

Einsatzmöglichkeiten und Grenzen der temperaturvariablen Ellipsometrie

zur thermophysikalischen Charakterisierung polymerer Schichten

Von der Fakultät für Mathematik, Naturwissenschaften und Informatik
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Physiker

Olaf Kahle

geboren am 8. November 1961 in Guben

Gutachter: Prof. Dr. Monika Bauer

Gutachter: Prof. Dr. Bernd Michel

Gutachter: Prof. Dr. Harald Rogaß

Gutachter: Prof. Dr. Thomas Geßner

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.2002

Die vorliegende Arbeit wurde im Arbeitskreis von Frau Prof. Bauer am Fraunhofer-Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration (IZM), Außenstelle Polymermaterialien und Composite, Teltow in der Zeit vom Januar 1997 bis Dezember 1999 bzw. am LS Polymermaterialien der BTU Cottbus in der Zeit von Januar 2000 bis August 2002 angefertigt.

Gutachter: Prof. Dr. Monika Bauer

Gutachter: Prof. Dr. Bernd Michel

Gutachter: Prof. Dr. Harald Rogaß

Gutachter: Prof. Dr. Thomas Geßner

Tag der Einreichung: 27.08.2002

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.2002

Zusammenfassung

Die Temperaturvariable Ellipsometrie (VTE) ist eine neue Methode zur thermophysikalischen Charakterisierung von transparenten Polymeren in dünner Schicht (50 nm bis 2 μm). Die wesentlichen Fehlereinflüsse werden aufgezeigt und quantifiziert, wobei der Genauigkeit der Bestimmung der optischen Eigenschaften des Substrates der größte Einfluss zukommt. Der Anwendungsbereich der Methode wird erforscht und es werden viele Beispiele gezeigt. Mögliche Anwendungen sind neben der Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der Glasübergangstemperatur die Untersuchung aller Prozesse, die mit einer Masseänderung der Schicht verbunden sind (z.B. Abdampfen niedermolekularer Komponenten, Wassergehalt der Schicht, thermisches Abbauverhalten).

Abstracts

Variable Temperature Ellipsometry (VTE) is a new method for the characterization of thermophysical properties of thin transparent polymer layers in the range of 50 nm to 2 μm . The sources of errors are investigated and quantified in detail. The most relevant error source is the accuracy of the determination of the optical properties of the substrate. The range of applications is explored and many examples are given. Possible applications are aside from the determination of the coefficient of thermal expansion and the glass transition temperature the investigation of all processes connected to mass change of the layer (e.g. evaporation of low molecular components, amount of water, kinetics of thermal degradation).

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	1
1 Einleitung	4
2 Stand der Forschung zur Untersuchung thermophysikalischer Eigenschaften von dünnen Polymerfilmen	8
2.1 Geschichtliche Entwicklung	8
2.2 Temperaturvariable Ellipsometrie	10
2.3 Röntgen- und Neutronen-Reflektivität.....	11
2.4 Rasterkraftmikroskopie (AFM).....	11
2.5 Brillion-Lichtstreuung (BLS).....	13
2.6 Dielektrische Relaxationspektroskopie	13
3 Methodenentwicklung T-Ellipsometrie	15
3.1 Ellipsometrie - Theorie.....	15
3.2 Temperaturerweiterung	18
3.2.1 Technische Beschreibung	18
3.2.2 Softwareseitige Realisierung und Messprozedur.....	18
3.2.3 Temperaturkalibrierung	19
3.3 Methoden der Auswertung der Temperaturabhängigkeit	20
3.3.1 Temperaturabhängiger Verlauf der ellipsometrischen Winkel	21
3.3.2 Temperaturabhängiger ellipsometrischer Fit	22
3.4 Ellipsometrische Modelle	22
3.4.1 Polymer auf Si.....	23
3.4.2 Brechungsindex des Polymers	24
3.4.3 Polymer auf Aluminium	25
3.5 T-Abhängigkeit der optischen Eigenschaften verschiedener Substratmaterialien	27
3.5.1 Prinzip der Bestimmung	27
3.5.2 Si-Wafer.....	29
3.5.3 Gold-Aufdampfschichten	29
3.5.4 Aluminium-Aufdampfschichten.....	30
3.5.5 Woodsches Metall.....	32
3.6 Bestimmung der linearen thermischen Ausdehnung CTE und der Glasübergangstemperatur T_g	32
3.7 Bestimmung der thermischen Volumen-Ausdehnung (Lorentz-Lorenz).....	33

3.8	Vergleich der Bestimmung der Glasübergangstemperatur mittels T-Ellipsometrie mit anderen thermophysikalischen Untersuchungsmethoden für Bulk-Materialien.....	34
3.9	Thermal mismatch: Einfluss auf den CTE und Beziehung zwischen linearer und Volumen-Ausdehnung	36
3.10	Flächenmasse der Polymerschicht	39
3.11	Mess- und Modellfehler und deren Einfluss auf CTE, T_g und m	40
3.11.1	Intrinsische Genauigkeit der ellipsometrischen Messung.....	41
3.11.2	Zur Genauigkeit der Separierung von d und n	45
3.11.2.1	Der Parameter nd	46
3.11.2.2	Die Entkoppelgüte EG	47
3.11.2.3	Vergleich der Entkoppelgüte für Schichten auf Si, Au und Al.....	49
3.11.3	Auswirkungen von EG auf die Bestimmung von CTE und T_g	50
3.11.3.1	Statistische Fehlereinflüsse	50
3.11.3.2	Systematische Fehlereinflüsse	51
3.11.3.3	Einfluss einer vernachlässigten bzw. fehlerhaften Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der optischen Substrateigenschaften	52
3.11.3.4	Einfluss einer Probenlageänderung - Tilt	55
3.11.4	Thermische Luftfluktuationen.....	59
3.11.5	Einflussfaktoren auf den temperaturabhängigen Verlauf der Masse.....	59
3.12	Einsatzgrenzen, Kontrollmöglichkeiten.....	60
4	Untersuchungen thermophysikalischer Eigenschaften dünner Polymerschicht-Modellsysteme	62
4.1	Generelle Einsatzmöglichkeiten der T-Ellipsometrie	62
4.2	Abbauverhalten.....	62
4.3	T_g -Umsatz-Abhängigkeit von DCBA in dünner Schicht.....	66
4.4	Abdampfverhalten niedermolekularer Bestandteile aus dem Prepolymer	67
4.5	Verhalten bei Wasseraufnahme.....	72
4.6	Schichtdickenabhängigkeit von T_g und CTE mittels T-Ellipsometrie.....	73
4.6.1	PMMA auf Si-Wafer.....	73
4.6.2	RTX366 auf Si-Wafer	78
4.6.3	RTX366 auf Al-Aufdampfschichten.....	81
4.6.4	RTX366 auf Au-Aufdampfschichten.....	84
4.6.5	RTX366 auf Woodschem Metall	87
4.7	Substratwahl – Resümee aus den Untersuchungen an Modellsystemen	88
4.8	Absolutwert des Ausdehnungskoeffizienten – Diskussion	88
5	Anwendungen	90
5.1	Plasmapolymerschichten	90

5.1.1	Plasmapolymerschichten zur Vorbehandlung von Aluminiumblechen für strukturelle Verklebungen (als Primer-Ersatz)	90
5.1.2	Plasmapolymerschichten in der Medizintechnik	92
5.2	Low-Dielektrika-Polymere	93
5.3	Anpassung thermophysikalischer Eigenschaften von optischen Wellenleitermaterialien	94
6	Probenherstellung	97
7	Zusammenfassung	100
8	Ausblick	103
	Literaturverzeichnis	105
	Eigene Veröffentlichungen	113

Abkürzungen

'	Winkelminuten
''	Zoll
A	Konstante zur Beschreibung der Dispersion des Brechungsindex im Sellmeier-Modell
AA	Acrylsäure
Abb.	Abbildung
Al	Aluminium
AFM	Atomkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy)
ATR	Verstärkte Totalreflexion (Attenuated Total Reflexion)
Au	Gold
B	Konstante zur Beschreibung der Dispersion des Brechungsindex im Sellmeier-Modell
BCB	Benzocyclobenzen
BLS	Brillouin-Lichtstreuung (Brillouin Light Scattering)
C	Kohlenstoff
c_{11}	longitudinale elastische Konstante
°C	Grad Celsius
cm	Zentimeter
CTE	thermischer Ausdehnungskoeffizient (Coefficient of Thermal Expansion)
CVD	Chemische Dampfabcheidung (Chemical Vapour Deposition)
d	Schichtdicke
d	Differential
DCBA	Dicyanate of Bisphenol A
DMA	Dynamisch Mechanische Analyse
DSC	Differenzwärmekalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
E	Elektrisches Feld
E	Elastizitätsmodul
EEA	Ethoxyethylacetat
EG	Entkoppelgüte
EMA	Effektive-Medium-Layer
f	Frequenz
g	Gramm
G	Torsionsmodul, Schubmodul
G', G''	Real- bzw. Imaginärteil des dynamischen Torsionsmoduls
h	Stunden
HMDSO	Hexamethyldisiloxan
k	Absorptionskoeffizient

k	Boltzmannkonstante
K	Kelvin
LFM	Reibungskraft-Mikroskopie (Lateral Force Microscopy)
m	Masse
M	Molmasse
mm	Millimeter
MSE	Fitfehler (Most Significant Error)
n	Brechungsindex
n-	Neutronen-
N	Stickstoff
N	komplexe Brechzahl
N _A	Avogadrosche Zahl
nd	nd-Parameter
NR	Neutronen-Reflektometrie (n-Reflectometry)
nm	Naometer
O	Sauerstoff
OD	Octadien
OWS	Optische Wellenleiter Spektroskopie (Optical Waveguide Spectroscopy)
p	Druck
PALS	Positronenzerstrahlungsspektroskopie (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy)
PAMS	Poly(Alphamethylstyren)
PMMA	Polymethylmetacrylate
PS	Polystyren
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVC	Polyvenylchlorid
R	Molare Refraktion
R	Reflektionskoeffizient
s	Sekunden
S ₁ , S ₂	transformierte ellipsometrische Messgrößen
SE	Spektroskopische Ellipsometrie
SHR	Second Harmonic Generation
Si	Silizium
STM	Raster-Tunnel-Mikroskopie (Scanning Tunnelling Microscopy)
SVM	Raster-Viskoelastizitäts-Mikroskopie (Scanning Viscoelasticity Microscopy)
T	Temperatur
T _g	Glasübergangtemperatur
TGA	Thermogravimetrie (Thermogravimetical Analysis)
TMA	Thermisch Mechanische Analyse
TWA	Temperaturwellenanalyse (Temperature Wave Analysis)

U	Umdrehungen
v	Geschwindigkeit
v	spezifisches Volumen
VASE	Spektroskopische Ellipsometrie mit variablen Einfallswinkel (Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry)
VTE	temperaturvariable Ellipsometrie, T-Ellipsometrie (Variable Temperature Ellipsometry)
X-	Röntgen-
XR	Röntgen-Reflektometrie (X-Reflectometry)
α	Ausdehnungskoeffizient
α	Polarisierbarkeit
α	Tiltwinkel
α, β	Bezeichnung von Phasenübergängen
δ	Phasenwinkel
δ	Differenz
Δ	ellipsometrischer Winkel
Δ	Differenz
ε	Dielektrizitätskonstante
ε	elastische Verformung
Φ	Einfallswinkel
λ	Wellenlänge
μ	Dipolmoment
μm	Mikrometer
v	Poissonzahl
Ψ	ellipsometrischer Winkel
ρ	Dichte
τ	Schubspannung
Ξ	Winkel

1 Einleitung

Thermophysikalische Untersuchungsmethoden sind ein fester Bestandteil der Polymerwissenschaften. Die Charakterisierung thermischer Übergänge (Glasübergang, Schmelz- oder Kristallisationsvorgänge, Nebenrelaxationen) hat zum einen das Ziel, Informationen über den Einsatzbereich des Polymers zu erlangen, zum anderen aber auch eine wesentliche strukturaufklärende Funktion. Dies liegt darin begründet, dass die Struktur insbesondere von vernetzten Polymeren nur sehr begrenzt durch analytische Methoden (Chromatographie, Spektroskopien) aufklärbar ist. Thermophysikalische Methoden können durch indirekte Schlüsse hier wesentliche zusätzliche Beiträge liefern.

Ebenso wesentlich ist dabei die Charakterisierung der physikalischen Zustandsfunktion, bzw. deren Temperatur-Abhängigkeit. Aus dem Absolutwert des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und des Elastizitätsmoduls lassen sich (neben deren technischer Bedeutung als Materialkennwert) auch Strukturinformationen ableiten, beispielsweise besitzen teilkristalline Polymere einen höheren E-Modul sowie einen niedrigeren CTE als amorphe Polymere ähnlicher Struktur, teilfluorierte Polymere haben einen niedrigeren CTE und einen höheren E-Modul.

Zu dem Komplex der thermophysikalischen Eigenschaften von Polymeren bzw. der entsprechenden Untersuchungsmethoden werden hier auch Eigenschaften bzw. Methoden gezählt, welche im engeren Sinne eigentlich physiko-chemischer Natur sind, wie z.B. die Aufnahme von Wasser oder Lösungsmittel sowie die Änderung thermophysikalischer Eigenschaften durch die aufgenommene Flüssigkeit, oder auch das thermische Degradationsverhalten. Auch hier gibt es wieder die gleiche Doppelbedeutung entsprechender Untersuchungen, sie sind zum einen notwendig, um die Einsetzbarkeit des Materials unter praktisch relevanten Bedingungen zu charakterisieren, zum anderen gibt es aber auch enge Wechselbeziehungen mit der chemischen und physikalischen Struktur des Polymers, z.B. werden polare Lösungsmittel bevorzugt von einer polaren Polymerstruktur aufgenommen, unpolare Lösungsmittel werden dagegen bevorzugt von unpolaren Polymeren absorbiert, die physikalische Struktur (Kristallinität, freies Volumen, molekulare Mobilität) bestimmt ebenfalls die Diffusion von Medien durch Polymere.

Den erfahrenen Polymerwissenschaftler können thermophysikalische Untersuchungen sogar befähigen, in bestimmten Grenzen Festigkeit, Bruchdehnung und Risszähigkeit vorauszusagen, also Vorhersagen des nichtlinearen mechanischen Verhaltens zu treffen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass thermophysikalische Eigenschaften von Polymeren sowie Methoden zu deren Charakterisierung bei weitem nicht nur eine Domäne der Polymerphysik oder Physiko-Chemie sind, sondern vielmehr zum größeren Teil ein Feld der interdisziplinären Zusammenarbeit zwischen organischen bzw. Polymer-Chemikern, Physikern und Materialwissenschaftlern bzw. Ingenieuren sind. Obwohl es im grundlagenwissenschaftlichen Bereich immer noch eine Reihe offener Fragen zur Interpretation der Messkurven gibt, z.B. was die Zuordnung von molekularen bzw. übermolekularen Bewegungsprozessen und makroskopisch messbaren Relaxationen betrifft [siehe z.B. Haward1997, Donth2001], so ist die experimentelle Methodik zur thermophysikalischen Charakterisierung von Polymeren seit langem gut entwickelt [z.B. Ward1993, Ehrenstein1999, Menhard1999].

Dies gilt jedoch nur für Polymere, die im Bulk-Zustand vorliegen.

Thermomechanische Eigenschaften werden mittels der Dynamisch Mechanischen Analyse (DMA) charakterisiert, diese benötigt zumindest freistehende Polymerfilme bzw. für eine hohe Güte der Messung sogar massive Stäbe mit Rechteckprofil von 2 bis 3 mm Dicke, Verbunde mit anderen Materialien erschweren die Messungen dagegen erheblich.

Die Messung des CTE mit guter Genauigkeit verlangt ebenfalls eine Polymer-Bulk-Probe, die thermisch mechanische Analyse (TMA).

Diffusionskoeffizienten sowie Gleichgewichtsaufnahme von Flüssigkeiten können mit guter (Absolut-)Genauigkeit nur durch Wägungen bestimmt werden, auch hier sind also entsprechend große Polymer-Probenkörper nötig, der Verbund mit anderen anorganischen Materialien beeinträchtigt auch hier die Messgenauigkeit erheblich.

Lediglich mikrokalorische Messungen (Differential Scanning Calorimetry = DSC) sowie mikrogravimetrische Messungen (Thermogravimetrical Analysis = TGA) ermöglichen die Messungen von Polymerfilmen von einigen 10 μm Dicke, allerdings sind hier enge Grenzen in der lateralen Ausdehnung gesetzt, der Verbund mit anorganischen Materialien ist ebenfalls nicht mittels DSC oder TGA-Messungen charakterisierbar.

Dünne Polymerfilme auf anorganischen Materialien sind also mit den gegenwärtigen thermophysikalischen Standard-Methoden nicht oder nur unzureichend charakterisierbar. Sie stellen jedoch im immer stärkeren Maße eine wesentliche Anwendung von Polymeren dar. Ursprünglich bestand vor allem bei der Adhäsionsforschung ein starkes Interesse an den Eigenschaften und der Struktur dünner Schichten. Hierbei galt und gilt das Interesse jedoch den sogenannten inneren Grenzflächen. Ein wesentlicher Nachteil von Untersuchungen an dünnen Schichten, wo durch Variation der Schichtdicke der grenzschichtnahe Bereich ergründet werden soll, ist jedoch, dass die Struktur sehr dünner Schichten (welche als solche präpariert worden sind) sich stark von der inneren Grenzschichten unterscheiden dürfte. Daher hat dieser anfängliche Motivationsspende für die Entwicklung von Methoden zur thermophysikalischen Untersuchung dünner Schichten den Bereich der Grundlagenforschung bisher nicht verlassen. Inzwischen kann jedoch ein immer stärkeres Interesse auch aus Ingenieurbereichen an der thermophysikalischen Charakterisierung dünner Polymerfilme verschiedenster Dicken zwischen einigen Nanometern bis hin zu einigen 10 Mikrometern verzeichnet werden. Der Grund liegt in der immens gestiegenen Bedeutung polymerer Funktionsschichten in den verschiedensten Anwendungsbereichen. Während noch vor 20 Jahren die einzige wesentliche Anwendung von Polymerfilmen der Lack- und Beschichtungsbereich (Korrosionsschutz und Optik in Verkehrstechnik, Konsumgüter-, Bauindustrie und Maschinenbau) war, gibt es heute wichtige Anwendungen in der Mikroelektronik und Integrierten Optik sowie bei dünnen Spezialbeschichtungen (wie z.B. elektrisch leitende Antistatik-Beschichtungen). Nicht nur sind die Schichtdicken derartiger Polymer-Funktionsschichten in Hochtechnologie-Bereichen oft deutlich geringer als in der klassischen Lackindustrie, sondern zugleich existieren auch wesentlich schärfere Anforderungen an die Funktionalität dieser Schichten unter verschiedensten Umweltbedingungen. Oft sind diese Schichten auch nur in Form dünner Polymerfilme verfügbar, es gibt gar keinen vergleichbaren Bulk-Zustand. Beispiele hierfür sind Plasma-Polymerfilme oder CVD (Chemical Vapour Deposition) Polymerfilme.

Somit ergibt sich heute nicht nur aus der Grundlagenforschung, sondern vor allem auch aus modernen Industrien eine erhebliche Nachfrage nach leistungsfähigen Methoden zur Charakterisierung der thermophysikalischen Eigenschaften dünner Polymerfilme auf Substraten.

Aus verschiedenen Gründen wird auch die Aufklärung der molekularen und übermolekularen Struktur schwieriger bei dünnen Schichten. Zu nennen wären hier beispielsweise die oft geringe Menge verfügbaren Materials (bzw. dessen hoher Preis), oder der stochastische Charakter bei der Polymerbildung im Falle von CVD oder Plasma-Polymerisation. Daher kommt der bereits oben für den Bulk-Zustand erwähnten Rolle thermophysikalischer Methoden für Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und damit auch als Mittel der indirekten Strukturaufklärung bei dünnen Polymerfilmen noch eine weitaus größere Bedeutung zu. Dies wird sich in den Anwendungsbeispielen der hierin vorgestellten Methodik deutlich zeigen.

Initiiert wurde diese Arbeit durch eine Veröffentlichung von 1993 [Beaucage1993], in der gezeigt wurde, dass es prinzipiell möglich ist, mittels Ellipsometrie den Glasübergang einer dünnen Polymerschicht durch die Änderung von deren thermischen Ausdehnungskoeffizienten in Z-Richtung zu messen. Das Interesse an der Adhäsion vernetzter Polymere (Reaktivharze) verknüpfte anfangs die Anregung durch die Arbeit von Stein [Beaucage1993] mit der Frage, ob der Glasübergang von vernetzten Polymeren (Reaktivharzen) in der Nähe der Grenzfläche zu anorganischen Materialien durch diese beeinflusst wird, und ob daraus ein vertieftes Verständnis von Grenzflächenphänomenen wie Adhäsion gewonnen werden kann. Hieraus entstand die Projektidee, den Glasübergang vernetzter Polymere („Modellklebstoffe“) auf anorganischen Substraten in Abhängigkeit von der Schichtdicke mit temperaturvariabler Ellipsometrie zu untersuchen.

Von Anfang an bestand dabei der Ehrgeiz, den gesamten Dickenbereich, der mit Ellipsometrie zugänglich ist, zu untersuchen, da nicht klar war, in welchem Schichtdickenbereich ein Gradient in den thermophysikalischen Eigenschaften (falls ein solcher existierte) zu finden sein wird. Hierzu war der Übergang von einem provisorischen Experiment, wie er in [Beaucage1993] beschrieben wurde, zu einem automatisierten Messaufbau zu vollziehen und somit waren erhebliche Arbeiten zur Methodenentwicklung zu leisten. Da keinerlei Untersuchungen zu Messfehlern bei der temperaturvariablen Ellipsometrie bekannt waren, die Interpretation des Ergebnisses als Struktur-Effekt aber nur dann sinnvoll ist, wenn mit Sicherheit experimentelle Fehler oder Artefakte auszuschließen sind, wurde im Rahmen der Entwicklung der temperaturvariablen Ellipsometrie in dieser Arbeit der Identifizierung und Quantifizierung aller wesentlichen Fehlereinflüsse breiter Raum geschenkt.

Die Realisierung eines automatisierten Aufbaus für temperaturabhängige ellipsometrische Messungen, die Analyse des messbaren Schichtdickenbereiches sowie die Ursachen und quantitativen Abhängigkeiten von Fehlereinflüssen in diesem Bereich werden in dieser Arbeit beschrieben, aber auch ein breiter Bereich von Anwendungen der neuentwickelten Methodik auf die Untersuchung sowohl von Modellsystemen als auch von praktisch relevanten bzw. industriellen Probensystemen.

Parallel ist auch in anderen Arbeitsgruppen die Anregung von Stein für eine temperaturvariable Ellipsometrie aufgegriffen worden, wenngleich mit einer von der Motivation dieser Arbeit sehr verschiedenen Zielsetzung. Es ging in den Untersuchungen anderer Arbeitsgruppen vorrangig um grundlagenwissenschaftliche Fragestellungen zu molekularen und übermolekularen Mechanismen beim Glasübergang von Linearpolymeren, und die Untersuchung dünner Polymerfilme wurde lediglich dazu benutzt, einen Constraint, d.h. eine Beschränkung der molekularen bzw. übermolekularen Freiheitsgrade in z-Richtung zu erzeugen. Obwohl es nicht Ziel der vorliegenden Arbeit war, leistet die vorgenommene Fehleranalyse auch einen Beitrag,

die Literatur zum Glasübergang dünner Schichten kritisch aufzunehmen, da gezeigt wird, dass bestimmte Fehler mit abnehmender Schichtdicke divergieren, also sehr groß werden können.

Zum Zeitpunkt des Beginns dieser Arbeiten schien noch keine der in der Literatur vorgeschlagenen Methoden zur Untersuchung thermophysikalischer Eigenschaften dünner Polymerfilme auf Substraten wirklich ausgereift. Angesichts der gestiegenen Bedeutung von dünnen Polymerfilmen in industriellen Anwendungen ist anzunehmen, dass sich eine oder einige der vorgeschlagenen Methoden durchsetzen werden. Dabei wird es auf ein gutes Verhältnis von Messaufwand und Aussagefähigkeit der Methode ankommen. Im Kapitel 2 werden die bisher bekannten Methoden diesbezüglich gegenübergestellt, und es wird dabei deutlich, dass die T-Ellipsometrie im Verhältnis von Aufwand und Aussagefähigkeit sehr gut abschneidet, d.h., dass der Aufwand dieser Arbeit zur Qualifizierung der Methode angesichts des Potentials auch für anwendungsnahe Probleme gerechtfertigt scheint.

In Kapitel 3 werden dann die physikalischen Grundlagen der Methodik erläutert und es wird eine ausführliche Fehleranalyse im Hinblick auf temperaturabhängige ellipsometrische Messungen vorgenommen. Diese Fehleranalyse stellt die Basis für den Einsatz der T-Ellipsometrie zur Bestimmung von Absolutwerten als Funktion der Temperatur dar, die dann für ausgewählte Modellsysteme im Kapitel 4 erläutert wird. Dieser Abschnitt demonstriert dabei auch die prinzipiellen Anwendungsmöglichkeiten der T-Ellipsometrie, aber auch die Einsatzgrenzen der Methodik in ihrem gegenwärtigen Entwicklungsstand.

Nachdem die T-Ellipsometrie im Rahmen dieser Arbeit entwickelt, Genauigkeit und Fehler analysiert sowie systematische Untersuchungen an einfachen, definierten Modellsystemen vorgenommen worden sind, konnten bereits unmittelbare industrielle bzw. industrienähe Anwendungen erschlossen werden. Im Kapitel 5 werden diese kurz dargestellt, dabei wird weniger auf den genauen Hintergrund eingegangen, sondern vor allem der Vorteil gezeigt, der durch die Anwendung der T-Ellipsometrie gegenüber dem bisherigen Stand des Wissens erreicht werden konnte. Dabei wird auch deutlich, welche Erweiterungen der T-Ellipsometrie aus anwendungstechnischer Sicht am dringendsten notwendig erscheinen. Diese werden nach einer Zusammenfassung im Ausblick dargelegt.

2 Stand der Forschung zur Untersuchung thermophysikalischer Eigenschaften von dünnen Polymerfilmen

2.1 *Geschichtliche Entwicklung*

In den letzten Jahren ist das Interesse an der Untersuchung physikalischer Eigenschaften von Polymeren in dünnen Schichten stark gewachsen. Dies ist zum einen in der zunehmend größer werdenden technologischen Bedeutung dünner Polymerfilme begründet z.B. als dielektrische Schichten, Schutzschichten, Gleitschichten oder biokompatible Oberflächen und resultiert zum anderen aus dem Interesse der Grundlagenforschung an der Untersuchung des Glasüberganges. Der größte Teil der in der Literatur veröffentlichten Arbeiten zur thermophysikalischen Untersuchung ultradünner Polymerschichten stellt Experimentalstudien dar, welche einem besseren Verständnis des Glasüberganges dienen soll. Trotz starker experimenteller und theoretischer Anstrengungen ist die Natur des Glasüberganges nicht vollständig geklärt. Theoretische Erklärungsversuche teilen sich in phänomenologische Beschreibung wie Freie-Volumen-Modelle [Cohen1979], die Beschreibung als realen thermodynamischen Glasübergang [Dalnoki2001] oder in rein kinetische Beschreibungen [Götze1992]. Hierbei ist insbesondere das Konzept der kooperativen Bewegung von Polymerketten wichtig [Gibbs1965]. Die Existenz einer Längenskala der kooperativen Bewegung lässt auf die Möglichkeit der Ausnutzung von Finite-Size-Effekten schließen, die sich auf die Dynamik des Glasüberganges auswirken sollten. Dünne Polymerfilme haben eine ideale Geometrie, um diese Finite-Size-Effekte untersuchen zu können. Andere Geometrien wie z.B. poröse Gläser haben vor allem Nachteile in der Definition der gewünschten Geometrie (ungleichmäßige Porengrößenverteilung) [Arndt1997].

Die Arbeit von Keddie et al. [Keddie1994] wird in der Literatur als die erste Arbeit angesehen, die direkte Beweise für eine Änderung der Glasübergangstemperatur T_g mit reduzierender Schichtdicke gab. Es wurde mittels T-Ellipsometrie eine Reduktion von T_g von PS-Filmen kleiner 40 nm spingecoated auf Si-Wafern gefunden. Die T_g -Reduktion wird durch die Existenz eines flüssigkeitsähnlichen Layers an der Grenzfläche Polymer-Luft begründet. Auf diese Arbeit erfolgte eine Vielzahl von Untersuchungen an ähnlichen Systemen mit verschiedenen Untersuchungsmethoden mit zum Teil widersprüchlichen Ergebnissen. Der Hauptteil der Untersuchungen bezieht sich auf die thermoplastischen Polymere Polystyren (PS) und Polymethylmetacrylate (PMMA). In Einzelfällen wurden auch andere thermoplastische Materialien wie Poly(Alphamethylstyren) (PAMS) [Kim2000] Polytetrafluorethylen (PTFE) [Kim2001a] und Polyvenylchlorid (PVC) [Grohens2001] untersucht. Duroplastische Materialien wurden dagegen bisher kaum untersucht. Arbeiten sind hier nur am als Dielektrikum eingesetzten Benzocyclobenzen (BCB) bekannt [Guo1996].

Wesentlich für die Änderung der Glasübergangstemperatur ist die Natur der Wechselwirkung mit dem umgebenden Medium, wobei beide Grenzflächen betrachtet werden müssen. Generell kann gesagt werden, dass frei stehende Filme (beide Grenzflächen zur Luft) Oberflächenbereiche mit einer reduzierten Glasübergangstemperatur zeigen [z.B. Forrest1996a, Forrest1998, Forrest2000, Dalnoki2001PhyRev63], während Grenzflächen zu einem Substrat zu einer Behinderung der Polymerbeweglichkeit und somit zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur des Filmes führen [Wallace1995, vanZanten1996, Zheng1997]. Bei Filmen auf einem Substrat und einer freien Oberfläche mittelt sich je nach Stärke der Wechselwirkung zwischen Polymer und Substratmaterial der Einfluss beider unterschiedlicher Grenzflächen; die

Glasübergangstemperatur des Filmes reduziert sich mit Verringerung der Schichtdicke weniger stark als bei einem frei stehenden Film [Keddie1994a, Xie1995, DeMaggio1997, Prucker1998, Kleideiter1999, Kawana2001] oder erhöht sich sogar [Keddie1994b, v.Zanten1996, Grohens1998]. Die Grenzfläche zum Substrat besitzt dabei den dominierenden Einfluss, wie Untersuchungen an dünnen Schichten ohne, mit einseitiger und mit beidseitig freien Oberfläche zeigen [Forrest1997]. Zudem wurde eine Molmassenabhängigkeit der Größe der Beeinflussung von T_g nur bei Filmen ohne Substratwechselwirkung (freie Filme) gefunden [Dalnoki2001], bei Filmen auf einem Substrat (trotz einseitiger freier Oberfläche) dagegen nicht [Kleideiter1999].

Die experimentellen Arbeiten werden von einer Vielzahl theoretischer Arbeiten bzw. Simulationen begleitet [Theodorou1989, Deschenes2000, deGennes2000, Torres2000, Herminghaus2001, Varnik2002, Jain2002]. Diese reichen von einfachen Scalingbetrachtungen [Mayes1994] bis zu den auf Grund der langen Relaxationszeiten seltenen Arbeiten an Polymeren im Glasszustand in Form von Molecular Dynamics Studien bei Mansfield und Theodorou [Mansfield1990, Mansfield1991] und den Monte-Carlo-Techniken bei Baschnagel und Binder [Baschnagel1995, Baschnagel1996]. Diese Arbeiten berichten von einer erhöhten Mobilität der Polymerketten parallel zur Oberfläche und reduzierten Beweglichkeit senkrecht dazu in einem Größenbereich, der dem durchschnittlichen End-zu-Endabstand der ungestörten Polymermoleküle entspricht.

Für die hier vorliegende Arbeit sind jedoch nicht primär Modelle relevant, die diese Abhängigkeit des Glasüberganges von Finite-Size-Effekten behandeln, sondern der Vergleich aller bisher eingesetzten Untersuchungsmethoden bezüglich Genauigkeit, Aussagefähigkeit und Einsatzbereich.

In den in der Literatur berichteten Arbeiten zur Untersuchung thermophysikalischer Eigenschaften von dünnen Schichten im nm-Bereich wurden im wesentlichen folgende Methoden eingesetzt:

- (temperaturvariable) Ellipsometrie (VTE)
- Röntgen- (XR) bzw. Neutronen-Reflexion (NR)
- Brillouin-Lichtstreuung (Brillouin Light Scattering - BLS)
- Atomkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy - AFM)
- Dielektrische Relaxationsspektroskopie

Die Methode wurden, sofern sie nicht intrinsisch temperaturabhängig arbeiten, entsprechend um die Temperaturabhängigkeit erweitert. Diese Methoden werden im folgenden kurz beschrieben.

Vereinzelt wurden auch weitere Methoden zur Untersuchung von Polymeren zur Untersuchung von dünnen Schichten herangezogen, die hier nur erwähnt werden sollen:

- Positronenzerstrahlungsspektroskopie (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy – PALS) [deMaggio1997]
- Kleinwinkel-Röntgenstrahlen-Absorptions-Feinstruktur-Spektroskopie (Near-edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy – NEXAFS) [Liu1997]
- Optische Wellenleiter Spektroskopie (Optical Waveguide Spectroscopy - OWS) [Kleideiter1999, Prucker1998]
- Verstärkte Totalreflexion (Attenuated Total Reflexion - ATR) [Bock1997, Prucker1998]

- Second Harmonic Generation (SHR) [Hall1997]
- Wärmeverlustmessung (Thermal Probe Measurements) [Fryer2000, Fryer2001]
- Temperaturwellenanalyse (Temperature Wave Analysis – TWA) [Kurihara1997])
- Dünnschicht-Differenzkalorimetrie (Thin-Film DSC) [Efremov2002]
- Excimer Fluorescence Technique [White2001]
- Thermal Stress Measurement [Jie-Hua2000]

Messmethoden zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung von dünnen Filmen sind in [Wolff2000] und Methoden zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur in [Overney2000] und [Forrest2001] in Übersichtsform besprochen.

