

**UNIVERSITÄT
BAYREUTH**

**Physikalisches Institut der Universität Bayreuth
PPD**

Dünnschichtprozessierungstechniken und Weißlichtreflektometrie

**Lehrstuhl Experimentalphysik VII
Herzig Group – Dynamik und Strukturbildung**

Autoren: Fabian Eller, Adrian Ebert, Christopher Greve

Version vom 23. Februar 2023

Inhaltsverzeichnis

1	Fragen zur Vorbereitung	3
2	Laborsicherheitsquiz	5
3	Einführung	6
3.1	Weißlichtreflektometrie	6
3.2	Spincoating	7
3.3	Der Aufbau	8
3.4	Chauchy-Gleichung	10
4	Probenpräparation	11
4.1	Substrate zuschneiden	11
4.2	Substrate reinigen	11
4.3	Lösung ansetzen	12
4.4	Spincoating	13
5	Vermessung der Proben	14
5.1	Reflexionsmessung	15
5.2	Transmissionsmessung	16
6	Auswertung	17
6.1	Einfluss der Messmethode (Reflexion/Transmission)	17
6.2	Rotationsgeschwindigkeitsabhängigkeit von Schichtdicken	17
6.3	Konzentrationsabhängigkeit von Schichtdicken	17
6.4	Fazit	18
7	Literatur	19

1 Fragen zur Vorbereitung

Die Fragen zur Vorbereitung sollen in der abgegebenen Auswertung beantwortet werden. Lediglich die letzte Frage zur Berechnung der Verdünnung muss nicht schriftlich in der Auswertung ausgeführt werden. Stattdessen müssen hiervon die Notizen zur Versuchsdurchführung mitgebracht werden.

- Zeichnen Sie qualitativ den Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex in ein Diagramm und erklären Sie daran normale und anormale Dispersion.
- Zeigen Sie, dass für elektromagnetische Strahlung, die senkrecht von einem Medium auf einen dünnen Film auf einem Substrat trifft, folgende Bedingung für konstruktive Interferenz gilt:

$$\lambda = \frac{2nd}{m}, m \in \mathbb{N} \quad (1)$$

λ : Wellenlänge des einfallenden Lichts
 n : Brechungsindex der dünnen Schicht
 d : Dicke der dünnen Schicht
 m : Beugungsordnung

- Leiten Sie den Reflexionsgrad eines isotropen Materials für eine senkrecht einfallende Welle her. Betrachten Sie dazu eine in x-Richtung laufende Welle, die an einem Medium reflektiert wird, dessen Grenzfläche in der yz-Ebene liegt. Als Brechungsindex kann allgemein $\tilde{n} = n + i\kappa$ angesetzt werden. Die Stetigkeit der Tangentialkomponenten des E- und H-Feldes kann als bekannt vorausgesetzt werden. Stellen Sie die ebenen Wellen für das E- und H-Feld der einfallenden, reflektierten und eindringenden Wellen auf. Der Reflexionsgrad ist definiert als das Verhältnis von reflektierter zu einfallender Intensität. Es gilt:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2} \quad (2)$$

Daraus ist direkt ersichtlich, dass die Reflexion mit steigender Absorption zunimmt. Nützliche Beziehungen:

$$\vec{E} = -\frac{\vec{k}}{k} \times \vec{H} \quad (3)$$

$$\vec{H} = -\frac{\vec{k}}{k} \times \vec{E} \quad (4)$$

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\mu\epsilon} = \frac{\omega}{c} \tilde{n} \quad (5)$$

Im Medium gilt:

$$\vec{k} \times \vec{E} = \frac{\omega}{c} \mu \vec{H} \quad (6)$$

- Was sagt die Stokes Relation qualitativ aus? Welche Annahmen werden an das Material gestellt?
- Was ist ein Substrat? Aus welchen Materialien bestehen gängige Substrate organischer Halbleiter?
- In welchem Bereich absorbiert Glas, in welchem Silizium und wie schauen die jeweiligen Dispersionsverläufe aus? Was ist SiO_2 und was kann daraus durch thermische Behandlung hergestellt werden?

- Wie schauen die Spektren der verwendeten Lampen (siehe Aufbau, Kap. 3.4) im Spektrometer aus?
- In der Versuchsdurchführung werden wir Proben mit acht verschiedenen Polystyrol Konzentrationen zwischen $1 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ und $300 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ herstellen. Wir werden eine $300 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ Stammlösung herstellen und daraus sämtliche andere Lösungen ($1 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$, $25 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$, $50 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$, $100 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$, $150 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$, $200 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$, $250 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$) durch Verdünnung mit reinem Chlorbenzol erhalten. Wir benötigen von jeder der Lösungen etwa 250 μl . Sollten davon leicht abweichende Mengen (z.B. 240 μl , 280 μl , etc.) für die Verdünnung jedoch geschickter sein, so passt das auch. Welche Menge von reinem Chlorbenzol und von der $300 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ Stammlösung wird jeweils benötigt, um eine geeignete Menge der einzelnen Zielkonzentrationen zu erhalten? Hierbei ist zu berücksichtigen, dass keine geringeren Mengen als 20 μl pipettiert werden können und an der Pipette Werte auf 0.2 μl genau eingestellt werden können (z.B. 123.0 μl , 123.2 μl , 123.4 μl , etc.). Kann unter diesen experimentellen Gegebenheiten jede Konzentration direkt von der 300 μl Stammlösung verdünnt werden? Sollte es notwendig sein, einzelne Konzentrationen von einer bereits verdünnten Lösung weiter zu verdünnen, berechnen Sie hierbei die Verdünnung analog. Berücksichtigen Sie auch, dass Sie von dieser Lösung entsprechend eine größere Menge für die weitere Verdünnung benötigen. Welche Menge der Stammlösung muss, basierend auf allen Verdünnungen, insgesamt hergestellt werden?

