

FORTGESCHRITTENEN-PRAKTIKUM PHYSIK PPD

Dünnschichtprozessierungstechniken und Schichthomogenität

Sebastian Matt und Michael Stur

Gruppe 9

05. Juli 2021

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Theoretischer Hintergrund	4
2.1	Brechungsindex	4
2.2	Konstruktive Interferenz bei dünnen Schichten	4
2.3	Reflexionsgrad isotroper Materialien	5
2.4	Stokes Relation	6
2.5	Spektrum einer Deuterium-Halogenlampe	6
2.6	Substrate	6
3	Durchführung	8
3.1	Reinigung der Substrate	8
3.2	Herstellung der Schichten	8
3.3	Weißlichtreflektometrie	9
4	Auswertung	10
4.1	Einfluss der Messmethode	10
4.2	Rotationsgeschwindigkeitsabhängigkeit von Schichtdicken	18
4.3	Konzentrationsabhängigkeit von Schichtdicken	19
5	Fazit	23

1 Einleitung

Die Herstellung dünner, homogener Filme auf Glassubstraten oder Silizium-Wafern spielt in vielen aktuellen Forschungsbereichen, wie beispielsweise in der Halbleitertechnik, eine entscheidende Rolle. Eine häufig verwendete, sehr einfach zu realisierende Methode ist das sogenannte Spin-Coating. Hiermit werden meist Polymere wie beispielsweise Polystyrol aufgetragen. Das Polystyrol wird dazu in einem Lösungsmittel wie beispielsweise Chlorbenzol aufgelöst und genügend stark verdünnt. Diese Lösung wird dann mit einer Pipette möglichst gleichmäßig auf dem Glassubstrat verteilt, welches im Anschluss vom Spin-Coater in Drehung versetzt wird, wodurch sich die Lösung homogen auf dem Glas verteilt und das Lösungsmittel verdunstet. Im Endeffekt bleibt nur noch das Polymer als dünner Film auf dem Glas zurück.

Um nun den Polymerfilm genauer untersuchen zu können, wird in diesem Versuch die sogenannte Weißlichtreflektometrie eingesetzt. Diese nutzt Interferenzeffekte, um die Filmdicke, die Oberflächenbeschaffenheit und den Brechungsindex zu bestimmen.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Brechungsindex

In Abb. 1 ist qualitativ der Real- (Abb. 1 A)) und Imaginärteil (Abb. 1 B)) des komplexen Brechungsindex dargestellt. Ist die Ableitung des Realteils nach der Frequenz positiv, handelt es sich um normale Dispersion. Hier wird blaues Licht stärker als rotes gebrochen. Bei anormaler Dispersion hingegen ist diese Ableitung negativ. Hier wird entsprechend rotes Licht stärker gebrochen.

2.2 Konstruktive Interferenz bei dünnen Schichten

Für elektromagnetische Strahlung, die senkrecht von einem Medium auf einen dünnen Film trifft, gilt folgende Bedingung für konstruktive Interferenz:

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

Dabei steht n für den komplexen Brechungsindex, d für die Schichtdicke und m für die Ordnung des Maximums. Diese Bedingung ergibt sich aus der Bedingung für konstruktive Interferenz

$$\Delta s = m\lambda \quad m \in \mathbb{N} \quad (2)$$

sowie der optischen Weglänge

$$\Delta s = 2nd \quad (3)$$

beim zweifachen senkrechten Durchqueren des Mediums.

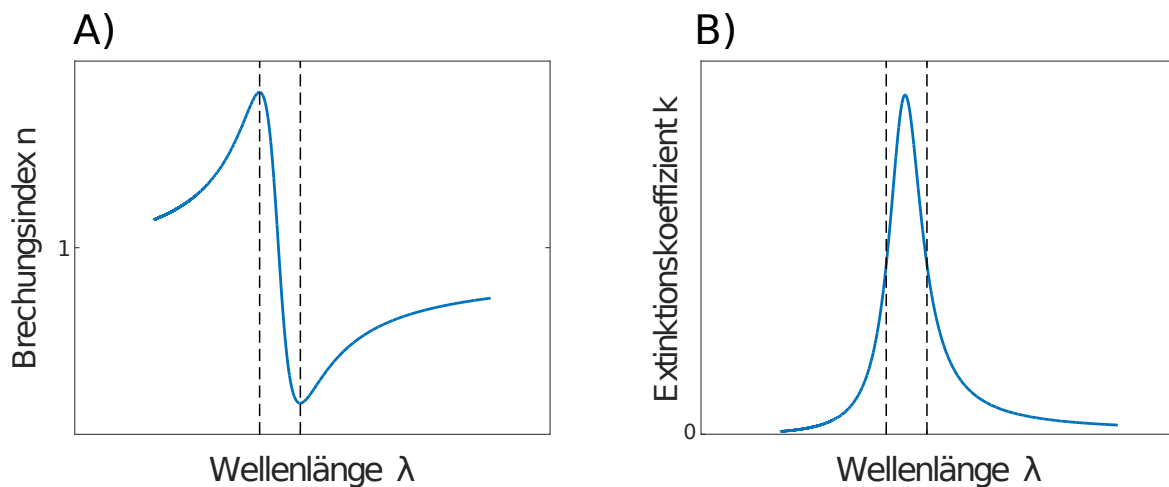


Abbildung 1: Qualitative Darstellung des reellen (A)) und imaginären (B)) Brechungsindex. Der durch die gestrichelten Linien eingeschlossene Bereich markiert den Bereich anormaler Dispersion. Diese zeichnet sich durch eine negative Steigung des reellen Brechungsindex aus.

2.3 Reflexionsgrad isotroper Materialien

Für eine senkrecht einfallende Welle lässt sich der Reflexionsgrad eines isotropen Materials für eine senkrecht einfallende Welle in wenigen Schritten herleiten. Die elektrischen Felder in den jeweiligen Medien lauten:

$$\vec{E}_1 = (E_e + E_r)\vec{e}_y \quad \text{einfallend und reflektiert} \quad (4)$$

$$\vec{E}_2 = E_t\vec{e}_y \quad \text{transmittiert.} \quad (5)$$

An der Grenzfläche gelten die Stetigkeitsbedingungen:

$$\vec{n} \times (\vec{E}_2 - \vec{E}_1) = 0 \quad (6)$$

$$\vec{n} \times (\vec{H}_2 - \vec{H}_1) = 0 \quad (7)$$

Mit Gl. (6) folgt

$$E_e + E_r = E_t$$

aus der Kombination von Gl. (4) und (5).

Mit

$$\vec{k} \times \vec{E} = \frac{\omega}{c} \mu \vec{H}$$

erhält man aus Gl. 7

$$\frac{k_2}{\mu_2} E_t = \frac{k_1}{\mu_1} (E_e - E_r) = \frac{k_2}{\mu_2} (E_e + E_r). \quad (8)$$

Löst man Gl. (8) nach $\frac{E_r}{E_e} = r$ auf und setzt

$$k = \frac{\omega}{c} n$$

sowie

$$r = \frac{\frac{n_1}{\mu_1} - \frac{n_2}{\mu_2}}{\frac{n_1}{\mu_1} + \frac{n_2}{\mu_2}},$$

erhält man unter der Annahme eines nicht-magnetisierbaren Materials ($\mu_1 = \mu_2 = 1$) und nach Quadrierung der Terme (somit später Aussage über Intensitäten möglich)

$$\begin{aligned} |r|^2 &= \frac{|n_1 - n_2|^2}{|n_1 + n_2|^2} = \\ &= \frac{|(n_1 - n_2) + i(k_1 - k_2)|^2}{|(n_1 + n_2) + i(k_1 + k_2)|^2} = \\ &= \frac{(n_1 - n_2)^2 + (k_1 - k_2)^2}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2}. \end{aligned}$$

Für Luft mit $n \approx 1$ und $k \approx 0$, ergibt sich insgesamt

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}. \quad (9)$$

2.4 Stokes Relation

An einer Grenzfläche zwischen zwei Materialien mit unterschiedlichem Brechungsindex werden die Stokes Relationen eingesetzt, um den Transmissions- mit dem Reflexionskoeffizienten in den zwei Übergangsrichtungen an der Grenzfläche zu verknüpfen. Sie gelten jedoch nur unter der Annahme, dass das System nicht absorbiert (reversibles System).

Weiter zeigen die Stokes Relationen, dass die Reflexion auf der einen Seite der Grenzfläche immer um 180° Phasenverschoben zur Reflexion auf der anderen Seite der Grenzfläche ist.

2.5 Spektrum einer Deuterium-Halogenlampe

In Abb. 2 ist das Spektrum einer Halogen-, einer Deuterium- und einer Deuterium-Halogen-Lampe zu sehen. Für die Weißlichtreflektometrie wird in diesem Versuch eine Deuterium-Halogen-Lampe verwendet, um ein möglichst breites Spektrum abzudecken. Während die Halogen-Lampe vor allem den sichtbaren Bereich abdeckt, emittiert Deuterium verstärkt im UV-Bereich.

