + ss'}{cc' - ss'}. \quad (26)$$

Wegen  $a = \frac{n'c'}{nc}$  und Snellius Gesetz  $n's' = ns$  lässt sich dies umformen in

$$t = \frac{s^2 + ac^2}{s^2 - ac^2}. \quad (27)$$

Die Abhängigkeit vom Brechungsindex steckt jetzt nur noch implizit in  $a$ , deshalb lösen wir die Gleichung nach  $a$  auf und erhalten

$$a = \left(\frac{s}{c}\right)^2 \frac{t-1}{t+1}. \quad (28)$$

Ersetzt man nun  $a$  durch

$$\frac{n'c'}{nc} = \frac{\sqrt{n'^2 - n^2s^2}}{nc} \quad (29)$$

und quadriert beide Seiten der Gleichung, erhält man

$$n'^2 - n^2s^2 = n^2c^2 \left(\frac{s}{c}\right)^4 \left(\frac{t-1}{t+1}\right)^2 \quad (30)$$

und daraus nach kurzer Umformung die gesuchte Gleichung (17).

### A.2 Nullellipsometergleichung mittels Jones-Matrizen

Wir wollen nun mittels Jones-Matrizen die Beziehung zwischen den Winkeln der Ellipsometergleichung (6) und den Winkeln des Versuchsaufbaus herleiten. Hierzu wollen wir zunächst die allgemeine Darstellung betrachten.

Die Wirkung eines Polarisators auf Feldvektoren - also das Auslöschung einer Polarisationskomponente - lässt sich mit Hilfe folgender Jones-Matrix in Eigendarstellung berechnen:

$$T_A = T_P = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (31)$$

Da Polarisator und Analysator identische Bauteile sind, werden sie durch die gleiche Matrix beschrieben. Beim Kompensator handelt es sich um ein  $\frac{\lambda}{4}$ -Plättchen mit wählbarem Winkel  $\alpha_K$  der optischen Achse. Die entsprechende Matrix hierfür lautet:

$$T_K = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix}. \quad (32)$$

Eine Komponente der Polarisation wird also um  $\frac{\pi}{2}$  phasenverschoben. Die Reflexion an der Probe wird durch Matrix  $R$  beschrieben.

$$R = \begin{pmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{pmatrix}. \quad (33)$$

Da die hier angegebenen Jones-Matrizen die Wirkung der Bauteile im Eigenkoordinatensystem beschreiben, muss vor dem Wirken der jeweiligen Matrix zunächst aus dem Laborsystem in das jeweilige Eigensystem transformiert werden. Dies geschieht über eine entsprechende Drehmatrix  $D$ .

$$D(\alpha_j) = \begin{pmatrix} \cos \alpha_j & \sin \alpha_j \\ -\sin \alpha_j & \cos \alpha_j \end{pmatrix}. \quad (34)$$

Nach Anwenden der Jones Matrix erfolgt die Rücktransformation in das Laborsystem durch eine Drehmatrix mit gleichem Winkel aber entgegengesetztem Vorzeichen. Damit lässt sich in einer einfachen Operator-Schreibweise eine Relation zwischen einfallender und ausfallender Welle herleiten:

$$\vec{E}_{aus} = D(-\alpha_A)T_P D(\alpha_A)R D(-\alpha_K)T_K D(\alpha_K)D(-\alpha_P)T_P D(\alpha_P)\vec{E}_e \quad (35)$$

Durch Einsetzen der Jones-Matrizen, der entsprechenden Drehmatrizen, sowie  $\vec{E}_e$  aus Gl. (3) ergibt sich:

$$\vec{E}_{aus} = T_A(\Omega_1 + \Omega_2)(E_p^e \cos \alpha_P + E_s^e \sin \alpha_P) \quad (36)$$

mit

$$\Omega_1 = r_p \cos \alpha_A \left( \cos \alpha_K \cos(\alpha_K - \alpha_P) - i \sin \alpha_K \sin(\alpha_K - \alpha_P) \right) \quad (37)$$

$$\Omega_2 = r_s \sin \alpha_A \left( \sin \alpha_K \cos(\alpha_K - \alpha_P) + i \cos \alpha_K \sin(\alpha_K - \alpha_P) \right). \quad (38)$$

Die Intensität im Detektor verschwindet also für den Fall  $\Omega_1 = -\Omega_2$ . Aus dieser Forderung können wir eine Beziehung zwischen Reflexionskoeffizienten und den Winkeln der Polarisationskomponenten herstellen:

$$\frac{r_p}{r_s} = -\tan \alpha_A \left( \frac{\tan \alpha_K + i \tan(\alpha_K - \alpha_P)}{1 - i \tan \alpha_K \tan(\alpha_K - \alpha_P)} \right). \quad (39)$$

Das Auslöschung der linear polarisierten, reflektierten Welle durch den Analysator führt zu einem Minimum der Intensität am Detektor. Deshalb spricht man hier von **Nulleslipometrie**.