2 Laborsicherheitsquiz

Welche Aussage(n) sind richtig? Verbessern Sie falsche Aussagen.

Dieses Quiz dient Ihrer Sicherheit und muss deshalb vor Beginn des Praktikums durchgeführt werden.

Schutzhandschuhe...

- sind teuer und sollten daher nur sparsam verwendet und selten gewechselt werden, was gleichzeitig die Reproduzierbarkeit der durchgeführten Arbeitsschritte erhöht.
- schützen vor allen Chemikalien.
- müssen nicht gewechselt werden, wenn sie mit Chemikalien in Berührung kommen, immerhin sind es Schutzhandschuhe.
- sollten aus Hygienegründen stets bei der Berührung von Türklinken getragen werden.

Schutzbrillen...

- müssen prinzipiell nicht von Brillenträgern getragen werden.
- müssen im Labor nur getragen werden, wenn gerade mit Chemikalien hantiert wird.
- sollten vor jeder Benutzung gründlich mit Ethanol und anschließend mit Seife ausgewaschen werden.

Laborkittel...

- sind nicht zwingend nötig, schützen die Kleidung aber vor Flecken.
- sollten möglichst eng sein, damit keine Chemikalien oder Gegenstände in den Kragen fallen können.
- schützen umfangreich vor allen Chemikalien, wodurch etwaige Spritzer oder Verunreinigungen egal sind.

Bei Arbeiten unter dem Abzug ist zu beachten, dass...

- die Scheibe immer möglichst weit offen stehen sollte, um die Sicht nicht zu versperren und die Bewegungsfreiheit nicht zu behindern.
- alle anfallenden Abfälle immer sofort in den Papiermüll geworfen werden sollten um den Arbeitsbereich nicht zu verunreinigen.
- Chemikalien niemals unter dem Abzug umgefüllt werden dürfen, da der Arbeitsplatz sonst verunreinigt werden könnte.

Generell gilt im Labor...

- alle Chemikalien dürfen im Abfluss entsorgt werden, da die Universität Bayreuth extra hierfür ein Klärwerk unterhält.
- bei Unsicherheiten im Arbeitsablauf darf prinzipiell erst selbst rumprobiert werden.
- alle in diesem Versuch verwendeten Chemikalien sind absolut ungefährlich.
- Fragen zur Laborsicherheit muss man immer vor Start des Experiments abklären.

3 Einführung

3.1 Weißlichtreflektometrie

Weißlichtreflektometrie nutzt Interferenzeffekte um optische Eigenschaften von lichtdurchlässigen Materialien zu untersuchen. Die Dicke dieser sog. dünnen Filme reicht dabei von einigen Nano- bis Mikrometern. Mit Weißlichtreflektometrie lassen sich typischerweise der Brechungsindex, die Filmdicke und die Oberflächenbeschaffenheit bestimmen. Die vergleichsweise simple, nicht destruktive Art der Messung und der geringe Aufwand der Probenpräparation machen die Weißlichtreflektometrie für Laboranwendungen besonders attraktiv.

Eine elektromagnetische Welle, die durch ein absorbierendes Material propagiert kann beschrieben werden durch:

$$\Psi(x) = A \cdot \cos\left(\frac{2\pi nx}{\lambda}\right) \cdot \exp\left(\frac{-2\pi kx}{\lambda}\right) \quad (7)$$

- A : Amplitude
- n : Brechungsindex des Materials
- λ : Wellenlänge
- x : Ort
- k : Extinktionskoeffizient

Auf Grund der Dispersion muss die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex berücksichtigt werden ($n \rightarrow n(\lambda)$). Da die Messungen im Versuch mit breitbandigem weißem Licht durchgeführt werden, kann der Reflexionsgrad in Abhängigkeit der Wellenlänge angegeben werden. Dadurch ist es möglich den wellenlängenabhängigen Brechungsindex zu bestimmen. Ist die Dispersionsrelation $n(\lambda)$ des Materials bereits bekannt, so kann durch den Reflexionsgrad die Schichtdicke berechnet werden.

Auftretende Interferenzeffekte führen nach Gl. 1 zu einem oszillatorischen Verlauf der Reflektivität in Abhängigkeit der Wellenlänge. Ist m eine ganze Zahl, so handelt es sich um konstruktive Interferenz. Die Formel für destruktive Interferenz erhält man bei den Hälften der ganzen Zahlen. Abb.1 zeigt die Reflektivität für unterschiedlich dicke Filme. Es ist ersichtlich, dass die Anzahl und Position der Extrema direkt von der Schichtdicke abhängt. Für 500 nm Filmdicke ist zusätzlich die reflektierte Intensität der ersten beiden Durchgänge durch den Film aufgetragen. Die Orte der Extrema bleiben für eine höhere Anzahl an Brechungen gleich, jedoch verstärkt sich die Intensität.