2.6 Substrate

Zur Verarbeitung und Untersuchung dünner Schichten werden diese auf ein sogenanntes Substrat aufgetragen. Es handelt sich sozusagen um die Grundsicht einer Probe. Diese Substrate bestehen meist aus gewöhnlichem Glas. Für organische Halbleiter wird jedoch häufig der Halbleiter Silizium eingesetzt.

Glas absorbiert im Mikrowellenbereich, Silizium im UV-Bereich. Die Dispersion der beiden Materialien ist im sichtbaren Bereich normal, wie in Abb. 3 zu sehen ist.

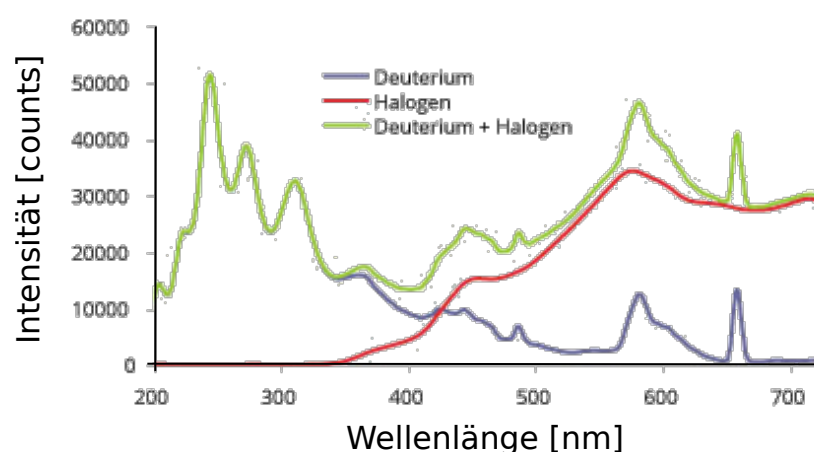
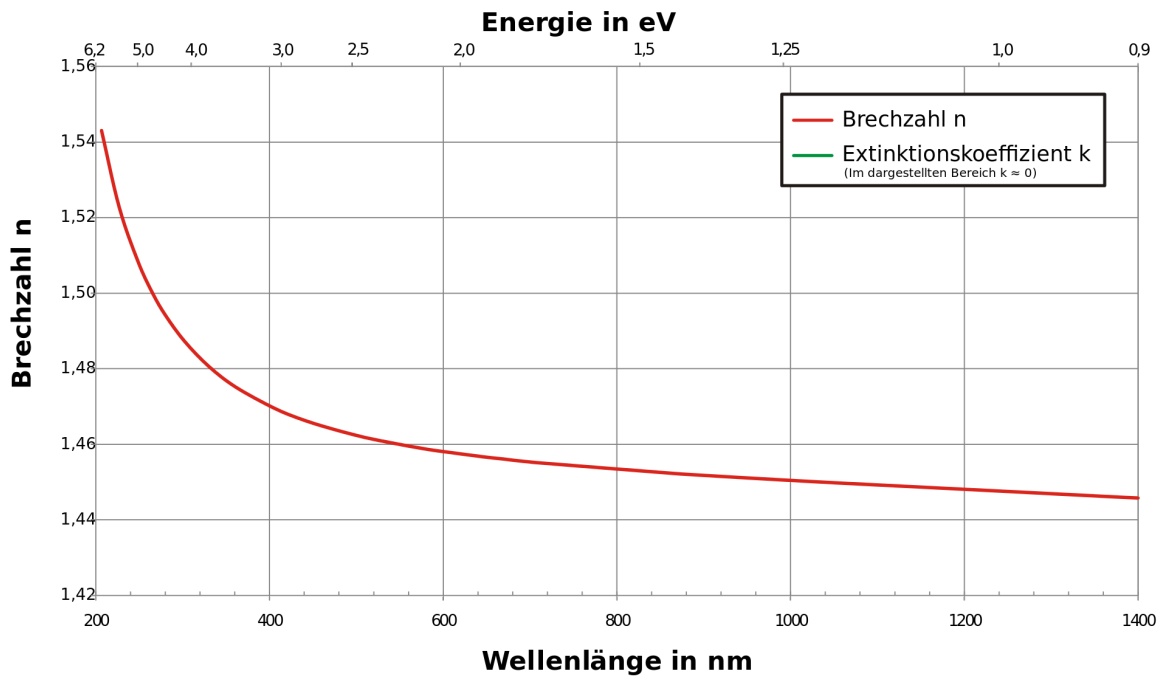


Abbildung 2: Spektrum einer Deuterium-Halogenlampe. Während die Halogen-Lampe vor allem den sichtbaren Bereich abdeckt, emittiert Deuterium verstärkt im UV-Bereich. In diesem Versuch eine Deuterium-Halogen-Lampe verwendet, um ein möglichst breites Spektrum abzudecken. Entnommen aus [1]

Glas:



Silizium:

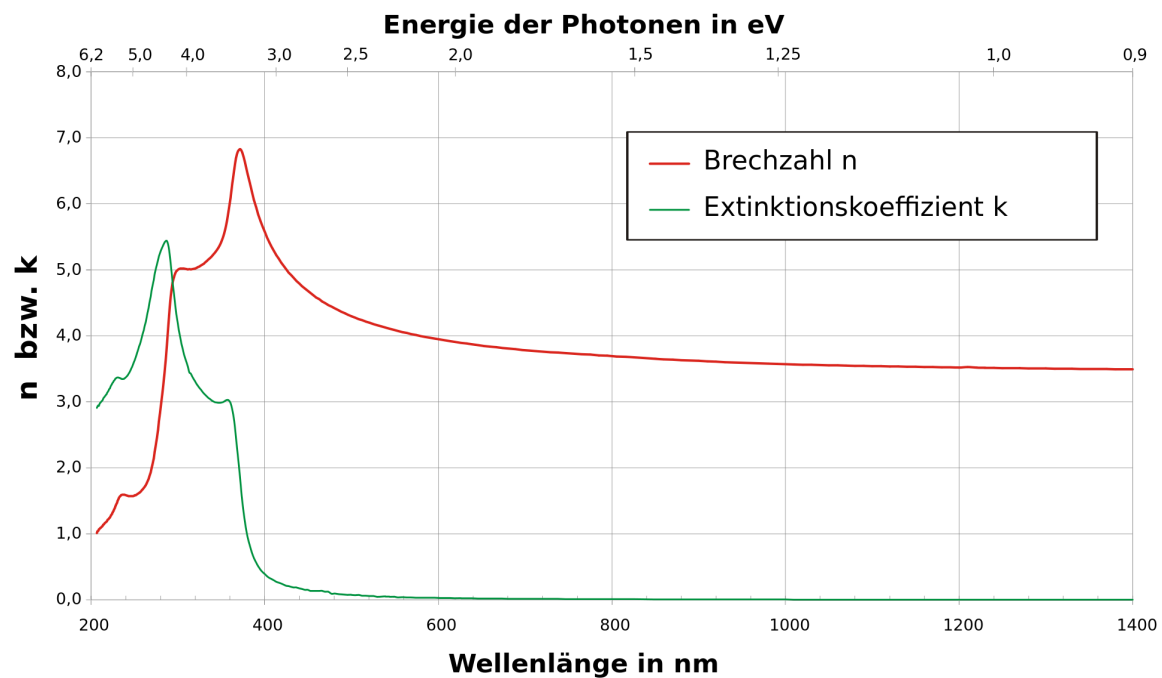


Abbildung 3: Dispersion von Glas und Silizium. Im sichtbaren Bereich ist die Dispersion bei beiden Materialien normal. Entnommen aus [2] (Glas) und [3] (Silizium)

3 Durchführung

3.1 Reinigung der Substrate

In diesem Versuch sollen Glassubstrate verwendet werden. Hierfür sollen zunächst Objektträger von Menzel ($7.5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$) in drei gleichgroße quadratische Teile zerbrochen werden. Hierfür wird zunächst ein Glasschneider zum Erzeugen einer Sollbruchstelle verwendet, ein weiterer Objektträger dient als Abstandshalter. Der Objektträger lässt sich an der gewünschten Stelle schließlich mit einem leichten Schlag über einer Kante brechen.

Anschließend werden die Substrate in einen Probenhalter gegeben. Es folgt eine mehrstufige Reinigung:

- 10 min US-Bad in 500 ml Wasser und 8 mg Alconox,
- Abspülen mit VE-Wasser
- 10 min US-Bad in VE-Wasser
- Abspülen mit Isopropanol
- 10 min US-Bad in Isopropanol
- Trocknen mit Stickstoff

3.2 Herstellung der Schichten

In diesem Versuch sollen Dünnschichten aus Polystyrol untersucht werden. Diese sollen nun zunächst mit einem Spincoater auf die Substrate aufgebracht werden.

Als Lösemittel dient Chlorbenzol. Da die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Konzentration an Polystyrol in der Lösung untersucht werden soll, müssen zunächst Lösungen mit verschiedenen Mischungsverhältnissen hergestellt werden.