Legen wir den Winkel des Kompensators fest zu  $\alpha_K = \frac{\pi}{4}$ , so gilt  $\tan(\alpha_K) = 1$  und Gl. (39) vereinfacht sich zu

$$\frac{r_p}{r_s} = -\tan(\alpha_A) e^{i(2\alpha_P + \frac{\pi}{2})} \quad (40)$$

Diese Wahl von  $\alpha_K$  ist sinnvoll, jedoch nicht notwendig.

### A.3 Mathematische Modellierung des Spincoat-Verfahrens

Für eine 'analytische Herleitung' der algebraischen Beziehung zwischen Filmdicke und Rotationsfrequenz des Spincoaters werden wir uns hauptsächlich an *Emslie* [2] und *Meyerhofer* [3] orientieren. Weitere, dem Verständnis dienende, Hinweise findet man bei *Hall* [4].

Dazu betrachten wir ein idealisiertes System, das folgende Annahmen erfüllt:

1. die rotierende Scheibe sei unendlich ausgedehnt.
2. die Scheibe liegt horizontal, sodass keine radiale Gravitationskomponente existiert und somit die Gravitationskraft vernachlässigt werden kann
3. wir nehmen eine Newtonsche Flüssigkeit an (die Viskosität ist unabhängig von der Schergeschwindigkeit)
4. die benetzende Lösung ist überall so dünn, dass der Scherwiderstand nur in der horizontalen Ebene bemerkbar wird
5. die radiale Geschwindigkeit ist überall so gering, dass die Corioliskraft vernachlässigt werden kann

Wir formulieren das Problem in Zylinderkoordinaten  $(r, \varphi, z)$  und suchen nach einer Beschreibung für das Verhalten der Filmdicke  $h$  am Ort  $r$ . Die Winkelgeschwindigkeit der sich um die z-Achse drehenden Scheibe nennen wir  $\omega$ . Die z-Abhängigkeit der Radialgeschwindigkeit  $v$  der Lösung an einem beliebigen Punkt  $(r, \varphi, z)$  kann durch das Kräftegleichgewicht von Zentrifugal- und viskose Kräfte (Navier Stokes Gleichung für inkompressible Newton'sche Flüssigkeiten) gefunden werden

$$-\eta \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = \rho \omega^2 r, \quad (41)$$

wobei  $\eta$  die Viskosität und  $\rho$  die Dichte der Lösung ist. Mit der Randbedingung, dass  $v = 0$  bei  $(z = 0)$ , da an der Scheibe die Flüssigkeit ruht, und  $\frac{\partial v}{\partial z} = 0$  bei  $(z = h)$ , da

die Scherkräfte an der Oberfläche verschwinden müssen, kann Gleichung (41) integriert werden und es folgt:

$$v = \frac{1}{\eta} \left( -\frac{1}{2} \rho \omega^2 r z^2 + \rho \omega^2 r h z \right) \quad (42)$$

Die totale radiale Strömung  $q$  pro Umfangslänge ist

$$q = \int_0^h v dz = \frac{1}{3\eta} \rho \omega^2 r h^3 = \omega^2 r h^3 / 3\nu, \quad (43)$$

wobei  $\nu = \eta/\rho$  die kinematische Viskosität bezeichnet.

Um eine andere Gleichung für  $h$  zu erhalten, betrachten wir die Kontinuitätsgleichung:

$$r \frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{\partial(rq)}{\partial r} \quad (44)$$

Dann folgt mit eingesetztem  $q$ :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{K}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 h^3) \quad \text{mit} \quad K = \frac{\rho \omega^2}{3\eta}$$

Diese Gleichung besitzt eine spezielle Lösung für den Fall, daß kein Lösungsmittel verdampft, d.h.  $\eta$  bzw.  $\nu$  ändern sich mit der Zeit nicht. In diesem Fall bleibt das Höhenprofil homogen und die Höhe  $h$  nimmt, beginnend von einer anfänglichen Höhe  $h_0$ , ab wie

$$h = h_0 [1 + (4\omega^2/3\nu)h_0^2 t]^{-1/2}. \quad (45)$$

Damit sich der Film verfestigt, muß das Lösungsmittel verdampfen, wodurch die Konzentration  $c$  des gelösten Polymers ansteigt. Wir nehmen an, dass die Verdampfung homogen erfolgt und sich die Konzentration entlang der  $z$ -Richtung nicht ändert (d.h. es entstehen keine Konzentrationsgradienten). Als weitere Vereinfachung nehmen wir an, dass das Lösungsmittel wie die Lösung eine Dichte von 1 haben und das Volumen der Lösung gleich ist dem Volumen ( $L$ ) des Lösungsmittels plus dem Volumen ( $S$ ) des Polymers nach der Trocknung. Definiert man  $S$  und  $L$  pro Einheitsfläche, ergibt sich