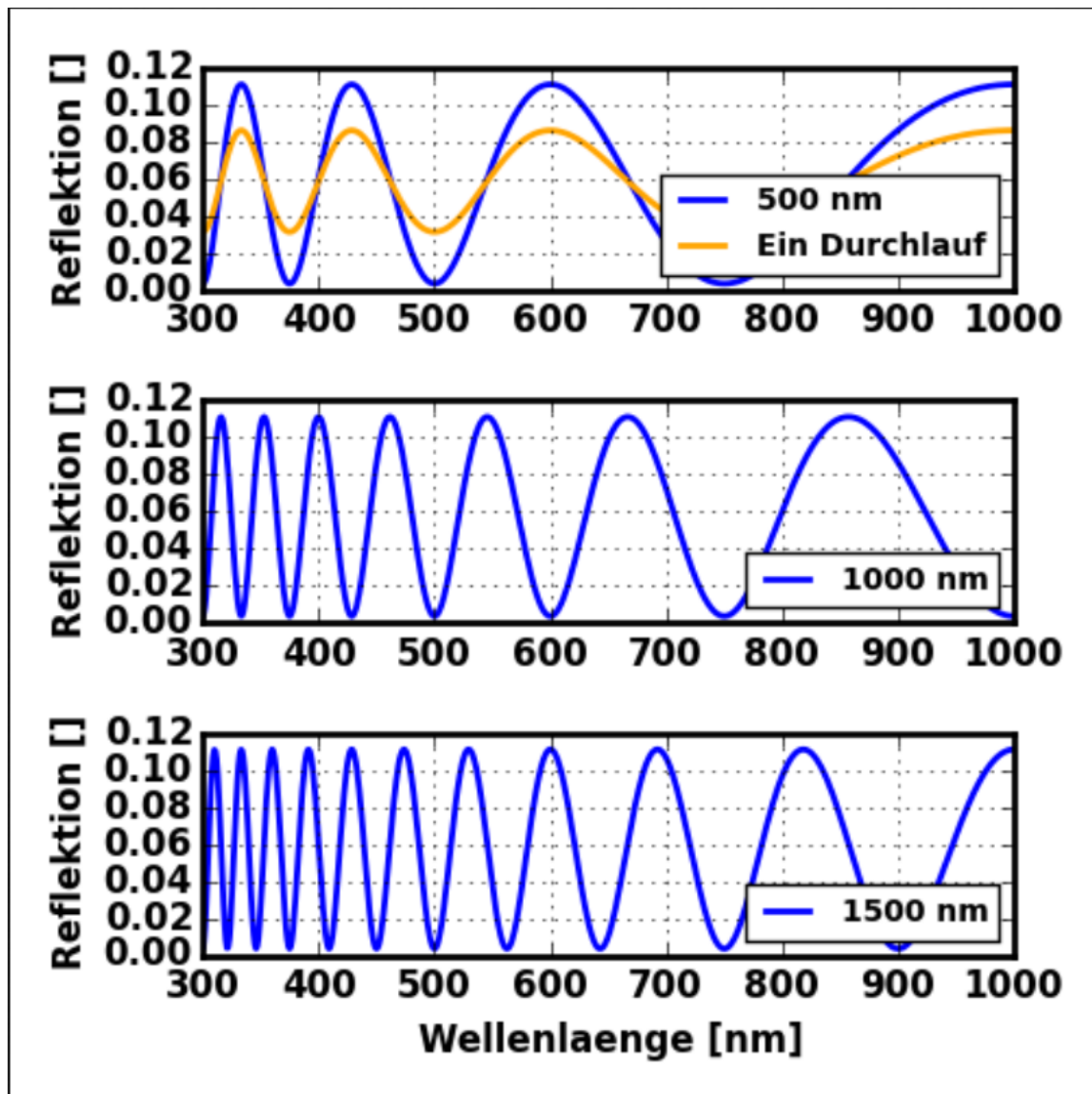


Abbildung 1: Reflektivität in Abhängigkeit der Wellenlänge für verschiedene Schichtdicken. In orange gezeigt: Reflektivität beruhend auf den ersten beiden reflektierten Wellen in der Dünnschicht. In blau gezeigt: Reflektivität nach mehrmaliger Reflektion in Dünnschicht. Wie ersichtlich verstärkt jeder Reflexionsvorgang den Effekt positiver, wie auch destruktiver, Interferenz.²

3.2 Spincoating

Beim Spincoating wird eine Lösung mit einer Pipette auf ein sich drehendes Substrat aufgetragen. Man unterscheidet hierbei zwischen dynamischem und statischem Spincoaten. Beim statischen Spincoaten wird das Material aufgebracht und die Rotation des Substrats anschließend durchgeführt. Beim dynamischen Spincoating hingegen wird das Material während der Rotation aufgetragen. In diesen Versuch wird ausschließlich statisches Spincoating durchgeführt.

²https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Reflektometrische_D%C3%BCnnschichtmessung&oldid=179351082

Eine bekannte Relation zur Beschreibung der Schichtdicke einer gespincoaten Polymerprobe ist die Schubert Gleichung (vgl. Ruderer et al., 2009):

$$d = A \cdot \left(\frac{1950 \frac{1}{\text{min}}}{\omega} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{c_0}{20 \frac{\text{g}}{\text{l}}} \right) \left(\frac{M_W}{100 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (8)$$

Diese beschreibt die Abhängigkeit der Schichtdicke d eines Polymerfilms beim Spincoaten von der Rotationsgeschwindigkeit ω , der Polymerkonzentration c_0 der Ausgangslösung und des Molekulargewichts M_W . Der Skalierungsfaktor A ist abhängig von Umweltparametern wie Temperatur und Luftfeuchtigkeit. Personenbedingte Änderungen (z.B. beim Aufbringen der Polymerlösung) beeinflussen ebenso die Konstante A .

3.3 Der Aufbau

In diesem Aufbau werden Lichtleiter verwendet. Bedenken Sie, dass Glasfasern einen kritischen Krümmungsradius besitzen und brechen können!

Zur Messung wird ein integrierter Messaufbau aus Lampen und Spektrometer verwendet. Der Hauptschalter des Geräts befindet sich auf der Rückseite, der Shutter und die Schalter zum Zünden der Lampen auf der Vorderseite. Zum Messen wird ein UV-Vis-Spektrometer verwendet, welches sich am Ende des Lichtleiters befindet. Um einen möglichst großen spektralen Bereich betrachten zu können, werden als Weißlichtquelle eine Halogen- und eine Deuteriumlampe verwendet, die unabhängig voneinander ein und ausgeschaltet werden können. Beide Lampen sollten mindestens 20 Minuten aufwärmen um stabil zu laufen. Obwohl das Gerät meist als Reflektometer bezeichnet wird, kann es sowohl zur Reflexionsmessung als auch zur Transmissionsmessung verwendet werden. Im Versuch werden beide Messgeometrien verwendet.