Als Grundlage für die weitere Verdünnung soll zunächst eine Lösung mit einer Konzentration von $24 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ dienen. Diese wird aus einem Polystyrol Kügelchen mit einer Masse von $0,05601 \text{ g}$ und Chlorbenzol $2,334 \text{ ml}$ hergestellt. Die weitere Verdünnung erfolgt wie in Tabelle 1 beschreiben.

Tabelle 1: Gewählte Verdünnung des Polystyrols mit Chlorbenzol. Zunächst wurde eine Stammlösung mit $c_{\text{Lösung}} = 24 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ hergestellt. Diese wurde dann wie angegeben verdünnt. Ab $c_{\text{Ziel}} = 2 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ wurde als Stammlösung die hergestellte Lösung mit $c_{\text{Lösung}} = 4 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ verwendet.

$c_{\text{Ziel}} [\frac{\text{mg}}{\text{ml}}]$	20	16	12	8	4	2	1
$V_{\text{Chlorbenzol}} [\mu\text{l}]$	50	100	150	200	500	150	225
$c_{\text{Lösung}} [\frac{\text{mg}}{\text{ml}}]$	24	24	24	24	24	4	4
$V_{\text{Lösung}} [\mu\text{l}]$	250	200	150	100	100	150	75

3.3 Weißlichtreflektometrie

Weißlichtreflektometrie nutzt Interferenzeffekte um optische Eigenschaften von beispielsweise lichtdurchlässigen dünnen Schichten (Dicke von Nano- bis Mikrometern) zu untersuchen. Es lassen sich der Brechungsindex, die Filmdicke und die Oberflächenbeschaffenheit bestimmen.

Auftretende Interferenzeffekte führen nach Gl. 4 zu einem oszillatorischen Verlauf der Reflektivität in Abhängigkeit der Wellenlänge.

Der Messaufbau besteht aus Lampen und einem UV-Vis-Spektrometer, welches sich am Ende des Lichtleiters befindet. Der Aufbau kann es sowohl zur Reflexionsmessung als auch zur Transmissionsmessung verwendet werden.

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. Die Probe befindet sich im konstanten Abstand von 1 cm zum Probenhalter.

Für die Transmissionsmessung werden zwei gleiche Fasern mit jeweils zwei Enden verwendet. Davon wird je ein Ende an der Weißlichtquelle angeschlossen und führt zum Probenhalter. Die andere Faser führt hingegen vom Probenhalter zum verwendeten UV-VIS Spektrometer.

4 Auswertung

4.1 Einfluss der Messmethode

Im folgenden Kapitel soll der Einfluss der Messmethode auf die Genauigkeit der Messung untersucht werden. Dazu sollen zunächst die aufgenommenen Rohdaten diskutiert werden. In Abb. 4 (Transmission) und Abb. 5 (Reflexion) sind die gemessenen Verläufe für alle untersuchten Konzentrationen graphisch dargestellt.

Während bei der Transmissionsmessung die Messdaten für Wellenlängen ab 600 nm starken Intensitätsschwankungen unterliegen, sind die Intensitätsverläufe der Reflexionsmessung überraschend glatt. Auffällig ist hierbei jedoch ein kurzer, plötzlicher Intensitätsabfall bei allen Konzentrationen bei einer Wellenlänge von etwa 650 nm. Dies könnte auf eine Fehlfunktion des Spektrometers oder der Lampe hindeuten oder auch auf eine plötzlich angestiegene Absorption in diesem Bereich. Die Absorption würde jedoch nicht derartig sprunghaft ansteigen, weshalb es sich vermutlich um eine Fehlfunktion des Aufbaus handelt. Da sich dieser Abfall jedoch nicht in den Transmissionsmessungen widerspiegelt, tritt der Fehler vermutlich nur bei niedrigen Intensitäten auf.

Die unterschiedlichen Messungen bei konstanter Konzentration unterscheiden sich bei den Transmissionsmessungen wesentlich mehr als bei den Reflexionsmessungen. Betrachtet man nun die Kurven für unterschiedliche Konzentrationen, erkennt man

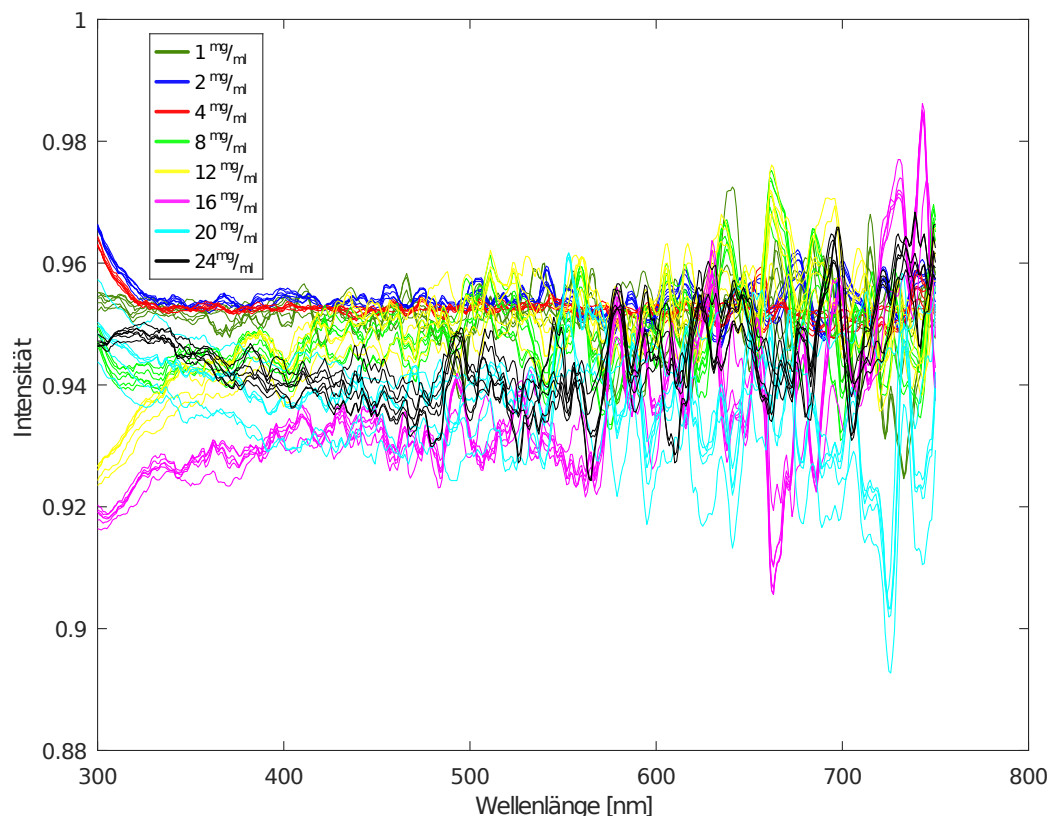


Abbildung 4: Gemessene Transmissionsverläufe für alle untersuchten Polystyrol-Konzentrationen. Für jede Probe wurde eine Messung an sechs verschiedenen Stellen gemacht.

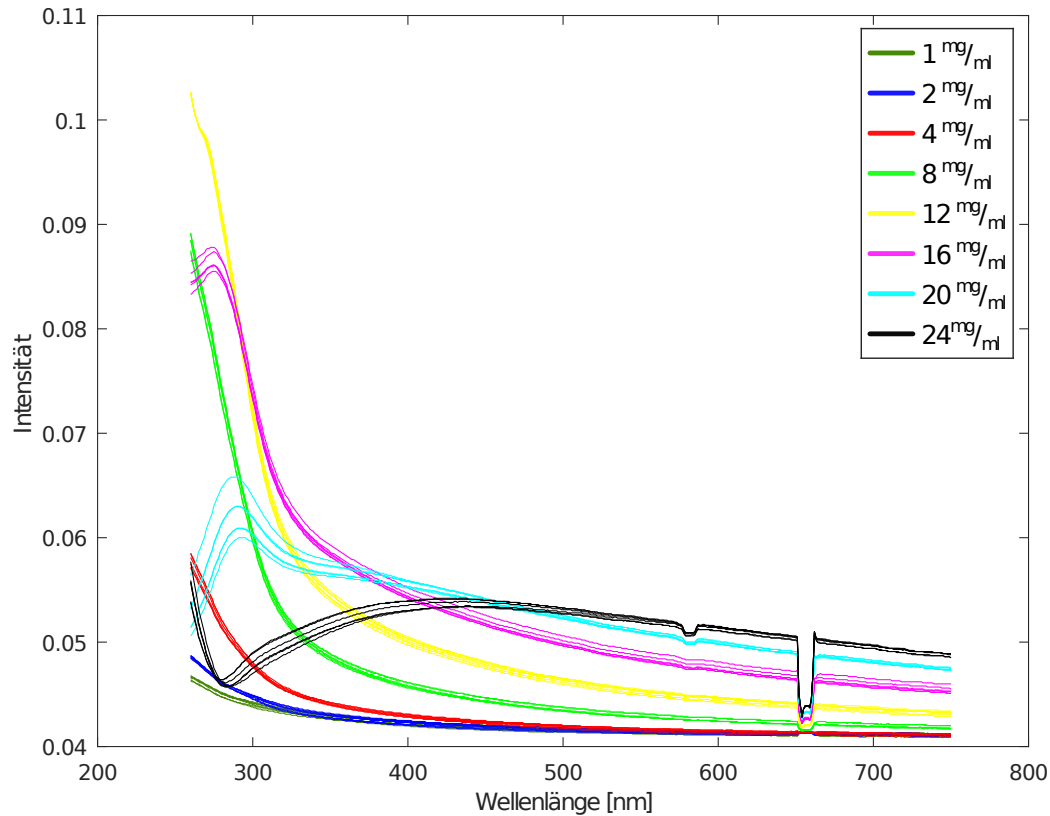


Abbildung 5: Gemessene Reflexionsverläufe für alle untersuchten Polystyrol-Konzentrationen. Für jede Probe wurde eine Messung an sechs verschiedenen Stellen gemacht.

bei den Messungen in Reflexion ab 500 nm eine höhere Intensität des reflektierten Lichts für höhere Polystyrol-Konzentrationen. Die Messungen in Transmission zeigen ein solches Verhalten nicht.

