

## Ellipsometry on thin polymer films

J. Marschner, J. Kluge  
Department of Physics, Humboldt-Universität zu Berlin, Germany  
Emails: jmarsch@physik.hu-berlin.de  
julien@physik.hu-berlin.de

13. Juni 2017

### Zusammenfassung

In this work we show how to use the ellipsometry method to determine the Brewster-Angle  $\theta_B$  of water and how to measure the thickness of a  $\text{SiO}_2$  layer on a silicone wafer. Further we show how to measure the thickness of a polymer film which was applied via a spin-coating method and to determine the exponent  $\alpha$  for the angular velocity  $\omega$  to thickness  $d$  relation  $d(\omega) = \omega^\alpha + d_0$ .

In dieser Arbeit wird gezeigt, wie mit Hilfe der Ellipsometrie der Brewsterwinkel von Wasser bestimmt werden kann und wie man mit dieser Methode die Dicke einer  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf einem Siliziumwafer ausmessen kann. Des Weiteren wird die Methode benutzt um die Schichtdicke eines Polymerfilms, welcher mit dem Spin Coating-Verfahren aufgebracht wurde, auszumessen und den Exponent  $\alpha$  der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  in Abhängigkeit der Dicke  $d$  mit der dazugehörigen Relation  $d(\omega) = \omega^\alpha + d_0$  zu bestimmen.

## 1 Bestimmung des Brechungsindex von Wasser

Zu Beginn wurde der Brewsterwinkel von Wasser bestimmt. Dies geschah zunächst durch Messung der relativen Intensität in Abhängigkeit vom Einfallswinkel. Dabei wird der Einfallswinkel so variiert, dass man das Intensitätsminimum durch Auslöschung der s-polarisierten Lichtkomponente sehen kann. Der Kurvenverlauf ist in Abbildung 2 zu sehen. Für die Fehlerabschätzung wurde eine Fehlerkurve erstellt, an welche eine Gaußkurve durch die entstehenden Punkte gefittet wird (siehe Abbildung 1). Das so berechnete  $\sigma$  wird dann zur Abschätzung des statistischen Fehlers genommen.

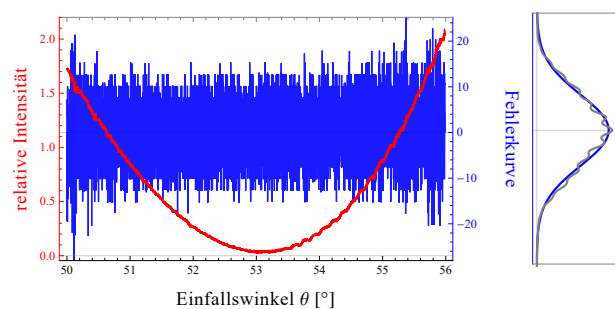


Abbildung 1: Relative Intensität (Rot), Fehlerkurve (Blau) in Abhängigkeit zum Einfallswinkel und Fit einer Gaußfunktion zur Verteilung der Punkte der Fehlerkurve.

Als systematischer Fehler wird 1% des Messwerts angenommen. Um aus dem Kurvenverlauf den Brewsterwinkel zu bestimmen, wird durch die Messwerte ein Polynom dritter Ordnung ge-

fittet. Es wurde die dritte Ordnung einem Polynom zweiter Ordnung vorgezogen, da die Messwerte nicht wirklich symmetrisch verteilt sind. Die lineare Regression des Polynoms ist in Abbildung 2 zu sehen.

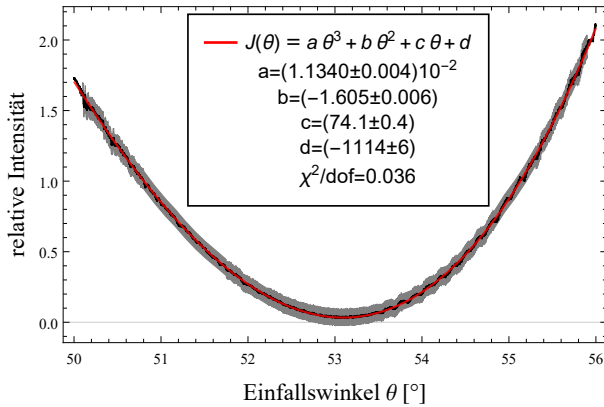


Abbildung 2: Relative Intensität in Abhängigkeit des Einfallswinkels und lineare Regression nach Polynom dritter Ordnung. Der graue Bereich markiert die Unsicherheit der Datenpunkte (Schwarz). Die Regressionsgrade ist in Rot dargestellt.

Um aus dem Polynom nun den Brewsterwinkel zu bestimmen, muss das Polynom abgeleitet werden und die Ableitung muss gleich Null sein. Sucht man nun den Wert für  $\theta$  in der Nähe unseres Minimums, erhält man für den Brewsterwinkel:

$$\theta_{b,H_2O} = (53.1 \pm 1.9)^\circ$$

Die Unsicherheit ergibt sich aus der gaußschen Fehlerfortpflanzung. Setzt man den Brechungsindex von Luft zu  $n_{Air} = 1$ , dann erhält man folgende Formel für den Brechungsindex von Wasser:

$$n_{H_2O} = \tan(\theta_{b,H_2O}) \quad (1)$$

Setzt man darin den Wert des Brewsterwinkels ein erhält man:

$$n_{1,H_2O} = 1.33 \pm 0.09$$

Dabei ergibt sich die Unsicherheit wieder mit der gaußschen Fehlerfortpflanzung.