Die Deuteriumlampe erzeugt Licht im UV-Bereich. Blicken Sie nicht direkt in den Lichtstrahl oder auf die Reflexion. Öffnen Sie den Shutter der Lampe nur, wenn es nötig ist.

Die Glasfasern besitzen einen kritischen Krümmungsradius. Wird dieser unterschritten, können sie trotz Metallmantel brechen! Für die Reflexionsmessung wird eine Faser verwendet, welche auf einer Seite drei Enden (Eingang Lampen, Ausgang UV-Vis Spektrometer, Ausgang NIR-Spektrometer) und auf der anderen Seite eine Kombination aus Ein- und Auskopplung besitzt. Das Einzelende wird im Probenhalter positioniert (s. Abb. 2). Der Abstand zwischen dem Probenhalter und der Probe verändert die Intensität und soll etwa einen Zentimeter betragen. Der Abstand sollte während der Messungen nicht variiert werden. Sie können die detektierte Intensität durch die Integrationszeit innerhalb der Software anpassen. Stecken Sie nun die drei Einzelenden an. Das unmarkierte Ende wird mit der Weißlichtquelle verbunden, das rot markierte Ende mit dem NIR-Spektrometer und das blau markierte Ende mit dem UV-Vis-Spektrometer (s. Abb. 3). Für die Transmissionsmessung werden zwei gleiche Fasern mit jeweils zwei Enden verwendet. Davon wird je ein Ende an der Weißlichtquelle angeschlossen und führt zum Transmissions-Probenhalter (s. Abb. 2), während die andere Faser vom Probenhalter zum verwendeten UV-VIS Spektrometer führt.

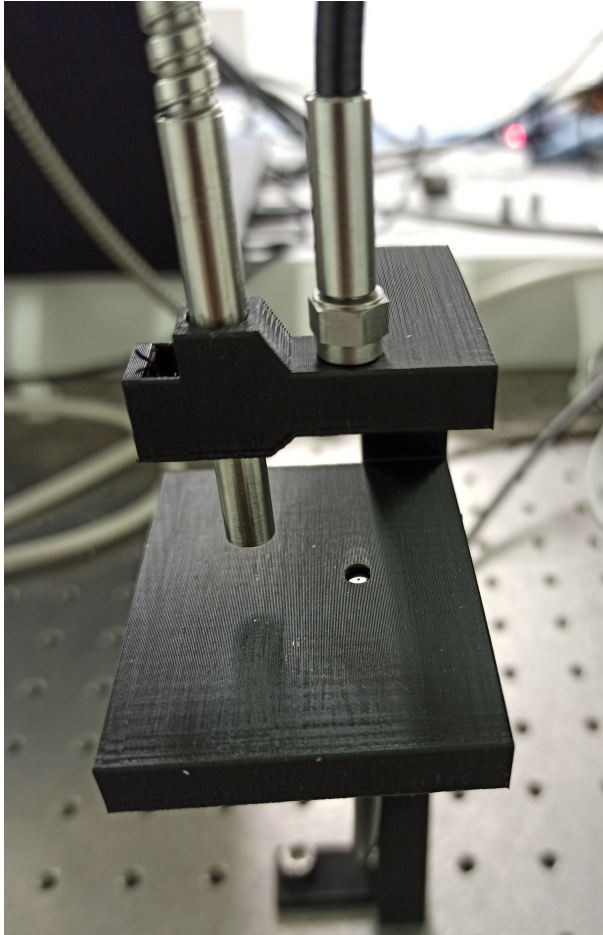


Abbildung 2: Die Abbildung zeigt den Transmissions- (rechte Seite) und Reflektionsprobenhalter (linke Seite).



Abbildung 3: Die Abbildung zeigt die Front des Messgeräts. Markiert ist der Eingang zum NIR-Spektrometer, der Ausgang für Halogen- und Deuteriumlampe, sowie die zugehörigen Schalter inkl. Shutter.

Vor der eigentlichen Messung muss ein Dunkel- und ein Referenzspektrum aufgenommen werden. Die Reflektivität errechnet sich durch:

$$R = \frac{Meas - D}{Ref - D} \cdot R_{substrate} \quad (9)$$

Meas: Gemessenes Spektrum

Ref: Referenzspektrum

D: Dunkelspektrum

R_{substrate}: Reflektivität des unbehandelten Substrats.

Wird aus dem im Messprogramm geladenen Dispersionsverlauf berechnet.

3.4 Cauchy-Gleichung

Der Brechungsindex kann mit Hilfe der Cauchy-Gleichung als Reihendarstellung angegeben werden:

$$n(\lambda) = B_0 + \sum_{j=1}^i \frac{B_j}{\lambda^{2j}} \quad (10)$$

$B_j, j \in [0, i]$: Cauchy-koeffizienten

λ : Wellenlänge

Meistens werden zur Berechnung der Wellenlänge nur die ersten zwei Glieder herangezogen. Somit lautet die Gleichung:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (11)$$

Mit Hilfe dieses Modells kann der Brechungsindex eines unbekannten Materials gefittet werden. Diese Gleichung gilt in der Form allerdings nur für idealisierte, das heißt isotrope und transparente Materialien, was nicht für alle Polymerfilme der Fall ist.

4 Probenpräparation

Sie werden in diesem Praktikumsversuch die zu vermessenden Proben selbst präparieren. Dies macht einen wesentlichen Teil des Versuchs aus und soll Ihnen die Möglichkeit geben Erfahrungen im Chemielabor zu sammeln. Generell beinhaltet die Probenpräparation viele Arbeitsschritte, wie sie standardmäßig in der Arbeitsgruppe durchgeführt werden.

Substrate sollten immer nur am Rand und auf gar keinen Fall ohne Handschuhe berührt werden. Verwenden Sie soweit möglich eine Plastikpinzette. Gelangt Fett von der Haut auf das Substrat, wird dieses verunreinigt, selbst wenn es nur am Rand oder auf der Rückseite berührt wird (Fett "kriecht").