2.2 Temperaturvariable Ellipsometrie

Die temperaturvariable Ellipsometrie wurde auch schon vor der Arbeit von Keddie et al., welche als erste die Aufmerksamkeit eines größeren Fachkreises erregte, zur Untersuchung der thermischen Ausdehnung und der Glasübergangstemperatur von Polymerfilmen auf Substraten eingesetzt [Beaucage1993]. Eine international nicht veröffentlichte Arbeit geht sogar auf das Jahr 1981 zurück [Kirsch1981]. Das Prinzip der Ellipsometrie wird ausführlich in Abschnitt 3.1 beschrieben. Hier soll nur eine kurze Prinzipdarstellung zur Messung der temperaturabhängigen Eigenschaften gegeben werden.

Die Ellipsometrie wird vornehmlich zur Untersuchung von dünnen Filmen im Bereich von Ångström bis einige μm auf einem Substrat (vornehmlich Si-Wafer) in Reflexion eingesetzt. Messgrößen sind die ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ , entweder für eine Wellenlänge (bei Einwellenlängengeräten) oder im spektralen Verlauf (spektroskopische Ellipsometrie). Aus diesen können unter Zugrundelegung eines ellipsometrischen Modells die Schichtdicke und der Brechungsindex der Schicht (oder mehrerer Schichten) ermittelt werden. Bei Messung der Temperaturabhängigkeit kann der Ausdehnungskoeffizient bzw. aus dessen Änderung während des Glasüberganges (Knick) die Glasübergangstemperatur bestimmt werden. Unter geeigneten Bedingungen kann die Glasübergangstemperatur auch direkt aus dem temperaturabhängigen Verläufen von Ψ bzw. Δ bei einer geeignet gewählten Wellenlänge gewonnen werden bzw. nach entsprechender Kalibrierung von Schichtendickenänderung zu Ψ - bzw. Δ -Änderung auch der Ausdehnungskoeffizient berechnet werden. Dies hat den Vorteil der deutlich höheren Messrate (ca. <1 s für einen Messpunkt gegenüber ca. 45 s bei spektroskopischer Messung) und damit besseren Statistik. Dieser zweite Weg wird in praktisch allen Arbeiten in der Literatur besprochen; der Einsatz der spektroskopischen Messung dient, wenn eingesetzt, der Auswahl der Wellenlänge bzw. dem Bestimmen des Proportionalitätsfaktors [Keddie1994a, Kim2000, Kim2001b].

Es soll bereits an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass dabei aber ein wesentlicher Fehler gemacht werden kann, der die Interpretation der Ergebnisse stark beeinflusst. Dies ist ein wesentliches Ergebnis dieser Arbeit und wird ausführlich in Abschnitt 3.11.3.3 behandelt.

Da der Messeffekt durch die Änderung der absoluten Dicke (bzw. Brechungsindex) der Schicht verursacht wird, wird die Methode mit abnehmender Schichtdicke immer unempfindlicher.

Die Methode erfordert (optisch) sehr gut definierte Substratoberflächen, in der Regel werden Si-Wafer eingesetzt, wobei zur Änderung der Wechselwirkung zwischen Substrat und Polymer die Waferoberfläche entsprechend vorbehandelt wird. Die Verwendung anderer Substrate in

der Literatur beschränkt sich bisher auf Ausnahmen (Au-Aufdampfschichten bei [Keddie1994b] und Al-Aufdampfschichten bei [Grohens1998]).

Die Methode wurde auch für frei stehende Filme eingesetzt (Transmissionsellipsometrie) [Dalnoki2001]. Hier vereinfacht sich das ellipsometrische Modell. Allerdings ist die Empfindlichkeit auf Grund des geringen Brechungsindexkontrastes zwischen Polymer und Luft deutlich geringer, und die Methode kann nur für Filmdicken >40 nm eingesetzt werden.

In keiner dieser Arbeiten wurde qualitativ bzw. quantitativ auf die systematischen und zufälligen Fehlerquellen der T-Ellipsometrie eingegangen. Zudem wurde die Methode nur für Filme von >15 nm bis zu einigen 100 nm angewendet. Prinzipiell können mit der Ellipsometrie auch Schichten im μm -Bereich untersucht werden, hinsichtlich temperaturabhängiger ellipsometrischer Untersuchungen an Polymerschichten im μm -Bereich sind jedoch keine veröffentlichten Arbeiten bekannt. In praktisch allen Arbeiten in der Literatur wurden nur die ellipsometrischen Winkel ausgewertet, eine ausführlichere Diskussion dieser Vorgehensweise findet sich in Abschnitt 3.3.

2.3 Röntgen- und Neutronen-Reflektivität

Die Methode der Röntgen- bzw. Neutronenreflektivität nutzt die Totalreflexion von streifenden monochromatischem Röntgen- bzw. Neutronen-Strahlen an einem Substrat (Brechungsindex Substrat geringfügig <1). Befindet sich auf dem Substrat eine Schicht, kommt es zu Oszillationen in der Reflektivität in Abhängigkeit vom Einfallswinkel ($\ll 1^\circ$), und der Abstand der Maxima ist dabei ein Maß für die Schichtdicke. Der Brechungsindex des Substrates ist praktisch unabhängig von der Temperatur, da die Röntgenstrahlen hauptsächlich an Elektronen gestreut werden, die eine hohe Bindungsenergie im Vergleich zur thermischen Energie besitzen [Bouldin2000]. Im Gegensatz zur Ellipsometrie wird der Brechungsindex von Polymeren im Röntgen-Wellenlängenbereich praktisch gleich 1 betrachtet und wird deshalb nicht berücksichtigt [Wallace1995]. Im Falle der Neutronen-Reflektivität wurde ebenfalls eine Unabhängigkeit der Neutronen-Streudichte von der Temperatur (und der Schichtdicke) festgestellt [Wu1995, Wallace1998]. Diese Effekte vereinfachen die Auswertung von temperaturabhängigen Messungen. Über ein einfaches Modell kann die Schichtdicke bzw. das thermische Ausdehnungsverhalten der Schicht erhalten werden. Jüngere Arbeiten bezweifeln aber die Unabhängigkeit der Elektronendichte von der Schichtdicke [vanLee2001] und machen diese Dichteänderungen selbst zum Untersuchungsgegenstand, um damit Dicken von Oberflächenschichten reduzierter Dichte zu bestimmen. Der Auswerteaufwand wird dann aber sehr hoch.

Beide Methoden sind in jüngster Zeit sehr verbreitet zur Untersuchung des Glasüberganges dünner Polymerfilme eingesetzt worden [Bouldin2000, Cecchetto2000, Yoon2000, Weber2001, Fryer2001].

Die Methode verlangt einen hohen experimentellen Aufwand und lange Messzeiten. Sie kann auch nicht für frei stehende Filme eingesetzt werden. Als ein weiteres Problem erweist sich die Strahlenschädigung des Polymers während der Messung.

2.4 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Raster-Kraft-Mikroskopie (Atomic Force Microscopy – AFM) ist eine Weiterentwicklung der Raster-Tunnel-Mikroskopie (Scanning Tunnelling Microscopy – STM) und wurde 1986 von

Binnig et al [Binnig1986] erstmals vorgestellt. Sie beruht auf der Variation verschiedener Wechselwirkungskräfte zwischen einer Cantileverspitze und der Probenoberfläche wie Atompotentialkräfte, van-der-Waals-Wechselwirkungskräfte, elektrostatische und magnetostatische Kräfte usw. Sie wurde anfangs zur Untersuchung der Oberflächenmorphologie eines Materials mit hoher lateraler Auflösung ($\sim 0.2\text{nm}$) eingesetzt [Guntherodt1992]. Die Weiterentwicklungen der AFM erlauben durch den Einsatz verschiedener Modi und Cantilevereigenschaften die Untersuchung sehr verschiedener Eigenschaften der Probenoberflächen. Neben der reinen Oberflächentopographie wird in jüngerer Zeit vor allem die Raster-Viskoelastizitäts-Mikroskopie (Scanning Viscoelasticity Microscopy - SVM) [Tanaka1996] und die Reibungskraft-Mikroskopie (Lateral Force Microscopy – LFM) [Haugstad1995] zur Untersuchung der viskoelastischen Eigenschaften von Polymeroberflächen bzw. dünnen Polymerfilmen eingesetzt.

Die SVM bewirkt durch Aufbringen einer sinusförmigen repulsiven Kraft durch den Cantilever eine Verformung der Probenoberfläche und erlaubt damit die Untersuchung der viskoelastischen Eigenschaften der Oberfläche (Antwortspannung und Phasenverschiebung zwischen den Signalen der aufgetragenen Verformung und der resultierenden Probendeformation) [Kajiyama2000].

Die LFM erlaubt das zwei-dimensionale Mapping der Reibungskraft, die durch die Detektion der Torsion des gleitenden Cantilevers bestimmt wird. Die gemessene laterale Kraft ist die Summe der Reibungs- und Adhäsionskräfte zwischen Probenoberfläche und Cantileverspitze. Da die Reibungskräfte stark vom Relaxationsverhalten des Polymermaterials abhängen, wird es so möglich, molekulare Bewegungen an der Probenoberfläche zu untersuchen [Kajiyama1997, Buenviaje2001].

Die Einbeziehung der Temperaturabhängigkeit in die Untersuchungen der viskoelastischen Eigenschaften erweitert das Einsatzspektrum der AFM stark. Es können analoge Probeneigenschaften wie bei der Dynamisch-Mechanischen-Analyse (DMA) an Bulk-Material ermittelt werden. In den letzten Jahren konnten auch Techniken und Theorien entwickelt werden [Tsuruck2000], die es erlauben, die mikromechanischen Eigenschaften in der wichtigen Frequenzdomäne 0.1-100 Hz zu untersuchen (üblicherweise betragen die eingesetzten Frequenzen $\sim 100\text{ kHz}$). Damit werden direkte Vergleiche mit DMA-Untersuchungen möglich. Hier gibt es u.a. auch noch große messtechnische Schwierigkeiten, die in der Wärmeeinkopplung bedingt sind [Kajiyama1997]. Die Arbeiten sind noch im Entwicklungsstadium. In jüngster Zeit konnte die AFM jedoch auch zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur eingesetzt werden [Hammerschmidt1999, Tsuruck2000, Papaleo2001, Jiang2001]. Es wurde keine Änderung von T_g mit der Schichtdicke und kein Einfluss von Substratwechselwirkungen gefunden [Ge2000, Overney2000].

AFM ist sensitiv auf die Oberfläche der Probe. Tiefenprofile können durch Veränderung der Eindringtiefe gewonnen werden [Tsuruck2000]. Es wurden auch die Reichweite von Substrat/Polymerinterfaces der der AFM-Messung gegenüberliegenden Filmseite durch Variation der Filmdicke untersucht [Wang2001].

AFM kann allerdings zur Untersuchung temperaturabhängiger Übergänge nur erfolgen, wenn die Oberfläche homogen ist [Dinelli2001]. Ein weiteres Problem ist die Abhängigkeit des Glasüberganges von einem hydrostatischen Druck. Der hohe Druck, der durch die Spitze im SFM Experiment ausgeübt wird (typisch 10^6 bis 10^9 Pa , abhängig von aufgetragener Last, Größe, Form und Steifigkeit der Cantilever-Spitze, Frequenz, Modulationsrichtung, Scan-

geschwindigkeit usw.), ist eine vermutete Quelle für deutliche Verschiebungen des T_g -Wertes [Dinelli2000].

Die AFM hat ein großes Potential zur Untersuchung der viskoelastischen Eigenschaften dünner Polymerschichten. Die temperaturabhängigen Messungen stehen allerdings noch am Beginn der Methodenentwicklung und bieten bisher kein einheitliches Bild in der Literatur.

2.5 Brillouin-Lichtstreuung (BLS)

Brillouin-Lichtstreuung ist eine extensiv genutzte Methode zur Studium des Glasüberganges sowohl von polymeren [Coaley1976] als auch nichtpolymeren [Masnik1995] Proben in Bulk-Form.

In BLS an Bulk-Polymeren wird die Geschwindigkeit von longitudinalen Volumen-Phononen v_L gemessen, die eine starke Abhängigkeit von der Dichte ρ aufweist ($v_L = (c_{11}/\rho)^{1/2}$, c_{11} ist die longitudinale elastische Konstante, die ebenfalls stark von der Dichte abhängt). Die Bestimmung der Phononengeschwindigkeit erfolgt über die Messung der Frequenzänderung von Streulicht an den sich durch das Material bewegenden thermisch angeregten langwelligen ($\lambda_{ph} \sim 300$ nm) Phononen ($v_L = n f \lambda \sin(\Xi/2)$, wobei n der Brechungsindex des Materials, f die gemessene Frequenzänderung und Ξ der Winkel zwischen einfallendem und Streulicht sind). Auf Grund dieses Zusammenhanges zwischen v_L und ρ und der Änderung der linearen Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur am Glasübergang kann mit temperaturabhängiger BLS der Glasübergang gemessen werden [Forrest1997].

Die BLS wurde erstmals 1996 von Forrest et al. [Forrest1996a] zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur von freistehenden PS-Filmen eingesetzt. Es wurde hier auch gezeigt, dass mit Brillouin-Lichtstreuung an Bulk-Proben die gleichen Werte für T_g gemessen werden wie mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC). Für dünne Filme wird eine Reihe von im Film geführten akustischen Moden beobachtet. Diese Moden sind von gemischter Polarität (transversaler und longitudinaler Charakter). Für die Messung von T_g eignet sich insbesondere der S_0 -Mode, der u.a. hauptsächlich longitudinal ist, für den Vergleich mit den longitudinalen Bulk-Phononen [Forrest1996b].

BLS eignet sich vor allem zur Untersuchung von freistehenden Filmen [Mattsson2000]. Ein Vorteil ist hier, dass das BLS-Signal unabhängig von der Schichtdicke ist [Dalnoki2001]. Prinzipiell können auch Filme auf einem Substrat untersucht werden. Allerdings tritt dann eine große lokale Erwärmung auf dem absorbierenden Substrat auf, die eine Bestimmung von T_g stark erschwert [Forrest1997]. Ein absorbierendes Substrat ist notwendig, da sonst das Streulichtsignal vom transparenten Substrat dasjenige des Filmes überdecken würde.

2.6 Dielektrische Relaxationsspektroskopie

Die dielektrische Spektroskopie ist eine der klassischen Methoden zur Untersuchung des Relaxationsverhaltens von Polymeren im Bulk-Zustand [Kremer2002]. Gemessen wird die komplexe dielektrische Funktion der Probe z.B. durch die Messung der Probenkapazität zwischen aufgebrauchten Elektroden. Die Messungen erfolgen üblicherweise in Abhängigkeit von der Frequenz, wobei in der Regel mehrere Übergänge gefunden werden (α -, β -Relaxation usw.). Die Daten können durch eine generalisierte Relaxationsfunktion beschrieben werden: $\epsilon^* = \epsilon_\infty + \Delta\epsilon/(1+(i\omega\tau)^\alpha)$, wobei $\Delta\epsilon$ die dielektrische Stärke beschreibt, τ ist die Relaxationszeit

und α und γ sind Parameter, die eine symmetrische bzw. unsymmetrische Verbreitung der Relaxationszeitverteilungsfunktion beschreiben. Die Lage der Relaxationspeaks verschiebt sich mit der Temperatur, wobei für den α -Prozess (dynamischer Glasübergang) die empirische Vogel-Fulcher-Tammann-Beziehung (VFT)-gilt: $v(T) = 1/\tau(T) = v_{\infty} \exp(-DT_0/(T-T_0))$, D ist eine Konstante und T_0 die Vogel-Fulcher-Temperatur.

Die Methode hat sich in den vergangenen 2 Jahrzehnten dramatisch entwickelt und überstreicht heute einen Frequenzbereich von 10^{-6} bis 10^{12} Hz.

Fukao und Mitarbeiter ist die einzige bekannte Forschergruppe, die dielektrische Spektroskopie zur Untersuchung dünner Schichten eingesetzt haben [Fukao1999, 2000, 2001]. Der Realteil der Kapazität ist indirekt der Schichtdicke proportional und erlaubt auf einfache Weise, über die Temperaturabhängigkeit den CTE und über die Änderung des CTE die Glasübergangstemperatur zu bestimmen. Gleichzeitig kann der α -Übergang durch Auswertung des Imaginärteils untersucht werden. An PS-Schichten wurden so die mittels T-Ellipsometrie ermittelten Ergebnisse von Forrest et al. [Forrest1998] bestätigt und weiterhin gefunden, dass die T_g -Reduktion für Schichten $d < 50$ nm von einer Verbreiterung, nicht aber von einer Verschiebung der Temperaturlage des α -Prozesses begleitet wird [Fukao1999]. Die Anwendung der Methode verlangt allerdings verfeinerte Methoden zum Aufbringen der Metallelektroden.

Obwohl Aufwand und Genauigkeit der hier dargestellten Methoden selbstverständlich nur dann vergleichend gewertet werden können, wenn in allen Methoden gleichermaßen umfangreiche experimentelle Erfahrungen bestehen, was sicherlich kaum von einer der genannten Arbeitsgruppen gesagt werden kann, entsteht doch bereits beim Lesen der Literatur der Eindruck, dass die T-Ellipsometrie einen guten, wenn nicht den besten Kompromiss zwischen Messaufwand und Aussagekraft aufweist. Vor allem für technologische Anwendungen, wo nicht nur genaue Messergebnisse, sondern auch ein möglichst geringer Mess- und Probenpräparationsaufwand gewünscht wird, scheint die T-Ellipsometrie die aussichtsreichste Methode.

3 Methodenentwicklung T-Ellipsometrie

3.1 Ellipsometrie - Theorie

Die Ellipsometrie ist eine optische Methode, die das Reflexionsverhalten von linear polarisiertem Licht an einem Schichtsystem auswertet (Abb. 1). Das reflektierte Licht ist i.a. elliptisch polarisiert (daher der Name); die Reflexion am Probensystem wird durch die ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ beschrieben. Die gemessenen Größen werden anschließend an ein Modell, welches das reale Schichtsystem bestmöglich repräsentiert, gefittet und so die gesuchten Größen – die optischen Größen und Dicke(n) der Schicht(en) – bestimmt. Moderne Geräte erlauben die Messung über einen gewissen Wellenlängenbereich (SE – Spectroscopic Ellipsometry) und unter variablen Einfallswinkeln (VASE – Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry).

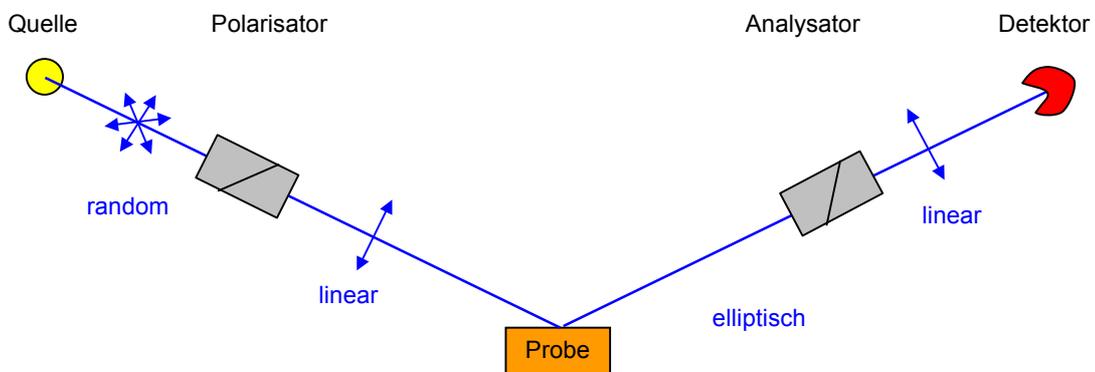


Abb. 1: Strahlengang und optische Komponenten bei der ellipsometrischen Messung in Reflexion

Die Methode eignet sich zur Untersuchung von dünnen transparenten Schichten von 0 nm bis ca. 5 μm . Vorteil ist die hohe Empfindlichkeit gegenüber Änderungen im Schichtsystem. Bei in-situ Untersuchungen können durchaus Schichtdickenänderungen im sub-Å-Bereich detektiert werden. Der Nachteil ist die Notwendigkeit zur Modellbildung und die enge Kopplung von Brechungsindex und Dicke der Schicht, die eine getrennte Bestimmung beider Größen nur mit deutlich geringerer Genauigkeit erlaubt.

Die Lichtreflexion wird durch die Grundgleichung der Ellipsometrie beschrieben [z.B. Azzam1987, Tomkins1993]:

$$\rho = R^p/R^s = \tan \Psi \exp(i\Delta) \quad (1)$$

Der Vektor des elektrischen Feldes wird in die Komponenten parallel (Index p) und senkrecht (Index s) zur Einfallsebene zerlegt (Abb. 2). Der Lichtstrahl kann dann durch das Betragsverhältnis der beiden Feldkomponenten und deren Phasenbeziehung $\delta_p - \delta_s$ beschrieben werden. Der Reflexionskoeffizient R ist das (komplexe) Verhältnis von reflektierter (r) zu einfallender (e) Intensität der jeweiligen Komponente:

$$R = E_r / E_e \quad (2)$$

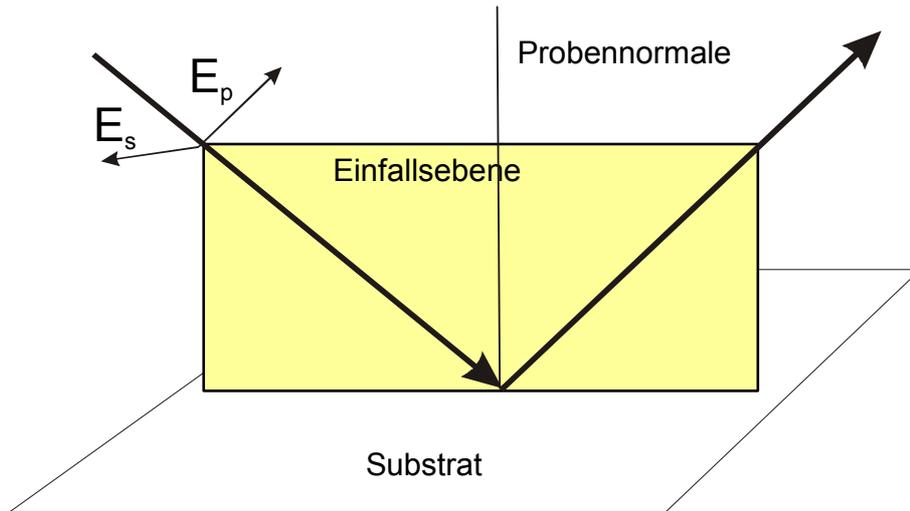


Abb. 2: Schema zur Lichtreflexion an einer Probenoberfläche

$\tan \Psi$ bezeichnet damit den Betrag beider Verhältnisse und Δ deren Phasenänderung:

$$\tan \Psi = \frac{\left| \vec{E}_r^p \right|}{\left| \vec{E}_e^p \right|} / \frac{\left| \vec{E}_r^s \right|}{\left| \vec{E}_e^s \right|} \quad (3)$$

$$\Delta = (\delta_r^p - \delta_e^p) - (\delta_r^s - \delta_e^s)$$

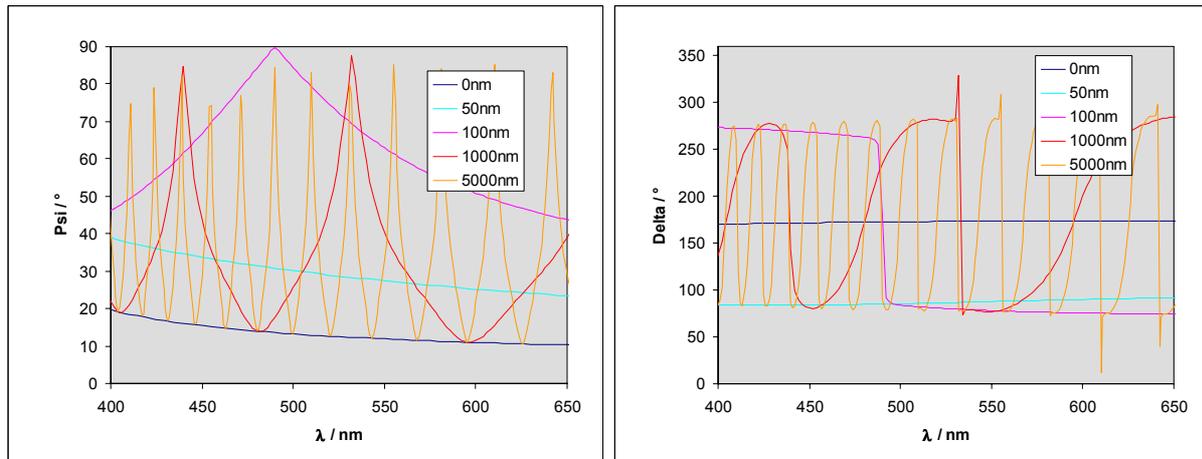


Abb. 3: Simulation des Verlaufs der ellipsometrischen Winkel für transparente Schichten verschiedener Dicke auf Si.

Abb. 3 zeigt hierzu die typischen spektroskopischen Verläufe der ellipsometrischen Winkel für transparente polymere Schichten verschiedener Dicke auf Si.

Die Reflexionskoeffizienten an einer Schichtgrenze zwischen zwei Medien 1 und 2 werden durch die Fresnel-Beziehungen beschrieben:

$$r_{12}^p = (N_2 \cos \Phi_1 - N_1 \cos \Phi_2) / (N_2 \cos \Phi_1 + N_1 \cos \Phi_2)$$

$$r_{12}^s = (N_1 \cos \Phi_1 - N_2 \cos \Phi_2) / (N_1 \cos \Phi_1 + N_2 \cos \Phi_2) \quad (4)$$

dabei gilt ebenfalls das Snelliussche Brechungsgesetz (1615) [Born1993]:

$$N_1 \sin \Phi_1 = N_2 \sin \Phi_2 \quad (5)$$

$N = n + i k$ bezeichnet die komplexe Brechzahl, die Brechungsindex n und Extinktionskoeffizient k zusammenfasst.

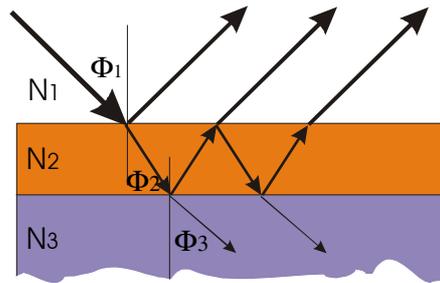


Abb. 4: Reflexion an einem Einschichtsystem: Ambient – Schicht - Substrat

Angewendet auf ein Ein-Schichtsystem (Luft (Index 1) – Schicht (Index 2) – Substrat (Index 3), d.h. Reflexion an zwei Grenzschichten) ergibt sich für die Reflexionskoeffizienten:

$$R^p = (r_{12}^p + r_{23}^p \exp(-2\alpha i)) / (1 + r_{12}^p r_{23}^p \exp(-2\alpha i))$$

$$R^s = (r_{12}^s + r_{23}^s \exp(-2\alpha i)) / (1 + r_{12}^s r_{23}^s \exp(-2\alpha i)) \quad (6)$$

mit $\alpha = 2\pi (d/\lambda) N_2 \cos \Phi_2$, wobei d der Schichtdicke und λ der Wellenlänge des Lichtes entsprechen.

Für das einfache Einschichtsystem gehen damit 7 Material-Größen je Wellenlänge in das Gleichungssystem ein: n und k jeweils für Substrat, Schicht und Ambient und die Schichtdicke. Da nur die zwei Größen Ψ und Δ gemessen werden (für einen Einfallswinkel), können auch nur zwei Unbekannte bestimmt werden. Die optischen Größen für das Ambient (meist Luft) und das Substrat sollten bekannt bzw. bestimmt worden sein. Wenn die Schicht vollständig transparent ist (also $k=0$), kann die Schichtdicke und der Brechungsindex bestimmt werden. Da Δ nur bis auf eine Phase von 360° bekannt ist, ist die Schichtdicke ebenfalls nur bis auf eine bekannte Differenz bestimmbar. Solange die Schichtdicke kleiner als die Wellenlänge des Lichtes ist, gilt diese Einschränkung nicht.

Reale Schichtsysteme weichen von diesem idealen 1-Schichtsystem oft ab. Die Phasengrenzen sind nicht atomar scharf und die Schicht ist nicht ideal eben. Beide Effekte können durch Einführung von Interlayern und Rauigkeiten mit Hilfe von Effektiv-Medium-Modellen berücksichtigt werden. Allerdings ist dazu die Messung über einen Wellenlängenbereich (spektrale Ellipsometrie) oder bei verschiedenen Einfallswinkeln notwendig, um weitere Messgrößen zur Bestimmung der zusätzlichen Parameter zur Verfügung zu haben. Die Bestimmung vieler Größen verringert aber die Genauigkeit der Bestimmung der einzelnen Größen (s. Abschnitt 3.5.4). Außerdem sind die optischen Größen selbst wellenlängenabhängig, d.h. es müssen wellenlängenabhängige optischen Größen für das Substrat bekannt sein und die Dispersion des Brechungsindex der Schicht sollte durch eine Beziehung mit wenigen Parametern beschrieben werden können.

Für die Messungen stand das Ellipsometer SE850 der Firma SENTECH Instruments GmbH zur Verfügung. Dieses ist ein spektroskopisches Ellipsometer (350 bis 1000 nm) mit Winkelgoniometer (Einfallswinkel Φ von 30° bis 90°) und arbeitet mit einem drehbaren Analysator zur Ermittlung der ellipsometrischen Winkel. Es besitzt einen Retarder zur vollständigen Bestimmung von Δ . Der Retarder erlaubt außerdem die Korrektur von Effekten, die zur Verringerung des Polarisationsgrades des reflektierten Lichtes führen, schon bei der Messwertaufnahme [Richter1998]. Dies vereinfacht die Auswertung (Fit) der Messung u.U. wesentlich. Das zugehörige Softwarepaket erlaubt auf einfachem Weg Modellbildung und Fit der Messung(en). Das Gerät ist ein Prototyp. Es wurden im Verlaufe dieser Arbeiten

fortwährend hardware- und softwareseitige Verbesserungen vorgenommen, um die erforderliche Genauigkeit zu gewährleisten.

3.2 Temperaturerweiterung

3.2.1 Technische Beschreibung

Um temperaturabhängige Messungen durchführen zu können, wurde das SE850-Ellipsometer um eine Temperaturoption erweitert (Abb. 5). Zu Beginn der Arbeiten lag ein Ofenmodul von der Firma Steremat Elektrowärme GmbH vor, das in einem Projekt [Steremat1996] für das Ellipsometer entwickelt worden war. Diese Erweiterung besteht aus einem Ofen in Form einer Heizplatte mit Deckel, der einen Schlitz zur Gewährleistung des Strahlenganges besitzt. Der Ofen wird durch eine Steuer- und Leistungseinheit betrieben. Der Ofen kann auch über eine Computerschnittstelle gesteuert werden, die allerdings nicht realisiert war. Die Temperaturmessung erfolgt an zwei Stellen: im Ofeninnern (Auflösung 0.1K) und über ein Oberflächenthermoelement (Auflösung 1K). Der Temperaturbereich beträgt RT bis 400°C.



Abb. 5: Ofenmodul am Ellipsometer

3.2.2 Softwareseitige Realisierung und Messprozedur

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Ofensteuerung in die Messsoftware und die Temperaturabhängigkeit in die Auswertesoftware integriert. Dies erfolgte anfangs in enger Zusammenarbeit mit dem Ellipsometerhersteller. Speziell die Erweiterung der Auswertesoftware um die Temperaturabhängigkeit erforderte Änderungen im Quellcode der Ellipsometersoftware, die nur durch den Hersteller durchgeführt werden konnten. Damit wurde es möglich, die Messfiles in Abhängigkeit von der Temperatur an ein temperaturabhängiges Modell (insbesondere der optischen Eigenschaften des Substrates) zu fitten. Für die Ofensteuerung wurde eine 1. Variante vom Ellipsometerhersteller in Form eines Treibers geschrieben, die im Rahmen der Arbeit weiter verbessert wurde. Die weiteren Programmierarbeiten erfolgten im Rahmen dieser Arbeit. Für die Durchführung der Messungen wurde eine Programmoberfläche erstellt, die Messungen zu bis 6 Temperaturintervallen (Heiz- bzw. Abkühl-Rampe mit anschließender

Isotherme) ermöglicht. Die weitere Auswertung der gefitteten Messfiles z.B. zur Bestimmung von Ausdehnungskoeffizienten, T_g etc. erfolgte in Microsoft Excel. Dazu wurden in der Scriptsprache Visual Basic umfangreiche Makros erstellt.

Eine typische Messung umfasst folgende Schritte:

Messwerterfassung:

- Definition von bis zu 6 Temperaturintervallen (Heizrate der Rampe, Endtemperatur, Dauer einer anschließender Isotherme, Sampleintervall)
- Automatische Messung entsprechend der definierten Zeitintervalle (typischerweise: Heizrate: 2 K/min, Messrate: 60 s)
- Speicherung der Einzelmessungen als Subfiles mit der Zeit als z-Achse, so dass pro Gesamtmessung (typisch ca. 400 Temperaturpunkte) nur ein Messfile existiert.
- Abspeichern der beiden zugehörigen Temperaturprofile in separaten Files für Ofen- und Oberflächentemperatur.

Auswertung:

- Aufstellen eines "temperaturabhängigen" Modells (optische Größen für das Substrat liegen temperaturabhängig als Tabellen-Layer vor, Beziehungen zur Beschreibung der optischen Dispersion für die Schicht(en) können temperaturabhängige Glieder enthalten)
- Ersetzen der Zeit in der z-Achse durch die (korrigierte) Temperatur
- sukzessives Fitten aller Subfiles mit diesem einheitlichen Modell und zeilenorientiertes Abspeichern der Ergebnisse je Temperaturpunkt, wobei der gleichzeitigen Dokumentation der (zahlreichen) Fitparameter eine wesentliche Bedeutung zukommt.
- Visualisierung und Bestimmung der abgeleiteten Messgrößen (CTE, T_g) mittels Microsoft Excel Makros (Visual Basic)

Der Ofen hat folgende Spezifikationen: max. Temperatur: 300°C, max. Heizrate 5 K/min, max. Abkühlrate durch Effektivität der natürlichen Abkühlung bestimmt (>2 K/min oberhalb 60°C), schnelle Abkühlung durch Wasserkühlung.