Betrachtet man zudem die Reflexions- und Transmissionsverläufe der Messungen für unterschiedliche Rotationsgeschwindigkeiten (Abb. 6 und 7), kann man beispielsweise bei 1000 rpm sehr schön erkennen, dass ein Absinken der Reflexion gleichzeitig ein Ansteigen der Transmission bedeutet, diese also in etwa komplementär zueinander sind.

Interessant ist der Anstieg der Reflexion für Wellenlängen < 350 nm. Davon weichen nur die Messungen der $24 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ Konzentration ab, welche zunächst ein Absinken der Reflexion zeigen. Erst für Wellenlängen < 280 nm steigt sie für diese Konzentration wieder an. Diese Abweichung müsste durch weitere Messungen verifiziert werden, um sinnvoll begründet zu werden.

Insgesamt kann ein Anstieg der Reflexion oder Transmission durch eine zunehmende konstruktive Interferenz begründet werden (vgl. Abschnitt 2.2). Aber auch die spezifischen Eigenschaften des Polystyrols spielen eine Rolle für die Änderung der Reflexion oder Transmission.

Desweiteren wurde die Standardabweichung $std(d)$ der für je sechs Positionen auf einer Probe berechneten Schichtdicken d gegen die Fitgüte aufgetragen. Das Ergebnis wurde für jede Probe sowohl für Transmissionsmessungen Abb. 8 als auch für Reflexionsmessungen Abb. 9 graphisch dargestellt. Der Fehler der Fitgüte berechnet

sich aus dem Fehler des Mittelwerts über die sechs Messungen an unterschiedlichen Positionen auf der jeweiligen Probe.

Wie man sieht, ist die Fitgüte unabhängig von der Standardabweichung der Schichtdicke. Man hätte vermuten können, dass eine hohe Fitgüte auch eine geringere Standardabweichung der Schichtdicke zur Folge hat, da die Fits dann sicherere Ergebnisse liefern. Dies ist für unsere Ergebnisse jedoch nicht der Fall und lässt sich mit der Heterogenität h der Proben begründen.

Wie heterogen die einzelnen Proben sind, lässt sich mit

$$h = \frac{\langle d \rangle}{std(d)} \quad (10)$$

berechnen. Die Ergebnisse sind sowohl für Transmissionsmessungen Abb. 10 als auch für Reflexionsmessungen Abb. 11 graphisch dargestellt worden.

Offensichtlich besteht kein linearer Zusammenhang zwischen der Heterogenität und der gewählten Konzentration. Lediglich für die Reflexionsmessung ist ein zunächst linearer Anstieg der Heterogenität und dann linearer Abfall von $12 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ bis $20 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ zu erkennen. Vermutlich ist dieses Ergebnis aber nur Zufall.

Für die Transmissionsmessung ergibt sich eine maximale Heterogenität von 128 für eine Konzentration von $16 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$. Für die Reflexionsmessung hingegen ergibt sich eine maximale Heterogenität von 130 für eine Konzentration von $12 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$.

Um anhand der Fitgüte auf eine geeignetere Messmethode schließen zu können, wären weitere Messungen notwendig gewesen, da 6 zufällig auf der Probe ausgewählte Messpunkte keine verlässliche Statistik liefern.

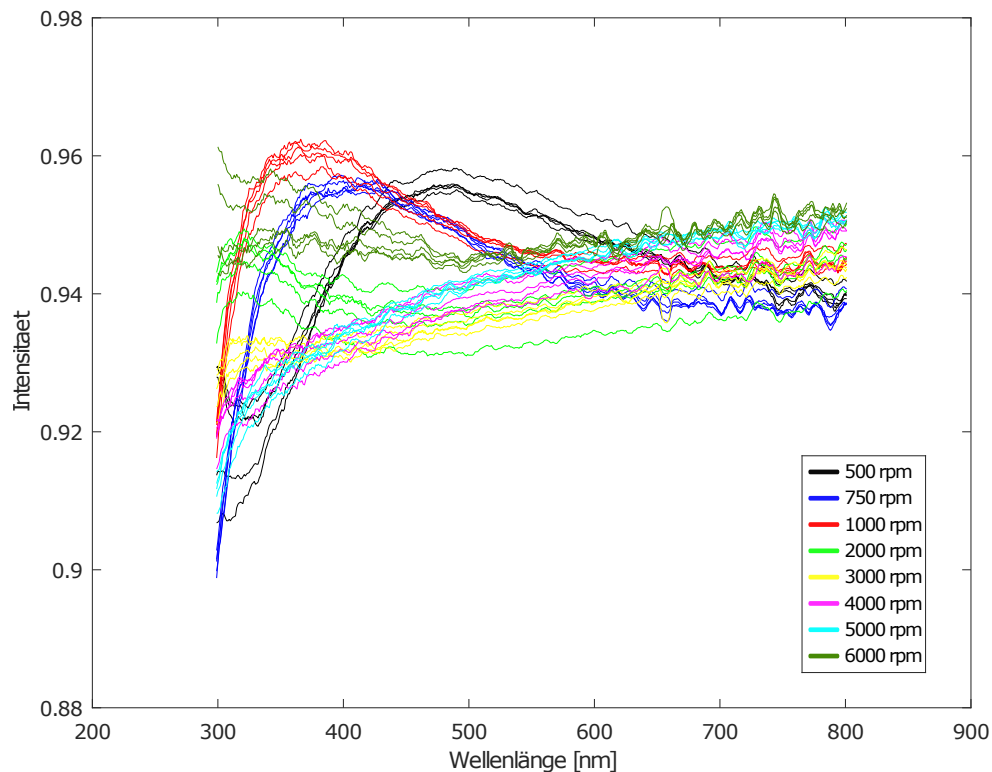


Abbildung 6: Transmissionmessungen bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten. Für jede Probe wurde eine Messung an sechs verschiedenen Stellen gemacht.