4.1 Substrate zuschneiden

Die Substrate müssen zunächst in 25 mm x 15 mm große Stücke zugeschnitten werden. Dabei sind folgende Schritte durchzuführen:

- Präparieren Sie den Arbeitsplatz mit einer Glasplatte und legen sie ein sauberes Blatt Papier darauf. Die Metallkante dient im Folgenden als Bruchkante.
- Die Substrate sollen in 25 mm x 15 mm große Stücke zugeschnitten werden. Hierfür dienen Hilfslinien auf dem Blatt Papier als Schablone.
- Ritzen Sie das Substrat mit einem Glasschneider an. Hierzu ist kaum Druck nötig.
- Legen Sie den angeritzten Bereich des Substrats auf die Kante der Glasplatte. Schlagen Sie mit der Rückseite des Glasschneiders und wenig Kraftaufwand auf das überstehende Stück des Substrats.
- Zur Identifikation der einzelnen Substrate von der Reinigung bis hin zur Messung werden diese mittels eines Glasschreibers mit der Gruppennummer und einer fortlaufenden Zahl beschriftet.
- Bearbeitete Substratstücke werden direkt in den Teflon Halter zur Reinigung gelegt.

4.2 Substrate reinigen

Bevor die Polymerlösungen auf die Substrate aufgebracht werden, müssen diese gereinigt werden. Dies dient der Entfernung von Staub, sowie hydrophilen und hydrophoben Verunreinigungen. Die Reinigung besteht dabei aus verschiedenen Bädern im Ultraschallbad. Verwenden Sie jeweils die gekennzeichneten Bechergläser für die jeweiligen Reinigungslösungen!

- Für den ersten Reinigungsschritt wird eine Alconox-Lösung aus 500 ml VE-Wasser und 8 mg stark alkalischem Reinigungsmittel (Alconox) angesetzt.
- Die Substrate werden in einem Probenhalter plziert, welcher in das Becherglas mit der Reinigungslösung gestellt wird.
- Das Becherglas mit den Substraten wird für 10 Minuten in ein Ultraschallbad gestellt.
- Der Probenhalter wird dem Becherglas entnommen.

- Sofort im Anschluss werden die Substrate im Probenhalter sowie der Probenhalter selbst gründlich von beiden Seiten mit VE-Wasser abgespült. Hierfür ist im Chemielabor ein Wasserhahn, der VE-Wasser führt, vorhanden (Achtung: es ist auch ein normaler Wasserhahn vorhanden). Beachten Sie, dass die Substrate verunreinigt werden, wenn sie diese mit etwas anderem als dem Reinigungsmedium berühren.
- Wiederholen Sie vorherige Reinigungsschritte mit Ultraschallbädern in VE-Wasser und anschließend in Isopropanol. Zwischen den Reinigungsschritten mit VE-Wasser und Isopropanol werden die Substrate zuerst wieder mit VE-Wasser abgespült und anschließend mit Isopropanol. Hierfür wird mit einer Pipette Isopropanol über die Substrate gespült. Achten Sie beim Abspülen darauf, die Flüssigkeit immer mit dem dafür vorgesehenen Gefäß aufzufangen. So sollten niemals Spuren der Alconoxlösung in das Gefäß mit Isopropanol gelangen und das Isopropanol wiederum nicht in das VE-Wasserbad. Deshalb müssen nicht nur die Substrate, sondern auch der Halter abgespült werden.
- Zum Trocknen werden die Substrate mit Stickstoff abgeblasen, da Druckluft durch Maschinenöl verunreinigt ist. Am einfachsten ist es, die Kante des Substrats auf ein Tuch zu legen und die Flüssigkeit von oben in das Tuch zu blasen. Halten Sie die Substrate am unteren Rand mit einer Pinzette fest, sodass möglicher Dreck auf der Pinzette nicht über das gesamte Substrat gespült wird.
- Legen Sie schließlich die fertig gereinigten Proben in die vom Betreuer bereitgestellte Probenbox.

4.3 Lösung ansetzen

Im nächsten Schritt setzen wir die Polymerlösung (Polystyrol PS, in Chlorbenzol CB), mit der die Proben beschichtet werden, an. In den Fragen zur Vorbereitung haben Sie bereits berechnet, wie die Verdünnung auf sämtliche Zielkonzentrationen ($1 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$, $25 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$, $50 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$, $100 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$, $150 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$, $200 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$, $250 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$, $300 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$) erfolgen kann und welche Gesamtmenge der Stammlösung von $300 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ für die Messreihe mit variierter Konzentration benötigt wird.

- Die benötigte Menge an PS-Granulat wird mit einer Pinzette Plastikspatel entnommen und mit der Feinwaage in ein Probenfläschchen abgewogen.
- Die Zielkonzentration von PS zu CB für die Stammlösung beträgt $300 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ für Serie 2 (Variation der Konzentration), während für Serie 1 (Variation der Rotationsgeschwindigkeit) eine Lösung mit einer Konzentration von $100 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ benötigt wird.
- Das CB wird unter dem Abzug mit einer Pipette direkt in das Probenglas gefüllt.
- Das PS sollte sich selbstständig lösen. Gelegentliches Schütteln beschleunigt den Vorgang. Um den Vorgang zu beschleunigen nutzen wir hierfür einen elektrischen Schüttler. Achten Sie darauf, dass die Polymerlösung nicht den Deckel benetzt!
- Ausgehend von der Stammlösung werden nun die weiteren Lösungen der anderen Konzentrationen gemäß der Ergebnisse aus der Vorbereitung verdünnt.

Bei einigen Lösungsmitteln ist es empfehlenswert die Pipette zuerst zu benetzen, da das Lösungsmittel ansonsten nicht gehalten werden kann. Dazu wird das Lösungsmittel vor dem eigentlichen Pipettieren aufgenommen und wieder heraus gedrückt.