3.2.3 Temperaturkalibrierung

Die Temperaturmessung erfolgt sowohl im Ofeninneren durch ein PT100-Element als auch durch einen Oberflächenfühler. Der Oberflächenfühler wird durch eine obere Auflage angedrückt; entweder auf die Ofenoberfläche oder eine Vergleichsprobe. Ein direktes Auflegen auf die Probe ist nicht möglich, da dadurch die Probenlage (Tilt) beeinflusst wird. Die Anzeige des Oberflächenfühlers ist allerdings stark von der Lage auf dem Ofen und der Güte des Kontaktes abhängig und somit nicht für eine reproduzierbare Temperaturmessung zu verwenden. Der Fühler im Ofeninnern ist dafür besser geeignet, allerdings muss dann eine Kalibrierung der Temperatur auf der Ofen- bzw. Probenoberfläche im Verhältnis zur Ofentemperatur durchgeführt werden. Die Reproduzierbarkeit der Temperaturmessung ist dann nur von der Güte des Probe-Ofenkontaktes abhängig, der für ebene Proben auf Si-Waferbasis in ausreichendem Maße gewährleistet werden kann.

Die Kalibrierung erfolgte mit Hilfe von Schmelzstandards. Die Metalle wurden auf die Oberfläche einer typischen Probe gelegt und die Anzeige-Temperatur beim Schmelzen bestimmt. Das Ergebnis zeigt Abb. 6. Die Abweichung von Ofeninnentemperatur zur wahren

Probentemperatur ist bis 250°C weitgehend linear und beträgt nur wenige K. Der Unterschied zwischen der Temperatur direkt auf der Ofenoberfläche und auf der Oberfläche von Si-Wafern ist unterhalb der Messgenauigkeit (<1K). Ebenso konnte kein Einfluss des Deckels auf die Temperaturdifferenz gefunden werden. Es erhöht sich bei Weglassen des Deckels allerdings die zum Erreichen einer definierten Temperatur notwendige Heizleistung und die maximal erreichbare Temperatur sinkt auf 350°C (100% Heizleistung). Zur Untersuchung der Polycyanurate und von PMMA waren diese hohen Temperaturen nicht nötig, deshalb wurde der Ofen meist ohne Deckel betrieben. Der Oberflächentemperatur nimmt von der Mitte der Heizplatte zum Rand hin leicht ab. Da die Probe immer in der Mitte liegt, ist dieser Effekt nicht relevant. Die Kalibrierung dient als Grundlage für eine lineare Korrektur der Ofentemperatur als Basis für die Probentemperatur. Sie muss für unterschiedliche Substrate jeweils neu angepasst werden.

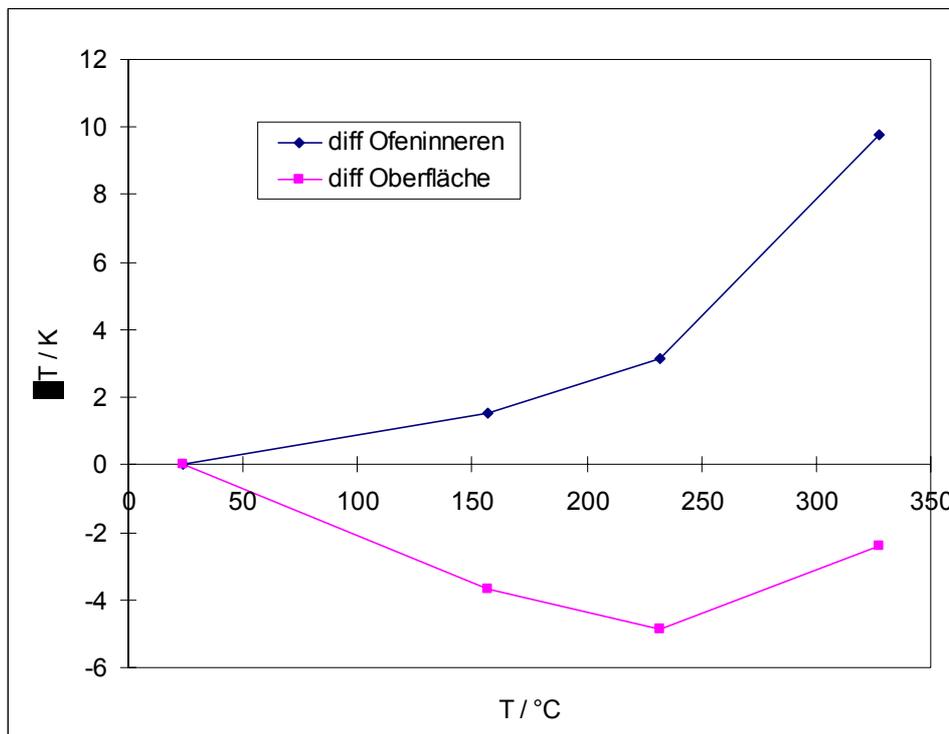


Abb. 6: Abweichung der angezeigten Temperatur im Ofeninneren und auf der Ofenoberfläche zur wahren Probentemperatur

3.3 Methoden der Auswertung der Temperaturabhängigkeit

Die Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Schichteigenschaften kann prinzipiell auf zwei Wegen erfolgen:

- durch die direkte Auswertung des Temperaturverlaufs der/eines ellipsometrischen Winkel/s bei einer festen Wellenlänge
- durch Messung des spektralen Verlaufs der ellipsometrischen Winkel über der Temperatur (Subfiles) und anschließenden Fit der vielen (Einzel-)Messungen unter Berücksichtigung der zugehörigen Temperatur; die Fit-Ergebnisse (typischerweise Schichtdicke und Brechungsindex der Schicht) können dann über der Temperatur aufgetragen werden.

3.3.1 Temperaturabhängiger Verlauf der ellipsometrischen Winkel

Die erste Methode ist sehr einfach. Es können die direkten Messwerte verwendet werden. Allerdings können prinzipiell nur Schichteigenschaften bestimmt werden, die sich in Änderungen in den Temperaturkoeffizienten auswirken, für Polymere ist das die Glasübergangstemperatur. Das quantitative Ausdehnungsverhalten kann nicht bestimmt werden. Um die Temperatur, bei der eine solche Änderung stattfindet, bestimmen zu können, müssen oberhalb und unterhalb des Glasübergangs ausreichende Temperaturbereiche linearen Verhaltens vorliegen. Die Methode kann deshalb nur angewendet werden, wenn sich lineare Änderungen im thermischen Ausdehnungsverhalten der Schicht auch in linearen Änderungen der Abhängigkeit der ellipsometrischen Winkel von der Temperatur widerspiegeln, d.h. es muss ein Wellenlängenbereich existieren, in dem gilt:

$$\delta\Psi / \delta d = \text{const und } \delta\Psi / \delta n = \text{const oder } \delta\Delta / \delta d = \text{const und } \delta\Delta / \delta n = \text{const}$$

bzw. die 2. Ableitungen müssen gleich Null sein. Dabei sollten die 1. Ableitungen möglichst groß sein, um eine hohe Empfindlichkeit zu erhalten.

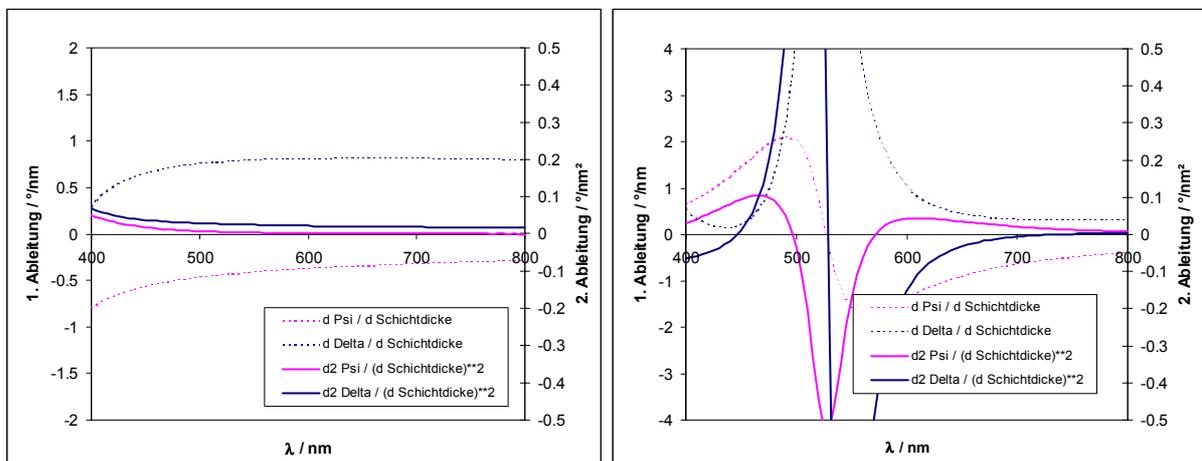


Abb. 7: 1. und 2. Ableitung der ellipsometrischen Winkel von der Schichtdicke über der Wellenlänge für eine 50 nm (links) und eine 100 nm Schicht (rechts)

Diese Bedingungen sind für Wellenlängen in der Umgebung von Umkehrpunkten (Maxima) im Ψ - bzw. Δ -Verlauf über der Wellenlänge nicht gegeben, da hier die Ableitungen streng nichtlinear sind. Diese Umkehrpunkte treten in steigender Schichtdicke immer häufiger auf. Für Schichtdicken über 100 nm können nur sehr enge Wellenlängenbereiche genutzt werden, die diese Bedingungen erfüllen (Abb. 7). Durch die thermische Ausdehnung der Probe verschiebt sich zudem dieser Bereich, so dass ein linearer Zusammenhang zwischen d bzw. n und Ψ bzw. Δ letztlich nur für dünne Schichtdicken gegeben ist.

Bei sehr dünnen Schichten treten allerdings andere Probleme auf. Da die absolute thermische Ausdehnung der Schicht dann sehr gering ist, ist der Messeffekt (die Änderung des ellipsometrischen Winkels) ebenfalls sehr gering. Das statistische Rauschen des Messgerätes bestimmt dann die Genauigkeit. Zudem wird der Einfluss anderer temperaturabhängiger Größen des Schichtsystems auf die ellipsometrischen Winkel (vor allem die Temperaturabhängigkeit der optischen Größen des Substrates – s. Abschnitt 3.11.3.3) größer als der Einfluss der thermischen Ausdehnung der Polymer-Schicht selbst (Abb. 8).

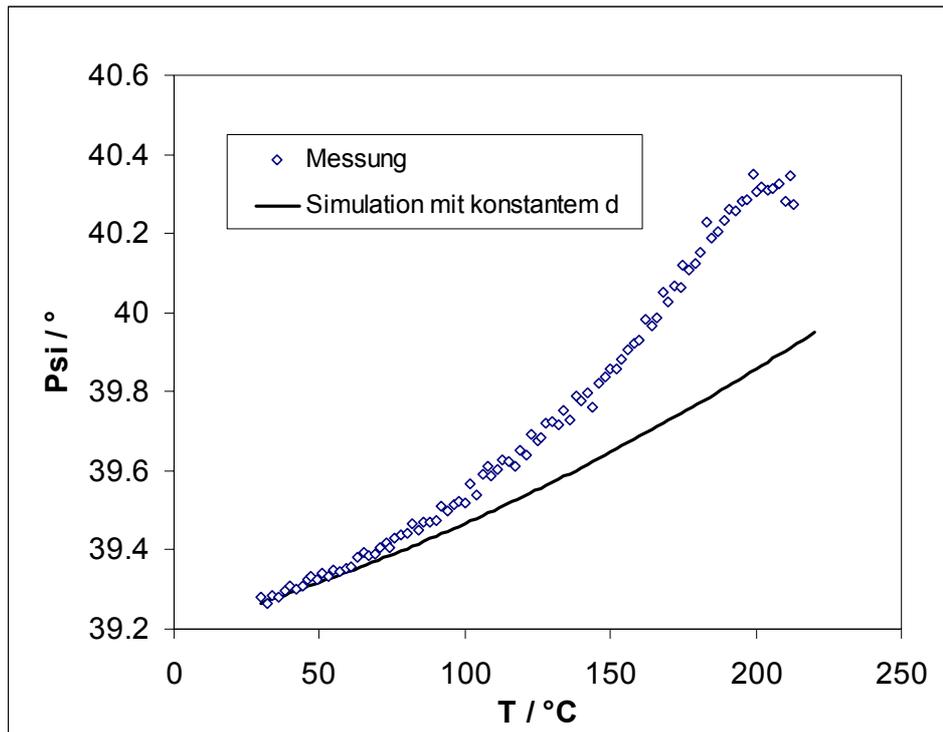


Abb. 8: Vergleich der gemessenen Änderung des ellipsometrischen Winkels Ψ mit der Temperatur für ein Schichtsystem von 40 nm Polymer auf Si mit einer Simulation der Ψ -Änderung, die nur durch die Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften des Substrates (also ohne thermische Ausdehnung der Schicht) resultiert.

Da die Methode nur beschränkte Informationen liefert und zudem nur für eingeschränkte Schichtdickenbereiche eingesetzt werden kann, wurde diese Art der Auswertung nicht weiter verfolgt.

3.3.2 Temperaturabhängiger ellipsometrischer Fit

Für die Anwendung der zweiten Methode ist es nötig, wie in der Ellipsometrie üblich, ein ellipsometrisches Modell aufzustellen und damit über einen Fitprozess die Fitparameter (die Schichtdickeneigenschaften) an die Messgrößen anzupassen. Dieses Modell ist dann um die Temperaturabhängigkeit zu erweitern und die zusätzlichen Fehlermöglichkeiten sind zu bestimmen. Mit dieser Herangehensweise (praktische Durchführung s. Abschnitt 3.2.2) kann mit der T-Ellipsometrie der Verlauf von Schichtdicke und Brechungsindex über der Temperatur und Zeit verfolgt werden. Es können damit alle Prozesse untersucht werden, die sich in Schichtdicken- bzw. Brechungsindexänderungen widerspiegeln. Die Methode leistet dann wesentlich mehr als nur die Bestimmung der Glasübergangstemperatur und es können wesentlich mehr Informationen über das untersuchte Polymer gewonnen werden. Kapitel 4 zeigt dazu prinzipielle Beispiele, die ausführlich dargestellt werden.

3.4 Ellipsometrische Modelle

Das Ergebnis eines ellipsometrischen Fittes wird entscheidend von der Übereinstimmung des verwendeten Modells mit dem realen Probensystem bestimmt. Das betrifft den verwendeten Schichtaufbau (Stack) und die Genauigkeit der als bekannt verwendeten optischen Größen. Dies gilt in verstärktem Maße für die temperaturabhängigen Messungen. Der Fiterror (LSQ) nach Beendigung des Fits ist ein Maß dafür, inwieweit die Messung durch das ellipsometrische

Modell beschrieben werden kann, und damit ein Maß für die Güte des Modells. Oft ist allerdings zusätzliches Wissen über das Probensystem notwendig, um das korrekte Modell zu bestimmen und Abschätzungen für die einzelnen Modellparameter machen zu können, da sich viele Parameter optisch sehr "ähnlich" auf die gemessenen Größen auswirken. Man ist deshalb bestrebt einen möglichst einfachen Modellstack zu wählen, dessen Verfeinerung praktisch zu keiner weiteren Verbesserung des Fits führt, selbst wenn bekannt ist, dass das reale System komplizierter ist.

3.4.1 Polymer auf Si

Zur ellipsometrischen Beschreibung polymerer Schichten auf Si-Wafern kann ein sehr einfacher Modellstack verwendet werden. (Al-Aufdampfschichten sind dagegen ellipsometrisch aufwendiger zu behandeln und werden weiter unten behandelt.) Die verwendeten (100) Si-Wafer sind fast atomar eben. Die polymeren spin-coating Schichten können ebenfalls als ideal glatt behandelt werden. Schichtdickenvariationen werden während der Messung durch Korrektur des Polarisationsgrades (s. Abschnitt 3.1) korrigiert, was nur bis zu einem geringen Grad an Schichtunebenheiten sinnvoll ist. Dies stellt hohe Anforderungen an die Schichtherstellung (s. Abschnitt 6). (Schichtdickenvariationen können prinzipiell auch nach der Messung beim Fit durch Einführung des zusätzlichen Parameters Schichtdickenvariation berücksichtigt werden, was allerdings sehr rechenzeitaufwendig ist und keinerlei Vorteile bringt.) Damit sind die Voraussetzungen für "ideale" Schichten gegeben und es kann ein Modell-Stack gemäß Abb. 9 verwendet werden:

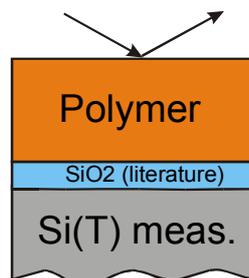


Abb. 9: Modellstack für den Fit von polymeren Schichten auf Si

Für die optischen Parameter des Si wurden temperaturabhängige optische Größen verwendet, die zuvor selbst ermittelt werden (die Vorgehensweise wird ausführlich in Abschnitt 3.5.2 beschrieben). (Temperaturabhängige Werte sind in der Literatur in ausreichender Genauigkeit nicht verfügbar.) Für die Oxidschicht können Literaturdaten verwendet werden, zudem ist deren Dicke mit ca. 1.8 nm sehr gering und dieser Layer kann für die Polymerschichtdicken >200 nm praktisch vernachlässigt werden. Die einzigen unbekanntenen Größen sind dann die Dicke und der Brechungsindex der Polymerschicht, die auch gleichzeitig die interessierenden Größen sind.

Die Übereinstimmung von Messung und Fit ist mit diesem Modell für homogene transparente Polymerschichten praktisch ideal (Abb. 10).

In der Praxis wurden nicht direkt die ellipsometrischen Winkel gefittet, sondern die durch eine mathematische Transformation erhaltenen äquivalenten Größen S_1 und S_2 :

$$S_1 = \cos(2\Psi) \quad (7)$$

$$S_2 = \sin(2\Psi) \cos(\Delta) \quad (7')$$

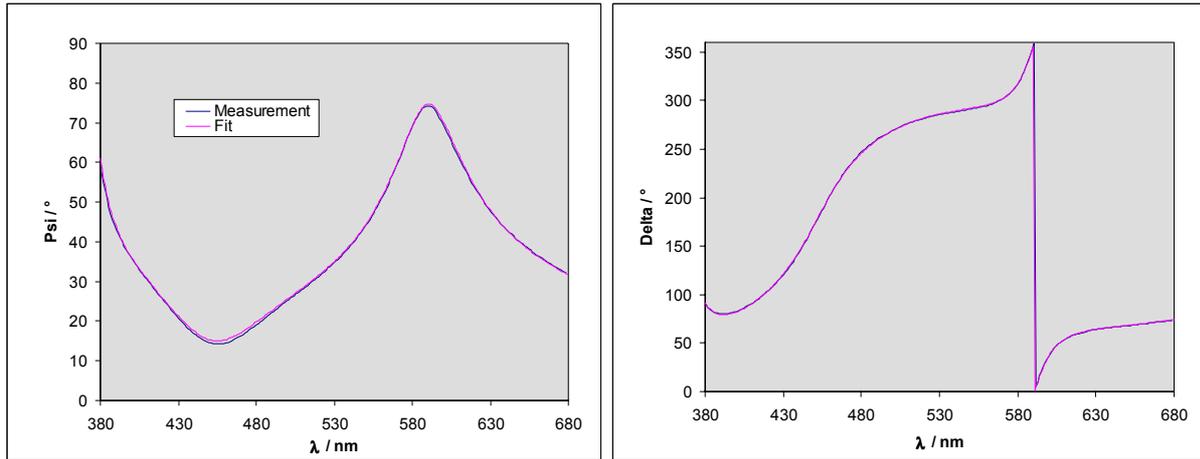


Abb. 10: Beispiel für die Übereinstimmung von Messung und Fit für Messungen von transparenten polymeren Schichten auf Si-Wafern (100 nm RTX Schicht auf Si)

Dies hat Vorteile beim Fitalgorithmus, indem indirekt eine Normierung auf die Absolutwerte der Messgrößen stattfindet, da sich S_1 und S_2 immer im Wertebereich von 0 bis 1 befinden (Abb. 11). (Eine direkte Normierung bei Verwendung von Ψ und Δ ist im Fitalgorithmus der SENTECH-Software nicht realisiert.)

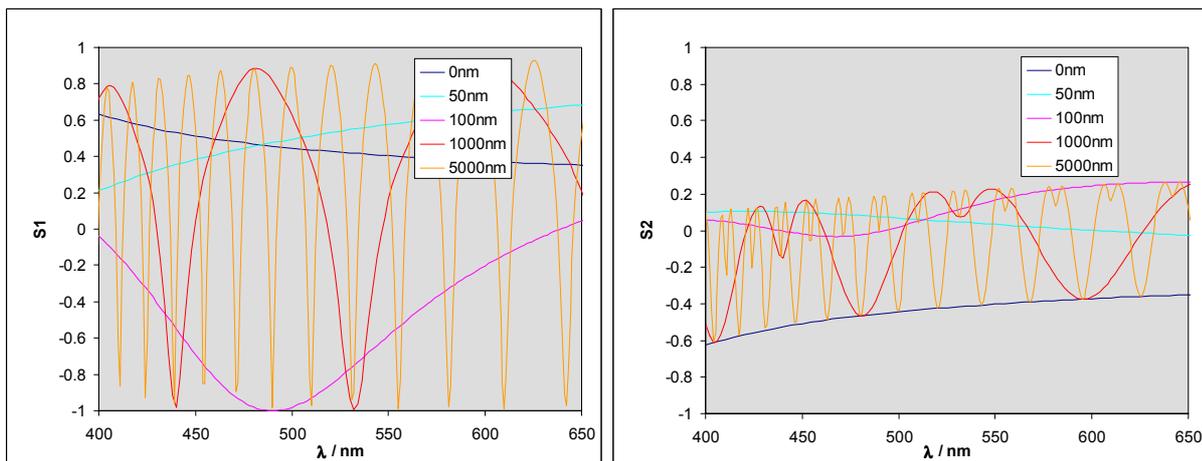


Abb. 11: Simulation des Verlaufs der transformierten ellipsometrischen Größen S_1 und S_2 für Schichten verschiedener Dicke auf Si analog Abb. 3.

3.4.2 Brechungsindex des Polymers

Der Brechungsindex fast aller Stoffe ist wellenlängenabhängig. Für transparente polymere Substanzen existieren in der Literatur mehrere Beziehungen, um die Dispersion mit wenigen Parametern zu beschreiben:

$$\text{Cauchy: } n(\lambda) = n_0 + n_1 \cdot 10^4 / \lambda^2 + n_2 \cdot 10^7 / \lambda^4 \quad (8)$$

$$\text{Sellmeier: } n^2(\lambda) = A_0 + A_1 / (1 - (B_1 / \lambda)^2) + A_2 / (1 - (B_2 / \lambda)^2) \quad (9)$$

Beide Beziehungen eignen sich zur Beschreibung des Brechungsindex für den verwendeten Wellenlängenbereich (ca. 400..650 nm). Während die Cauchy-Beziehung rein empirisch aufgefunden wurde, besitzt die Sellmeier-Beziehung [Borghesi1993] einen physikalischen Background: die Terme können als Fernfeldentwicklung einzelner Absorptionsbanden bzw. von Bandenkomplexen betrachtet werden. Der A-Parameter entspricht der Stärke des Oszillator(komplexes) und der B-Parameter dessen Wellenlängenlage. Dieses Modell wurde für alle relevanten Messungen verwendet. Der Parameter A_0 (Summe des Einflusses aller Absorpti-

onsbanden bei sehr kurzen Wellenlängen) ist für die untersuchten Polymere gleich 1. Der Einfluss des 2. Oszillators bei einer Wellenlänge oberhalb des Messbereiches auf den Gesamtbrechungsindex ist sehr gering und dessen Parameter können über der Temperatur konstant gehalten werden. Die Absorption der untersuchten Polycyanurate ist im Wellenlängenbereich praktisch gleich Null. Nur für sehr dicke Proben ($>5 \mu\text{m}$) führt die Einführung eines Absorptionskoeffizientens (Auswirkung im unteren Wellenlängenbereich) zu einer verbesserten Beschreibung des optischen Verhaltens dieser Polymere.

Es genügen somit zwei Parameter (A_1 , B_1), um den komplexen Brechungsindex der Schicht zu beschreiben. Zusammen mit der Schichtdicke sind durch den Fit je Temperaturpunkt drei Parameter zu ermitteln. Für dieses Schichtmodell wird für homogene transparente Polymer-schichten auf Si eine quasi ideale Übereinstimmung von Messung und Fit erhalten.

3.4.3 Polymer auf Aluminium

Die ellipsometrische Beschreibung einer ebenen transparenten Schicht auf Al-Aufdampfschichten ist viel komplizierter als für einen Si-Wafer als Substrat. Obwohl die Aufdampfschichten sehr eben sind, haben selbst sehr geringe Rauigkeiten einen starken Einfluss auf den Verlauf der ellipsometrischen Winkel. Die Rauigkeit der Schichten wurde mittels AFM zu $<3\text{nm}$ bestimmt [Hecht1999]. Rauigkeiten ebenso wie die Behandlung von Phasengrenzen und Mischphasen können ellipsometrisch durch Interlayer bzw. Effektive-Medium-Layer (EMA) beschrieben werden. Dafür gibt es verschiedene ellipsometrische Modelle (Brüggemann [Bruggemann1935], Maxwell-Garnett [Maxwell1904], chemical mixture), wobei zudem der Interlayer als einheitlich über die gesamte Dicke oder als Gradientenlayer behandelt werden kann. Dies bedeutet schon für einen einzigen Interlayer die Entscheidung über verschiedene Modelle und die Bestimmung einer Fülle von Parametern. Die optischen Größen für das Aluminium selbst sind ebenfalls nur ungefähr bekannt, da die genauen Werte sehr vom konkreten Herstellungsprozess abhängen. Selbst an verschiedenen Positionen auf einer blanken Aufdampfschicht variieren die Messgrößen. Hinzu kommen der Einfluss einer Oxidschicht und temperaturbedingte Veränderungen wie Oxidwachstum und Phasenumwandlungen im Aluminium.

Die ellipsometrische Behandlung eines unbekanntes Probensystems beginnt in der Regel mit einem einfachen System, das sukzessive aufgebaut und verfeinert wird. D.h., dass erst das Substrat ohne Schicht gemessen und die Materialparameter bestimmt werden, die dann als bekannte Größen für das folgende komplexere System verwendet werden. Die Al-Aufdampfschicht ist allerdings auf Grund der Oberflächenrauigkeit als einfachstes System schon sehr kompliziert. Die raue Oberfläche ist u.U. mit mehreren Phasen (Oxid und Luft) "gefüllt". Es sind sehr viele Größen gleichzeitig zu bestimmen: die wellenlängenabhängigen optischen Größen für das Aluminium und das Oxid, die Dicke und Art des/r Interlayer, etc. Die Durchführung von Mehrwinkelmessungen erhöht zwar die Anzahl der Messgrößen, verringert aber das Problem nur geringfügig, da die Größen sehr stark miteinander gekoppelt sind.

Die Abb. 12 zeigt einige Modelle, die zur Beschreibung dieses System verwendet werden können, zusammen mit den dabei zu bestimmenden Parametern. Um die Parameterfülle überhaupt behandeln zu können, müssen letztlich einige Voraussetzungen gemacht werden.

- Die Wellenlängenabhängigkeit für das Aluminium muss parametrisiert werden, damit eine Anpassung durch einen Fit überhaupt möglich ist. Die Art der Regression ist so zu wählen, dass nur möglichst wenige Größen ermittelt werden müssen. Das ist relativ einfach möglich,

da das Aluminium im betrachteten Wellenlängenbereich keine optischen Übergänge aufweist. Die Literaturwerte [Sentech1996] für n und k von Al wurden in eine Potenzreihe zweiten Grades entwickelt und die Koeffizienten bestimmt. Diese Werte dienen als Ausgangsbasis für den Fit zur Bestimmung der Parameter für das konkrete Substrat.

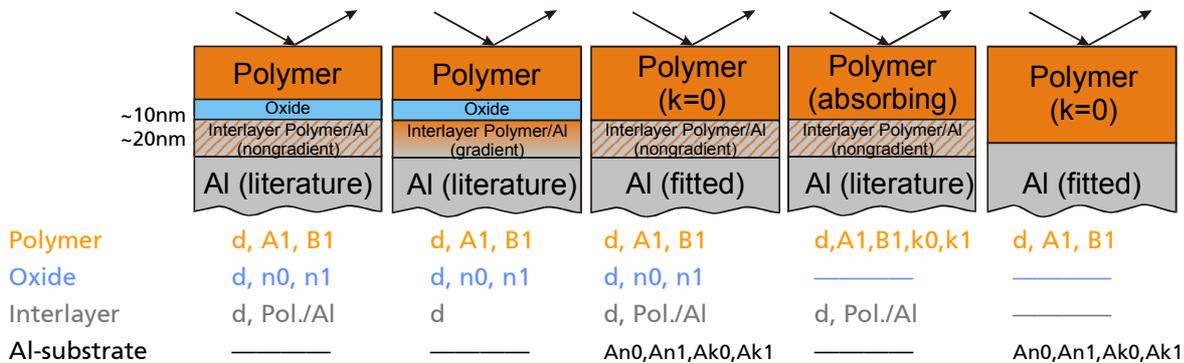


Abb. 12: Verschiedene getestete Modell-Stacks zur ellipsometrischen Behandlung polymerer Schichten auf Al-Substraten. Unter den Bildern sind die jeweils zu bestimmenden Parameter aufgelistet.

- Auf die Behandlung eines Interlayers zwischen Aluminiumoxid und Polymer wird verzichtet, da beide Materialien einen sehr ähnlichen Brechungsindex besitzen. Ein Interlayer wirkt sich optisch praktisch nicht aus.
- Der Oxidlayer kann aus dem gleichen Grund ganz weggelassen werden, dann wird die Polymerschichtdicke geringfügig zu groß bestimmt, was sich bei der Berechnung des CTE praktisch nicht auswirkt.
- Für die optischen Eigenschaften der Oxidschicht (wenn berücksichtigt) werden Literaturdaten verwendet.
- Zur Behandlung des Interlayers zwischen Aluminium und Luft bzw. Aluminium und Oxid, bzw. Aluminium und Polymer wird nur das Bruggemann-Modell verwendet. In diesem Modell gehen beide Phasen symmetrisch ein. Es wird üblicherweise zur Beschreibung dieser Art von Mischlayer (effective medium model = EMA-layer) an einer Phasengrenze verwendet. Der EMA-layer kann in zwei Formen angewendet werden: als Gradientenlayer oder als Layer mit einheitlichem (gemischtem) Brechungsindex. Im zweiten Fall muss der Anteil der beiden Phasen bestimmt bzw. vorgegeben werden. Es wurde in der Regel ein einheitlicher Layer verwendet und das Verhältnis meist auf 0.5 festgelegt. Die Behandlung eines Gradientenlayers ist rechenzeitintensiv und führt zu keiner Verbesserung im Fit.

Die zu bestimmenden Parameter sind dann die jeweils ersten beiden Koeffizienten für n und k für Aluminium und die Dicke des Interlayers. Alle anderen Parameter sind von untergeordneter Bedeutung für die Güte des Fittes. Trotz dieser Einschränkungen bleiben noch mehrere Möglichkeiten der Bestimmung dieser Modellparameter bei Raumtemperatur. Letztlich wurden folgende zwei Verfahren angewendet:

- Es wird nur die Messung des blanken Substrates herangezogen, um nach dieser Prozedur die Parameter für die optischen Größen für das Aluminium zu bestimmen. Mit fixen Werten werden im nächsten Schritt die Parameter der Polymerschicht (Dicke und Brechungsindex) und die Dicke des Interlayers bestimmt. (Die Dicke der Interlayerschicht (Aluminium/Luft oder Aluminium/Oxid), die ohne Polymerschicht bestimmt wurde, kann hier nicht verwendet werden.) Die Proben waren so hergestellt worden, dass beim spincoating polymerfreie Stellen verblieben.

- Die Parameter für das Aluminium und den Interlayer werden in einem Schritt aus der Messung mit Substrat mit Polymerschicht ermittelt. Dafür werden die (für Raumtemperatur bekannten) optischen Größen für das Polymer als gegeben betrachtet.

Die erste Variante ist das übliche Vorgehen, die zweite führte allerdings meist zu einem besseren Fit für die Probe mit Schicht. Die Bestimmung erfolgte immer anhand von Mehrwinkelmessungen bei Raumtemperatur nach Beendigung der eigentlichen Temperaturmessung, um die eventuelle Änderungen der Substrateigenschaften bei der Messtemperatur zu berücksichtigen. (Der Vergleich von Messungen des ungecoateten Substrates vor und nach der Messung über der Temperatur zeigt geringe aber messbare Änderungen der optischen Größen.) Für jede Probe muss der konkrete Weg neu überprüft werden. Das Kriterium für die Güte der Parameterbestimmung ist die Güte des Fittes und die physikalische Relevanz der ermittelten Parameter. Es traten hier keine prinzipiellen Widersprüche der so ermittelten Modellparameter zu den Erkenntnissen aus anderen Untersuchungen über den Schichtaufbau (z.B. Rauigkeit der Substratoberfläche) auf. Die so erreichte Fitgüte ist für Schichten auf Aluminium gut, allerdings doch deutlich schlechter als für Schichten auf Si. Die verbleibenden Unsicherheiten, die schlechtere Fitgüte und andere prinzipielle Faktoren wirken sich sehr stark auf die Genauigkeit der Bestimmung der thermischen Ausdehnung der Schicht aus (s. Abschnitt 4.6.3). Das letzte Kriterium für die Güte der ermittelten Parameter ist der Verlauf der thermischen Ausdehnung der Schicht unter Zugrundelegung dieser Parameter. Damit kann die Methode der T-Ellipsometrie zudem zur Kontrolle der aufgestellten ellipsometrischen Modelle dienen, die sonst (anhand von Raumtemperaturmessungen) nur schwer beurteilt werden können.