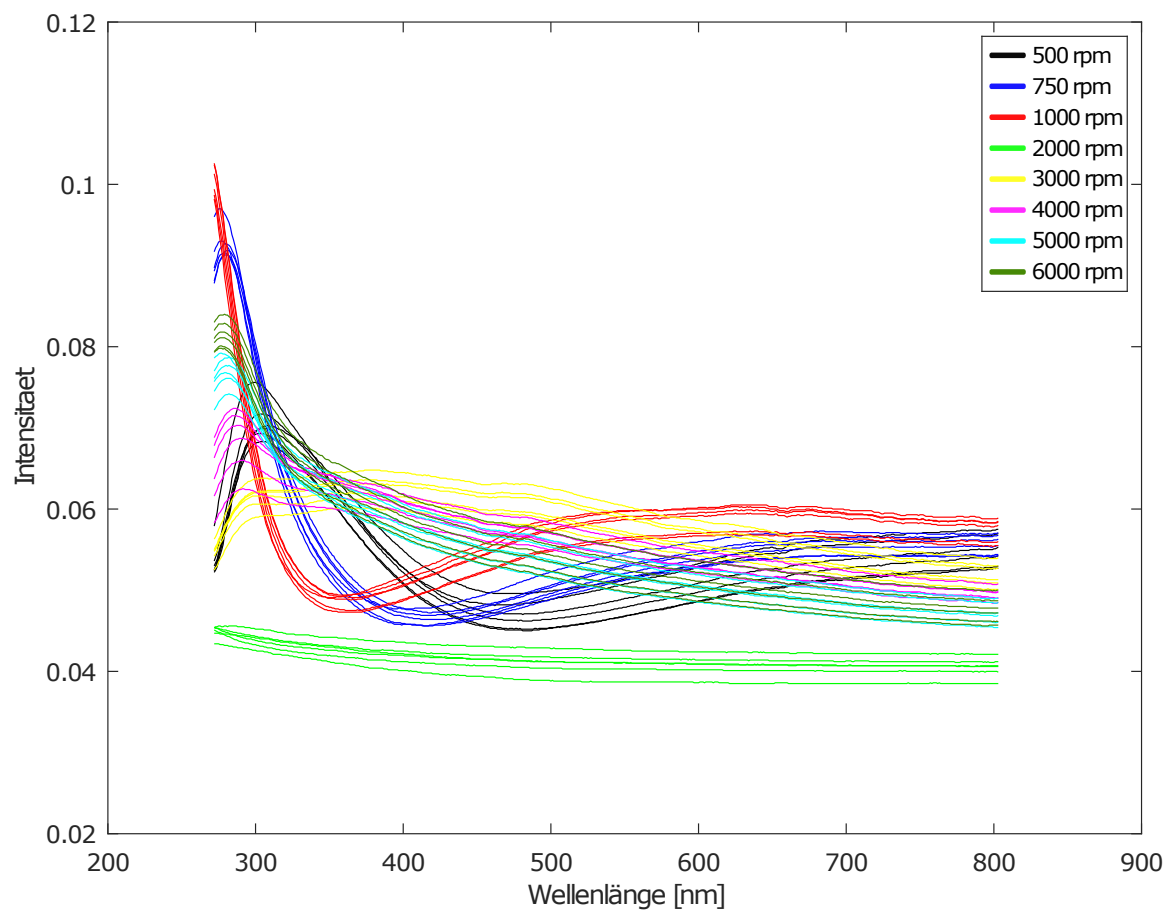


Abbildung 7: Reflexionsintensität bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten. Für jede Probe wurde eine Messung an sechs verschiedenen Stellen gemacht.

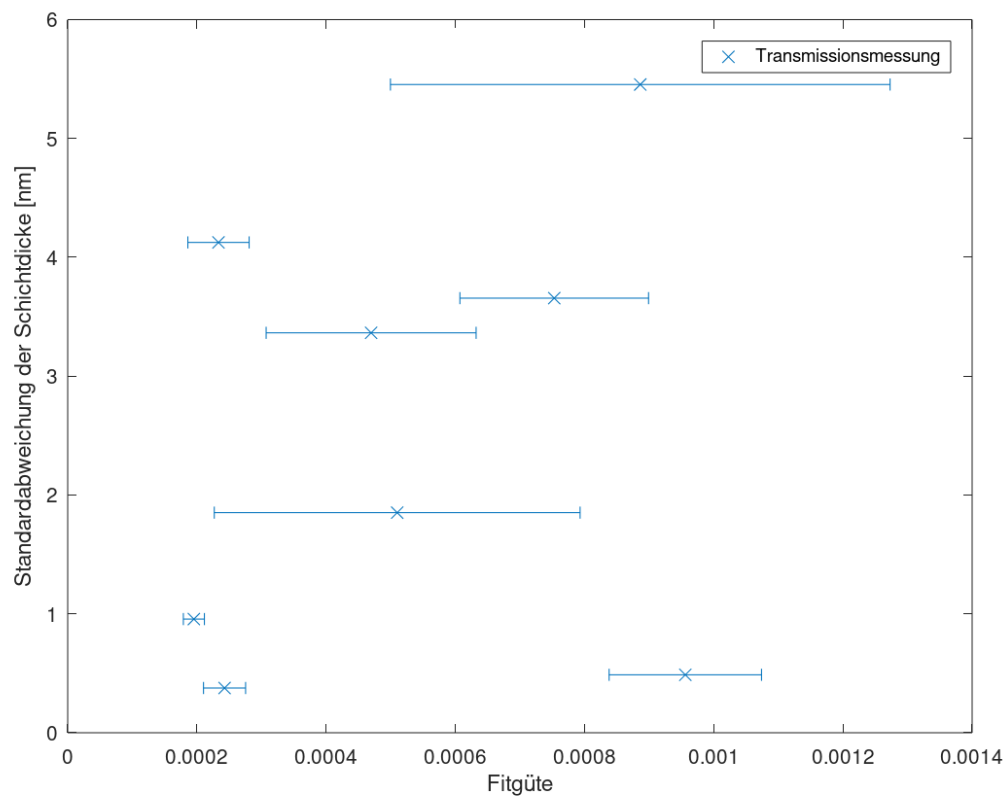


Abbildung 8: Standardabweichungen der mithilfe der Transmissionsmessungen bestimmten Schichtdicken aufgetragen gegen die jeweilige mittlere Fitgüte.

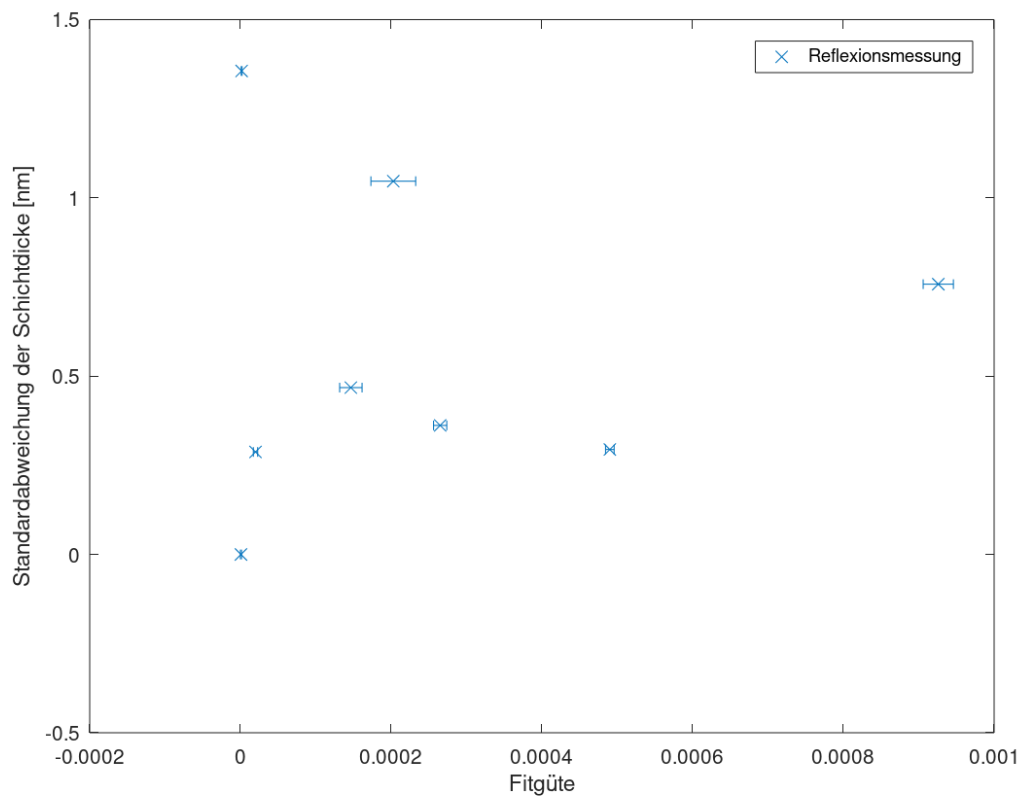


Abbildung 9: Standardabweichungen der mithilfe der Reflexionsmessungen bestimmten Schichtdicken aufgetragen gegen die jeweilige mittlere Fitgüte

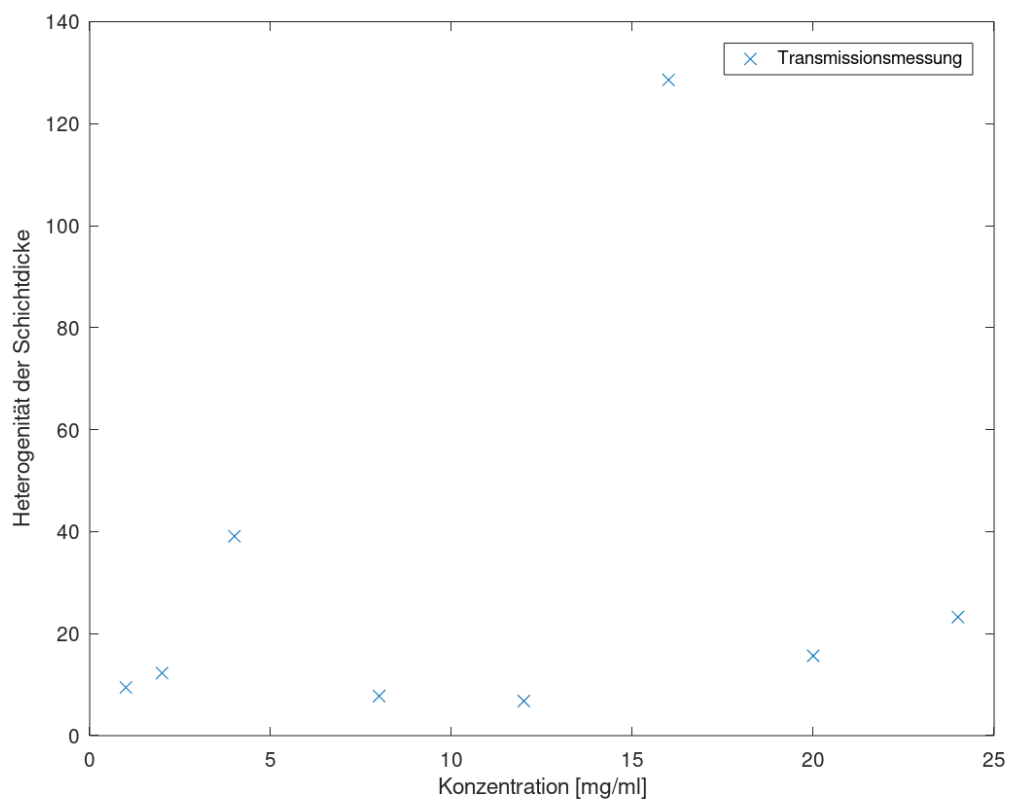


Abbildung 10: Heterogenität der Dicke des Polymerfilms in Abhängigkeit von der verwendeten Konzentration des Polymers beim Spincoten. Die Daten wurden per Transmission gemessen.