Beachten Sie, dass diese Pipetten zwei Druckpunkte besitzen. Zum Aufnehmen wird üblicherweise nur bis zum Ersten gedrückt, zum Abgeben bis zum Zweiten.

4.4 Spincoating

Die gereinigten Substrate werden nun durch statisches Spincoaten mit der eben erstellten Polymerlösung beschichtet.

- Der Spincoater wird ausschließlich unter dem Abzug verwendet.
- Kleiden Sie zur Erleichterung der späteren Reinigung den Bereich um die Drehscheibe mit Alu-Folie aus. Achten Sie darauf, dass die Folie auf keinen Fall am Drehteller schleift.
- Platzieren Sie ein Substrat mittig auf dem Drehteller. Achten Sie darauf, dass die Beschriftung des Substrats auf der Unterseite ist. Zur Anpassung der Position stehen Ihnen steckbare Metallbolzen zur Verfügung. Stellen Sie mit diesen sicher, dass der Mittelpunkt des Substrats mit der Rotationsachse des Spincoaters übereinstimmt.
- Beim Spincoater kann die Drehzahl (rpm: rotations per minute), sowie die Dauer eingestellt werden.
- Mit einer Pipette werden etwa 100 µl der Polymerlösung auf das Substrat (direkt im noch ausgeschalteten Spincoater) aufgebracht. Versuchen Sie das gesamte Substrat mit einer Bewegung zu benetzen ohne es direkt zu berühren. Hetzen Sie sich dabei nicht, aber versuchen Sie einen gewissen Rhythmus zu entwickeln und ihn für alle Proben beizubehalten.
- Starten Sie den Spincoater sofort nachdem Sie die Lösung aufgebracht und den Deckel geschlossen haben.
- Entfernen Sie Polymerrückstände, falls die Rückseite während der Rotation verunreinigt wurde.
- Der dünne Film ist meist kaum erkennbar. Unter Umständen kann die Homogenität jedoch überprüft werden, wenn die Probe gegen das Licht gehalten wird.
- **Serie 1:** Präparieren Sie Filme mit einer Konzentration von 100 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ bei 500rpm, 750rpm, 1000rpm, 2000rpm, 3000rpm, 4000rpm, 5000rpm und 6000rpm. Starten Sie mit den hohen Umdrehungszahlen und einer Rotationszeit von 30s. Für kleine Umdrehungszahlen muss die Trocknungszeit auf mehrere Minuten erhöht werden.
- **Serie 2:** Präparieren Sie eine Reihe Filme bei 1000rpm und einer Rotationszeit von 90s mit den oben genannten Konzentrationen.

5 Vermessung der Proben

Nach der Präparation Ihrer Proben, werden Sie diese via Weißlichtreflektometrie vermessen. Dazu wird Nanocalc als Software verwendet. Berühren Sie während den Messungen ihre Proben niemals direkt, sondern nur mit einer passenden Pinzette und unter Verwendung von Handschuhen. Notieren Sie sich nach Messung die Schichtdicken, sowie die zugehörige Fitgüte Ihrer Proben. Speichern Sie ihre Messungen grundsätzlich ab. Sie benötigen die Rohdaten und Fitwerte für Ihre Auswertung.

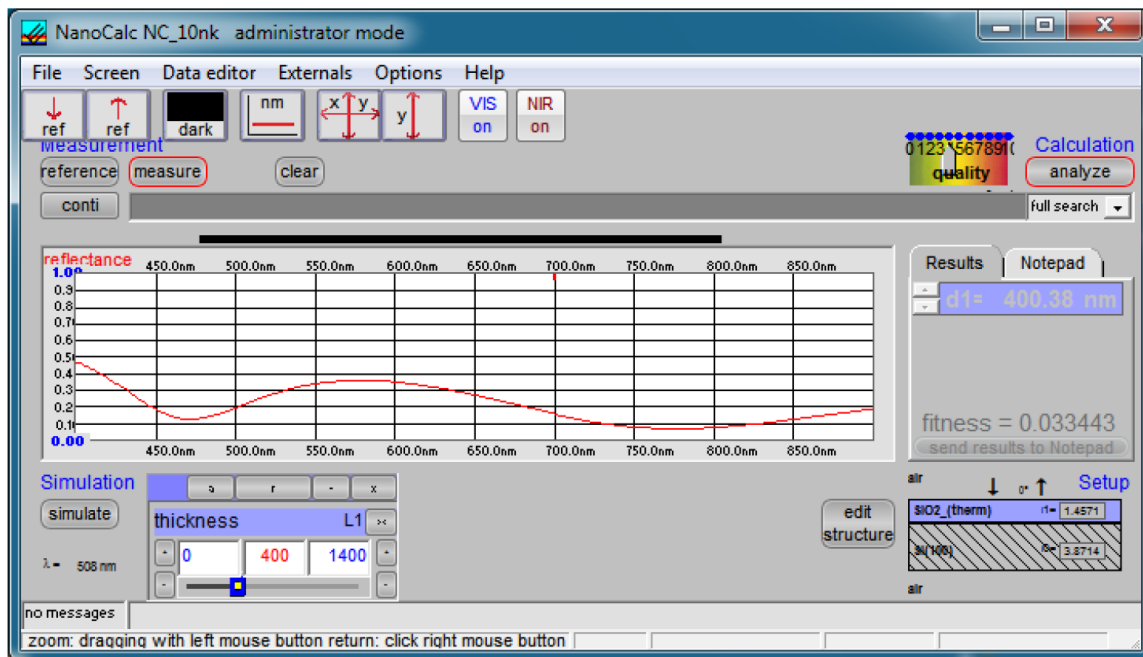


Abbildung 4: Screenshot der Nanocalc Software, Hauptansicht.