Für die Auswertung der Messung über der Temperatur wurden die so ermittelten Parameter für das Substrat und den Interlayer konstant gehalten und nur Dicke und Brechungsindex (2 Parameter für die Dispersion) der Schicht gefittet. Eine Temperaturabhängigkeit der optischen Größen für das Substrat konnte nicht berücksichtigt werden. Testmessungen zeigten allerdings, dass die Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit bei Aluminium einen weit geringeren Einfluss als für Si auf die Bestimmung der thermischen Ausdehnung einer Schicht hat, auf Grund der ganz unterschiedlichen Verhältnisse der optischen Größen von Polymer und Substrat.

3.5 T-Abhängigkeit der optischen Eigenschaften verschiedener Substratmaterialien

3.5.1 Prinzip der Bestimmung

Für die Aufstellung eines temperaturabhängigen ellipsometrischen Modells erwies es sich als notwendig, temperaturabhängige optische Größen für das Substrat zu verwenden. Diese Werte liegen in der Literatur für den interessierenden Temperaturbereich in der geforderten Genauigkeit nicht vor und mussten deshalb selbst bestimmt werden. Nachteilig ist dabei, dass die Substratoberfläche oft oxidterminiert ist. Die Oxiddicke muss deshalb vorher bestimmt und bei der Bestimmung der optischen Größen berücksichtigt werden. Kontaminationen auf der Substratoberfläche müssen ebenfalls entfernt werden, da selbst Dicken im Å-Bereich das Ergebnis signifikant beeinflussen (s. Abschnitt 3.5.2). Dazu werden die Substrate direkt vor der Messung auf eine Temperatur oberhalb der maximalen Temperatur erhitzt. Dieser Vorgang wurde bei Si-Wafern optimiert, wobei mehrere Bestimmungen vorgenommen wurden. Die

Bestimmung der temperaturabhängigen optischen Größen für Substrate aus Au-Aufdampfschichten und für Woodsches Metall erfolgte dann nur einmalig gemäß dieser Prozedur. Für Al-Aufdampfschichten konnten keine temperaturabhängigen Größen bestimmt werden. Dieses Substrat ist ellipsometrisch viel schwieriger zu behandeln (s. Abschnitt 3.5.4). Die Wellenlängenabhängigkeit der optischen Größen von Al wurde dabei parametrisiert. Eine Entkopplung und Einbeziehung zusätzlicher Parameter für die Temperaturabhängigkeit übersteigt die derzeitigen Möglichkeiten der Software. Messungen zeigten außerdem auch nur eine geringe Änderung der optischen Größen von Al mit der Temperatur, deren Vernachlässigung in diesem Fall sich kaum auf die Bestimmung der thermischen Eigenschaften des Polymerfilmes auswirkt.

Die Bestimmung der optischen Größen über der Temperatur selbst ist sehr zeitaufwendig, da hier die Umwandlung der ellipsometrischen Winkel in die optischen Größen für jede Wellenlänge bei jedem Temperaturpunkt einzeln durchgeführt werden muss. Die Messung erfolgte im Abstand von 5K bis zu einer Temperatur von 300°C. Das Ergebnis ist eine Matrix über der Temperatur und der Wellenlänge jeweils für n und k . Diese Abhängigkeiten wurden über der Wellenlänge einer Mittelung und über der Temperatur einer Regression (Polynom 2. Grades) unterzogen, um den Einfluss des statistischen Rauschens der Einzelmessung zu minimieren. Die Regression über der Temperatur ist auf jeden Fall notwendig, da sonst bei der Bestimmung der thermischen Ausdehnung der Schicht schon durch die Substratbestimmung ein statistisches Rauschen der Ausdehnungskurve auftreten würde (Abb. 13). Das Endergebnis wird in einem File-Layer konvertiert, der von der Fitsoftware verwendet werden kann.

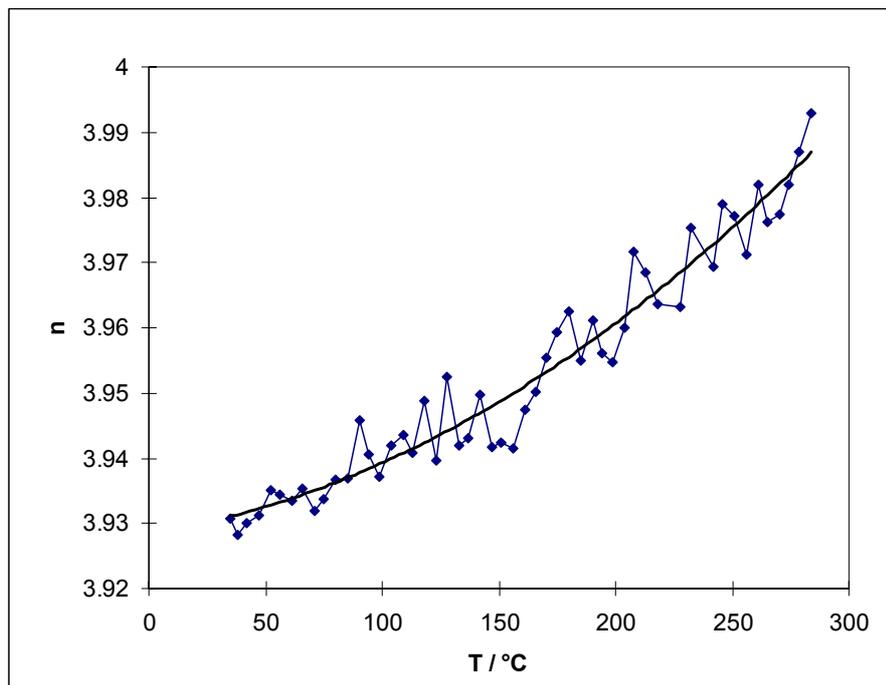


Abb. 13: Temperaturabhängigkeit des Verlaufes des Brechungsindex für Si bei 600 nm Wellenlänge. Die Abbildung zeigt die Streuung der Messwerte und den Verlauf der Regression zweiten Grades (s. Text)

3.5.2 Si-Wafer

Für alle Untersuchungen wurde weitgehend der gleiche Wafertyp (4" <100>) verwendet. Es konnte innerhalb der Genauigkeit des Ellipsometers keine exemplarabhängige Streuung in den optischen Materialparametern gefunden werden. Die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit

der optischen Eigenschaften kann deshalb prinzipiell einmalig für den gewünschten Temperaturbereich durchgeführt werden.

Für Si liegen die optischen Größen in einem Bereich, der für die Genauigkeit der Ellipsometermessung ungünstig ist (Δ in der Nähe von 180° - Die Messung eines Wafers plus Schicht hat dagegen eine größere ellipsometrische Genauigkeit). Es muss deshalb ein großer Aufwand getroffen werden, um die ellipsometrischen Winkel sehr genau zu messen. Der Wafer wurde zur Kontrolle mehrfach erhitzt, um die Reproduzierbarkeit der Messung zu testen. Dabei wurde ein Einfluss von Kontaminationen auf der Substratoberfläche auf die ellipsometrische Messung festgestellt. Diese Kontaminationen verdampfen bei Erhitzen und benötigen mehrere Stunden, um sich wieder festzusetzen. Die Bestimmung der Substrateigenschaften erfolgte deshalb kurz nach dem Tempern des Substrates.

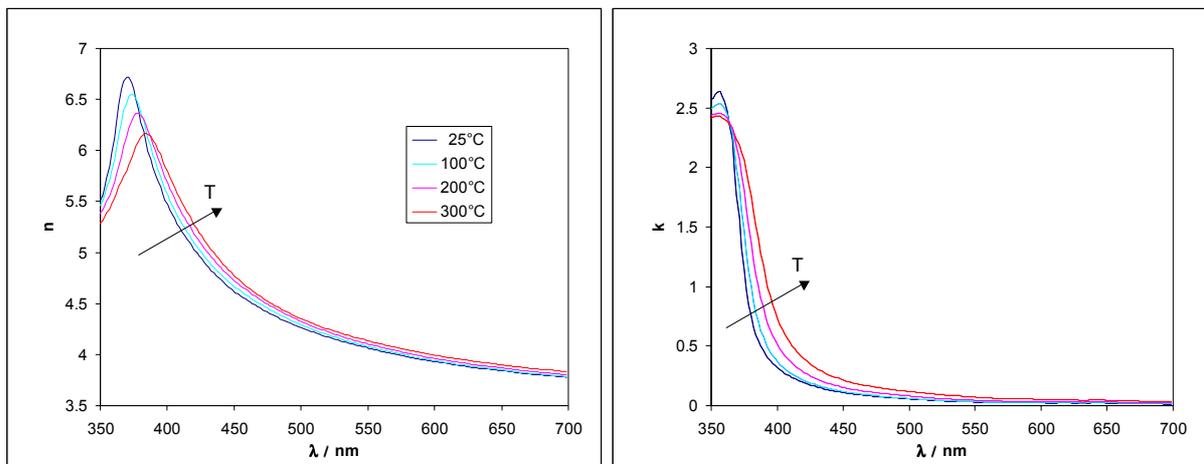


Abb. 14: Temperaturabhängigkeit des spektralen Verlaufs der optischen Größen für Si- $\langle 100 \rangle$ -Wafer, links Brechungsindex, rechts Absorptionskoeffizient

Die Temperaturabhängigkeit der optischen Parameter n und k für Si ist für den Wellenlängenbereich oberhalb 450 nm linear. Diese Abhängigkeit wird in der Praxis auch zur Temperaturmessung ausgenutzt (allerdings bei höheren Temperaturen). Die Bande bei ca. 390 nm verschiebt sich mit der Temperatur zu höheren Wellenlängen und wird schwächer. Abb. 14 illustriert das Ergebnis.

3.5.3 Gold-Aufdampfschichten

In analoger Weise wurde die Temperaturabhängigkeit der optischen Parameter für Aufdampfschichten von Gold auf Si-Wafern bestimmt. Die Schichtdicke ist dabei so dick (>100 nm), dass das Gold undurchlässig für die Strahlung ist und deshalb das Si-Substrat bei der ellipsometrischen Modellbildung nicht berücksichtigt zu werden braucht. Gold hat praktisch keine Oxidschicht, was die Bestimmung der Größen erleichtert. Es gab keine Schwierigkeiten in der Modellbildung etwa durch Oberflächenrauigkeiten. Die ermittelte Temperaturabhängigkeit der optischen Größen für die Goldsubstrate zeigt Abb. 15.

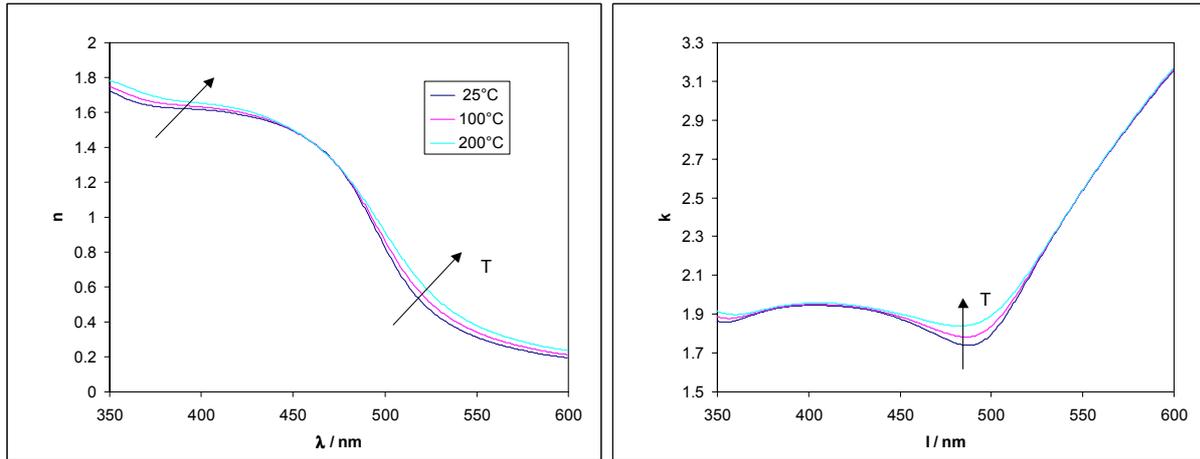


Abb. 15: Temperaturabhängigkeit des spektralen Verlaufs der optischen Größen für Gold-Aufdampfschichten auf Si-Wafer, links Brechungsindex, rechts Absorptionskoeff.

3.5.4 Aluminium-Aufdampfschichten

Für die Untersuchungen auf Al als Substratmaterial wurden Al-Aufdampfschichten auf Si-Wafern verwendet [Hecht1999]. Die Schichten sind ausreichend dick (~200 nm), um das Si-Substrat optisch nicht berücksichtigen zu müssen. Die Temperaturabhängigkeit der optischen Parameter der Al-Aufdampfschichten konnte nicht auf die Art und Weise wie für die Si-Wafer bestimmt werden, da neben dem Material auch die Oberflächenstruktur einen wesentlichen Einfluss auf die gemessenen ellipsometrischen Winkel hat. Ursachen hierfür können u.a. Schwankungen in der Dicke und Beschaffenheit der Oxid-Schicht, der Rauigkeit dieser sowie der Phasengrenze zum polykristallinen Al sein [Hecht1999]

Diese Struktur muss sehr genau bekannt sein, um auf die intrinsischen Größen für das Aluminium rückrechnen zu können. Zudem variieren die gemessenen ellipsometrischen Winkel von Substrat zu Substrat sowie ebenfalls lokal für verschiedene Substratpositionen. Das bedeutet, dass zur Auswertung der Messungen der Polymerschichten auf dem Al-Substrat das ellipsometrische Modell jeweils konkret angepasst werden muss. Dies ist praktisch nur für die Raumtemperaturmessung möglich. Ein Ausweg wäre, die generelle Temperaturabhängigkeit der optischen Größen für das Aluminium zu bestimmen und zu parametrisieren, und dann den für jede Probe mit Polymerschicht bei Raumtemperatur konkret bestimmten Parametersatz (Wellenlängenabhängigkeit) für das Al-Substrat im Fitmodell zu überlagern. Dies übersteigt die momentanen Möglichkeiten der Ellipsometer-Software. Dieses Vorgehen sollte allerdings prinzipiell möglich sein, sofern es gelingt, geeignete Parameter zu finden, bei denen Temperaturabhängigkeit und Wellenlängenabhängigkeit entkoppelt sind.

Um einen Anhaltspunkt für die Größenordnung der Temperaturabhängigkeit zu erhalten und den Fehler, der bei der Bestimmung der thermischen Ausdehnung der Polymerschichten durch die Vernachlässigung dieser Temperaturabhängigkeit entsteht, abschätzen zu können, wurde die Temperaturabhängigkeit der **effektiven** optischen Parameter der Al-Aufdampfschicht gemessen. Die Betrachtung der effektiven optischen Größen ist ein verbreitetes Verfahren zur Veranschaulichung des optischen Verhaltens eines Gesamtsystems. Dabei wird das Substrat, welches tatsächlich aus mehreren Schichten mit unterschiedlichen optischen Eigenschaften besteht, als ein homogenes System angesehen. Dies wird dann als effektives Medium bezeichnet. Für dieses System kann aus den ellipsometrischen Winkeln in die optischen Größen n und k umgerechnet werden. Vergleichende Simulationen von Systemen mit weiteren Schichten, wo das Substrat einmal als effektiv und zum anderen als Schichtsystem behandelt

wird, zeigen, dass ein solches effektives Medium allerdings nicht als Basis (Substrat) für ein System mit zusätzlichen Schichten verwendet werden kann. Besteht das System jedoch nur aus einem Material mit sehr geringen Kontaminationen, Oxidschichten bzw. Rauigkeiten ist der Unterschied zwischen den Materialgrößen und den effektiven Größen nur sehr gering. Die generelle Temperaturabhängigkeit der optischen Größen des Materials sollte dann in der Abhängigkeit der effektiven Größen widergespiegelt werden. Das wurde für die Al-Aufdampfschichten angenommen und dieser Weg beschritten.

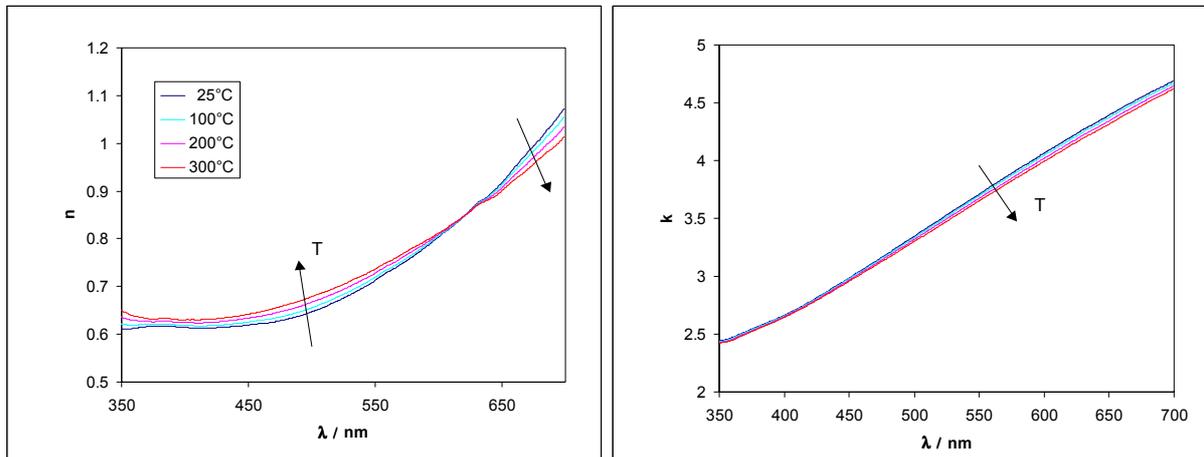


Abb. 16: Temperaturabhängigkeit des spektralen Verlaufs der effektiven optischen Größen für eine Aluminium-Aufdampfschicht, links Brechungsindex, rechts Absorptionskoeffizient

Abb. 16 zeigt das Ergebnis die Bestimmung der effektiven optischen Größen der Al-Aufdampfschichten. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit des effektiven n-k-Spektrums wurden wiederum Mehrfachtemperaturscans durchgeführt. Es konnte kein Einfluss von Kontaminationen gefunden werden. Im Bereich des sichtbaren Lichtes gibt es keine optischen Banden für Aluminium. Die Abhängigkeit von n und k von der Temperatur bei einer festen Wellenlänge ist linear. Bei einer Wellenlänge von 650 nm wurde für den Brechungsindex ein Punkt gefunden, an dem sich die Temperaturabhängigkeit umkehrt. Hier macht sich die Nähe eines optischen Übergangs im nahen Infrarot bemerkbar, der auch für die Abnahme des Absorptionskoeffizientens mit der Temperatur verantwortlich ist. Der Verlauf des effektiven Brechungsindex über der Wellenlänge entspricht in etwa Literaturwerten für Aluminium, dagegen ist der effektive Absorptionskoeffizient viel niedriger ($k(\text{Al}) \sim 8..12$).

Um den Einfluss einer Vernachlässigung dieser Temperaturabhängigkeit auf die Bestimmung der thermischen Ausdehnung einer Polymerschicht auf diesem Substrat zu ermitteln, wurden das Ausdehnungsverhalten für die Schicht einmal mit temperaturabhängigem effektiven Al-Layer im Fitmodell und einmal mit einem bei Raumtemperatur ermittelten effektiven Al-Layer bestimmt. Dabei wurde kein Unterschied im erhaltenen Ausdehnungsverhalten der Schicht festgestellt. Das lässt sich damit erklären, dass sich die optischen Größen von Aluminium und Polymer sehr stark unterscheiden (im Gegensatz zum Si), so dass geringfügige Änderungen in den optischen Größen des Aluminium sich nur wenig im Gesamtsystem auswirken. Der Einfluss von Oberflächenrauigkeiten und deren Änderungen ist gegenüber dem T-Einfluss wesentlich stärker, so dass für die Auswertung der Messungen an Schichten auf diesem Substrat die Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften der Al-Aufdampfschichten vernachlässigt wurde. (Es sollte allerdings noch einmal erwähnt werden, dass diese Unempfindlichkeit des Gesamtmodells gegen Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit

der optischen Größen des Aluminium nur anhand der effektiven optischen Größen für das Al-Substrat überprüft werden konnte.)

3.5.5 Woodsches Metall

Untersuchungen wurden auch mit Woodschem Metall als Substrat vorgenommen. Dieses Metall liegt bei Temperaturen oberhalb 100°C in flüssiger Form vor. Dadurch kann kein thermischer Constraint infolge des CTE-mismatches zwischen Polymer und Substrat auftreten und somit kann der Einfluss des Constraints für starre Substrate untersucht werden. Die Bestimmung der (Temperaturabhängigkeit der) optischen Eigenschaften wurde oberhalb 100°C durchgeführt.

Die Messungen erfolgten in einem flachen Behälter, der einen möglichst guten Wärmekontakt zum Ofen hat. Die Temperatur an der Metalloberfläche wurde mit Schmelzstandard kalibriert.

Auf dem flüssigen Metall bildet sich eine Oxidschicht, deren Enddicke mit der Temperatur wächst. Bei Erstarren des Metalls bildet diese Oxidschicht eine raue Oberfläche, die beim erneuten Schmelzen sich nicht wieder glättet. Diese raue Schicht muss dann mechanisch entfernt werden.

Um den Einfluss einer wachsenden Oxidschicht auf die Bestimmung der optischen Eigenschaften auszuschließen, wurde das Metallbad zuvor bis zur maximalen Temperatur erhitzt und das Ende des Oxidwachstums abgewartet. Die (dann konstante) Oxiddicke wurde aus der Wachstumskurve abgeschätzt und bei der Berechnung der optischen Größen für das Woodsche Metall berücksichtigt. Auf diese Weise konnte ein File-Layer gebildet werden, der Grundlage für die Auswertung von Schichten auf diesem Metall war.

3.6 *Bestimmung der linearen thermischen Ausdehnung CTE und der Glasübergangstemperatur T_g*

Die Ausdehnung von Polymeren ist in den Bereichen zwischen Phasenübergängen weitgehend linear. Dies erlaubt die Bestimmung des linearen CTEs durch einfache lineare Regression der Ausdehnungskurve im entsprechenden Temperaturbereich. Die Bereichsgrenzen wurden für ein Polymer weitgehend konstant gehalten und so gewählt, dass der zu erwartende Glasübergang mindestens 8 K außerhalb liegt. Die Regression erlaubt gleichzeitig eine Bestimmung des statistischen Fehlers für den CTE. Der Gesamtfehler des CTE wird allerdings stärker durch systematische Fehler (Messfehler, Modellfehler) bestimmt.

Die Temperatur am Schnittpunkt der beiden Regressionsgeraden im Glasbereich und im Kautschukbereich des Polymers wird als Glasübergangstemperatur T_g definiert (Abb. 17). Der Schnittpunkt kann sowohl aus dem Verlauf der Schichtdicke als auch aus dem des Brechungsindex bestimmt werden und sollte übereinstimmen (Differenz <1K). Eine eventuell auftretende Abweichung ist durch einzelne fehlerhafte Messpunkte bedingt, die sich in der Dicken- bzw. Brechungsindexkurve verschieden auswirken und die deutlich in den Temperaturkurven zu erkennen und zu korrigieren sind. Bei sehr dünnen Schichtdicken (<50 nm) zeigen sich hier oft größere Differenzen zwischen beiden Werten. Dies zeigt neben anderen Kriterien an, dass die Methode dann an ihre Grenze stößt. Aus dem statistischen Fehler der Bestimmung der Regressionsgeraden lässt sich leicht der Fehler des Schnittpunktes bestimmen. Es sollte bemerkt werden, dass dieser Fehler allein den Fehler für T_g bestimmt; systematische Fehler haben hier praktisch keine Auswirkung.

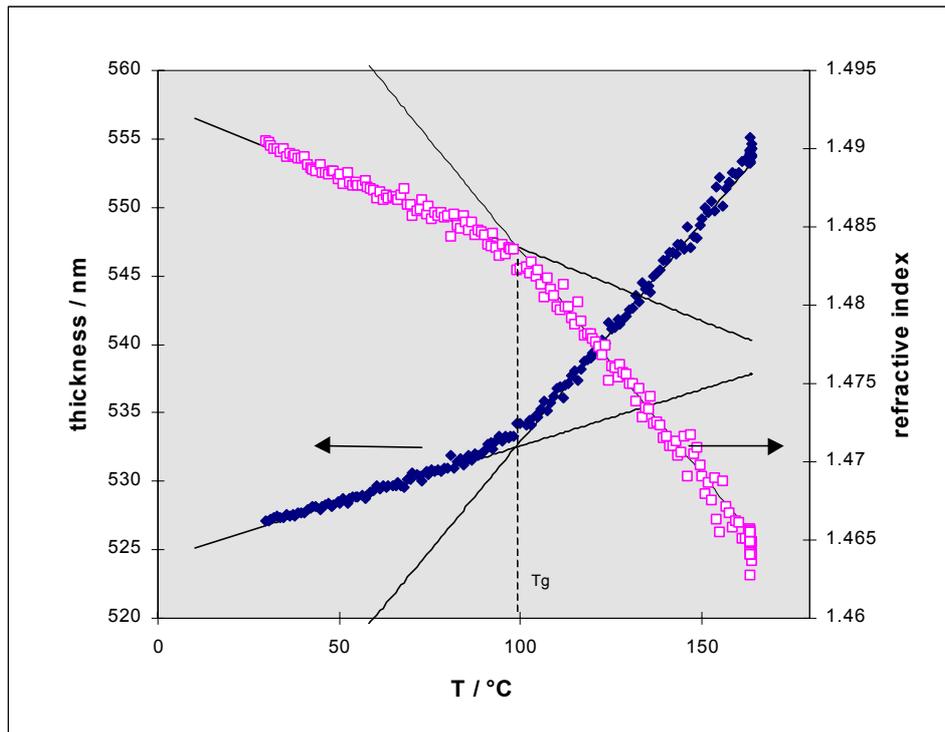


Abb. 17: Prinzip der Bestimmung des Koeffizientens der thermischen Ausdehnung und der Glasübergangstemperatur (Probe 530 nm PMMA auf Si)

3.7 Bestimmung der thermischen Volumen-Ausdehnung (Lorentz-Lorenz)

Der Brechungsindex eines Polymers wird von der Art und Zahl (Dichte) der mit der elektromagnetischen Strahlung wechselwirkenden Zentren bestimmt. Wenn sich die Art der Zentren nicht ändert (z.B. durch chemische Reaktionen, thermischer Abbau) sind Änderungen im Brechungsindex allein durch die Änderung der Dichte des Polymers bedingt. Die Beziehung zwischen Dichte und Brechungsindex wird durch die Lorentz-Lorenz-Beziehung (1880) [Römpf1997] beschrieben:

$$R_{mD} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{3\pi}{4} N_A \cdot \alpha \quad (10)$$

Hierbei ist R_m die sogenannte Mol.-Refraktion, M die Molmasse des Stoffes in Gramm, ρ dessen Dichte, α die Polarisierbarkeit der Teilchen (der Elektronen und Atomkerne) und N_A die Avogadro'sche Zahl. Die Refraktion ist nur von der chemischen Struktur der Moleküle abhängig und bleibt deshalb, wenn keine chemischen Reaktionen ablaufen, konstant. (Dieser Zusammenhang wurde früher oft umgekehrt zur Strukturaufklärung herangezogen; z.B. haben Kohlenstoffatome, die Doppelbindungen zu anderen Atomen aufweisen, eine andere atomare Refraktion als bei ausschließlichen Einfachbindungen.) Tritt noch Anregung von permanenten Dipolwechselwirkungen hinzu, muss die Gleichung zur Debye-Clausius-Mosotti-Gleichung (1912) erweitert werden:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\bar{\alpha} + \frac{\bar{\mu}^2}{3kT} \right) \quad (11)$$

Dabei beschreibt μ die permanenten Dipolmomente, k ist die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur und ε die Dielektrizitätskonstante, wobei für unmagnetische Materialien $\varepsilon = n^2$ gilt. Solche Anregungen der permanenten Dipolmomente treten aber erst im Infraroten auf und müssen hier nicht berücksichtigt werden. Es gilt allein die Lorentz-Lorenz-Beziehung, die im untersuchten Wellenlängenbereich daher keine temperaturabhängigen Terme aufweist. Es besteht somit für Dichteänderungen durch thermische Ausdehnung ein einfacher Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Dichte ρ (bzw. spezifischem Volumen v):

$$v = 1 / \rho = C (n^2 - 1) / (n^2 + 2) \quad (12)$$

Die Konstante C kann leicht aus dem Brechungsindex und der Dichte bei Raumtemperatur ermittelt werden.

Der Temperaturverlauf des Brechungsindex bei der Wellenlänge 583 nm wurde auf die beschriebene Art in den Temperaturverlauf des spezifischen Volumens umgerechnet. Daraus lässt sich ein weiterer thermischer Ausdehnungskoeffizient, der thermischen Volumenausdehnung (analog wie für den CTE) ermitteln. Diese Möglichkeit wurde bereits in der Literatur zur Untersuchung der Volumenrelaxation während physikalischer Alterung genutzt [Robertson1998]. Die VTE bestimmt somit in einzigartiger Weise die Ausdehnungskoeffizienten für Schichtausdehnung normal zur Schichtebene und den Volumenausdehnungskoeffizienten.

3.8 Vergleich der Bestimmung der Glasübergangstemperatur mittels T-Ellipsometrie mit anderen thermophysikalischen Untersuchungsmethoden für Bulk-Materialien

Zur Untersuchung des viskoelastischen Verhaltens von Bulk-Materialien wird üblicherweise die Dynamisch-Mechanische-Analyse eingesetzt. Diese Methode nutzt im Vergleich zur T-Ellipsometrie einen anderen physikalischen Effekt zur Definition der Glasübergangstemperatur: während bei der T-Ellipsometrie in analogerer Weise wie bei der TMA die Temperatur, bei der eine Änderung in der linearen thermischen Ausdehnung auftritt, bestimmt wird, werden bei der DMA die Temperaturlage charakteristischer Merkmale im Kurvenlauf von Speichermodul, Verlustmodul oder $\tan\delta$ ausgewertet. Die Werte für ein Material sind dabei unterschiedlich. Um die Ergebnisse beider Methoden vergleichen zu können, muss die Differenz zwischen den Glasübergangstemperaturen beider Methoden ermittelt werden. Dazu dienen Untersuchungen an Bulk-Material.

Abb. 18 und Abb. 19 illustrieren dazu das Herangehen am Beispiel des Polymers RTX366. Zur Untersuchung der linearen Ausdehnung von Bulk-Material dient die klassische TMA (Thermisch-Mechanische-Analyse). Diese Methode nutzt den gleichen Effekt wie die T-Ellipsometrie; die Ergebnisse sind also miteinander vergleichbar. Allerdings kann bei der TMA die Bestimmung der Glasübergangstemperatur nicht aus der Auswertung der Bereiche der linearen Ausdehnung ober- und unterhalb T_g erfolgen, da die Ausdehnungskurve in der Nähe des Glasüberganges einen Offset aufweist.

Dieser Offset kann durch die Relaxation innerer thermischer Spannungen bei der Probenherstellung bedingt sein, die auch durch ein Tempern der Probe nicht vollständig beseitigt sind. Eine andere Ursache ist die elastische Verformung der Probe durch die (messbedingt notwendig) aufgebrachte Last bei der Änderung des Moduls der Probe während des Durchganges durch den Glasübergang. Die Bestimmung von T_g erfolgt deshalb üblicherweise aus dem Verlauf des Koeffizientens der linearen thermischen Ausdehnung (=Ableitung der Ausdehnung nach der Temperatur). Der Offset wird dabei in einen Peak überführt und kann von der Auswertung ausgeschlossen werden. Oberhalb von 230°C nimmt

von der Auswertung ausgeschlossen werden. Oberhalb von 230°C nimmt der CTE scheinbar wieder etwas ab. Das ist ein Artefakt, der von dem beginnenden Abbau herrührt.

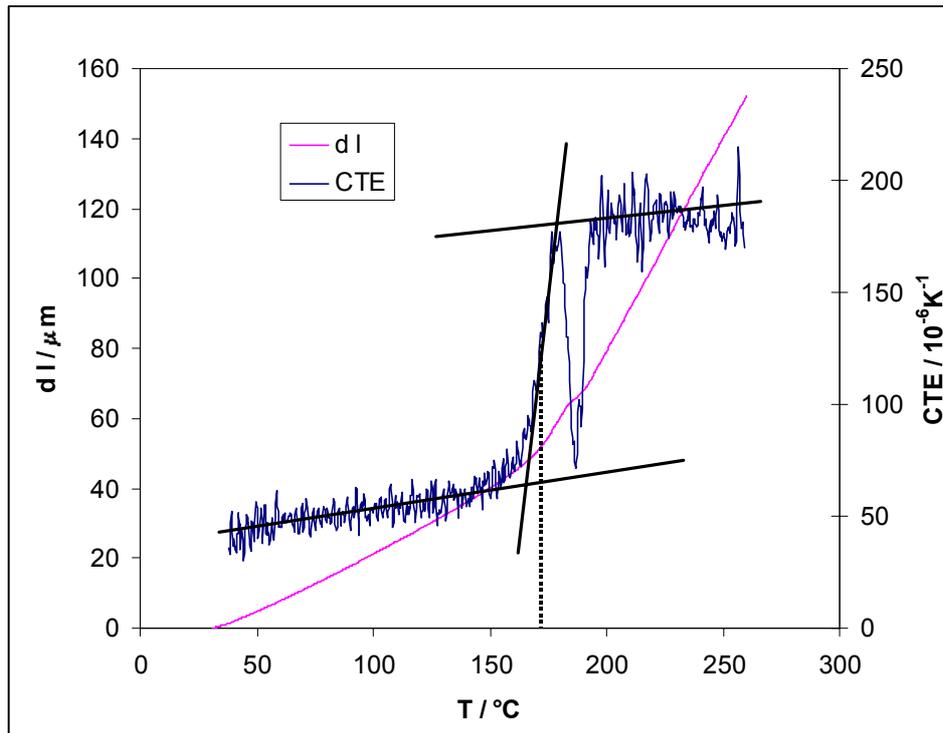


Abb. 18: Verlauf der thermischen Ausdehnung und des CTE von Bulk-RTX366 (TMA-Messung) und Prinzip der T_g -Bestimmung bei der TMA. Die Verringerung des Moduls $<10\text{MPa}$ beim Glasübergang führt unter der Last zu einer geringen elastischen Verformung der Probe, die sich in einem Offset in der Ausdehnungskurve und dementsprechend zu einem negativem Peak in der CTE-Kurve äußert. Um den Einfluss der Verformung zu korrigieren, erfolgt die T_g -Bestimmung aus einer korrigierten CTE-Kurve.