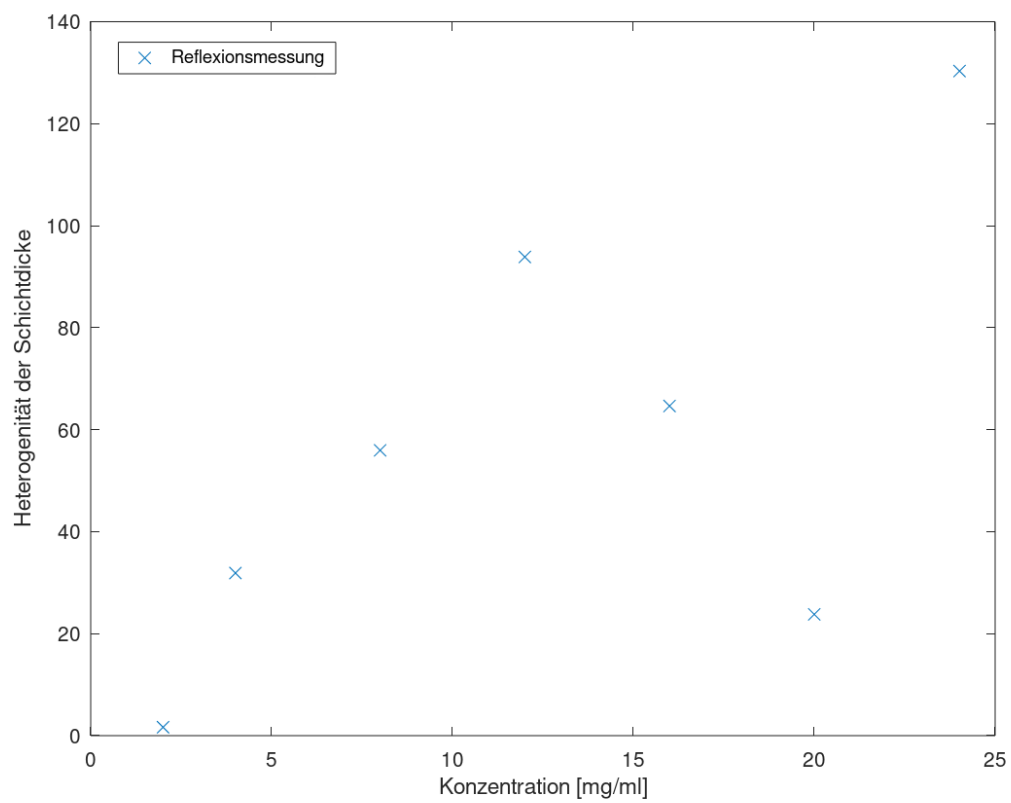


Abbildung 11: Heterogenität der Dicke des Polymerfilms in Abhängigkeit von der verwendeten Konzentration des Polymers beim Spincoten. Die Daten wurden per Reflexion gemessen.

4.2 Rotationsgeschwindigkeitsabhängigkeit von Schichtdicken

Die Erwartung der Abhängigkeit zwischen Rotationsgeschwindigkeit ω des Spincoaters beim Auftragen der Schichten und der Schichtdicke d ist in der Schubertgleichung

$$d = A \cdot \left(\frac{1950 \frac{1}{\text{min}}}{\omega} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{c_0}{20 \frac{g}{l}} \right) \left(\frac{M_W}{100 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (11)$$

definiert.

M_W entspricht dabei dem Molekulargewicht von Polystyrol, c_0 der verwendeten Konzentration und A anderweitigen Einflüssen wie zum Beispiel spezifische Eigenschaften des Spincoaters oder personellen Unterschieden beim Aufbringen der Lösung.

Ob die vorliegenden Messergebnisse in Einklang mit dieser Theorie stehen, soll nun überprüft werden. Hierfür wird die Subertgleichung an die Daten gefittet. Das Ergebnis ist in den Abb. 12 und 13 für die Messungen in Reflexion und Transmission dargestellt.

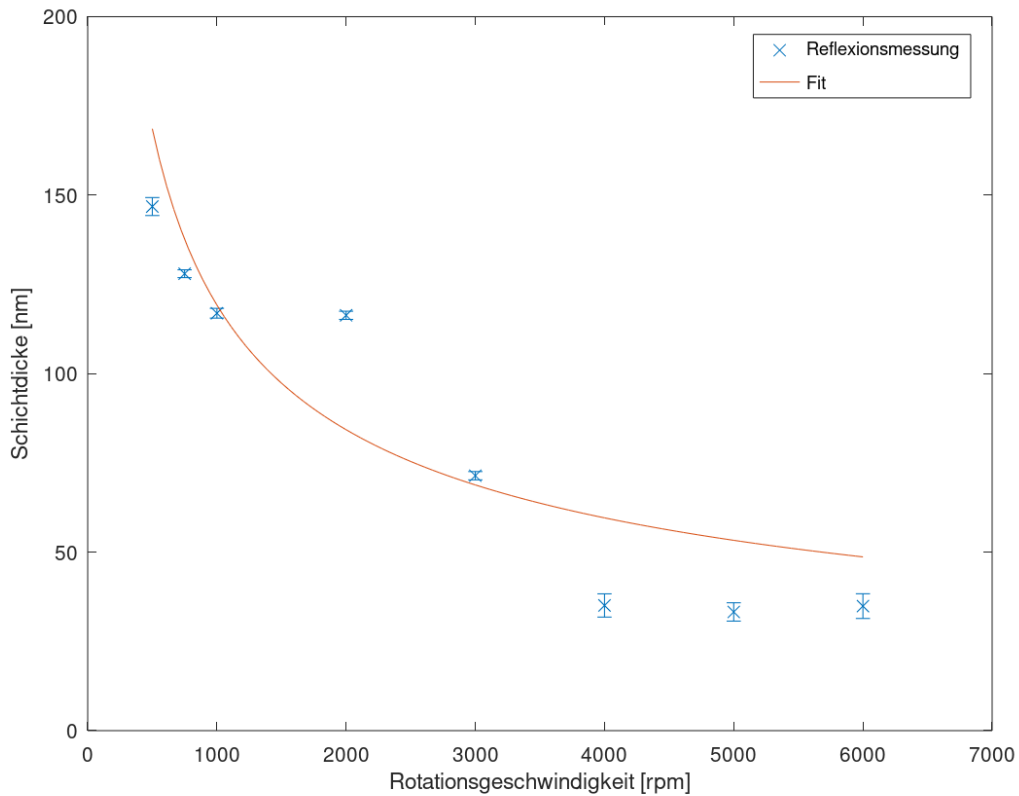


Abbildung 12: Mithilfe von Reflexionsmessungen bestimmte Schichtdicken in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit des Spincoaters beim Aufbringen der Schicht.

Für A ergibt sich jeweils:

$$A_{\text{Transmission}} = (84 \pm 2) \text{ nm}$$

$$A_{\text{Reflexion}} = (92 \pm 6) \text{ nm}$$

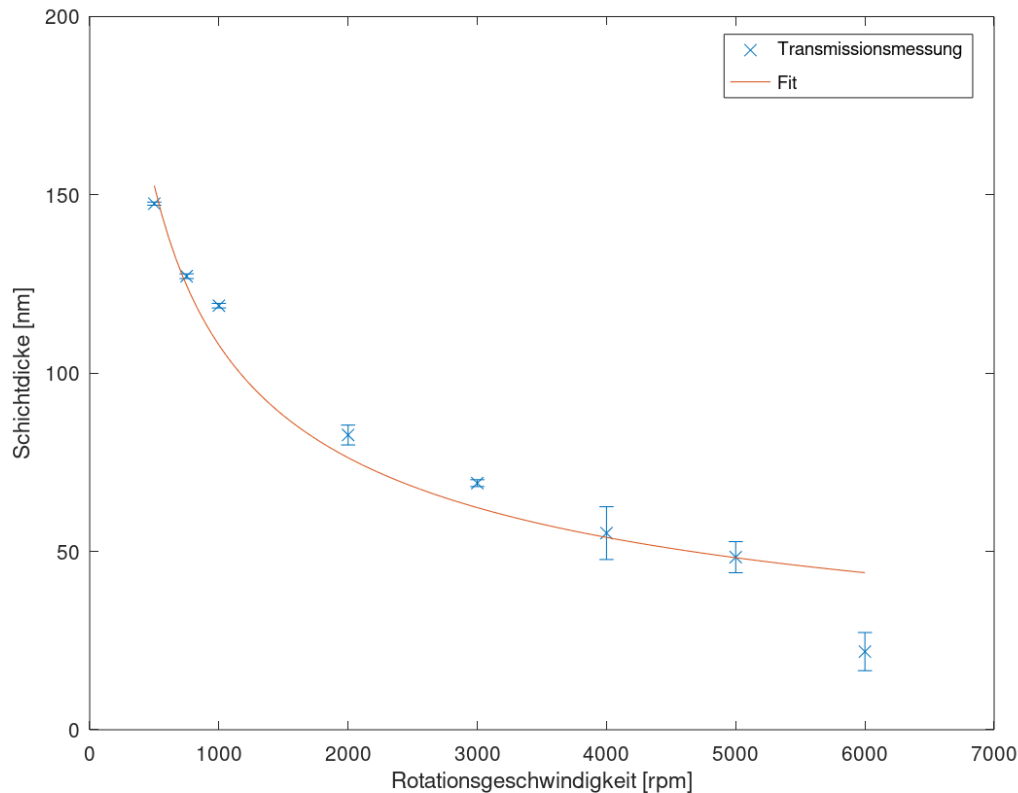


Abbildung 13: Mithilfe von Transmissionsmessungen bestimmte Schichtdicken in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit des Spincoaters beim Aufbringen der Schicht.

Die Werte stimmen gut mit dem Fit überein und stehen somit in Einklang mit der Schubert-Gleichung. Die Daten aus der Messung in Transmission zeigen dabei die kleineren Abweichungen.

Abschließend soll noch eine Grenzwertanalyse der Schubertgleichung vorgenommen werden. Für den Fall $\omega \rightarrow \infty$ gilt $d \rightarrow 0$. Dies ist plausibel, da auch die Zentrifugalkraft gegen ∞ strebt und somit jegliches Material vom Substrat geschleudert wird. Im Fall $\omega \rightarrow 0$ gilt dagegen $d \rightarrow \infty$. Dies entspricht dem Fall eines Aufbringens der Lösung ohne anschließendes Spincoaten. Man würde also eine Konvergenz zu einem endlichen Wert erwarten. Die Beschreibung durch die Schubert-Gleichung beschreibt hier offensichtlich nicht die Realität und ist in diesem Grenzfall somit nicht gültig. Für Rotationsgeschwindigkeiten kleiner als 3000 rpm, ergeben sich kleinere Standardabweichungen der Schichtdicken, was auf eine größere Filmhomogenität schließen lässt.

4.3 Konzentrationsabhängigkeit von Schichtdicken

In diesem Abschnitt soll der Zusammenhang zwischen den, bei der Herstellung der Schichten verwendeten Lösungskonzentrationen und der aus Reflexions- bzw. Transmissionsmessungen bestimmten mittleren Schichtdicke, untersucht werden.

Die betreffenden Werte sind in den Abb. 14 und 15 für die beiden Messarten ge-

geneinander aufgetragen. Wie erwartet, lässt sich in beiden Fällen ein Anstieg der Schichtdicke mit der Konzentration beobachten. Es gibt lediglich eine Ausnahme bei den Ergebnissen der Reflexionsmessung.

Die Werte der Reflexionsmessung lassen sich in zwei Bereiche unterschiedlicher Steigung einteilen. Wie in Abb. 14 eingezeichnet wird an die Bereiche jeweils eine Regressionsgerade gefittet. Der Schnittpunkt dieser Geraden definiert die kritische Überlappkonzentration

$$c_0 = (10 \pm 4) \frac{\text{g}}{\text{l}}. \quad (12)$$

Der Fehler ergibt sich dabei über Fehlerfortpflanzung aus den Ungenauigkeiten der mithilfe der linearen Regression bestimmten Parameter. Bei den Ergebnissen der Reflexionsmessungen können keine klar definierten Bereiche unterschiedlicher Steigung erkannt werden. Deshalb muss für diesen Fall auf die Berechnung der kritischen Überlappkonzentration verzichtet werden. Mithilfe der Formel

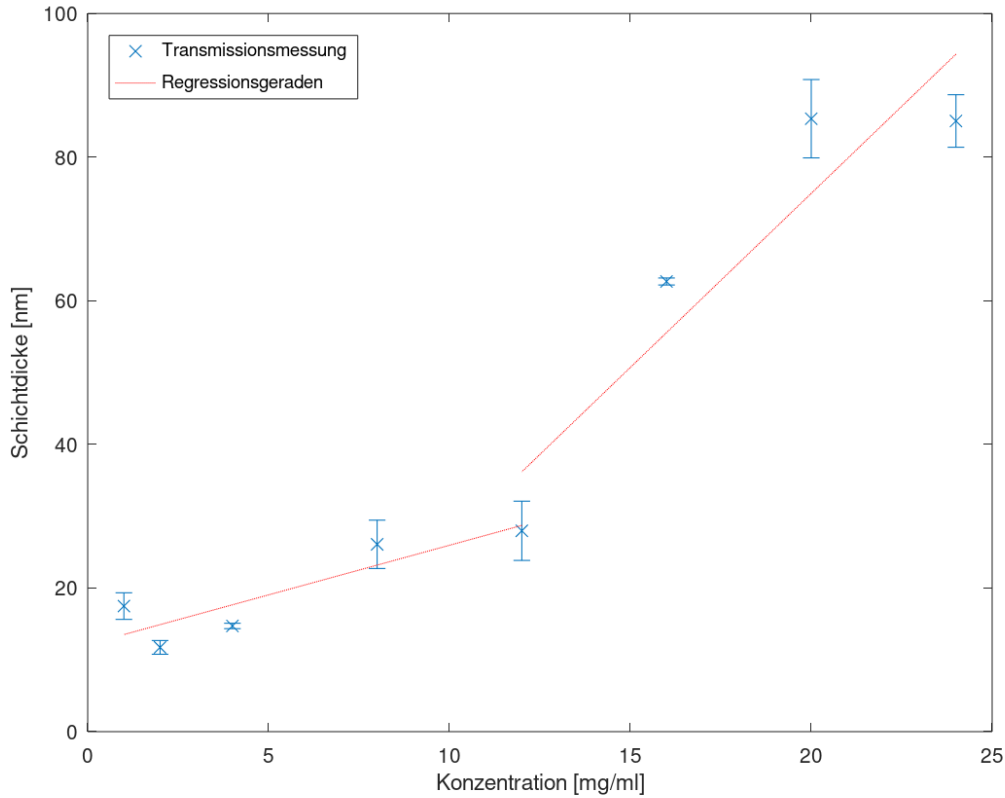


Abbildung 14: Mithilfe von Transmissionsmessungen bestimmte Schichtdicken in Abhängigkeit von der Konzentration der beim Spincoaten verwendeten Lösung. Mithilfe der beiden Regressionsgeraden kann die kritische Überlappkonzentration berechnet werden.

$$\sqrt{\langle h_0^2 \rangle} = 2.84 \cdot 10^{-8} \left(\frac{M}{c_0} \right) \text{ dm} \quad (13)$$

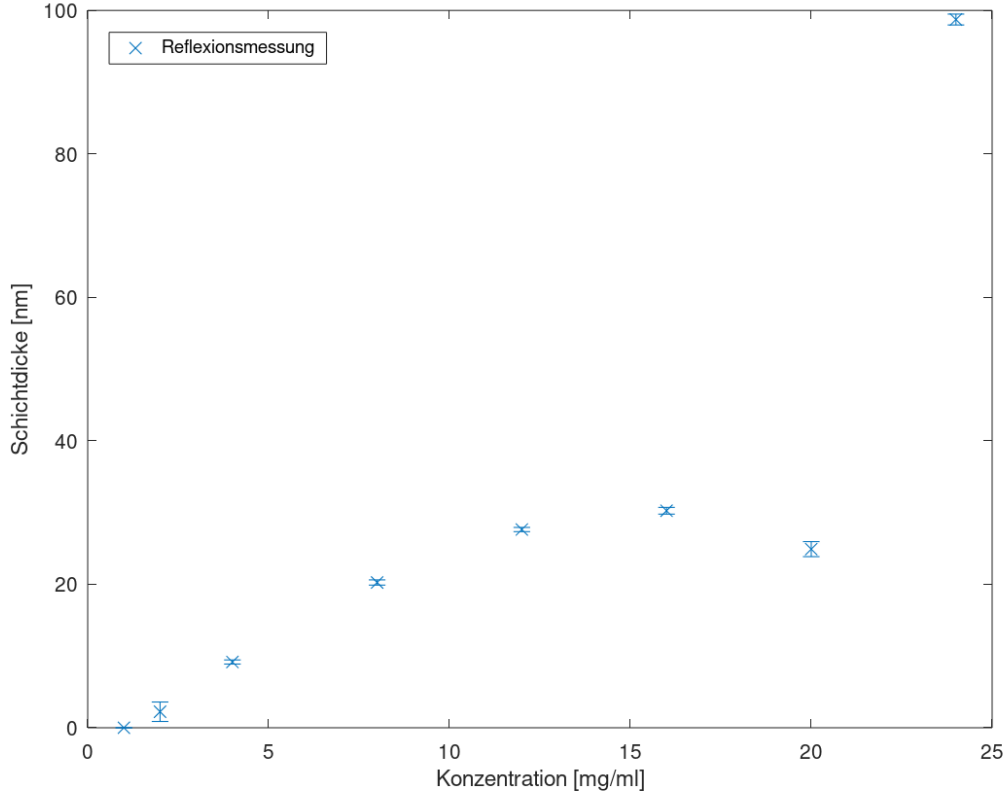


Abbildung 15: Mithilfe von Reflexionsmessungen bestimmte Schichtdicken in Abhängigkeit von der Konzentration der beim Spincoaten verwendeten Lösung.