$$c(t) = S/(S + L) \quad \text{und} \quad h = S + L. \quad (46)$$

Durch die Änderung der Konzentration ändert sich die Viskosität und damit die Hydrodynamik des Films. Die Abnahme der Filmdicke läßt sich durch  $L$  und  $S$  ausdrücken, indem man den radialen Fluß nach außen sowie die Verampfungsrate  $e$  berücksichtigt:

$$\frac{dS}{dt} = -c \frac{1}{r} \frac{\partial(rq)}{\partial r} = -c \frac{2\omega^2 h^3}{3\nu} \quad (47)$$

$$\frac{dL}{dt} = -(1 - c) \frac{2\omega^2 h^3}{3\nu} - e. \quad (48)$$



Diese gekoppelten Gleichungen kann man numerisch integrieren, beginnend bei einer Starthöhe  $h_0$  und entsprechender Konzentration  $c_0$  bis zu dem Punkt, an dem  $L = 0$ , d.h. alles Lösungsmittel verdampft ist. Daraus resultiert dann die Filmdicke  $h_f = S_f$ . Man kann aus den Gleichungen (47) auch eine Näherungslösung für  $h_f$  gewinnen. Dazu nimmt man an, dass die Verdampfung zu vernachlässigen ist, bis sich ein Film der Dicke  $h_{1/2}$  gebildet hat, bei dem der Fluss nach außen sowie die Verdampfungsrate gleich groß sind

$$(1 - c) \frac{2\omega^2 h^3}{3\nu} = e, \quad (49)$$

wobei  $c = c_0$  und  $\nu = \nu_0$  gesetzt werden. Danach wird der Fluss nach außen vernachlässigt gegenüber der Verdampfung, sodass sich die endgültige Filmdicke durch Eintrocknen dieses Films mit Ausgangshöhe  $h_{1/2}$  ergibt:

$$h_f = c_0 h_{1/2} = \left(\frac{3}{2}\right)^{1/3} c_0 (1 - c_0)^{-1/3} \omega^{-2/3} \nu_0^{1/3} e^{1/3} \quad (50)$$

Nimmt man an, dass die Verdampfungsrate  $e$  unabhängig von der Drehfrequenz  $\omega$  ist, so sollte die Filmdicke einem  $\omega^{2/3}$  - Gesetz gehorchen. Dies wird experimentell jedoch nur für sehr verdünnte Lösungen beobachtet. Meistens findet man eine  $\omega^{1/2}$ -Abhängigkeit. Dies lässt sich nur erklären, wenn man annimmt, dass die Verdampfungsrate durch die Rotationsgeschwindigkeit beeinflusst wird. Das ist plausibel, denn die Verdampfung wird durch den Luftzug über der Probe bestimmt. Ohne Luftbewegung bildet sich in der Nähe der Oberfläche eine Sättigung der Lösungsmittelkonzentration, was die Verdampfungsrate mindert. Man kann für unendlich ausgedehnte rotierende Scheiben tatsächlich zeigen [8], dass die Rate an Zufuhr von frischer Luft pro Einheitsfläche proportional zu  $\omega^{1/2}$  ist. Im einfachsten Modell ist die Verdampfung proportional zu diesem Luftstrom an der Oberfläche, sodass  $e \propto \omega^{1/2}$ . Daraus ergibt sich dann die experimentell beobachtete Abhängigkeit  $h_f \propto \omega^{-1/2}$ .

## Literatur

- [1] [http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v29/i5/p858\\_s1](http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v29/i5/p858_s1)
  
- [2] *Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk*,  
Alfred G. Emslie, Francis T. Bonner, and Leslie G. Peck, J. Appl. Phys. **29**, 858  
(1958), doi:10.1063/1.1723300  
[http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v29/i5/p858\\_s1](http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v29/i5/p858_s1)
  
- [3] *Characteristics of resist films produced by spinning*  
Dietrich Meyerhofer, J. Appl. Phys. **49**, 3993 (1978), doi:10.1063/1.325357  
[http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v49/i7/p3993\\_s1](http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v49/i7/p3993_s1)
  
- [4] *Spin coating of thin and ultrathin polymer films*  
Hall, D. B., Underhill, P. and Torkelson, J. M., Polym Eng Sci, **38**, 2039 (1998).  
doi: 10.1002/pen.10373  
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.10373/abstract>
  
- [5] Optik - Wolfgang Zinth, Ursula Zinth - 3. Auflage - Oldenbourg Verlag ©2011  
*Herleitung des Reflexionskoeffizienten, Seiten 190-192, Abschnitt: 'Vielfachinterferenzen am Beispiel des Fabry-Perot-Interferometers'*  
Stand: 04.12.2012
  
- [6] *Klassische Elektrodynamik*, J.D. Jackson, W.De Gruyter
  
- [7] *Optik (Springer Lehrbuch)*, M.V. Klein und Th. E. Furtak, Springer-Verlag
  
- [8] W.G. Cochren, Proc. Cambridge Philos. Soc., **30**, 365 (1934)