Nach der Messung in Abhängigkeit vom Einfallswinkel, wurde der Brechungsindex von Wasser mittels Ellipsometrie bestimmt. Dafür wurde der Laser jeweils auf die Einfallswinkel  $47^\circ$ ,

$40^\circ, 56^\circ$  und  $59^\circ$  eingestellt. Dabei wurden für jeden Einfallswinkel jeweils zwei Messungen durchgeführt. Durch die Messungen wurde jeweils der Ellipsometerwinkel gemessen, welcher durch das Auswertungsprogramm direkt zur Berechnung des Brechungsindex verwendet wurde. Die Werte wurden für jede Winkelstellung gemittelt und die Unsicherheit ergibt sich als Student-t skalierten Vertrauensbereich mit der systematische Unsicherheit. Die jeweiligen Werte sind im folgenden zu sehen:

Tabelle 1: Realteil des Brechungsindex bei verschiedenen Winkeln

| Winkel     | Realteil des Brechungsindex |
|------------|-----------------------------|
| $47^\circ$ | $1.3323 \pm 0.0004$         |
| $50^\circ$ | $1.3319 \pm 0.0004$         |
| $56^\circ$ | $1.3317 \pm 0.0004$         |
| $59^\circ$ | $1.3316 \pm 0.0004$         |

Die Unsicherheiten hier, seien wohl etwas klein.

Durch Bildung des Mittelwert erhält man:

$$n_{2,H_2O} = 1.33189 \pm 0.00012$$

Der Literaturwert<sup>2</sup> für den Brechungsindex von Wasser bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 632.8$  nm beträgt:

$$n_{Literatur,H_2O} = 1.3317$$

Wie man sehen kann, stimmen die beiden experimentellen Werte gut mit dem Literaturwert überein. Jedoch ist der Brechungsindex, welcher durch die Ellipsometrie bestimmt wurde, deutlich genauer.

## 2 Untersuchung der Silizium-Proben

### 2.1 Ausmessung der $SiO_2$ -Schichten

Für die Untersuchung der Silizium-Proben wurden zunächst die Dicke der  $SiO_2$ -Schicht von drei verschiedenen Proben an zwei unterschiedlichen Stellen gemessen. Mit dem Messprogramm hat man folgende Werte erhalten:

Tabelle 2: Schichtdicken der SiO<sub>2</sub> Proben

| Probe-Stelle | Schichtdicke d |
|--------------|----------------|
| 1-1          | 3.1 nm         |
| 1-2          | 3.1 nm         |
| 2-1          | 3.3 nm         |
| 2-2          | 3.1 nm         |
| 3-1          | 3.2 nm         |
| 3-2          | 3.3 nm         |

Bildet man den Mittelwert und wählt man als Unsicherheit die größte Abweichung erhält man als Schichtdicke:

$$d_{\text{SiO}_2} = (3.18 \pm 0.05) \text{ nm}$$

Die Dicke der SiO<sub>2</sub>-Schicht wird im Messprogramm verwendet, um die Polystyrolschicht zu bestimmen.

## 2.2 Untersuchung der Polystyrolschichten

Nach der Messung wurden die Silizium-Proben per spin coating mit einer Schicht aus Polystyrol versehen, welches in Toluol gelöst war. Dabei wurde die Lösung bei Drehgeschwindigkeiten von 10-100 rpm und 120 rpm und 149 rpm aufgetragen, damit die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Drehgeschwindigkeit untersucht werden kann. Die Mittelwerte mitsamt Unsicherheit sind in folgender Tabelle gegeben:

Tabelle 3: Messwerte der Drehgeschwindigkeit  $\omega$  zur Schichtdicke  $d$

| $\omega$ in [rpm] | Schichtdicke     |
|-------------------|------------------|
| 10                | (155.0 ± 1.6) nm |
| 20                | (106.0 ± 1.1) nm |
| 30                | (87.7 ± 2.6) nm  |
| 40                | (78.2 ± 0.9) nm  |
| 50                | (71.0 ± 1.2) nm  |
| 60                | (65.7 ± 0.7) nm  |
| 70                | (62.5 ± 0.7) nm  |
| 80                | (55.8 ± 0.7) nm  |
| 90                | (55.5 ± 1.1) nm  |
| 100               | (51.2 ± 0.9) nm  |
| 120               | (47.8 ± 0.6) nm  |
| 149               | (44.0 ± 0.5) nm  |

Die Unsicherheit bestimmt sich wie oben. Die Gleichung zur Bestimmung des Exponenten

der Drehgeschwindigkeit ist folgende:

$$d(\omega) = \omega^\alpha + d_0 \quad (2)$$

Dabei ist  $d(\omega)$  die Schichtdicke in Abhängigkeit zur Drehfrequenz  $\omega$ ,  $\alpha$  der Exponent der Drehfrequenz und  $d_0$  die Schichtdicke für sehr große Drehfrequenzen.  $d_0$  wird jedoch nur wegen des Modells berücksichtigt und hat für unsere Untersuchung keine größere Relevanz. Zu Bestimmung des Exponenten kann man eine lineare Regression der Messwerte in einem doppelt-logarithmischen Plot durchführen. Nach unserer Annahme im Modell, dass die Verdampfungsrate linear mit der Drehgeschwindigkeit ansteigt, müsste ungefähr  $\alpha = -1/2$  gelten.