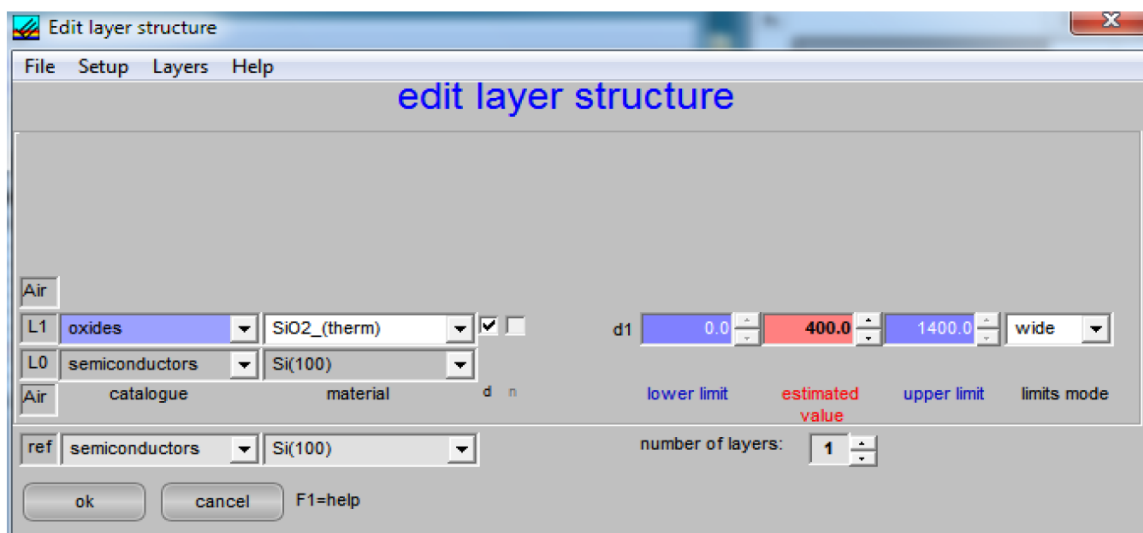


Abbildung 5: Screenshot der Nanocalc Software, edit layer structure submenu.

5.1 Reflexionsmessung

- Schalten Sie das Reflektometer über den Hauptschalter auf der Rückseite ein.
- Stecken Sie falls nötig die Kabel zur Reflexionsmessung an die zuvor benannten Anschlüsse.
- Zünden Sie die beiden Lampen und beachten Sie die Aufwärmphase. Achten Sie darauf, dass der Shutter geschlossen ist.
- Öffnen Sie die Nanocalc Software.
- Gehen Sie auf *edit structure* (Abb. 5) und passen Sie die Struktur an. D.h. wählen Sie das passende Material für Ihr Substrat, die Probe und die Referenz. Dadurch werden die Richtigen Dispersionsverläufe geladen, aus denen der Reflexionsgrad bestimmt wird. Zusätzlich kann die geschätzte Schichtdicke mit Toleranzbereich angegeben werden. Genauer über verwendete Substrate und Materialien innerhalb der Software wird vom Betreuer erläutert.
- Vor jeder Messung wird ein Dunkelspektrum (*Darkspectrum*) aufgenommen. Klicken Sie dazu bei geschlossenem Shutter auf die *Dark* Schaltfläche.
- Anschließend wird eine Referenzprobe vermessen. Platzieren Sie die Referenz mit einer schwarzen Unterlage auf dem Probentisch und öffnen Sie den Shutter. Klicken Sie auf die *conti* (wie continuous) Schaltfläche und anschließend auf *reference*. Das Spektrometer misst nun durchgehend. Passen Sie die Integrationszeit an, sodass das Signal zwischen 70% und 90% Volllast liegt. Ein Übersteuern wird durch Data Overflow angezeigt. Klicken Sie erneut auf *conti* und schließen Sie den Shutter.
- Platzieren Sie Ihre Probe auf dem Probentisch. Öffnen Sie den Shutter und klicken Sie auf *measure*. Der Reflexionsgrad wird direkt in rot angezeigt. Schließen Sie den Shutter. Der zur Berechnung der Schichtdicke betrachtete Bereich kann mit dem schwarzen Balken über dem Graphen angepasst werden. Im Praktikum wird ausschließlich im Bereich von 300-800 nm gemessen.
- Mit der *simulate* Schaltfläche wird der Reflexionsgrad für die angegebene Schichtdicke unabhängig von den Messdaten simuliert. Die geschätzte Schichtdicke kann mit einem Schieberegler angepasst und somit der simulierte Verlauf (schwarz) über den tatsächlichen (rot) geschoben werden. Dies dient der Verifizierung der gemessenen Verläufe.
- Durch einen Klick auf *analyze* wird die Schichtdicke gefittet. Sollten die Ergebnisse nicht zufriedenstellend sein, ist es unter Umständen notwendig, die Grenzen der Schichtdicke zu ändern. Dies kann unter *edit structure* erfolgen.
- Die gemessenen Daten werden nicht automatisch gespeichert. Zum Speichern klicken Sie auf *File* und speichern Sie Ihre Rohdaten (*Export Raw Data*).

Probenmessungen

Vermessen Sie Ihre gespincoateten Proben mittels Reflexion an jeweils sechs Positionen. Achten Sie darauf, dass die Beschriftung der Proben nicht im Messbereich ist! Auch etwaige unschöne Probenränder sollten nicht gemessen werden. Um eine Veränderung der einfallenden Intensität auszuschließen, sollte die Zeit zwischen Referenz und Messung minimal gehalten werden. Entsprechend wird vor jeder neuen Probe (nicht vor jeder Messung) eine neue Referenz gemessen.

5.2 Transmissionsmessung

Die Transmissionsmessung verläuft analog zur Reflexionsmessung, weshalb die Anleitung hier verkürzt wurde. Ihnen stehen die selben Funktionen zur Verfügung und es wird der selbe Probenhalter genutzt. Die Lichtleiter für Transmission sind lediglich ein wenig weiter rechts. Der Praktikumsbetreuer hilft Ihnen beim Umbau auf den Transmissionsaufbau.