Diese Herangehensweise zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur aus der TMA-Messung ist in Abb. 18 veranschaulicht. Der Verlauf des CTE oberhalb des Relaxationspeaks (und unterhalb) wird linearisiert und der Verlauf zu tieferen Temperaturen hin extrapoliert, um den Einfluss der Offsetpeaks zu korrigieren. Die Mitte des sprunghaften Anstieges des CTE zwischen beiden Bereichen wird als T_g definiert. Für das Polycyanurat aus RTX366 ergibt sich demnach ein Wert von $T_g = 175^\circ\text{C}$.

Der Bestimmung der Glasübergangstemperatur einer Bulk-DMA-Messung erfolgt am eindeutigsten durch Bestimmung des Maximums aus dem $\tan\delta$ Verlauf (Abb. 19). Hier ergibt sich für RTX366 für die Glasübergangstemperatur $T_g = 202^\circ\text{C}$. Die DMA- T_g -Bestimmung ergibt demnach einen 25 bis 30K höheren Wert für das T_g von RTX366. Alternativ kann die Bestimmung der Glasübergangstemperatur auch aus der Position des Maximums im Verlauf der G'' -Kurve ($T_g = 187^\circ\text{C}$) oder dem Onset im Verlauf der G' -Kurve ($T_g = 185^\circ\text{C}$) erfolgen.

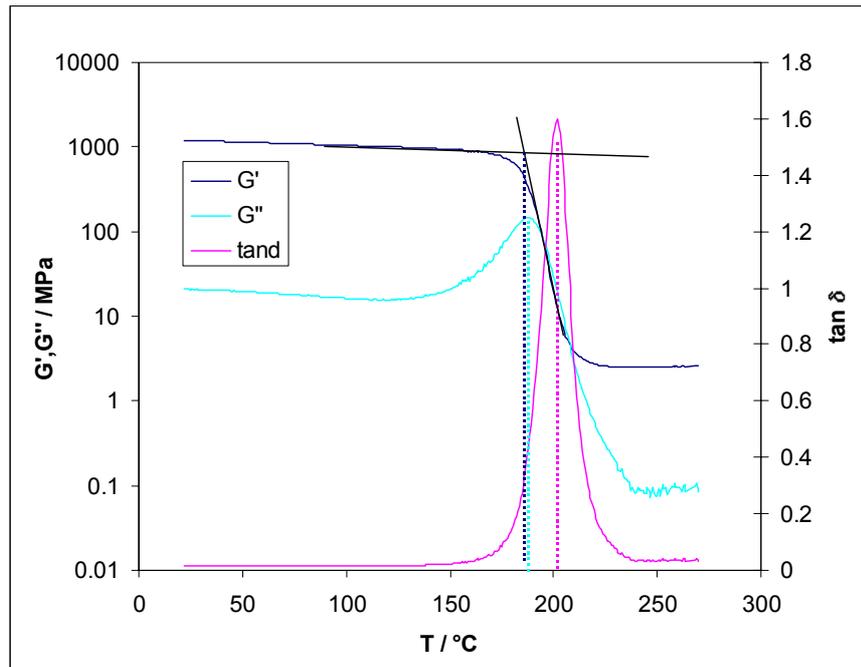


Abb. 19: Temperaturverlauf von Modul und $\tan\delta$ von Bulk-RTX366 (DMA-Torsion) und verschiedene Definitionen der Glasübergangstemperatur

3.9 Thermal mismatch: Einfluss auf den CTE und Beziehung zwischen linearer und Volumen-Ausdehnung

T-Ellipsometrie erlaubt damit in wohl einmaliger Art die gleichzeitige Bestimmung von linearer thermischer Ausdehnung in einer Richtung (hier senkrecht zur Filmebene) und thermischer Volumenausdehnung. Die Volumenausdehnung ist für einen freien Körper dreimal so groß wie die lineare Ausdehnung. Ein abweichendes Verhältnis kann damit zur Analyse innerer Spannungen herangezogen werden [Hodge1997] (oder zur Kontrolle der Messergebnisse).

Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von ungefüllten Polymeren und Si-Substrat (als Grundlage für die Al-Aufdampfschichten) unterscheiden sich um mehr als eine Größenordnung. Es kommt deshalb zum Aufbau von inneren Spannungen im Polymer während Temperaturänderungen (thermal mismatch). Da die Netzwerkpolymere bei hohen Temperaturen ausgehärtet werden, treten die Spannungen beim Abkühlvorgang auf (Zugspannung). Bei Linearpolymeren, die bei Raumtemperatur aufgeschleudert werden, sind die Verhältnisse umgekehrt (Druckspannung). Die prinzipiellen Betrachtungen zur Auswirkung auf den Koeffizienten der Ausdehnung sind von der Richtung der Spannungen allerdings nicht betroffen.

Zur Herleitung der Korrekturen für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten einer Schicht auf einem starren Substrat dienen folgende einfache spannungs-mechanische Betrachtungen:

Elastische Verformung:

Für ein isotropes Material unter elastischer Verformung gilt das Hookesche Gesetz:

$$\varepsilon_{kk} = 1/E (p_{kk} - \nu p_{ll} - \nu p_{mm}) \quad (13)$$

$$\gamma_{mm} = 1/G \tau_{kl} \quad k, l, m = x, y, z \quad (13')$$

$$E = 2G(1+\nu) \quad (14)$$

Dabei bezeichnet E den E-Modul, G den Schubmodul und ν die Poissonzahl des Materials, p die Zugspannung und τ die Schubspannung und ε und γ sind die entsprechenden Verformungen.

Angewendet auf zwei Fallbeispiele folgt für das Verhältnis der Längenänderung in den verschiedenen Raumrichtungen:

$$\begin{aligned} \text{Einfacher Zug:} \\ p_{xx}=p, p_{yy}=p_{zz}=0 \\ \varepsilon_{zz}=\varepsilon_{yy}=-\nu p/E \quad \varepsilon_{xx}=p/E \\ \varepsilon_{zz}=\varepsilon_{yy}=-\nu \varepsilon_{xx} \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \text{Druck/Zug von 2 Seiten:} \\ p_{xx}=p_{yy}=p, p_{zz}=0 \\ \varepsilon_{zz}=-2\nu p/E \quad \varepsilon_{yy}=\varepsilon_{xx}=(1-\nu)p/E \\ \varepsilon_{zz}=-2\nu/(1-\nu) \varepsilon_{xx} \end{aligned} \quad (16)$$

freie lineare thermische Ausdehnung:

$$\varepsilon_{ii,T} = \alpha_{lin} \Delta T \quad (17)$$

lineare thermische Ausdehnung unter thermisch bedingtem Constraint:

Es wird vorausgesetzt, dass die Ausdehnung in x-,y-Richtung der Schicht gleich der thermischen Ausdehnung des Substrates (Si) ist (vollständige Haftung). Der dadurch bedingte Constraint soll über die gesamte Schichtdicke wirken ($d \ll x,y$ -Ausdehnung der Schicht). Dies entspricht Fall Druck/Zug von zwei Seiten.

(Es bezeichnen: α_{si} : lin. thermischer Ausdehnungskoeffizient von Si, α_{lin} : lin. thermischer Ausdehnungskoeffizient des Polymers in z-Richtung, Index σ : Anteil durch Spannung verursacht, Index T: Anteil durch Temperatur verursacht, dieser entspricht dem CTE)

$$\varepsilon_{xx,ges} = \varepsilon_{yy,ges} = \varepsilon_{xx,T} + \varepsilon_{xx,\sigma} = \alpha_{si} \Delta T \quad (18)$$

$$\varepsilon_{xx,\sigma} = \alpha_{si} \Delta T - \varepsilon_{xx,T} = \alpha_{si} \Delta T - \alpha_{lin} \Delta T \quad (18')$$

Die resultierende Verformung in z-Richtung ist dann die Summe aus freier thermischer Ausdehnung des Polymers und resultierender Verformung in z-Richtung durch Spannungen in x- und y-Richtung:

$$\varepsilon_{zz,ges} = \varepsilon_{zz,T} + \varepsilon_{zz,\sigma} \quad (19)$$

mit (18') und (16) in (19) folgt:

$$\varepsilon_{zz,ges} = \varepsilon_{zz,T} - 2\nu/(1-\nu) \varepsilon_{xx,\sigma} \quad (19')$$

und mit (17)

$$\begin{aligned} \varepsilon_{zz,ges} &= \alpha_{lin} \Delta T + 2\nu/(1-\nu) (\alpha_{lin} - \alpha_{si}) \Delta T \\ &= \alpha_{lin} \Delta T (1+\nu)/(1-\nu) - 2\nu/(1-\nu) \alpha_{si} \Delta T \end{aligned} \quad (20)$$

Ergebnis:

$$\alpha_{lin,constrained} = (1+\nu)/(1-\nu) \alpha_{lin,unconst} - 2\nu/(1-\nu) \alpha_{si} \quad (21)$$

$$\alpha_{lin,constrained} \approx (1+\nu)/(1-\nu) \alpha_{lin,unconst} \quad (\text{da } \alpha_{si} < 0.1 \alpha_{\text{Polymer}}) \quad (21')$$

Für einzelne Materialklassen können folgende Werte für die Poissonzahl angenommen werden:

Stoffklasse	Poissonzahl	$(1+\nu)/(1-\nu)$	$2\nu/(1-\nu)$	$(2-4\nu)/(1-\nu)$
Flüssigkeit, Gummi	0.50	3.0	2.0	0
Polycyanurat (Glas)	ca. 0.4	2.5	1.3	0.7
Metall	ca. 0.33	2.0	1.0	1

Volumenausdehnung:

Der Volumenausdehnungskoeffizient ist gleich der Summe der linearen Ausdehnungskoeffizienten in die drei Raumrichtungen:

$$\alpha_{Vol} = \alpha_{lin,x} + \alpha_{lin,y} + \alpha_{lin,z} \quad (22)$$

freie thermische Volumenausdehnung:

$$\alpha_{Vol,unconstrained} = 3 \alpha_{lin,unconstrained} \quad (23)$$

$$\alpha_{Vol,unconstrained} / \alpha_{lin,unconstrained} = 3 \quad (23')$$

thermische Volumenausdehnung für vollständigen Constraint:

$$\alpha_{Vol,constrained} = \alpha_{Si} + \alpha_{Si} + \alpha_{lin,constrained} \quad (24)$$

mit (21)

$$\alpha_{Vol,constrained} = (1+v)/(1-v) \alpha_{lin,unconstrained} + (2-4v)/(1-v) \alpha_{Si} \quad (25)$$

$$\approx (1+v)/(1-v) \alpha_{lin,unconstrained} \quad (25')$$

$$\alpha_{Vol,constrained} \approx 1/3 (1+v)/(1-v) \alpha_{Vol,unconstrained} \quad (26)$$

$$\alpha_{Vol,constrained} \approx \alpha_{lin,constrained} \quad (\text{da } \alpha_{Si} < 0.1 \alpha_{Polymer}) \quad (24')$$

$$\alpha_{Vol,constrained} / \alpha_{lin,constrained} \geq 1 \quad (24'')$$

Bei einem vollständigen Constraint über die gesamte Dicke der Schicht sind (bei Vernachlässigung der thermischen Ausdehnung des Si-Substrates) die thermische Ausdehnung in z-Richtung und die Volumenausdehnung gleich groß (Gl. 24'). Dieses Verhalten ist unabhängig von der Poissonzahl, betrifft also den Gummibereich wie den Glasbereich in gleichem Maße. Ohne Constraint ist der Volumenausdehnungskoeffizient dreimal so groß wie der lineare Ausdehnungskoeffizient. Das Verhältnis beider Koeffizienten kann somit nur zwischen beiden Grenzwerten liegen. Im Gummibereich (Poissonzahl=0.5) ist der Wert der Volumenausdehnung selbst unabhängig von jeglichem Constraint (Inkompressibilität von Flüssigkeiten und idealen Gummis), im Glasbereich wird die Volumenausdehnung durch den Constraint reduziert (Festkörper sind kompressibel) (Gl. (26)). Diese Herleitung ist sicher sehr vereinfacht; sie sollte aber die prinzipiellen Grenzwerte korrekt wiedergeben. Modellierung mittels Finite-Elemente-Analyse führten zu dem gleichen Ergebnis [Lee1996].

Für die polymeren Schichten auf starren anorganischen Substraten liegt, sofern die Schichten haften, praktisch vollständiger Constraint vor. Durch die Methode der T-Ellipsometrie sollten deshalb die ermittelten Werte für den Volumenausdehnungskoeffizienten (Verlauf des Brechungsindex) und den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (Schichtdickenverlauf) gleich sein. Das Verhältnis beider Koeffizienten wurde deshalb ebenfalls immer bestimmt. Ein Wert geringfügig >1 sollte dabei toleriert werden (Vernachlässigung der Substratausdehnung). Ist der Wert deutlich >1 ist das ein Hinweis auf nicht vollständigen Constraint also Enthftung der Schicht. Ein Wert <1 kann theoretisch nicht auftreten.

Die Messungen auf Si-Substraten zeigen dagegen eher einen ca. 5-10% größeren Wert für den linearen gegenüber dem Volumenausdehnungskoeffizienten sowohl im Glas- wie im Gummibereich, also einen Faktor von 0.9. (Die Reproduzierbarkeit der CTE-Bestimmung liegt in der gleichen Größenordnung, dabei ist jedoch (fast) immer der Wert für den linearen Koeffizienten größer.) Dies widerspricht den hier gemachten Aussagen. Dafür gibt es folgende mögliche Ursachen:

1. Es liegt eine ungerechtfertigte Voraussetzung für die Anwendung der Lorentz-Lorenz-Formel vor. Diese Beziehung ist temperaturunabhängig, d.h. es wird zugrunde gelegt, dass sich mit Temperaturänderung nur die Dichte der optischen Oszillatoren ändert, nicht deren Stärke (Dipolmoment). Im betrachteten Wellenlängenbereich kommen für transparente Polymere nur induzierte Dipolmomente in Betracht, deren Stärke intrinsisch temperaturunabhängig ist (Debye Clausius-Mosotti-Gleichung). Allerdings führen die Eigenschwingungen der Moleküle zu Verschiebungen der Eigenfrequenz (Dopplereffekt [Rayleigh1889]), bzw. führen die Felder der Nachbaratome ebenfalls zu geringen Änderungen des Dipolmomentes (statistische Theorie von Condon und Franck [Condon1926, Franck1926]). Beide Effekte werden damit geringfügig vom Abstand der Nachbaroszillatoren also der Dichte beeinflusst. Damit kann theoretisch ein zusätzlicher Beitrag zur Temperaturabhängigkeit erklärt werden. (Für eine Zusammenfassung der Beiträge zur Breite und Verschiebung von Absorptionsbanden s. [Breene1964].)
2. Der ellipsometrische Fit ist geringfügig unkorrekt und der Fehler ändert sich systematisch mit der Temperatur. Ein Problem der ellipsometrischen Messung ist die starke Kopplung von d und n , d.h. es wird in erster Linie das Produkt nd gemessen. Die Entkopplung beider Größen reagiert deshalb sehr sensibel auf Mess- und Modellfehler. Der dabei entstehende Fehler kann sich über den Temperaturbereich für d und n in unterschiedlicher Weise auswirken und damit zu einem unterschiedlich falsch bestimmten Ausdehnungskoeffizienten für beide Größen führen. Da der Effekt unabhängig von der Schichtdicke etwa immer in der gleichen Weise auftritt, kommen nur solche Fehlereinflüsse in Betracht, die systematisch mit der Temperatur einfließen.

Die Effekte aus Punkt 1 sollten allerdings so geringfügig sein, dass sie ellipsometrisch messtechnisch nicht relevant sind. Inwieweit die zweite Erklärung als Ursache in Frage kommt, wird im Abschnitt 3.11 behandelt.

3.10 Flächenmasse der Polymerschicht

Aus dem Wert für die Schichtdicke und dem berechneten Wert für die Polymerdichte kann in einem weiteren Schritt auf einfache Art die Masse der Schicht pro Fläche m berechnet werden:

$$m = \rho d \quad (27)$$

Dies gilt natürlich auch nur, wenn die Voraussetzungen für die Berechnung der Dichte gegeben sind. Da, wie im vorigem Abschnitt aufgezeigt, eine thermische Ausdehnung der Schicht in der Schichtebene (und damit Massetransport in der Schichtebene) zu vernachlässigen ist, ist die Flächenmasse synonym mit der Gesamtmasse der Schicht. Mit dem Verlauf der Masse der Schicht über der Temperatur existiert eine weitere wichtige Informationsquelle, mit der sehr einfache Prozesse, die zu einem Masseverlust führen, detektiert werden können. Wenn die Bestimmung der Masse mit ausreichender Genauigkeit möglich ist (siehe Abschnitt 3.10), dann kann mittels T-Ellipsometrie ermittelt werden, ob thermische Ausdehnung (bzw. Schrumpfung) mit einem Masseverlust bzw. einer Massezunahme ablaufen. Damit können thermophysikalische Vorgänge (thermische Ausdehnung, physikalische Alterung) bzw. chemische Vorgänge (Härtungsschrumpf), welche durch Konstanz der Masse gekennzeichnet sind, und physikochemische Vorgänge (Aufnahme bzw. Abgabe von Lösungsmittel, thermischer Abbau), welche sich durch eine Masseänderung auszeichnen, auseinander gehalten werden. Das ist von

großer Bedeutung, denn Masseverlustprozesse sind aus dem Signal der thermischen Ausdehnung (bzw. Schrumpfung) allein nicht ohne weiteres ablesbar (s Abb. 20).

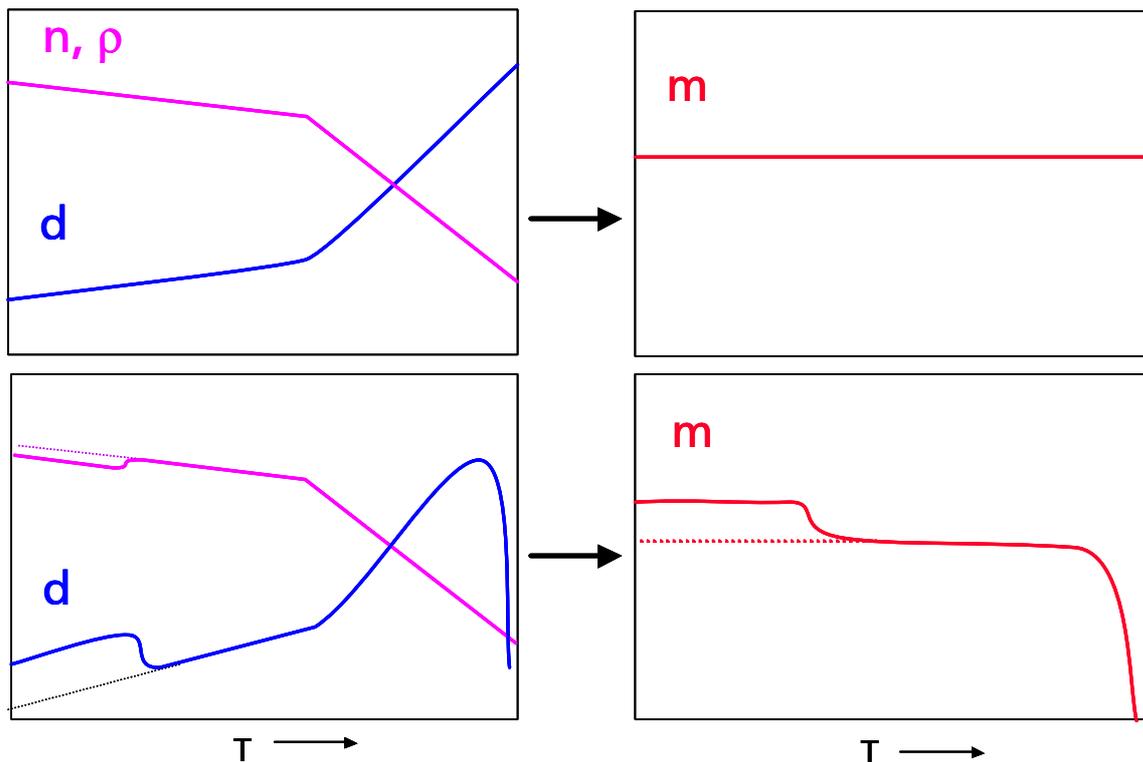


Abb. 20: Prinzipieller Verlauf von Schichtdicke, Brechungsindex und berechneter Masse der Schicht über der Temperatur für Prozesse ohne (oben) und mit (unten) Masseverlust

3.11 Mess- und Modellfehler und deren Einfluss auf CTE, T_g und m

Wie oben erläutert (s. Abschnitt 3.1) bedarf die spektroskopische Ellipsometrie eines zusätzlichen Auswerteschrittes: der Aufstellung eines optischen Modells und der Anpassung der Modellparameter, die u.a. die zu untersuchenden Materialgrößen darstellen, mit Hilfe eines Fitalgorithmus an die Messgrößen (Ψ, Δ). Für das Aufstellen eines die Realität möglichst gut widerspiegelnden Modells sind eine große Erfahrung des Experimentators und oft zusätzliche Informationen über das Schichtsystem notwendig. Die Notwendigkeit zur Modellbildung führt somit zu zusätzlichen Fehlerquellen. Die temperaturabhängigen Messungen führen zu diversen weiteren Fehlermöglichkeiten. In diesem Abschnitt werden alle wesentlichen Fehlerquellen untersucht und wenn möglich deren Einfluss quantifiziert.

Die typische Messaufgabe ist die Bestimmung von Schichtdicke und Brechungsindex (2 Parameter) der Schicht bei bekannten Substratparametern aus dem Verlauf der beiden ellipsometrischen Winkel. Deshalb wirkt sich jeder Fehler sowohl in den Messgrößen als auch im Modell als Fehler der zu bestimmenden Schichtparameter aus. Modellfehler sind dabei Fehler in der Art des aufgestellten Modells (fehlende oder falsche Schichten) und Fehler in den Werten der optischen Parameter der als bekannt angesehen Layer.

Diese Bemerkungen gelten für jede ellipsometrische Messung. Für temperaturabhängige Messungen kann eine Variation der Fehlereinflüsse mit der Temperatur zu veränderten Fehlern der Schichtparameter führen, d.h. das Ausdehnungsverhalten wird ebenfalls fehlerhaft beeinflusst.

Auf folgende Fehlerquellen wird anschließend genauer eingegangen:

- Genauigkeit der ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ
- Genauigkeit der Bestimmung der Substrateigenschaften
- Genauigkeit der Separierung von d und n
- Probenlageänderung – Tilt
- Thermische Luftfluktuationen

3.11.1 Intrinsische Genauigkeit der ellipsometrischen Messung

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Schichteigenschaften führt zu einer deutlich verschärften Anforderung an die Genauigkeit der Messung (und der Kenntnis des Schichtaufbaus bzw. der Genauigkeit der fixen Modellparameter) gegenüber Routinemessungen, da Variationen z.B. in der Schichtdicke im Sub-nm-Bereich genau bestimmt werden müssen. Die korrekte Einstellung der Messparameter ist also von großer Bedeutung. Im folgenden soll deshalb etwas genauer auf den ellipsometrischen Messprozess eingegangen werden.

Die Bestimmung der ellipsometrischen Winkel erfolgt wie jede Messung mit endlicher Genauigkeit: Für das SENTECH-Ellipsometer werden folgende Genauigkeiten angegeben: $\Delta \Delta = 0.1^\circ$, $\Delta \Psi = 0.05^\circ$. Dies sind allerdings durchschnittliche Werte. Die Auswirkung auf die Bestimmung der eigentlichen Schichtparameter ist stark nichtlinear. Wie in Abschnitt 4.10.2. gezeigt wird, tragen unterschiedliche Wellenlängenbereiche in unterschiedlichem Maße zur Genauigkeit des Fittes bei. Dabei geht der Kurvenlauf in einem engen Bereich um die Maxima in Ψ sehr stark in das Fitergebnis ein, während die (breiteren) Bereiche um die Minima wenig bis gar nicht das Fitergebnis (insbesondere die getrennte Bestimmung von Schichtdicke und Brechungsindex der Schicht) beeinflussen. (Dieser Teil des Kurvenverlaufs wird besonders durch die optischen Eigenschaften des Substrates beeinflusst.) Es ist deshalb die Genauigkeit der ellipsometrischen Messung bei hohen Ψ -Werten und bei Δ -Werten in der Nähe von 180° bzw. 360° , welche die Genauigkeit des Fittes bestimmen. Leider sind dies auch die Winkelbereiche, für die die Bestimmung der ellipsometrischen Winkel am kritischsten ist.

Das Ellipsometer erlaubt eine breite Variation der Messbedingungen:

- Messung mit/ohne Retarder
- Korrektur des Polarisationsgrades
- Messung mit/ohne Cutoff-filter
- Stellung des Polarisators
- Blendenöffnung/Größe des Messfleckes
- Integrationszeit
- Anzahl der Analysatorsteps
- Anzahl der Messzyklen
- Anzahl der Mess-Runden (Rounds)
- Wellenlängenbereich
- Wellenlängenauflösung

▪ Einfallswinkel/Mehrwinkelmessung

Idealerweise sollte eine Variation der Messbedingungen das Messergebnis natürlich nicht beeinflussen. In der Realität kommt es allerdings zum Teil zu gravierenden Einflüssen. Für die konkrete Messaufgabe muss deshalb die optimale Einstellung gefunden werden.

Retarder/Polarisationsgradkorrektur:

Der Retarder hat zwei Aufgaben:

- Erhöhung der Genauigkeit der Messung von Δ in der Nähe von 180° und 360° (Messung von $\sin(\Delta)$ i.Ggs. zu $\cos(\Delta)$ bei Messung ohne Retarder) und die Festlegung des Quadranten, also Δ größer oder kleiner 180° ;
- Bestimmung des Polarisationsgrades und damit Möglichkeit der Korrektur der Messung bezüglich Depolarisationseffekten schon während der Messwertaufnahme.

Eine Messung besteht dann aus zwei Einzelmessungen mit und ohne Retarder. Der Retarder wird mechanisch ein- und ausgeklappt und muss temperiert werden. Nachteile sind: Existenz einer zusätzlichen Fehlerquelle durch die notwendige Eichung des Retarders und Schwankungen in der Temperierung besonders bei Langzeitmessungen, verdoppelte Messzeit, die theoretischen Voraussetzungen wie Konstanz der Lichtintensität sind besonders bei hohen Temperaturen (verursacht durch Luftfluktuationen) nicht immer gegeben. Diese Fehlermöglichkeiten können besonders bei Berücksichtigung der Polarisationsgradkorrektur zu Sprüngen in den Messkurven in den Ψ -Maxima führen (hier wirkt die Korrektur insbesondere) und müssen dann korrigiert werden, da gerade diese Messpunkte extrem das Fitergebnis beeinflussen. Es gibt keine Alternative zur Benutzung des Retarders, da die Messung ohne Retarder weit mehr fehlerbehaftet ist.

Die Polarisationsgradkorrektur kann nur dann weggelassen werden, wenn der Polarisationsgrad für alle Wellenlängen $>99\%$ ist, was nur für Schichten <200 nm der Fall ist. Alternativ könnte der Effekt beim Fit durch Einführung eines zusätzlichen Parameters (Schichtdickenvariation) berücksichtigt werden. Das führt neben anderen Problemen zu mindestens einer Verzehnfachung der Rechenzeit, der Fit einer temperaturabhängigen Messung benötigt dann selbst auf schnellen PCs u.U. mehrere Tage Rechenzeit.

Cutoff-Filter:

Bei der für die spektroskopische Messung notwendigen spektralen Zerlegung des Lichtes treten störende Interferenzen 2. Ordnung auf, z.B. Licht mit einer Wellenlänge von 350 nm wird mit geringerer Intensität auch bei 700 nm registriert. Um dies zu umgehen, kann ein Cutoff-Filter eingesetzt werden, das den kurzwelligen Wellenlängenbereich wegschneidet (hier unter ca. 450 nm). Die Messung wird aus zwei Einzelmessungen unter- und oberhalb einer Cutoff-Einsatzfrequenz zusammengesetzt. Dies verdoppelt wiederum die Messzeit und kann bei den temperaturabhängigen Messungen zu einem Sprung im Wellenlängenverlauf in den Ψ/Δ -Kurven bei der Einsatzfrequenz des Cutoff-Filters führen, weil die Voraussetzung einer konstanten Intensität während der Messzeit bedingt durch thermische Luftfluktuationen nicht immer 100%-ig gegeben ist.

Die Messungen über der Temperatur werden deshalb ohne Cutoff-Filter durchgeführt. Das Filter wird nur benutzt, um (bei Raumtemperatur) die Wellenlänge zu bestimmen, ab der Abweichungen im Kurvenverlauf mit und ohne Filter auftreten. Bis zu dieser Wellenlänge ist die Messung korrekt. Zudem kann durch geschickte Justage der Lampe der Wellenlängenbereich

so verschoben werden, dass die Intensität im UV-Bereich gering ist und der Einfluss der 2. Interferenzen erst bei höheren Wellenlängen auftritt. Die Messung kann dann noch mindestens in einem Bereich von 380 nm bis 650 nm ausgewertet werden. Dieser Wellenlängenbereich erwies sich als ausreichend.

Polarisator:

Durch einen drehbaren Polarisator ist es möglich, die Polarisationssebene des einfallenden Lichtes definiert zu verändern, um sie dem Probensystem anzupassen. Die Ebene bleibt dann während der Messung konstant. Der Polarisatorwinkel sollte sich am durchschnittlichen Ψ -Wert des Probensystems orientieren; z.B. bewegt sich Ψ für reines Si im Bereich von 20° bis 12° , der Polarisator sollte dann auf 15° gestellt werden. Dadurch wird die Genauigkeit der Ψ -Messung erhöht und auch Δ kann dichter an 180° gemessen werden. Die Nutzung des drehbaren Polarisators hat nur bei sehr dünnen Schichten Sinn, bei dickeren Proben durchläuft Ψ im untersuchten Wellenlängenbereich den gesamten Wertebereich. Der große Nachteil ist allerdings, dass der Retarder nicht mehr eingesetzt werden kann, da dessen Eichung nur für eine Polarisatorstellung von 45° korrekt ist. Außerdem nimmt die Intensität stark ab und die Messzeit muss verlängert werden.

Es wurde versucht, mit einer optimalen Polarisatorstellung die Genauigkeit für die Bestimmung der optischen Eigenschaften eines reinen Si-Wafers zu erhöhen. Allerdings musste festgestellt werden, dass der Vorteil der genaueren Ψ -Bestimmung den Nachteil der ungenaueren Δ -Bestimmung (Retarder nicht verwendbar) nicht aufwiegt. Der Polarisator wurde deshalb sowohl für die Bestimmung der optischen Eigenschaften des Substrates als auch für die Messungen an Schichten immer auf 45° gestellt.

Analysator:

Die Auswertung des reflektierten elliptisch polarisierten Lichtes erfolgt durch den drehbaren Analysator. Dieser wird dazu schrittweise gedreht, die Anzahl der Schritte kann eingestellt werden.

Die Erfahrung zeigt, dass 20 Schritte eine optimale Größe darstellen. Eine weitere Verfeinerung erhöht nicht die Reproduzierbarkeit bzw. verringert nicht das Rauschen der Messung, sondern erhöht nur die Messzeit.

Blendenöffnung/Integrationszeit:

Die Blende am Polarisatorarm beeinflusst den Durchmesser des einfallenden Lichtstrahles und damit die Größe des Messfleckes (also den Probenbereich, über den die Messung integriert) und die Blende am Analysatorarm zusätzlich den Anteil des Lichtes, der im Analysator registriert wird. Die Einstellung erfolgt jeweils mit Irisblenden, d.h. eine reproduzierbare Einstellung ist nur ungefähr möglich. Sie dienen u.a. zur Regulierung der ausgewerteten Lichtintensität, da die einzelnen Schichtsysteme und -dicken unterschiedliche Reflexionseigenschaften besitzen. Eine andere Möglichkeit, um die für die Messung optimale Lichtmenge einzustellen, besteht darin, die Integrationszeit anzupassen. Beide Möglichkeiten haben Nachteile: Eine Veränderung der Eintrittsblende verändert den Messfleck und Effekte wie z.B. Schichtdickenvariation können unterschiedlich zum Tragen kommen. Eine Erhöhung der Integrationszeit verändert direkt die Messzeit und damit bei Messungen über der Temperatur die Temperaturdifferenz, über die integriert wird. Zudem wird dann das Verhältnis von Messzeit

zu Messpause verändert, dies hat einen Einfluss auf die Zeitmessung des PCs, da während der Messung die Interrupts im PC gesperrt sind. Bei zu dichter Messung wird die interne Uhr beeinflusst und es kommt zu Differenzen zwischen der Zeitbasis von PC und Ofenregler.

Die Größe der Austrittsblende orientiert sich in der Regel an der der Eintrittsblende; sie wird geringfügig kleiner eingestellt, um Randeffekte durch die Eintrittsblende auszuschließen und um den Strahlengang kontrollieren zu können. Die Größe der Austrittsblende beeinflusst einen zusätzlichen Faktor. Dieser rührt daher, dass während der Drehung des Analysators der Strahl geringfügig aus seiner Achse verschoben wird (pendelt) und dadurch mit unterschiedlicher Intensität registriert wird. Mit dem letzten Messsoftware-Update besteht eine Kontrollmöglichkeit dieses Effektes für Raumtemperaturmessungen (Kontrolle der Strahlsymmetrie). Dieser Effekt wird generell durch Abweichungen vom korrekten Strahlengang beeinflusst und damit auch durch Änderungen des Probenhilites (s. Abschnitt 4.10.4.).

Die Analysatorblende wird so klein gehalten (ca. 1-2 mm), dass die kritische Größe für Symmetrieabweichungen (<0.01 über den Wellenlängenbereich) nicht überschritten wird. Bei sehr schwach reflektierenden Proben muss dann ein Kompromiss zwischen Symmetriegröße und Integrationszeit gefunden werden.