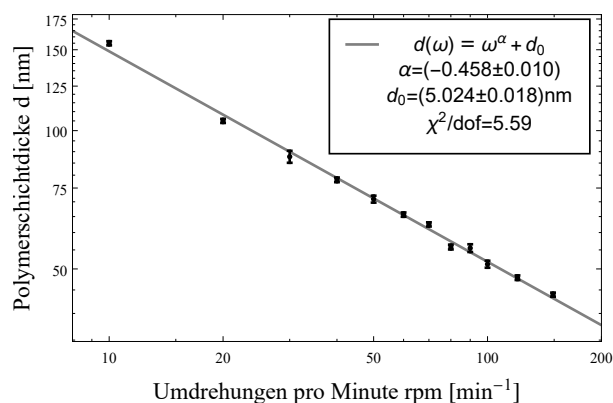


Abbildung 3: Doppelt logarithmischer Plot der Polymerschichtdicke in Nanometer zu der Umdrehungszahl. Linearisierte Regression nach 2.

In Abbildung 3 ist die lineare Regression zu sehen. Dabei erhält man für den Exponenten:

$$\alpha = -0.458 \pm 0.010$$

Dies entspricht ungefähr einem Wert von  $\alpha = -1/2$ . Somit ist unsere Annahme gerechtfertigt, dass die Verdampfungsrate linear mit der Drehgeschwindigkeit zunimmt. Allerdings bedarf die kleine Abweichung trotzdem einer Diskussion.

## 3 Diskussion

Die experimentellen Werte für den Brechungsindex  $n_{1,\text{H}_2\text{O}} = 1.33 \pm 0.09$  und  $n_{2,\text{H}_2\text{O}} = 1.33189 \pm 0.00012$  liegen sehr nah am Literaturwert  $n_{\text{Literatur},\text{H}_2\text{O}} = 1.3317$ . Jedoch ist der Wert aus der Ellipsometrie deutlich genauer.

Dies liegt daran, dass der Wert für den Brewsterwinkel aus der ersten Methode durch eine lineare Regression bestimmt wird, um dann daraus den Brechungsindex zu bestimmen. Dadurch pflanzt sich der Fehler entscheidend fort. Außerdem ist die Genauigkeit der optischen Komponenten kleiner als die des Einfallswinkels. Der Einfallswinkel ist bei der ersten Methode entscheidend.

Damit lässt sich sagen, dass die Ellipsometrie zur Bestimmung eines Brechungsindex deutlich besser geeignet ist.

Der Exponent der Drehgeschwindigkeit  $\alpha = -0.458 \pm 0.010$  weicht um 8.4% vom erwarteten Wert  $\alpha = -1/2$ . Damit kann man schon mal sagen, dass die Annahme einer Verdampfungsrate, die linear mit der Drehgeschwindigkeit zunimmt, gerechtfertigt ist. Die Abweichung kann einmal dadurch erklärt werden, dass die Umgebungstemperatur im Modell nicht berücksichtigt wird. Diese hat ebenfalls einen Einfluss auf die Verdampfungsrate. Um Abweichungen dadurch zu berücksichtigen, müsste man Proben bei verschiedenen Temperaturen herstellen. Ein weitere Quelle für die Abweichung könnte der

Herstellungsprozess sein. Bei jeder Probe ist die Zeit zwischen Auftragen der Lösung und Starten des Spin-Coaters unterschiedlich lang. Dies kann je nach Länge der Dauer eine großen Unterschied auf die Schichtdicke haben. Auch ist hier die Beschleunigung des Spin-Coaters entscheidend. Brauch dieser zu lange bis zum Erreichen der Maximaldrehfrequenz, könnte der Film schon eingetrocknet sein. Was ebenfalls entscheidend für die Verdampfungsrate sein könnte, ist die Luftzirkulation. Diese war beim spin coating nicht durchgehen gleich, da beim Starten ein Deckel auf dem Spin-Coater lag und nach einer gewissen Zeit heruntergenommen wurde.

## 4 Referenzen

1. Amon Kaufmann, Carlo Kleine, Stefan Kirstein, *Versuch im F-Praktikum Physik: Ellipsometrie an dünnen Polymerfilmen*, Nov. 2015
2. <https://refractiveindex.info> Zugriff: 11.6.17 17:43, für Wasser bei  $\lambda = 632.8$  nm