- Stecken Sie den Lichtleiter für die Reflexionsmessung am Spektrometer und der Lichtquelle ab und die Lichtleiter für die Transmissionsmessung an.
- Laden Sie für die Transmissionsmessung das vom Betreuer vorbereitete *layer recipe*.
- Nehmen Sie ein Dunkel- und Referenzspektrum auf. Zudem muss auch die Leistung der Halogenlampe angepasst werden. Dies erfolgt über ein Potentiometer an der Rückseite der Lichtquelle.
- Vermessen Sie Ihre Probe wie zuvor und speichern Sie die Daten ab.

Probenmessungen

Vermessen Sie Ihre gespincoateten Proben mit Transmission an jeweils sechs Positionen.

6 Auswertung

6.1 Einfluss der Messmethode (Reflexion/Transmission)

Stellen Sie zunächst die gemessenen Transmissions- und Reflexionsverläufe graphisch dar und diskutieren Sie wie Rotationsgeschwindigkeit und Polymerkonzentration diese beeinflussen. Inwiefern können wir aus diesen Beobachtungen direkt schon Schlüsse über die Schichtdicke bzw. deren Entwicklung mit der Parametervariation treffen?

Berechnen Sie den Mittelwert und die Standardabweichung der Schichtdicken d jeder einzelnen Probe und vergleichen Sie anschließend graphisch wie diese mit den aufgezeichneten Fitgüten χ skaliert. Wie beurteilen Sie die Homogenität der Proben? Verwenden Sie als Maß dafür die Heterogenität h :

$$h = \frac{\langle d \rangle}{std(d)} \quad (12)$$

Dabei bezeichnet $\langle d \rangle$ den Mittelwert der ermittelten Schichtdicke d und $std(d)$ die Standardabweichung der Schichtdicke d . Vergleichen Sie Transmissions- und Reflexionsmessungen für geringe Schichtdicken d . Diskutieren Sie welche Messgeometrie die besseren Ergebnisse liefert.

6.2 Rotationsgeschwindigkeitsabhängigkeit von Schichtdicken

Stellen Sie die Schichtdicken d ihrer Proben mit konstanter Konzentration ($100 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$) für die Transmissions- und Reflexionsmessungen in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit des Spincoaters dar und diskutieren Sie die Ergebnisse (Fit mittels Schubert-Gleichung!). Extrapolieren Sie ihre Ergebnisse für kleinere und größere Rotationsfrequenzen. Was für Grenzwerte sind zu erwarten und wodurch ergeben sich diese? Welcher Präparationsmethode entspricht das Limit für Rotationsgeschwindigkeiten gegen Null? Wird für dieses Limit eine bessere oder schlechtere Filmhomogenität erwartet?

6.3 Konzentrationsabhängigkeit von Schichtdicken

Stellen Sie die Schichtdicken d ihrer Proben mit konstanter Rotationsgeschwindigkeit (1000rpm) für die Transmissions- und Reflexionsmessungen in Abhängigkeit der Konzentration der Polymerlösung dar und diskutieren Sie die Ergebnisse. Berechnen Sie mittels zweier linearer Fits die kritische Überlapp-Konzentration c_0 der verwendeten Polystyrollösung.

Berechnen Sie ausgehend vom charakteristischen Flory Verhältnis von $C_\infty = 9.5$ für Polystyrol (vgl. J. Mark, 2007) die *root-mean-square end-to-end distance* R_{rms} über folgende Relation:

$$R_{rms} = \sqrt{C_\infty n l^2} \quad (13)$$

Dabei bezeichnet n die Anzahl an Bindungen im Polymerrückgrat und l die Länge der Rückgratbindung. Nehmen Sie diese mit $l = 1.54 \text{ \AA}$ an.

Berechnen Sie außerdem ausgehend von Daum et al. (1969) die *root-mean-square end-to-end distance* für ihre Polystyrollösung. Verwenden Sie dazu die von Ihnen ermittelte kritische

Überlappkonzentration c_0 . Wodurch können sich Differenzen ergeben?

Berechnen Sie nun für die bekannten Polymer Modelle *random coil*, *wormlike chain* und *rod-like* (Angabe siehe Q.Ying, B. Chu, 1987) die jeweils charakteristischen Größen der Modelle. Welches Modell passt mit ihren Daten am besten überein? Diskutieren Sie woher mögliche Unterschiede stammen und inwiefern sich die jeweiligen Modelle unterscheiden.

6.4 Fazit

Welche Messsmethode liefert reproduzierbare Ergebnisse? Welche Fehler haben Sie womöglich während des Praktikums gemacht und wie hätten diese vermieden werden können?

7 Literatur

Die zur Auswertung benötigten Referenzen sind beim Betreuer erhältlich. Bei den genannten Büchern handelt es sich um weiterführende Literatur, die in der Universitätsbibliothek ausgeliehen werden kann.

- M. A. Ruderer, E. Metwalli, W. Wang, G. Kaune, S.V.Roth, P. Müller-Buschbaum, "Thin Films of Photoactive Polymer Blends". ChemPhysChem 2009, vol. 10, pp. 664 – 671
- D. W. Schubert and T. Dunkel, "Spin coating from a molecular point of view: Its concentration regimes, influence of molar mass and distribution". Materials Research Innovations, vol. 7, no. 5, pp. 314–321, 2003.
- U. Daum, J. L. S. Wales, "Critical Concentrations in Polystyrene Solutions". Polymer Letters, 1969, vol. 7, pp. 459-462
- Q. Ying, B. Chu, "Overlap Concentrations of Macromolecules in Solution". Macromolecules, 1987, vol. 20, pp. 362-366
- Theoretische Physik Band 3: Klassische Elektrodynamik, W. Greiner, 1978
- Physical Properties of Polymers Handbook, J. E. Mark, 2007, p. 445-452