Measurement cycles/Rounds

Diese Einstellmöglichkeiten dienen zur Durchführung von Mehrfachmessungen: Mit Measurement cycles wird die Zahl der sofortigen Messwiederholungen bei einer Analysatorposition festgelegt, mit Rounds die Anzahl der Wiederholungen einer vollständigen Messung (allerdings bevor der Retarder eingeschwenkt wird). Eine Erhöhung der Werte ist damit mit einer Mittelung der Messung verbunden, sofern keine Drifteffekte auftreten. Zudem führt das zu einer linearen Erhöhung der Messzeit. Für Raumtemperaturmessungen können beide Werte möglichst klein eingestellt werden. Messungen bei höheren Temperaturen zeigen dann aber ein starkes Rauschen der Einzelmessungen, hier führt eine Vergrößerung der Rounds-Anzahl zu einer Verkleinerung der statistischen Schwankungen. Als guter Kompromiß für eine möglichst kleine Streuung bei kleiner Messzeit hat sich die Messung mit 2-3 Rounds erwiesen.

Wellenlängenbereich/Wellenlängenauflösung:

Das Gerät ist ein spektroskopisches Ellipsometer, d.h. die Messung erfolgt gleichzeitig bei mehreren Wellenlängen. Der technisch mögliche Bereich beträgt 300 bis 950 nm im UV-VIS bei einer Auflösung von 0.6nm. Der praktisch nutzbare Wellenlängenbereich wird durch die spektrale Verteilung der als Lichtquelle eingesetzten Xenon-Lampe auf ca. 360 bis 850 nm begrenzt. Mit größer werdender Schichtdicke durchlaufen bei einer festen Wellenlänge die Ψ - Δ -Messpaare den gesamten Wertebereich und werden ab einer bestimmten Dicke mehrdeutig. Zudem gibt es Bereiche, die sensibel bzw. unsensibel von Änderungen der gesuchten Größen abhängig sind (s. Abschnitt 4.10.2.), die Messgenauigkeit ist stark schichtsystemabhängig. Diese Nachteile werden bei Messung über einen größeren Spektralbereich vermieden. Zudem sind dann weitere Parameter bestimmbar wie Dispersion des Brechungsindex, Extinktionskoeffizient und Schichtdickenvariation. Außerdem beinhaltet die Messung sehr vieler Messwertpaare quasi eine Messwertmittelung. Der Nachteil ist, dass die Wellenlängenabhängigkeit aller Schichtmaterialien bekannt sein muss bzw. eine Beziehung für die Dispersion des Brechungsindex der zu fittenden Materialgrößen verwendet werden muss. Das Modell wird damit komplizierter, es gibt somit mehr Möglichkeiten für Abweichungen von Modell und

Realität. In Abschnitt 3.11.3.2 wird gezeigt, dass wellenlängenabhängige Messungen vorteilhaft für die Erkennung bestimmter systematischer Fehler sind.

Damit in engem Zusammenhang steht das Problem der Festlegung des Wellenlängenbereichs für die Auswertung. Der Bereich sollte einerseits ausreichend groß gewählt werden, damit möglichst viele Bereiche mit großer Sensibilität (Peaks im Ψ -Verlauf, s. folgender Abschnitt) in den Fit eingehen und die Parameter, die die Dispersion beschreiben, sicher bestimmt werden können. Andererseits gibt es Beschränkungen durch das Ellipsometer (z.B. Cutoff-Filter) und die Genauigkeit der verwendeten Dispersionsbeziehungen. (Je kleiner der Bereich, umso genauer ist die Beschreibung der Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex des Polymers durch eine Beziehung mit möglichst wenigen Parametern.) Für die Auswertung der temperaturabhängigen Messungen wurde deshalb immer möglichst der gleiche Wellenlängenbereich verwendet. Es wurde in der Regel der Bereich von 400..620 nm verwendet.

Die Wellenlängenauflösung ist von untergeordneter Bedeutung. Nur für größere Schichtdicken (>1000 nm) mit einer starken Variation der Messgrößen über der Wellenlänge muss die maximale Auflösung des Spektrometers von 0.6 nm verwendet werden.

Einfallswinkel

Das Gerät besitzt ein Goniometer zur computergesteuerten Einstellung des Einfallswinkels Φ . Der Einfallswinkel sollte in der Nähe des Brewsterwinkels liegen, um die größte Genauigkeit zu erlangen [Azzam1987, S. 276]. Es sind Mehrwinkelmessungen möglich, um die Zahl der Messgrößen zu erhöhen und kompliziertere Schichtsysteme analysieren zu können. Diese Möglichkeit besteht allerdings nicht für die Messungen über der Temperatur.

Der Einfallswinkel wird für die temperaturabhängigen Messungen generell auf 70° eingestellt. Dies ist optimal für die untersuchten Substrat-Schichtkombinationen. Mehrwinkelmessungen wurden an RT-Messungen zur Analyse des Schichtsystems auf Aluminiumsubstraten verwendet.

3.11.2 Zur Genauigkeit der Separierung von d und n

Die ellipsometrische Messung reagiert sehr sensibel auf Änderungen in den optisch wirksamen Größen des Messobjektes, insbesondere Schichtdicke und Brechzahl der Schicht. So sind Schichtdickenänderungen bei Konstanz aller anderen Größen bis in den Sub-Angströmbereich detektierbar. Diese Sensibilität ist die Grundlage für die Messung der thermischen Ausdehnung dünner Schichten. Allerdings sind die Größen Schichtdicke und Brechungsindex der Schicht stark gekoppelt, so dass die getrennte Bestimmung beider Größen (wie es bei Messung über der Temperatur notwendig ist) nur mit wesentlich geringerer Genauigkeit möglich ist. Abb. 21 illustriert die Kopplung dieser beiden Fitparameter. Aufgabe des Fits ist es, das Minimum der Fehlerfläche zu finden. Im Falle eines tiefen Minimums kann jeder Parameter einzeln sicher bestimmt werden. Die starke Kopplung von n und d zeigt sich in einem langgestreckten Minimum, dessen Tal sehr flach ist. Fehler in den Messgrößen bzw. Fitfehler führen dazu, dass das Fitergebnis in der Umgebung des wirklichen Minimums entlang des Tales streut.

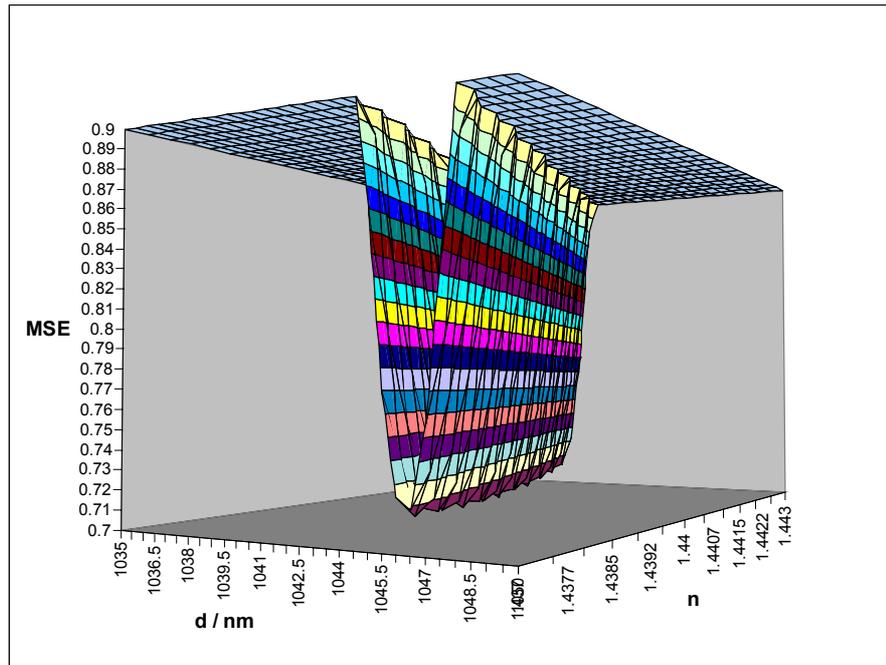


Abb. 21: Fehlerfläche des MSE bei Variation von Brechungsindex und Schichtdicke für eine 1000 nm-Polymerschicht. Die Form des Minimums ist Ausdruck für die gegenseitige Unabhängigkeit der variierenden Parameter.

3.11.2.1 Der Parameter nd

Im folgenden soll dieses Problem genauer auf eine andere Art veranschaulicht werden. Der Verlauf der ellipsometrischen Winkel über der Wellenlänge weist ab einer Schichtdicke >75 nm (bei $n \approx 1.6$ im Wellenlängenbereich 400..700 nm) charakteristische Merkmale auf (Abb. 3): Im Ψ -Verlauf treten Maxima bei niedrigen Wellenlängen auf, die sich mit steigender Schichtdicke zu höheren Wellenlängen verschieben. Bei mittleren Schichtdicken treten zwei und mehr Maxima im untersuchten Wellenlängenbereich auf, die Abstände der Maxima verringern sich dabei mit zunehmender Schichtdicke (bei gleichem n). Diese Maxima in Ψ werden in Δ von Phasendurchgängen durch 360° begleitet, wobei die Änderungen in Δ zudem sehr stark sind. Die Lage eines solchen Maximums wird durch Brechungsindex und Dicke der Schicht bestimmt, wobei die Zuordnung nicht eindeutig ist, verschiedene Paare von d und n liefern die gleiche Wellenlängenposition des Maximums.

Empirisch wurde nach Auswertung vieler Messungen gefunden, dass, wenn Wertepaare von d und n der folgenden Beziehung

$$(n-0.5) \cdot d = \text{const.} \equiv nd \quad (28)$$

genügen, das Maximum von Ψ konstant bleibt (wenn alle anderen Größen, die in das Modell eingehen, konstant bleiben). $(n-0.5) \cdot d$ wird im folgenden mit nd bezeichnet. Wie in den Abschnitten 3.11.2.2, 3.11.3.1 und 4.6.3 gezeigt wird, erweist sich nd als nützliche Größe.

Bezüglich der Lage des Psi-Maximum sind n und d also stark gekoppelt. Eine Separation beider Größen ist daher nur möglich, wenn sich für zwei Paare n und d die Ψ/Δ -Verläufe in anderen Merkmalen als die Lage der Peaks unterscheiden.

Die Abb. 22 zeigt dazu die simulierten Ψ - Δ -Verläufe über der Wellenlänge für jeweils 2 n - d Paare je Schicht für verschiedene Schichtdicken auf einem Si-Substrat. Es zeigt sich, dass große Differenzen sowohl zwischen den Ψ - als auch den Δ -Kurvenpaaren nur in der Nähe der Ψ -Maxima bzw. den Δ -Phasendurchgängen auftreten. Die Differenz zwischen beiden Verläufen

zeigt Abb. 23. (Abb. 24 zeigt die Differenz, wenn statt Ψ - Δ die äquivalente Formulierung S_1 - S_2 (s. Abschnitt 3.4.1) zum Fit verwendet wird. Es treten, was das Problem der Entkopplung betrifft, keine Unterschiede zwischen beiden Formulierungen auf.)

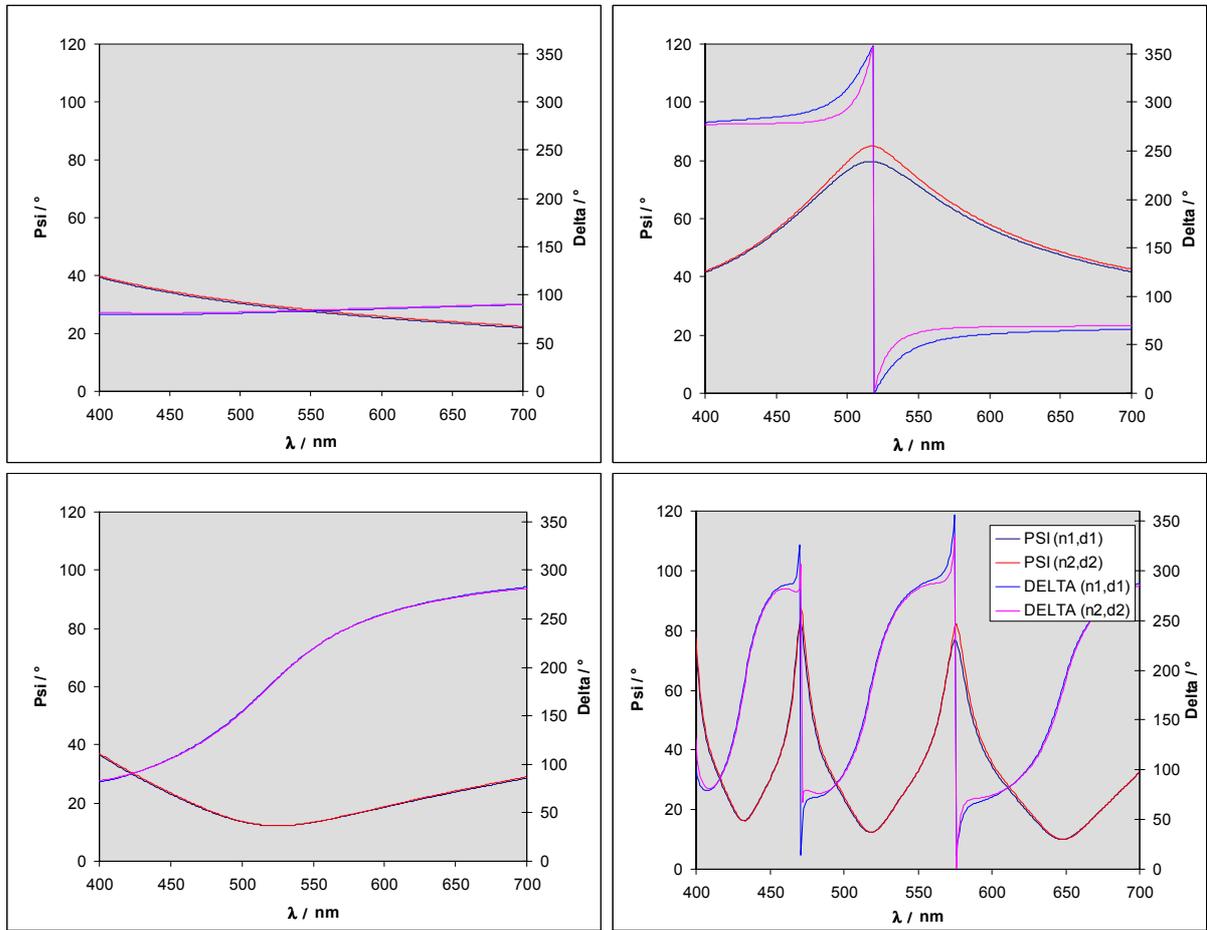


Abb. 22: Verlauf der ellipsometrischen Winkel bei Variation von d und n gemäß Gl. 28 ($n_1=1.60$, $n_2=1.55$ und dementsprechend $d_2/d_1=1.05$) für verschiedene Schichtdicken: links oben $d=50$ nm, rechts oben $d=100$ nm, links unten $d=200$ nm, rechts unten $d=1000$ nm.

3.11.2.2 Die Entkoppelgüte EG

Auf Basis dieser Simulationsrechnungen kann vermutet werden, dass nur ein enger Bereich eines gemessenen Ψ -Spektrums um ein Maximum herum eine Separation von d und n durch den nichtlinearen Fit in ausreichender Güte liefert, während Bereiche fern von Maxima nur eine unzureichende Separierung erlauben. Von Messungen ohne ein Maximum im Ψ -Verlauf wird eine schlechte Separation von d und n erwartet, oder anders gesagt, für eine ausreichend gute Separation von d und n sollte das gemessene Spektrum ein Maximum aufweisen, wie auch die Erfahrung zeigt (s. Abschnitte 4.6.1, 4.6.2 und 4.6.4).

Um die Güte der Entkopplung von d und n durch den Fit quantitativ beschreiben zu können, ist daher sinnvoll, eine Größe einzuführen. Dazu wird die Entkopplungsgüte

$$EG = \max(\delta\Psi/\delta n|_{\Psi=\max, (n-0.5)d=\text{konst}}, \delta\Delta/\delta n|_{\Psi=\max, (n-0.5)d=\text{konst}}) \quad (29)$$

bzw. sinnvoller in der S_1, S_2 -Formulierung (s. Abschnitt 3.4.1)

$$EG = \max(\delta S_1/\delta n|_{S_1=\max, (n-0.5)d=\text{konst}}, \delta S_2/\delta n|_{S_1=\max, (n-0.5)d=\text{konst}}) \quad (29')$$

definiert.

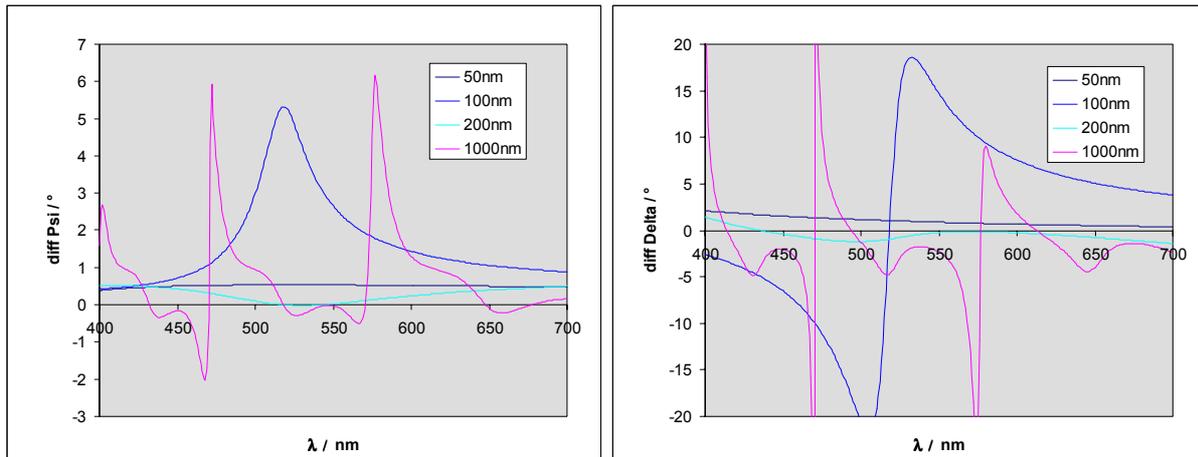


Abb. 23: Änderung der ellipsometrischen Winkel bei Variation von n und d gemäß Gl. 28 in Abhängigkeit von der Schichtdicke

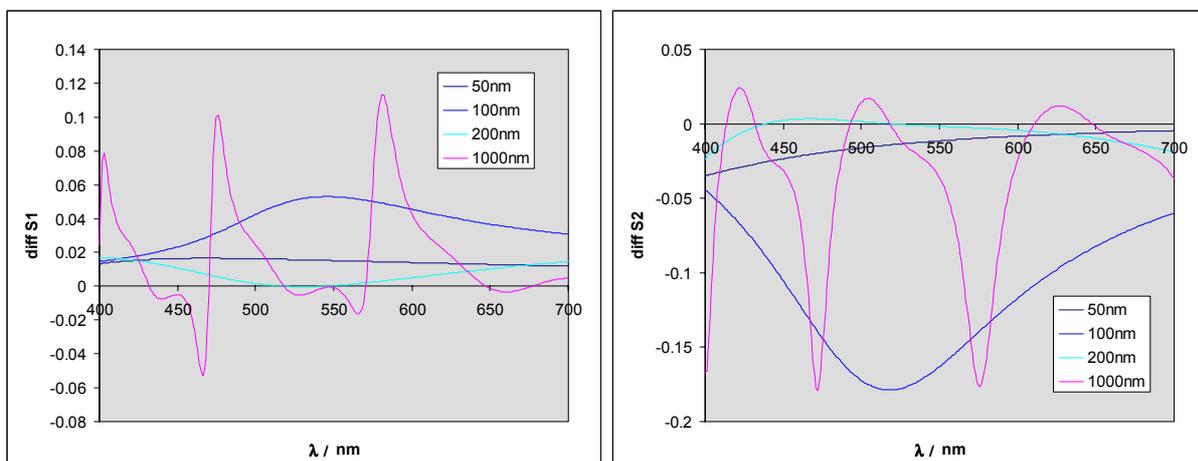


Abb. 24: wie Abb. 23 nur für die ellipsometrisch äquivalenten Größen S_1 und S_2

Bei gleichen Messfehlern für Ψ und Δ wird also der Fehler von d und n um so geringer, je größer die Entkoppelgüte ist. D.h., dass insbesondere für dünne Schichten, bei denen keine Maxima in Ψ auftreten (s. Abb. 3), also EG nur klein ist, der Fitfehler für die getrennte n - und d -Bestimmung stark erhöht ist. Das gleiche trifft für ein Schichtdickenfenster von 140 bis 240 nm zu (für $n=1.6$ und Si als Substrat), da hier der erste Ψ -Peak aus dem Wellenlängenbereich (400..700 nm) herausgelaufen ist und der folgende Peak erst ab $d>240$ nm wieder an der kurzwelligeren Seite erscheint. Für größere Schichtdicken nimmt die Zahl der Phasendurchgänge zu, EG bleibt relativ konstant und die Güte der Trennung von n und d ist hoch.

Dieser Sachverhalt ist noch einmal quantitativ in Abb. 25 dargestellt. Deutlich ist der starke Abfall der EG für kleine Schichtdicken und für das Schichtdickenfenster in der Umgebung von 200 nm zu erkennen. Für große Schichtdicken bleibt die EG nahezu konstant. (Die Abbildung zeigt die einzelnen Anteile für die EG, die aus dem S_1 - bzw. dem S_2 -Verlauf berechnet wurden. Wesentlich für die Fitgüte ist der maximale Wert, also in der Regel der S_2 -Verlauf, s. Gl. 29'.)

Bei Schichtdicken $>1\mu\text{m}$ treten allerdings Probleme anderer Art auf (Depolarisationseffekte, Begrenzung durch die endliche Wellenlängenauflösung des Ellipsometers), die die Genauigkeit der Messung wieder verringern.

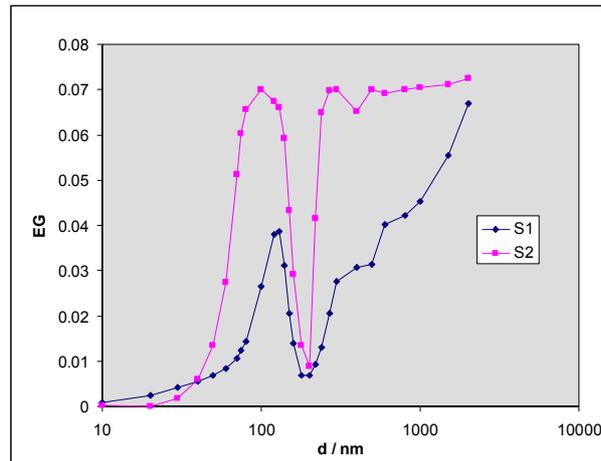


Abb. 25: Schichtdickenabhängigkeit der Entkoppelgüte einer Polymerschicht auf Si-Substrat ($n=1.6$, $\Delta n=0.02$).

3.11.2.3 Vergleich der Entkoppelgüte für Schichten auf Si, Au und Al

In Abb. 26 ist der Verlauf der ellipsometrischen Winkel und dessen Änderung bei Variation der Schichteigenschaften von Schichten auf Si und Al als Substrat verglichen. Es zeigen sich für das Al-Substrat deutlich geringere Differenzen (d.h. eine geringere EG) bei gleicher n-d-Variation im Vergleich zur Simulation auf einem Si-Substrat.

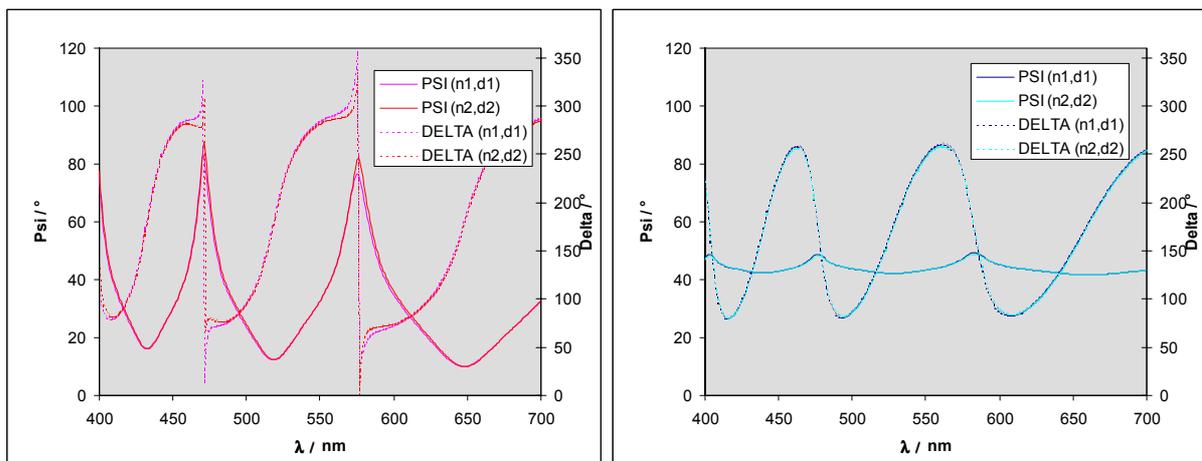


Abb. 26: Vergleich der Variation der ellipsometrischen Winkel bei Variation von d und n der Schicht gemäß Gl. 28 für eine Schicht auf Si (links oben) und auf Al (rechts oben).

In Abb. 27 sind dazu die EGs einer 100 nm-Polymerschicht für die einzelnen Substrate quantitativ miteinander verglichen. Der Fit einer Messung einer Schicht auf Gold und verschärft auf Aluminium kann also bei sonst gleichen Bedingungen nur mit größeren Fehlern d und n trennen, die Werte von n und d selbst haben somit einen größeren Fehler. Das Produkt $nd = (n-0.5) \cdot d$ für die Schicht wird dagegen mit gleicher Genauigkeit auf allen Substraten (bei Vernachlässigung anderer Fehlerquellen) ermittelt. Dies ist darin begründet, dass nd , wie in Abschnitt 3.11.2.1 erläutert, nur durch die Lage der Maxima bestimmt wird, welche gut zu fitten sind, so dass sich Modellfehler geringer auswirken.

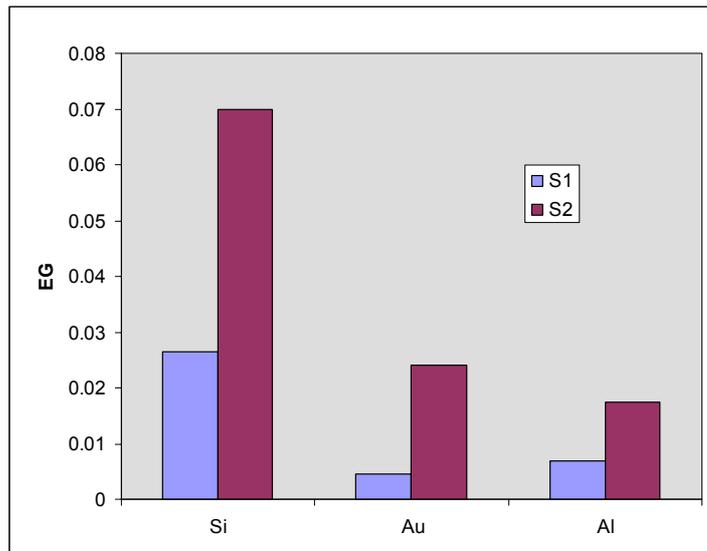


Abb. 27: Vergleich der Entkoppelgüte einer 100 nm-Polymerschicht für verschiedene Substrate.

3.11.3 Auswirkungen von EG auf die Bestimmung von CTE und T_g

3.11.3.1 Statistische Fehlereinflüsse

Dieses Problem der Entkopplung tritt bei vielen in-situ Untersuchungen, welche das bisherige Haupteinsatzgebiet der Ellipsometrie darstellen, nicht auf, da hier nur die Schichtdicke aufgezeichnet wird, wobei von einer konstanten (bzw. berechenbaren) Brechzahl ausgegangen werden kann. Dann kann die Schichtdicke über alle Dickenbereiche mit hoher Genauigkeit überwacht werden.

Für temperaturabhängige Untersuchungen ist dies aber nicht möglich, da der Verlauf der Brechzahl selbst Untersuchungsgegenstand ist und im besten Fall nur für Teile des Temperaturbereiches vorgegeben werden könnte. Die Messung über der Temperatur kann in erster Näherung wie eine oftmalige Wiederholungsmessung aufgefasst werden (relativ zur Messwerterfassungsrate geringe Heizrate für einen engen Temperaturbereich). Statistische Fehler in der Ψ - und Δ -Messung (Messgenauigkeit des Gerätes) wirken sich vor allem in der Streuung der Separation von n und d aus. Ein gegebenes Rauschen in Ψ und Δ führt bei einer schlechten Entkoppelgüte zu einem hohen „Rauschen“ in d und n (auf Grund der schlechteren Separation s. Abschnitt 3.11.2.2). Die d -T- und n -T-Kurven sind also bei schlechterer EG stärker „verrauscht“. Die Kombination nd gemäß Gl. 28 ist weit weniger verrauscht, was sich wiederum mit der in Abschnitt 3.11.2.1 gegebenen Begründung verstehen lässt.

Die Kopplung von d und n zeigt sich in den Kurven über der Temperatur darin, dass eine Abweichung in d zu größeren Werten immer von einer Abweichung in n zu kleineren Werten begleitet wird und umgekehrt. Dies wird prinzipiell für alle d -T- und n -T-Kurven gefunden, wobei die Entkoppelgüte die Größe der jeweiligen Δn und Δd -Abweichung bestimmt.

Die Entkoppelgüte EG bestimmt also die Größe der statistischen Abweichungen und damit den statistischen Fehler in der Anstiegsbestimmung (CTE). Wenn die Glasübergangstemperatur aus dem Schnittpunkt der beiden Geraden für den d - oder n -Verlauf ober- und unterhalb T_g bestimmt wird, ist der Fehler dieser Schnittpunktsbestimmung direkt vom Fehler der Anstiegsbestimmung und damit von EG abhängig.

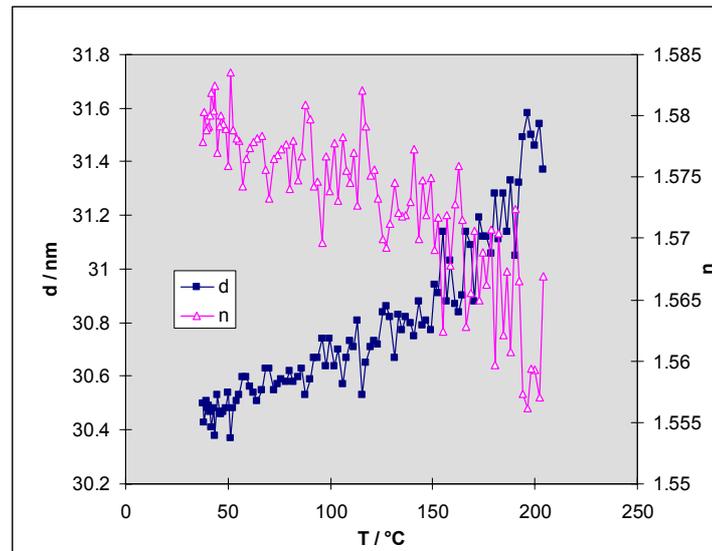


Abb. 28: Temperaturverlauf von Schichtdicke und Brechungsindex für eine Schicht mit geringer Entkoppelgüte ($d = 30$ nm). Die Kopplung von d und n äußert sich darin, dass eine Abweichung in d zu höheren Werten von einer Abweichung in n zu niedrigeren Werten begleitet wird und v.v.

Aufgrund des geringen Rauschens des nd -Parameters bietet es sich an, diesen zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur heranzuziehen. Da hier das statistische Rauschen im Kurvenverlauf deutlich geringer ist, sollte auch der Schnittpunkt der beiden Ausgleichsgeraden eine größere Genauigkeit aufweisen. Dies ist auch der Fall, allerdings tritt ein anderes Problem auf: Der Verlauf der Größe nd über der Temperatur ist im Glasbereich nicht genau linear. Der Anstieg der ermittelten Regressionsgeraden und damit des Schnittpunktes ist damit sehr von den gesetzten Grenzen für den Regressionsbereich abhängig. Um dieses Problem zu umgehen, werden diese Grenzen enger gezogen, was die Genauigkeit wieder verringert. Trotzdem wurde auch dieser Schnittpunkt immer ermittelt und alle drei Werte aus den verschiedenen Bestimmungen der Glasübergangstemperatur (aus d , n und nd) miteinander verglichen.

3.11.3.2 Systematische Fehlereinflüsse

Im Abschnitt 3.11.2 wurde der Einfluss statistischer Fehler der Ψ - und Δ -Messung (auf Grund der Messgenauigkeit (Rauschen) des Gerätes) auf die Genauigkeit von n und d der Schicht behandelt. Zufällige Fehler führen zur Streuung von n und d -Werten, also statistischen Fehlern im Anstieg und damit in T_g . Diese Fehler sind durch Statistik (größere Messpunktzahl) zu minimieren, was prinzipiell "nur" den Messaufwand erhöht. (Allerdings kommen dann andere Fehlereinflüsse bei längeren Messzeiten wie z.B. die Langzeitstabilität des Messgerätes hinzu.)

Systematische Fehler führen dagegen zu einer falschen Bestimmung des Anstieges (CTE), beeinflussen aber nicht den Schnittpunkt von Geraden (T_g).

Systematische Fehler sind neben

- systematischen Messfehlern bei der Ψ - Δ -Messung (z.B. Wellenlängenfehler, Fehler des Einfallswinkels=tilt – diese Fehler sind außer dem Tiltfehler (s. Abschnitt 3.11.3.4) zu vernachlässigen),
- insbesondere Fehler im ellipsometrischen Modell.

Modellfehler können unterschieden werden in

- einem die realen Schichtverhältnisse ungenügend beschreibenden Modellstack und
- Fehler in der Bestimmung der als gegeben in das Modell eingehenden Größen, insbesondere die Genauigkeit der optischen Größen des Substrates.