lässt sich damit das quadratische Mittel der Länge des Polymeres h_0 berechnen [4]. Es ergibt sich:

$$\sqrt{\langle h_0^2 \rangle} = (40 \pm 20) \text{ nm} \quad (14)$$

Alternativ kann dieser Wert auch über den Flory-Parameter C_∞ und der Anzahl der Wiederholungseinheiten des Polymeres n sowie deren Länge l mit der Formel

$$\sqrt{\langle h_0^2 \rangle} = \sqrt{C_\infty n l^2} \quad (15)$$

berechnet werden. Es wird angenommen, dass

$$l = \frac{\text{Länge des Polymers}}{\text{Anzahl der Wiederholeinheiten}} = 1.54 \text{ \AA}. \quad (16)$$

Der Flory-Parameter hat für Polystyrol einen Wert von 9,5 und n wird über die Masse einer Wiederholungseinheit ($104,15 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) und die molekulare Masse des Polymers ($M_W = 35\,000 \text{ u}$) zu 334 berechnet. Damit ergibt sich ein Wert von

$$\sqrt{\langle h_0^2 \rangle} = 122 \text{ \AA}. \quad (17)$$

Die Ergebnisse liegen etwa eine Größenordnung auseinander. Die Ursache hierfür ist vermutlich, dass die zweite Berechnungsmethode Annahmen macht, die für das

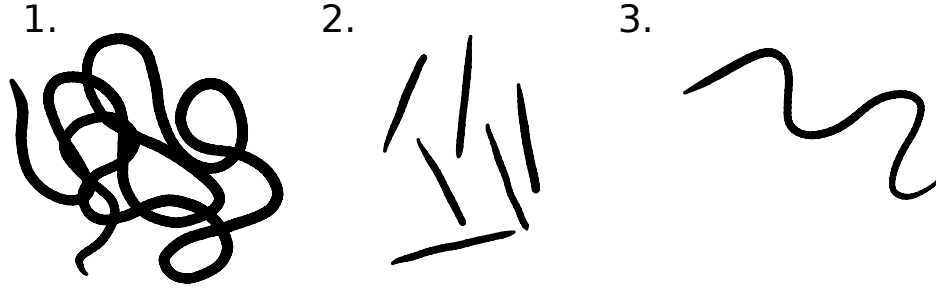


Abbildung 16: Verschiedene Modelle zur Beschreibung von Polymeren. In 1 *random coil*, in 2 *rodlike* und in 3 *wormlike*.

Polymer, wie es im Experiment vorlag, nicht gelten.

Neben der oben verwendeten Methode zur Berechnung der kritischen Überlappkonzentration existieren nach [5] noch weitere in Abhängigkeit des Verwendeten Polymer Modells. Diese sollen im Folgenden ausgeführt werden um zu überprüfen, in welcher Form das untersuchte Polymer vorliegt.

Diese Modelle sind in Abb.16 skizziert. Für den Fall des *random coil* zeigt das Polymer keine erkennbare Struktur, die Monomere sind in zufällig im Raum angeordnet, allerdings noch miteinander verbunden. Mit *rodlike* werden Polymere beschrieben, deren Monomere in einer linearen Kette miteinander verbunden sind. Mit *wormlike* bezeichnete Polymere zeigen dagegen eine wellenartige Struktur.

Mithilfe der in [5] angegebenen Formeln können für 2 der 3 Modelle die kritischen Überlappkonzentrationen folgendermaßen berechnet werden:

$$c_{0,coil} = \frac{2^3 M_W}{N_A h_0^3} = (2 \pm 1) \frac{\text{g}}{\text{l}} \quad (18)$$

$$c_{0,rod} = \frac{2^{\frac{3}{2}} M_W}{N_A l^3} = 1,2 \frac{\text{g}}{\text{l}} \quad (19)$$

Dabei wurde für $h_0 = 122 \text{ \AA}$ verwendet. Bei $c_{0,rod}$ kann kein Fehler angegeben werden, da die vorkommenden Größen ausschließlich ohne Fehler angegeben sind. Für das Modell der *wormlike* würde die Berechnung analog zu der für $c_{0,rod}$ erfolgen, allerdings mit der Kuhn Länge L statt dem dort verwendeten l .

L^* ist definiert über

$$L^* = \frac{\text{Länge des Polymers}}{\text{Anzahl der steifen Stücke}}. \quad (20)$$

Da anzunehmen ist, dass die Anzahl steifer Stücke kleiner der Anzahl der Wiederholeinheiten ist, folgt $L^* > l$ und damit $c_{0,rod} > c_{0,worm}$. Nun lassen sich die drei Ergebnisse vergleichen. Im Vergleich der beiden berechneten kritischen Überlappkonzentrationen stimmt $c_{0,coil}$ besser mit dem aus den Messwerten berechneten Wert in Gl.12 überein. Aus der für $c_{0,worm}$ vorgenommenen Abschätzung folgt, dass dieser Wert noch weiter von dem experimentellen Wert entfernt sein sollte, als die beiden zuvor betrachteten.

Mit diesen Ergebnissen lässt sich vermuten, dass das untersuchte Polymer Polystyrol in der Form des *random coil* vorlag.

5 Fazit

In diesem Versuch wurden erfolgreich Polystyrolfilme unterschiedlicher Schichtdicken auf Glassubstrate aufgetragen und diese Filme mithilfe von Weißlichtreflektometrie untersucht. Dazu wurde das Polystyrol in verschiedenen Konzentrationen in Chlorbenzol gelöst und mittels Spin-Coater auf dem Probenglas aufgetragen.

Die Messung der Schichtdicken wurde sowohl in Transmission als auch in Reflexion durchgeführt. Der Vergleich der beiden Messmethoden lieferte keine aussagekräftigen Ergebnisse, um mit Sicherheit eine der beiden Messmethoden als genauer deklarieren zu können.

Mit den Messdaten zur Rotationsabhängigkeit der Schichtdicken, konnte durch Anpassen der Schubertgleichung an die Daten, deren Gültigkeit verifiziert werden.

Die Transmissions- und Reflexionsmessung zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Schichtdicke zeigten größtenteils übereinstimmende Ergebnisse. Die vorhergesagte Tendenz der zunehmenden Dicke mit der Konzentration wurde ebenfalls in beiden Fällen beobachtet.

Aus den Daten der Transmissionsmessung konnte außerdem die kritische Überlappkonzentration bestimmt werden. Durch den Vergleich mit der theoretischen Vorhersage dieses Wertes bei verschiedenen Polymermodellen wird schließlich vermutet, dass Polystyrol hier in der Form *random coil* vorlag.

Literatur

- [1] Deuterium/Halogen Fiber Light Source. URL: <https://www.wpiinc.com/d4h-deuterium-halogen-fiber-light-source#description> (besucht am 7. Juli 2021).
- [2] Dispersion (Physik). URL: [https://de.wikipedia.org/wiki/Dispersion_\(Physik\)#/media/Datei:Komplexe_Brechzahl_von_Siliciumdioxid_300_K.svg](https://de.wikipedia.org/wiki/Dispersion_(Physik)#/media/Datei:Komplexe_Brechzahl_von_Siliciumdioxid_300_K.svg) (besucht am 7. Juli 2021).
- [3] Silicium. URL: [https://de.wikipedia.org/wiki/Silicium#/media/Datei:Komplexe_Brechzahl_von_Silicium_\(300_K\).svg](https://de.wikipedia.org/wiki/Silicium#/media/Datei:Komplexe_Brechzahl_von_Silicium_(300_K).svg) (besucht am 7. Juli 2021).
- [4] J. L. S. Wales U. Daum. Critical Concentrations in Polystyrene Solutions. Polymer Letters vol. 7, pp. 459-462, 1969.
- [5] Qicong. Ying und Benjamin. Chu. „Overlap concentration of macromolecules in solution“. In: Macromolecules 20.2 (1987), S. 362–366. DOI: 10.1021/ma00168a023. eprint: <https://doi.org/10.1021/ma00168a023>. URL: <https://doi.org/10.1021/ma00168a023>.