Es werden hier nur diejenigen systematischen Fehlereinflüsse betrachtet, die systematische Abweichung der Temperaturabhängigkeit der ellipsometrisch bestimmten Größen bewirken. Solche Fehler können sein:

- Die Fehler in der Bestimmung der (temperaturabhängigen) optischen Größen des Substrates ändern sich mit der Temperatur. Dies ist vor allem dann der Fall, wenn die Genauigkeit in der Bestimmung der optischen Größen des Substrates selbst abhängig von der Temperatur ist (z.B. durch den Einfluss von Luftfluktuationen) oder wenn thermisch bedingte Veränderungen der Substratoberfläche stattfinden (z.B. Verflüchtigung von Kontaminationen, Oxidwachstum, Änderungen der Phasenstruktur von Substrat oder Oxid).
- Die Entkoppelgüte verändert sich mit der Temperatur. Das kann geschehen, wenn die Ψ -Maxima am Rand des zur Messung verwendeten Wellenlängenbereiches liegen und bei Temperaturänderung z.T. aus dem Bereich heraus wandern. Dieser zweite Effekt sollte bei dicken Schichten nicht auftreten, da hier sehr viele Phasendurchgänge im Wellenlängenbereich auftreten, so dass der durchschnittliche Anteil der Wellenlängenbereiche mit hoher Entkoppelgüte konstant bleibt. Er kann aber bei ungünstigen Schichtdicken starke Auswirkungen annehmen (z.B. bei $d \sim 70$ nm, wenn das erste Maximum in Ψ gerade aufzutreten beginnt).
- Der Einfallswinkel ändert sich mit der Temperatur, z.B. durch Änderung der Probenverkipfung (tilt)

Diese systematischen Fehler beeinflussen direkt die Anstiegsbestimmung über der Temperatur, also den CTE, der aus der d - und der n -Kurve ermittelt wird. Der Schnittpunkt von Bereichen mit unterschiedlicher Ausdehnung (z. B. der Glasübergang) wird dagegen wenig beeinflusst, solange die systematischen Fehler nur schwach nichtlinear sind, was der Fall ist. Die systematischen Fehler sollten nicht auftreten, wenn ein ideales Modell vorliegt, also alle im Modell verwendeten Größen auch über der Temperatur genau bestimmt sind und alle optischen Effekte, die an der Probe auftreten, im Modell berücksichtigt sind und keine Langzeitänderungen im Messgerät auftreten.

3.11.3.3 Einfluss einer vernachlässigten bzw. fehlerhaften Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der optischen Substrateigenschaften

Der Einfluss des Fehlers in der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der optischen Substrateigenschaften wurde am Beispiel des Si genauer untersucht. In bisherigen Arbeiten der Literatur [z.B. Beaucage1993, Keddie1994a, Kawana2001] zur Untersuchung des thermischen Verhaltens dünner Polymerschichten mittels Ellipsometrie blieb die Temperaturabhängigkeit des Si gänzlich unberücksichtigt [Uhlig1998]. Den Einfluss dieser Vernachlässigung illustriert deutlich Abb. 29 [Kahle1998]. Hier wurde dieselbe temperaturabhängige Messung an einem 25 nm-PMMA-Film auf Si mit vier verschiedenen Modellen gefittet: Drei der Modelle verwenden für den gesamten Temperaturbereich konstante optischen Eigenschaften für das Si-Substrat (welche vorher jeweils bei RT, 100°C, und 160°C bestimmt worden sind) Das vierte Modell verwendet dagegen für jede Temperatur die dieser Temperatur entsprechenden Substrateigenschaften (die Vorgehensweise hierfür ist in Abschnitt 3.4.1 beschrieben). Bei

Verwendung der drei verschiedenen temperaturunabhängigen Werte für das Si sind die Ausdehnungskurven (und analog die Kurven für den Brechungsindex) gegeneinander parallel verschoben. Die verschiedenen Substratwerte führen also zu einer anderen Entkopplung von n und d , welche über der Temperatur konstant bleibt. (Die Koppelgröße nd bleibt unbeeinflusst.) Der zugehörige Verlauf des Fitterrors MSE weist erwartungsgemäß bei der Temperatur ein Minimum auf, bei der das zugehörige Si-n-k-Spektrum bestimmt wurde. Der Fit mit dem temperaturabhängigen Si-n-k-Spektrum weist dagegen ein konstant niedriges MSE auf und zeigt damit an, dass die Fitgüte über der Temperatur konstant (niedrig) bleibt. Der (wahre) Verlauf der Ausdehnung unterscheidet sich deutlich von dem (scheinbaren) bei Verwendung temperaturunabhängiger Substrateigenschaften. (Hier zeigt sich auch, dass die ellipsometrische Messung über einen größeren Wellenlängenbereich Vorteile gegenüber einer Messung bei nur einer Wellenlänge bietet. Erst durch Auswertung des MSE (welches nur bei einer wellenlängenabhängigen Messung sinnvoll auswertbar ist) konnte gezeigt werden, dass es für Si notwendig ist, die Temperaturabhängigkeit der Substrateigenschaften zu berücksichtigen.)

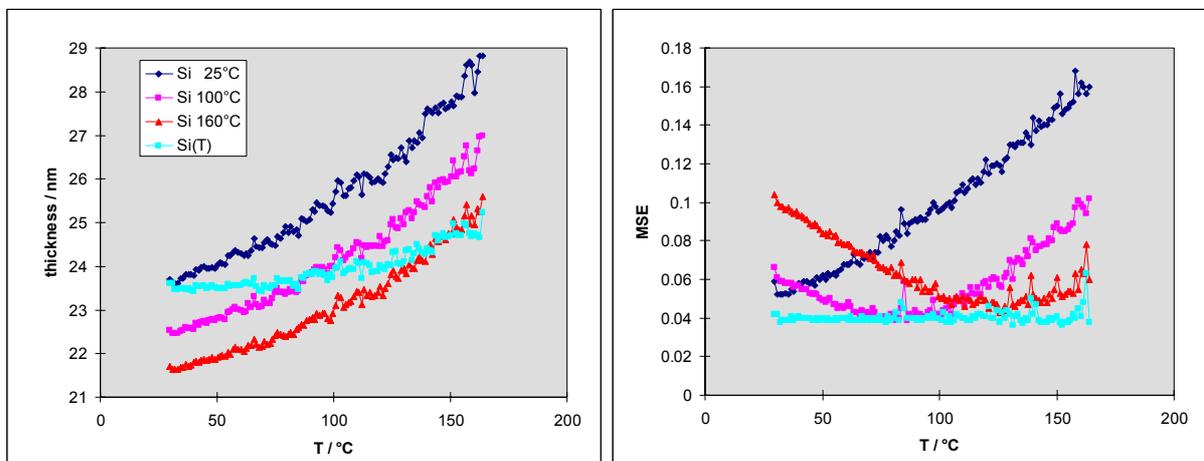


Abb. 29: Vergleich von drei Fits derselben Messung (23.5 nm PMMA Film) unter Verwendung von n - k -Spektren für Si, die bei 25°C, 100°C und 160°C gemessen wurden, mit einem Fit unter Verwendung von temperaturabhängigen optischen Daten für Si. Die rechte Abbildung zeigt den zugehörigen Verlauf des Fitterrors.

Dieser Fehler in der Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten wird hier als Differenz des CTE der Schicht, welcher mit einem Modell mit optischen Eigenschaften für Si, die bei 25°C bestimmt wurde, und dem CTE, welches mit einem Modell mit temperaturabhängigen optischen Eigenschaften für Si gefittet wurde, definiert. Der Fehler wird bei Schichtdicken unter 100 nm immer größer und ist ebenfalls in einem Schichtdickenfenster von ca. 140 nm bis 240 nm sehr groß. Das sind genau die Bereiche mit einer schlechten Entkopplungsgüte (s. Abschnitt 3.11.2.2). Der Einfluss einer vernachlässigten oder auch fehlerhaft bestimmten Temperaturabhängigkeit der Substratparameter auf die Genauigkeit von CTE scheint also vor allem durch die EG bestimmt zu sein. In Bereichen hoher EG wird der Fehler aber nicht Null sondern verbleibt auf einem konstanten Niveau (Abb. 30). Bei Vernachlässigung der optischen Eigenschaften des Si wird der Ausdehnungskoeffizient immer zu hoch bestimmt.

Diese Untersuchungen erzeugen den Verdacht, dass Vergrößerungen des thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit kleiner werdender Schichtdicke, über die in der Literatur berichtet wird (z.B. [Keddie1994a, Kawana2001]), als zum überwiegenden Teil in der Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der optischen Substrateigenschaften begründet sind.

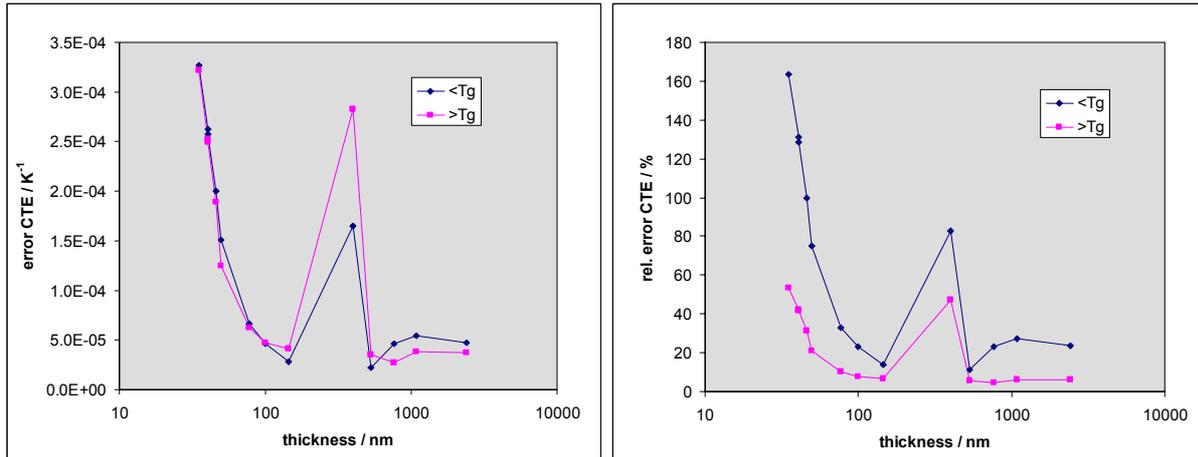


Abb. 30: Fehler in der ellipsometrischen Bestimmung des CTE für polymere Schichten, wenn die Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften des Si-Substrates vernachlässigt wird, in Abhängigkeit von der Schichtdicke (für das System PMMA auf Si). (links absoluter, rechts relativer Fehler)

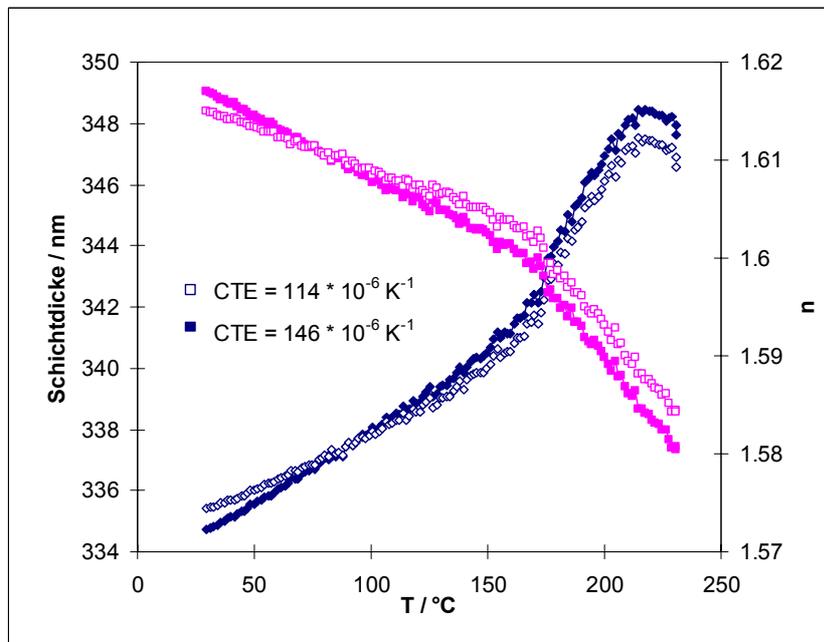


Abb. 31: Unterschied im ellipsometrisch bestimmten Ausdehnungsverhalten einer 340 nm PMMA-Schicht auf Si bei Anwendung zweier unterschiedlicher Bestimmungen der temperaturabhängigen optischen Eigenschaften für das Si-Substrat. Bei der Ermittlung der Kurve mit den offenen Symbolen wurden bei der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der optischen Substrateigenschaften Kontaminationen auf der Substratoberfläche im Å-Bereich, die im Verlaufe der Messungen dekontaminieren, vernachlässigt.

Bisher wurde die Bedeutung einer völligen Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften des Substrates aufgezeigt. Eine fehlerbehaftete Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der optischen Substrateigenschaften wird sich ebenfalls in einem Fehler in der Bestimmung des Ausdehnungskoeffizientens der Schichten auswirken und qualitativ die gleiche Schichtdickenabhängigkeit aufweisen wie in Abb. 30, wenn auch die quantitative Auswirkung geringer sein wird. In Abb. 31 ist die Auswirkung zweier verschiedener Bestimmungen der Si-Substrateigenschaften auf den CTE einer 330 nm-PMMA-Schicht dargestellt. Bei einer der beiden Bestimmungen der optischen Substrateigenschaften war noch nicht berücksichtigt worden, dass sich auf dem Substrat Kontaminationen befanden (offene

Symbole), die während der Messung bei mittleren Temperaturen dekontaminierten. Bei der anderen Bestimmung war das Substrat vor der Bestimmung erhitzt worden. Der Unterschied auf die Bestimmung des Ausdehnungsverhalten des Polymerfilms ist selbst bei der relativ dicken Schicht (>300 nm) trotz des als gering erachteten Einflusses von Kontaminationen im Å-Bereich sehr signifikant. Dies verdeutlicht den Einfluss auch sehr geringfügiger Fehler bei der Bestimmung der optischen Eigenschaften für die Materialschichten, die in das ellipsometrische Modell zur Bestimmung der Polymereigenschaften als bekannt eingehen, und stellt klar, dass große Anstrengungen zur genauen Bestimmung der Temperaturabhängigkeit dieser Eigenschaften nötig sind.

3.11.3.4 Einfluss einer Probenlageänderung - Tilt

Eine Voraussetzung für die ellipsometrischen Messungen ist die Gewährleistung des korrekten Strahlenganges. Dies geschieht (neben der korrekten Justage des Goniometers) durch Nivellieren der Probenunterlage (hier des Heiztisches) mit Hilfe zweier Rändelschrauben unter Zuhilfenahme einer optischen Justiereinrichtung (Fadenkreuz). Man bezeichnet dies als Einstellung des Tiltes der Probe. Damit wird gewährleistet, dass Einfallswinkel und Reflexionswinkel gleich sind und der Strahl in der Ebene verläuft, die durch Polarisator- und Analysatorarm aufgespannt wird.

Es wurde festgestellt, dass sich während der Messungen der Tilt bei hohen Temperaturen generell etwas ändert. Als Ursache kommen zwei Effekte in Betracht:

- Auf Grund der Änderung der inneren thermischen Spannungen in der Polymerschicht kommt es auch zu einer Änderung der Verbiegung des Wafers bei Temperaturänderungen.
- Der Ofen verformt sich geringfügig mit der Temperatur.

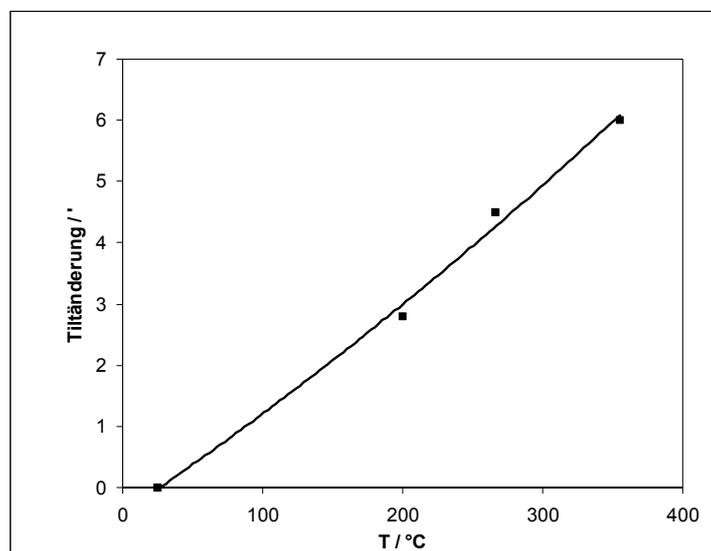


Abb. 32: Durchschnittliche Änderung des Probentiltes während des Aufheizen

Innere Spannungen in einer Polymerschicht sind besonders bei thermisch vernetzten Polymeren, die bei einer hohen Temperatur ausgehärtet werden, zu erwarten. Bei der Aushärtung steigt die Glasübergangstemperatur und übersteigt die Aushärtetemperatur. Dann kann das Polymer nicht mehr relaxieren. Bei der Abkühlung auf Raumtemperatur bauen sich bedingt durch die viel größere thermische Ausdehnung des Polymers im Vergleich zum Substrat Druckspannungen auf. Die Größe der Spannungen ist abhängig vom E-Modul und der

Aushärtetemperatur; die resultierende Verformung ist zusätzlich vom Verhältnis der Polymer-schichtdicke zur Substratdicke und –modul abhängig. Dicke Schichten sollten zu stärkeren Verformungen führen. Ein Aufheizen der Probe führt dann zum Abbauen dieser Spannungen. Die Tiltänderungen während der Messungen sollten dann besonders bei dicken Schichten auftreten und willkürlich in ihrer Richtung sein, je nachdem auf welcher Position der Probe sich der ellipsometrische Messfleck im Verhältnis zum Probenrand befindet. (Der Messfleck befindet sich in der Regel in der Nähe der Probenmitte.)

Häufiges Beobachten zeigte dagegen eine systematische Tiltänderung mit der Temperatur, die von einer statistischen Komponente überlagert wird. Der statistische Anteil wird eher von der Qualität des Auflegens der Probe auf den Ofen bestimmt: es sind dabei feinste Verunreinigungen zu vermeiden, die einen idealen Kontakt von Waferunterseite und Ofenoberfläche stören. Ist dies gegeben, überwiegt der systematische Anteil (Abb. 32). Dieser wird mit einer geringen Verformung des Ofens begründet. Der Ofen ist ca. 10 cm hoch und eine ungleichmäßige Verformung der Oberkante zur Unterseite von Bruchteilen von Millimetern reicht dazu aus. Die durchschnittliche Tiltänderung bei Probenerwärmung beträgt $2' / 100K$.

Um die Auswirkung einer solchen Tiltänderung während der Messung einschätzen zu können, wurde der Effekt gezielt untersucht.

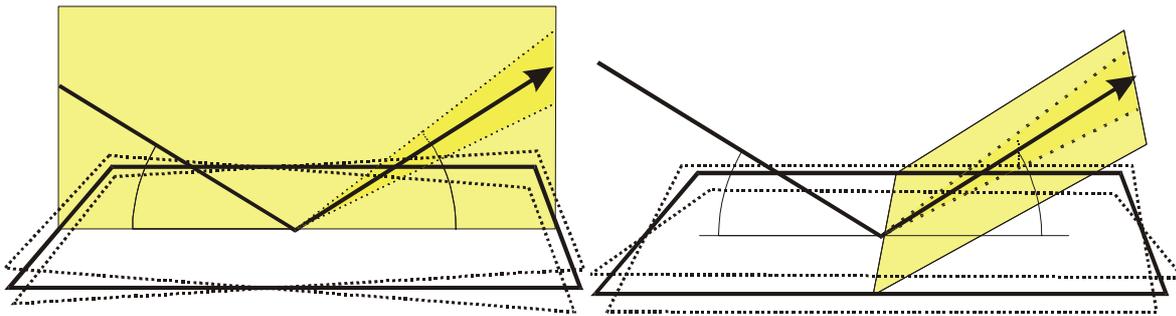


Abb. 33: Veranschaulichung der Verkippung des Strahlenganges bei Missnivellierung der Probe, links Verkippung parallel zur Einfallsebene, rechts senkrecht zur Einfallsebene

Zum Einstellen des Nivellierung wird das Fadenkreuz verwendet, dass durch die Reflexion an der reflektierenden Oberfläche (Si-Oberfläche) erzeugt wird. Im Okular befinden sich dazu zwei Skalen mit Grad- und Minuteneinteilung (senkrecht zueinander). Diese Skalenunterteilung erlaubt ein gezieltes Miss-Nivellieren. Dabei muss zwischen einer Verkippung der Probe parallel bzw. senkrecht zur Einfallsebene unterschieden werden (Abb. 33). Eine parallele Verkippung bedingt gleichzeitig einen Veränderung des Einfallswinkels.

Der Einfallswinkel ist Bestandteil des ellipsometrischen Modells. Er hat großen Einfluss auf das Reflexionsverhalten des Probensystems. Eine Differenz von Modell und Realität wirkt sich damit stark auf die gefitteten Werte aus. Die gleichzeitige Änderung des Ausfallswinkels ist dagegen von untergeordneter Bedeutung. Er führt zu einem verschlechterten Ausleuchten der Analysatorblende und beeinflusst in erster Linie die Signalintensität. Eine Verkippung senkrecht zur Einfallsebene beeinflusst weniger den Einfallswinkel und wiederum eher die Signalintensität. Da aber der korrekte Strahlengang durch den Analysatorarm ebenfalls wichtig für eine korrekte Messung ist, kommt es auch hier zu einer Beeinflussung der Messung (s. Abschnitt 3.11.1).

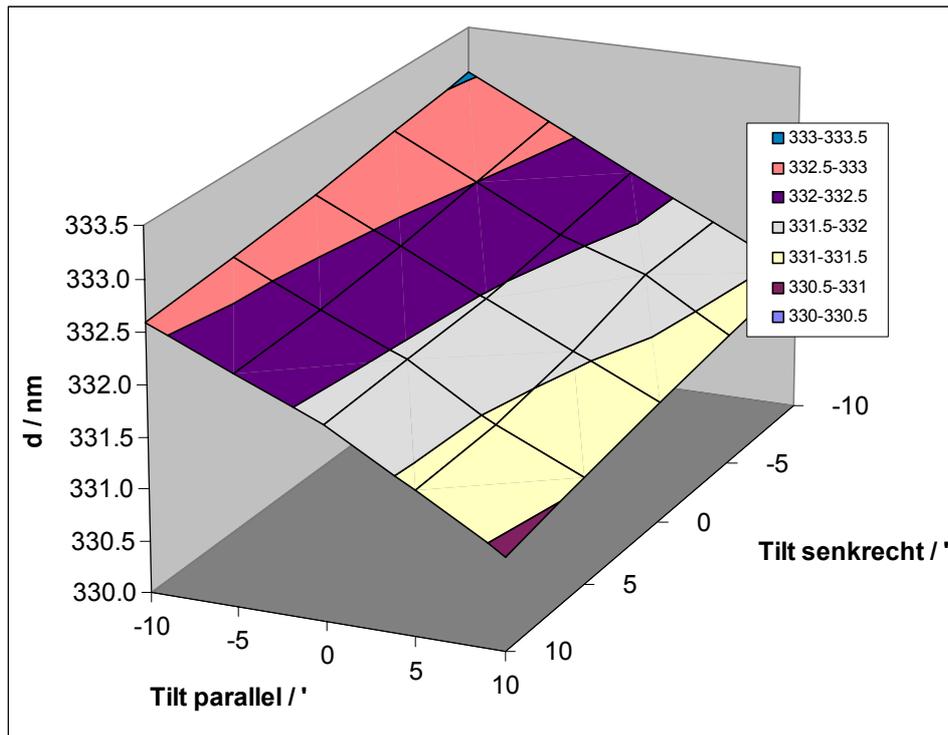


Abb. 34: Einfluss einer Veränderung des Tiltes der Probe auf die gefitteten Schichtdicke für eine 330 nm Polymerschicht auf Si

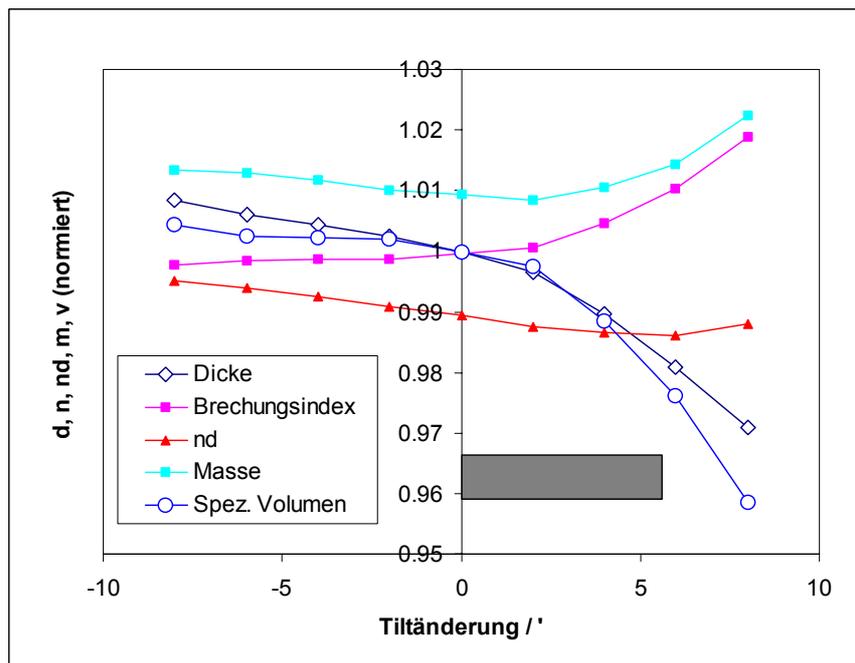


Abb. 35: Vergleich des Einflusses der Tiltänderung der Probe auf die einzelnen Schichtparameter (Schichtdicke, Brechungsindex, Koppelgröße nd , Masse, spez. Volumen) für eine 50 nm Polymerschicht auf Si. Der graue Balken bezeichnet den Bereich der Tiltänderung während einer typischen Probenmessung

Den Einfluss einer gezielten Tiltänderung um nur wenige Winkelminuten auf die Schichtdicke zeigt Abb. 34. Erwartungsgemäß hat die parallele Verkippung einen viel größeren Einfluss als die senkrechte Tiltänderung. In Abb. 35 ist der Einfluss der parallelen Verkippung auf die relativen Änderungen von Schichtdicke, Brechungsindex und die aus beiden Größen

berechnete Koppelgröße nd und Masse m und das spezifische Volumen miteinander verglichen. Die Auswirkung ist in der Schichtdicke größer als im Brechungsindex. Das ist auch an dem Verlauf für die aus beiden Größen berechnete (Flächen)Masse zu sehen. Würden sich beide Änderungen ausgleichen, müsste die Masse konstant bleiben. Auf die Messung der thermischen Ausdehnung angewendet bedeutet das: Tiltänderungen während des Aufheizens führen zu einer scheinbaren zusätzlichen Ausdehnung und zwar in unterschiedlichem Maße für die Schichtdicke und für das (aus dem Brechungsindex berechnete) spezifische Volumen der Schicht. Damit wird auch der Quotient der beiden Koeffizienten fehlerbehaftet.

Dieser Fehler kann für einzelne Schichtdicken abgeschätzt werden. Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der Auswirkungen durch einen falschen Tilt auf die gefitteten Eigenschaften der Schicht für zwei Schichtdicken in Form von linearen Koeffizienten:

Tabelle 1: Koeffizienten der Änderung der gefitteten Schichteigenschaften bei Änderung des Tiltes α der Probe

	d = 50 nm, $v = 0.91\text{cm}^3/\text{g}$		d = 330 nm, $v = 0.91\text{cm}^3/\text{g}$	
	Absolut	Relativ	absolut	relativ
$\delta d / \delta \alpha$ (nm / °) Tilt Ebene	-0.057 nm/°	-0.0012 /°	-0.078 nm/°	-0.00024 /°
$\delta d / \delta \alpha$ (nm / °) Tilt \perp Ebene	-0.025 nm/°	-0.0005 /°	-0.018 nm/°	-0.00006 /°
$\delta n / \delta \alpha$ (1 / °) Tilt Ebene	0.0007	0.00043 /°	0.00012	0.000075 /°
$\delta n / \delta \alpha$ (1 / °) Tilt \perp Ebene	0.0004	0.00025 /°	0.00004	0.000025 /°
$\delta v / \delta \alpha$ (cm^3/g / °) Tilt Ebene	-0.0007 cm^3/g /°	-0.0008 /°	-0.00015 cm^3/g /°	-0.00017 /°
$\delta v / \delta \alpha$ (cm^3/g / °) Tilt \perp E.	-0.0005 cm^3/g /°	-0.0006 /°	-0.00005 cm^3/g /°	-0.00006 /°

Die Auswirkungen auf den linearen Ausdehnungskoeffizienten sind danach um ca. 1.5-fach größer als auf den Volumenausdehnungskoeffizienten und haben damit einen Einfluss auf das ermittelte Verhältnis beider Koeffizienten. Die Tiltänderung wirkt sich besonders bei dünnen Schichten stark aus. Bei einer typischen Tiltänderung mit der Temperatur von 2° / 100K müssen die rel. Größen in der Tabelle mit dem entsprechenden Faktor multipliziert werden, um den Korrekturterm für den ermittelten thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu erhalten.

Tabelle 2: Abschätzung der Korrekturglieder für den CTE bedingt durch Tiltänderungen

	Tiltkorrektur für lin. CTE	Typischer lin. CTE	rel. Fehler
50 nm	$-2 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$	$1 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$	20%
330 nm	$-5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$	$1 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$	5%

Die geringe Tiltänderung beeinflusst somit besonders bei sehr dünnen Schichten den Wert des ermittelten Ausdehnungskoeffizienten im Glasbereich.

Eine weitere Verbesserung könnte nur erreicht werden, indem der Tilt automatisch während der Messung nachgeregelt wird, was mit dem gegenwärtigen Gerät nicht möglich ist. Eine derartige automatisierte Regelung zu entwickeln, würde einen hohen Aufwand bedeuten. Bei der Bestimmung des CTE sind andere Fehler größer, daher scheint ein solcher Aufwand momentan nicht erforderlich.

3.11.4 Thermische Luftfluktuationen

Zu Beginn der Methodenentwicklung wurde ein verstärktes Rauschen in den temperaturabhängigen Verläufen von d und n bei höheren Temperaturen festgestellt. Die Ursache dafür wurde

in thermischen Luftfluktuationen über der Oberfläche des Ofens gefunden. Durch die Verwirbelung von heißer und kalter Luft entstehen Brechungsindexgradienten in der Luft, die zu geringen Änderungen der Polarisation des Lichtes und damit zu geringen Schwankungen in Ψ und Δ führen. Die resultierenden gefitteten Werte sind dann ebenfalls verrauscht. Der Effekt steigt linear mit der Temperatur und wirkt sich verstärkt bei geringen Schichtdicken (entsprechend der geringeren Entkoppelgüte) aus (Abb. 36). Dieser Effekt bestimmt damit die untere Schichtdickengrenze, für die eine Bestimmung der thermischen Ausdehnung und des T_g noch sicher möglich ist. Der Einfluss der Fluktuationen kann durch längere Integrationszeiten und Mehrfachmessungen (Rounds) verkleinert werden. Die Messungen wurden in der Regel deshalb mit 2-3 Rounds durchgeführt; damit fällt dieser Messfehler gegenüber anderen statistischen Messfehlern nicht mehr ins Gewicht.

Des Weiteren wurde untersucht, inwieweit durch eine heiße Luftschicht das Messergebnis systematisch beeinflusst werden kann. Dazu wurde ein zusätzlicher Layer variabler Dicke und mit einem Brechungsindex für Luft einer Temperatur von 170°C in das Modell eingeführt und dessen Einfluss auf das Gesamtsystem ermittelt ($n_{\text{Luft}}(T)$ aus [Landolt1962]). Es konnte so ein maximaler Einfluss auf den Wert der gefitteten Schichtdicke von ± 0.1 nm unabhängig von der Schichtdicke gefunden werden. D.h. eine heiße (nicht turbulente) Luftschicht wirkt sich systematisch erst bei sehr kleinen Schichtdicken (<10 nm) aus. Dieser Einfluss kann somit (im Gegensatz zum Einfluss der Fluktuationen auf das statistische Rauschen) vernachlässigt werden.

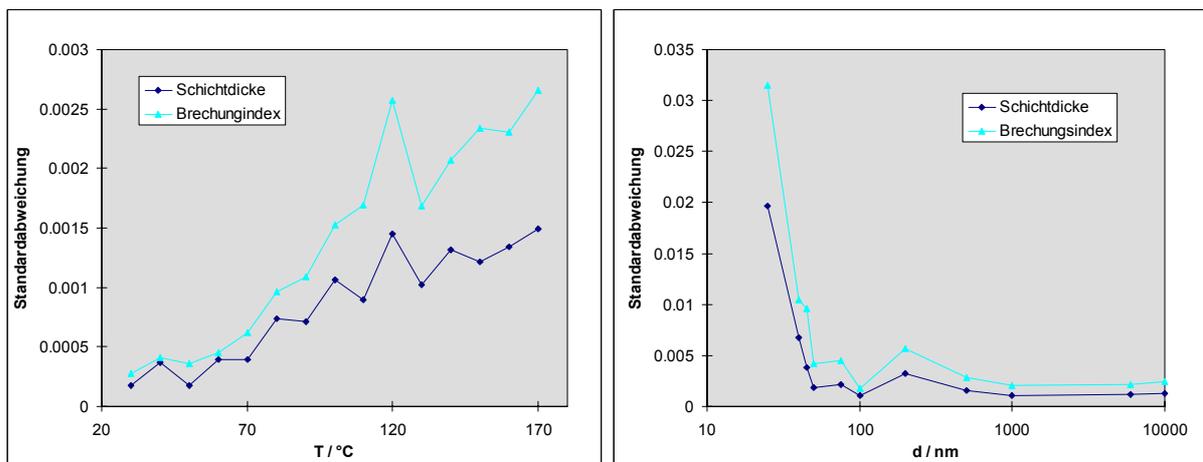


Abb. 36: Einfluss von thermischen Luftfluktuationen in Abhängigkeit von der Temperatur (links, Schichtdicke 100 nm) und der Schichtdicke (rechts, $T=170^\circ\text{C}$).

3.11.5 Einflussfaktoren auf den temperaturabhängigen Verlauf der Masse

Die Masse der Schicht wird aus den Schichtparametern Dicke und Brechungsindex berechnet. Der Einfluss der statistischen Fehler von d und n (durch die fehlerhafte Entkoppelung) auf den statistischen Fehler der (Flächen)Masse lässt sich deshalb durch eine einfache Fehlerrechnung ermitteln. Mit Gl (12) und (27) gilt für m

$$m = \rho d = C_1 (n^2+2)/(n^2-1) d \quad (30)$$

und damit für das Differential bzw. den relativen Fehler:

$$dm = \left| \frac{\partial m}{\partial d} \right| dd + \left| \frac{\partial m}{\partial n} \right| dn \quad (31)$$

$$dm = \rho dd + dC_1 \frac{2n}{(n^2 - 1)^2} dn \quad (31')$$

$$dm = \frac{m}{d} dd + m \frac{2n}{(n^2 - 1)(n^2 + 2)} dn \quad (31'')$$

$$\frac{dm}{m} = \frac{dd}{d} + \frac{2n^2}{(n^2 + 2)(n^2 - 1)} \frac{dn}{n} \quad (32)$$

Da aber gemäß Gl (28) die statistischen Fehler von d und n gekoppelt sind, es also gilt:

$$\frac{dn}{n} = -\frac{1}{n - 0.5} \frac{dd}{d} \quad (33)$$

folgt für den relativen statistischen Fehler von m (für n = 1.6):

$$\frac{dm}{m} = \frac{dd}{d} \left(1 - \frac{2n^2}{(n^2 + 2)(n^2 - 1)(n - 0.5)} \right) = 0.346 \frac{dd}{d} \quad (34)$$

Die statistischen Messfehler wirken sich somit in der Berechnung der rel. Masse geringer aus als auf d und n. Dies zeigt auch die praktische Erfahrung; der temperaturabhängige Verlauf des Masse ist weniger verrauscht als die Verläufe von Schichtdicke und Brechungsindex.

Diese Betrachtungen gelten in analoger Weise für die Größe des systematischen Fehlers von m im Vergleich zu denen von d und n. Systematische Fehler zeigen sich allerdings in einem tendenziellen fehlerhaften Verlauf der Größen über der Temperatur. Abweichungen vom konstanten Verlauf der Masse über der Temperatur werden somit zu einer Kontrollgröße für diese systematischen Fehler, sofern keine Prozesse mit Masseverlust vorliegen, und zeigen systematische Fehler im Schichtdicken- bzw. Brechungsindexverlauf, also Fehler in der Bestimmung des CTE, an.

Die Berechnung der Masse hat somit eine doppelte Funktion: zum einen zur Detektion von Masseverlustprozessen und zum anderen als Kontrollmöglichkeit für systematische Fehlereinflüsse in Temperaturbereichen ohne Masseverlustprozesse.

3.12 Einsatzgrenzen, Kontrollmöglichkeiten

In den vorigen Abschnitten wurden die Fehlereinflüsse im Detail analysiert. Die ausführliche Untersuchung war nötig, um die generellen Einsatzgrenzen der Methode zu ermitteln. Sie fokussierten besonders auf den Fehler in der Bestimmung des Wertes des thermischen Ausdehnungskoeffizientens. Untersuchungen zum qualitativen thermischen Verhalten von dünnen Schichten stellen viel geringere Anforderungen an die Methode.

Im folgenden sind noch einmal Kriterien zusammengefasst, die einer Überprüfung der Messergebnisse dienen können.

- gute Übereinstimmung von Fit und Messung
- die gefitteten (Raumtemperatur)-Werte für den Brechungsindex und dessen Dispersion entsprechen den bekannten Werten
- MSE des Fittes bleibt über der Temperatur annähernd konstant
- Vergleich vieler Messungen bei verschiedenen Schichtdicken miteinander

- Verlauf der berechneten Schichtmasse über der Temperatur (in Fällen, wo diese als bekannt angesehen werden kann)
- Beide Wert für den CTE (aus der Bestimmung des Temperaturverlauf der Schichtdicke und der aus dem Verlauf des Brechungsindex) stimmen gut überein (Abschnitt 4.9.).

Das letzte, sehr wesentliche Kriterium stellt nur die temperaturabhängige Messung zur Verfügung. Damit lassen sich umgekehrt auch Schichtmodelle bei Raumtemperatur überprüfen. T-Ellipsometrie kann somit auch bloße Raumtemperaturmessungen unterstützen und eine Entscheidungshilfe zur Aufstellung eines korrekten ellipsometrischen Modells sein.

Die Methode der T-Ellipsometrie kann momentan als Routinemessung zur Untersuchung von dünnen Schichten auf Si-Wafern als Substrat sowohl zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur als auch des thermischen Ausdehnungskoeffizientens eingesetzt werden. Der Schichtdickenbereich kann dabei von 50 nm bis 1000 nm variieren. Für dünnere Schichten ist die thermische Ausdehnung der Polymerschicht sehr gering und statistische Fehlereinflüsse und die Langzeitstabilität des Ellipsometers verhindern eine genaue Messung. Aluminium als Substratmaterial ist ellipsometrisch sehr schwierig zu behandeln. Dieser Nachteil verstärkt sich noch bei den temperaturabhängigen Messungen. Eine sichere Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizientens von Schichten auf Al ist schwer möglich. Qualitative Untersuchungen wie auch die Bestimmung der Temperatur von Phasenübergängen (Glasübergangstemperatur) können aber auch in diesem Fall gut durchgeführt werden.

4 Untersuchungen thermophysikalischer Eigenschaften dünner Polymerschicht–Modellsysteme

4.1 Generelle Einsatzmöglichkeiten der T-Ellipsometrie

Die T-Ellipsometrie lässt sich prinzipiell zur Untersuchung folgender Eigenschaften für dünne transparente Schichten auf einem Substrat einsetzen:

- Untersuchung von Abbauvorgängen
- Bestimmung der Temperatur von Phasenübergängen (Glasübergangstemperatur)
- Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizientens
- Untersuchung des Abdampfverhaltens niedermolekularer Schichtbestandteile
- Untersuchung der Wasseraufnahme
- Untersuchung des Abdampfverhaltens von Lösungsmitteln

Im diesem Kapitel werden diese Einsatzmöglichkeiten exemplarisch an Modellsystemen dargestellt. Eine kurzer Überblick über das Einsatzspektrum der T-Ellipsometrie wurde bereits auch in [Kahle1999] gegeben.

4.2 Abbauverhalten

Die Kenntnis des thermischen Abbauverhaltens ist von zunehmendem Interesse, da z.B. in der Elektronik Hochtemperaturanwendungen immer wichtiger werden. Polymere unterliegen bei höheren Temperaturen dem thermischen Abbau (Degradation). Bedingt durch die thermische Energie kommt es zu einer Kettensegmentierung, bei der niedermolekulare Bestandteile entstehen, die diffusionskontrolliert verdampfen. Dadurch kommt es zu einer Massen- und Schichtdickenreduzierung, die detektiert werden kann. Der Abbau der Polymerschicht setzt auf der anderen Seite der Methode der T-Ellipsometrie zur Bestimmung des CTE eine obere Temperaturgrenze, da beide Prozesse im Schichtdickensignal oberhalb der Onset-Temperatur für den thermischen Abbau konkurrieren.

Die Onset-Temperatur für den thermischen Abbau liegt für die untersuchten Polycyanurate viel höher als die kritische Temperatur anderer Abdampfprozesse wie Abdampfen niedermolekularer Schichtbestandteile, Lösungsmittel, absorbiertes Wasser etc., da die Aktivierungsenergien der Prozesse sehr unterschiedlich sind. Diese Prozesse können also (zumindest in diesem Fall) getrennt untersucht werden. Allerdings gibt es einen weiteren Prozess, der für eine genaue Bestimmung des Abbauverhaltens mittels T-Ellipsometrie berücksichtigt werden muss: der Härtungsschrumpf von nicht vollständig ausgehärtetem Polymer. Da die zur Aushärtung notwendige Temperatur bei Reaktivharzen mit einem hohen T_g , meist im gleichen Bereich wie die relevante Abbautemperatur liegt, ist es schwierig, das Polymer vollständig auszuhärten, ohne es gleichzeitig zu schädigen. (Es zeigte sich, dass eine Vorschädigung durch Aufheizen des Polymers auf eine höhere Temperatur sich auf das Abbauverhalten bei darunterliegenden Temperaturen auswirkt.)

Die Abbauuntersuchungen an einem Material bestimmter Dicke bzw. Einwaage können analog zur klassischen TGA auf 2 Arten durchgeführt werden (Abb. 37):

- in Abhängigkeit von der Temperatur bei definierter Heizrampe bzw.
- über der Zeit bei einer definierten Isotherme.

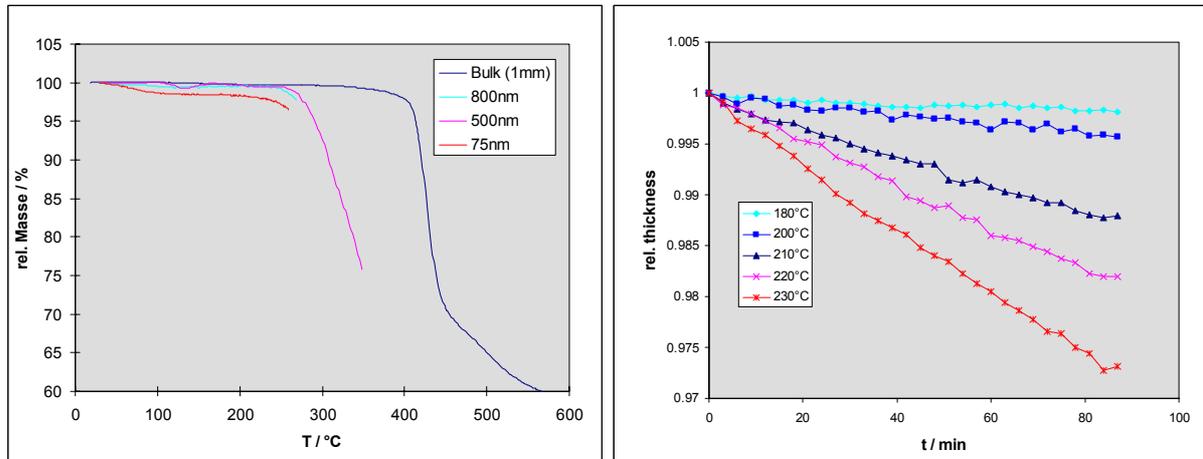


Abb. 37: Abbau-Untersuchungen an Polycyanuraten mittels Temperaturrampen (links – Bsp.: DCBA, Parameter: Schichtdicke) oder mittels Isothermen (rechts – Bsp.: RTX366 230 nm, Parameter: Temperatur der Isotherme)

Die erste Form dient zur Bestimmung der Onset-Temperatur für den Polymerabbau bzw. der Temperatur, bei der die Abbaurrate maximal ist. Mit der zweiten Methode können definiert kinetische Untersuchungen durchgeführt werden. Sie dient zur Untersuchung des Abbaus bei Temperaturen weit unterhalb der Temperatur, bei der das Polymer fast vollständig zerstört wird, also im Bereich des Onsets. Es wurden bevorzugt isotherme Messungen bei verschiedenen Temperaturen eingesetzt.

Bei isothermen Untersuchungen kann die exponentiell verlaufende Masseabnahme für einen Zeitbereich von wenigen Stunden näherungsweise durch eine Gerade beschrieben werden. Die Rate des Abbaus kann dann aus dem Verhältnis von Größe des Anstieges zur (mittleren) Schichtdicke ermittelt werden. Da der Brechungsindex (Dichte) dabei praktisch konstant bleibt, sind die aus der Schichtdicke und aus dem Massensignal ermittelten Abbauraten gleich. Die Ergebnisse von Untersuchungen mittels T-Ellipsometrie können damit direkt mit Abbau-Untersuchungen an wesentlich dickeren Schichten (Zehntel-mm-Bereich) mittels TGA verglichen werden. Die Masseinwaage der TGA-Messung kann dabei in eine „Schichtdicke“ umgerechnet werden (Dichte ca. $1,2\text{g/cm}^3$). Somit kann ein sehr großer Schichtdickenbereich (50 nm bis 1mm) untersucht werden.

Abb. 38 fasst die Ergebnisse der isothermen Abbauuntersuchungen an DCBA und RTX366 mittels T-Ellipsometrie und TGA in Abhängigkeit von der Schichtdicke, der Vorschädigung und dem Substratmaterial zusammen. Vorschädigung bezeichnet hier die Behandlung des Materials für 30min bei einer Temperatur, bei der die Abbaurrate mindestens 10^{-4} min^{-1} beträgt (ca. 260°C für RTX366, ca. 280°C für DCBA).

Ein Vergleich verschiedener Abbauraten kann in Form von relativen (bezogen auf die Schichtdicke) oder absoluten Größen erfolgen. Sind für zwei verschiedene Schichtdicken die relativen Größen gleich, heißt das, dass die Rate unabhängig von der Dicke ist. Oberflächennahe Schichten weisen dann die gleiche Abbaurrate auf, wie tiefergelegene Schichten. D.h., für solche Schichtdicken wird der Abbau in den tiefergelegenen Schichten noch nicht durch eine erschwerte Diffusion von Gasen (Sauerstoff) bzw. flüchtigen Produkten (Abbauprodukte) behindert. Ist dagegen die absolute Masseabnahme gleich, heißt das, dass der Abbau

bevorzugt in einer Teilschicht in Oberflächennähe geschieht; tiefer liegende Schichten tragen nur unwesentlich zum Abbau bei. Die maximale Schichtdicke, für die die Abbaurrate noch schichtdickenunabhängig ist, stellt daher eine Art Prozesszone dar und ist ein Indikator für die Größe des Diffusionskoeffizienten für Abbauprodukte aus dem bzw. Luftsauerstoff in das Polymer. Im Schichtdickenbereich oberhalb der Dicke (bzw. besser „Tiefe“) der Prozesszone aber unterhalb einer Dicke wesentlich größer als die Prozesszone sollte das Abbauverhalten zwischen den beiden oben genannten Grenzfällen liegen.

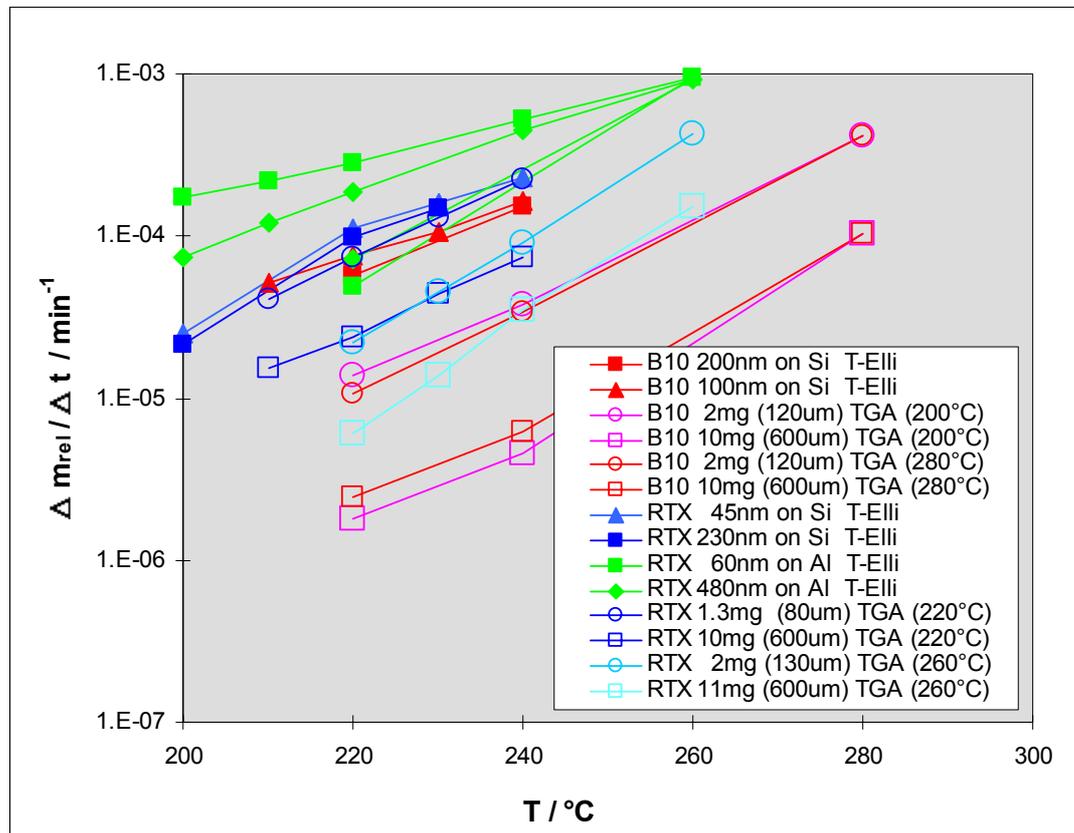


Abb. 38: Vergleich der isothermen Abbauraten von der Temperatur für DCBA (B10) und RTX366 (RTX) in Abhängigkeit von der Schichtdicke, der Temperatur der Vorschädigung (Temperatur in Klammern) und dem Substratmaterial (TGA-Untersuchungen wurden im Platin-Tiegel durchgeführt).

Für die untersuchten Polymere ergeben sich folgende qualitative Charakteristika:

Ausgehärtetes RTX366 hat generell eine viel größere Abbaurrate als DCBA (mehr als eine Größenordnung für dicke Schichten) im untersuchten Temperaturbereich (200°C bis 260°C). Das ist hauptsächlich durch die unterschiedliche Lage des Glasüberganges für beide Materialien begründet, für RTX366 liegt dieser bei ca. 180°C. Im untersuchten Temperaturbereich befindet sich das RTX366 im kautschuk-elastischen Zustand (oberhalb T_g). DCBA befindet sich dagegen im Glaszustand ($T_g \approx 290^\circ\text{C}$). Der Diffusionskoeffizient für Gase sowie die Beweglichkeit der Molekülketten (und damit auch deren „Reaktionsfähigkeit“) nimmt oberhalb des Glasübergangs stark zu, wodurch der Abbau stark beschleunigt wird. Daher wird für RTX366 eine wesentlich höhere Abbaurrate bestimmt.

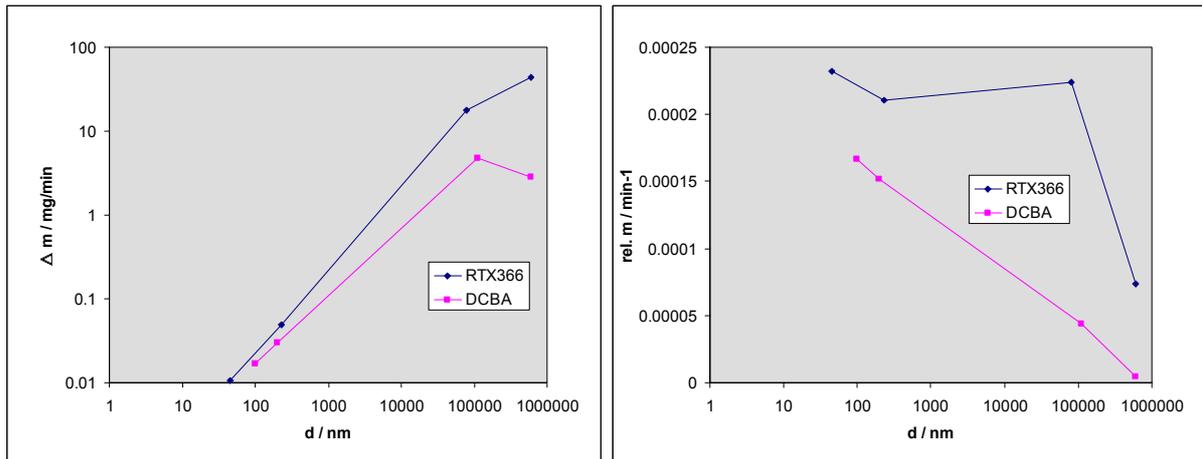


Abb. 39: Schichtdickenabhängigkeit der absoluten (links) und der relativen (rechts) Massenabnahme pro Minute von DCBA und RTX366 bei 240°C.

Für DCBA-Schichten von $>100\mu\text{m}$ wird der absolute Masseverlust dickenunabhängig (Abb. 39a). Der Abbau erfolgt also nur in einer Oberflächenschicht $<100\mu\text{m}$. Für Schichtdicken $<100\mu\text{m}$ wird der absolute Masseverlust dickenabhängig. Das bedeutet, dass der Abbau für DCBA bei 240°C diffusionskontrolliert abläuft, was erwartet werden kann, da die Glasstemperatur höher als 240°C liegt. Die Abbauraten sind für DCBA unabhängig von einer Vorschädigung bei 280°C.

Bei Schichten von RTX366 unterhalb einer Dicke $100\mu\text{m}$ ist die relative Abbaurrate konstant, der Abbau erfolgt somit komplett in der gesamten Schicht (Abb. 39). Der Diffusionskoeffizient für Sauerstoff und Abbauprodukte ist hier offenbar sehr groß, so dass die gesamte „Prozesszone“ in gleicher Weise am Polymerabbau beteiligt ist und somit keine Dickenabhängigkeit der relativen Abbaurrate gefunden wird. Dieser Unterschied zu DCBA kann damit erklärt werden, dass die Glasstemperatur für RTX366 unterhalb 240°C liegt. Für Dicken oberhalb $100\mu\text{m}$ nimmt die relative Abbaurrate stark ab, allerdings hat die absolute Abbaurrate, anders als bei DCBA, in diesem Dickenbereich noch kein konstantes Niveau erreicht. RTX366 befindet sich also in diesem Schichtdickenbereich und bei der untersuchten Temperatur in einem Zustand zwischen den beiden oben genannten Grenzfällen. Bei RTX366 hat auch, anders als bei DCBA, eine Vorschädigung einen großen Einfluss: Die Abbaurrate wird durch Vorschädigung bei 260°C mehr als halbiert.

T-Ellisometrie kann also als eine Art Mikro- bzw. Nano-TGA dazu eingesetzt werden, sowohl die Kinetik des thermischen Abbaus dünner Schichten zu bestimmen als auch durch die Untersuchung der Dickenabhängigkeit der isothermen Abbaurrate Informationen über die Tiefe der Prozesszone, in der thermischer Abbau hauptsächlich stattfindet, zu erhalten. Diese Möglichkeit bieten klassische gravimetrische Methoden wie Wägung oder TGA nicht, denn diese können Abbau nur integral über den gesamten Probekörper erfassen und geben dabei ein unzureichendes Bild der Abbauvorgänge ab, da diese offenbar, wie die hier vorgestellten Untersuchungen zeigen, bevorzugt in oberflächennahen Schichten stattfinden. Bei Bulk-Proben zeigt sich dies in einer unterschiedlichen Färbung von inneren und oberflächennahen Schichten, aus der Färbung lässt sich jedoch nichts über die Abbauraten sagen. T-Ellipsometrie kann also hierzu Informationen liefern, die mit herkömmlichen Methoden nicht zugänglich waren.

4.3 T_g -Umsatz-Abhängigkeit von DCBA in dünner Schicht

Thermisch härtbare Netzwerkpolymere wie Polycyanurate werden nur selten in ihrem vollständig ausgehärtetem Zustand eingesetzt. Während der Aushärtens durchlaufen diese Polymere die Änderung von einem Zustand einer Flüssigkeit niedriger Viskosität (Monomer bzw. Oligomer) bis zu dem hoch vernetzten amorphen Festkörper. Der Umsatz an funktionellen Gruppen ist die diesen Prozess beschreibende Variable. Er durchläuft einen Wertebereich von 0% für das Monomer bis zu beinahe 100% für das ausgehärtete Polymer. Bei einem Umsatz von 50% (für die untersuchten Polycyanurate) kommt es erstmals zur Vergelung des Prepolymers, d.h. der Stoff ist nicht mehr löslich. Der Prepolymerzustand kurz unter 50% Umsatz ist besonders wichtig für die Verarbeitung der Polycyanurate.

Die Erhöhung des Umsatzes ist proportional zu der Erhöhung von T_g . Somit ist bei bekannter Beziehung zwischen beiden Größen T_g ein Maß für den Aushärtegrad. Für Polycyanurate im Bulk-Zustand ist diese Beziehung bekannt [Uhlig1996]. Ein Ziel war es deshalb zu untersuchen, inwieweit diese Beziehung auch für dünne Filme gilt bzw. ob Schichtdickenabhängigkeiten auftreten, um Rückschlüsse auf eine schichtdickenabhängige Netzwerkbildung ziehen zu können.

Diese Untersuchungen wurden für das DCBA für 3 Schichtdicken durchgeführt. Die verschiedenen Schichten wurden einem unterschiedlichen Härtingsregime ausgesetzt, um den Umsatz zu variieren. Der Umsatz an funktionellen Gruppen wurde mittels IR bestimmt. Hierbei wird das Verhältnis einer Bande, die für die funktionelle Gruppe charakteristisch ist, und einer reaktionsunabhängigen Vergleichsbande ausgewertet. Es wurden hierzu die C-N-Schwingung der O-C=N Gruppe bei ca. 2260 cm^{-1} bzw. die asymmetrische C-H Schwingung des i-propyl bei ca. 2970 cm^{-1} verwendet (Abb. 40a). Die Umsatzbestimmung wird allerdings durch die sehr geringe Signalintensität bei dünnen Schichten erschwert und ist dadurch stark fehlerbehaftet (Abb. 40b). Die T_g -Bestimmung erfolgt dann mit der T-Ellipsometrie.

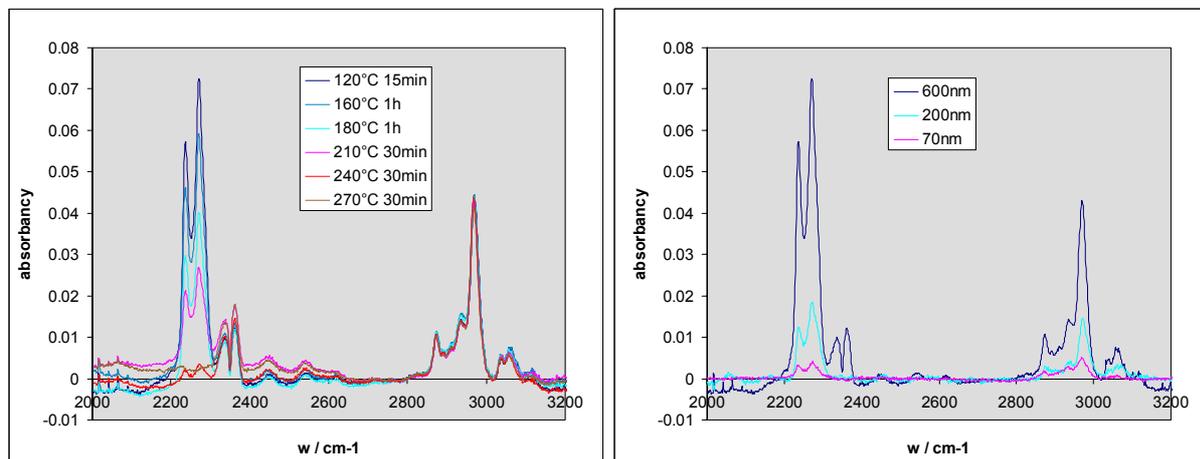


Abb. 40: IR-Untersuchungen (Transmission) zur Bestimmung des Umsatzes von dünnen Schichten von DCBA auf Si. links: Abnahme der Intensität bei 2260 cm^{-1} mit fortschreitender Härtung (600 nm Schichtdicke), rechts: Vergleich der Signalintensitäten für verschiedene Schichtdicken (jeweils ca. 50% Umsatz).

Abb. 41 zeigt den Vergleich der Ergebnisse der T_g -Umsatz-Untersuchungen an den DCBA-Schichten mit Untersuchungen (DMA, TMA) an Bulk-Material. Innerhalb der (durch die dünnen Schichten recht hohen) Fehlertoleranzen können keine Unterschiede im Verhalten der dünnen Schichten im Vergleich zu den TMA-Untersuchungen gefunden werden. (Die DMA-Messungen liefern ein um ca. 20 bis 30 K höheres T_g [Ehrenstein, Uhlig2001]).

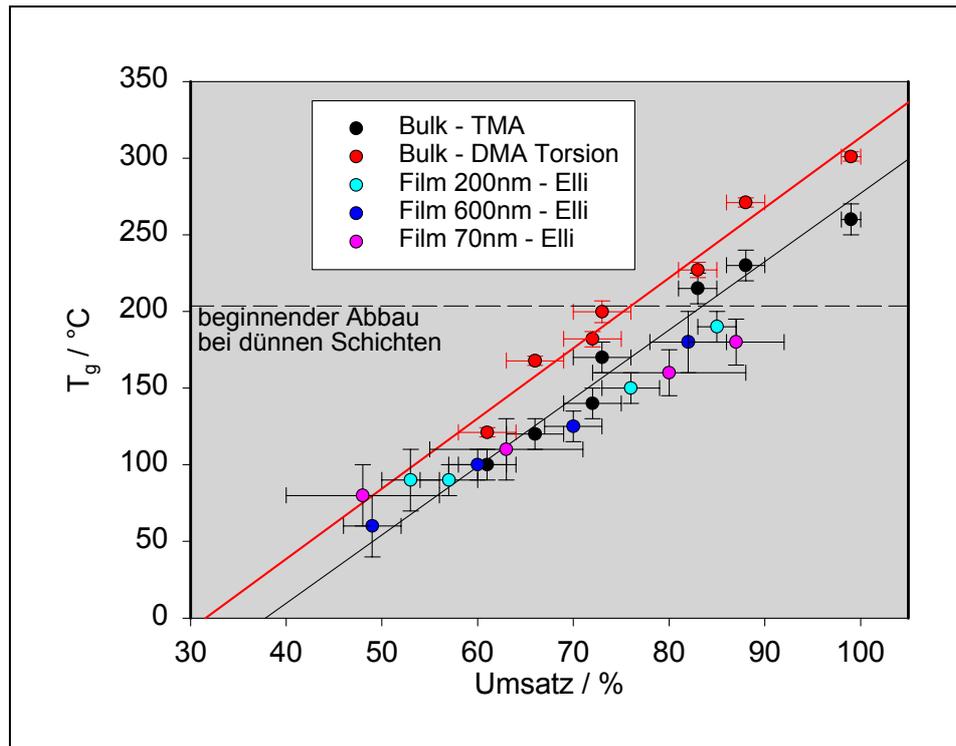


Abb. 41: Vergleich der Abhängigkeit der T_g vom Umsatz für dünne Schichten von DCBA mit Untersuchungen an Bulk (DMA, TMA).

Bedingt durch die hohen Unsicherheiten in der Umsatzbestimmung könnten nur sehr große Abweichungen in den Eigenschaften in Abhängigkeit von der Schichtdicke (Verschiebung von T_g um ca. 50 K) sicher festgestellt werden. Es ist deshalb eine genauere Kenntnis des Umsatzes notwendig. Dies ist vor allem bei ausgehärteten Schichten der Fall, da hier der Umsatz immer konstant (fast) 100% beträgt. Die weiteren Arbeiten konzentrierten sich deshalb auf ausgehärtete Schichten. Dafür kommt allerdings DCBA nicht in Betracht, da dessen T_g oberhalb der für die T-Ellipsometrie relevanten Abbautemperatur ($T_g = 300^\circ\text{C}$, $T_{\text{Abbau}} \sim 210^\circ\text{C}$) liegt. Hierzu wurden Polycyanurate mit geringerer Netzwerkdichte und damit geringerer Glasübergangstemperatur verwendet (RTX366).

4.4 Abdampfverhalten niedermolekularer Bestandteile aus dem Prepolymer

Die dünnen polymeren Schichten wurden mittels spincoating (s. Abschnitt 6) hergestellt. Das Lösungsmittel verdampft zum Großteil während des Drehprozesses. Um qualitativ hochwertige Schichten zu erhalten, muss ein Lösungsmittel mit einer geringen Verdampfungsrate verwendet werden. Nach der Beendigung des Prozesses kann deshalb noch ein geringer Anteil Lösungsmittel in der Schicht enthalten sein. Das verbleibende Lösungsmittel kann durch eine geeignete thermische Behandlung der Schicht entfernt werden. Dieser Prozess kann während des ersten Aufheizens der Probe mittels T-Ellipsometrie untersucht werden, wenn keine zusätzlichen Prozesse im entsprechenden Temperaturbereich stattfinden. In Abschnitt 4.6.1 findet sich ein Beispiel einer solchen Lösungsmittelkinetik für das Linearpolymer PMMA.

Im Falle vernetzender Polymere tritt allerdings während des ersten Aufheizens der Schicht im betreffenden Temperaturbereich ein weiterer Prozess auf, der das Abdampfen eines eventuellen Lösungsmittelrestes verdeckt: Die Prepolymere, die zur Herstellung der Schicht eingesetzt werden, enthalten einen hohen Anteil an niedermolekularen Bestandteilen, wovon

besonders der Monomeranteil sehr flüchtig ist. Bei der Herstellung von Bulk-Material beträgt der Verlust durch Verdampfen der niedermolekularen Bestandteile während der thermischen Härtung nur wenige Prozent und wird meist durch den Härtungsschrumpf verdeckt. Er wird durch das Verhältnis von freier Oberfläche zum Gesamtvolumen bestimmt.

Dünne Schichten besitzen ein sehr großes Oberfläche-Volumen-Verhältnis, so dass ein wesentlicher Anteil von Monomer oder höheren Oligomeren abdampfen kann, bevor diese Bestandteile ins Netzwerk eingebunden werden. Ein verminderter Monomeranteil im Prepolymer beeinflusst die Netzwerkbildung und damit möglicherweise die Eigenschaften des ausgehärteten Polymers. Das Abdampfverhalten wurde deshalb ebenfalls für die Schichten aus DCBA und RTX366 untersucht.

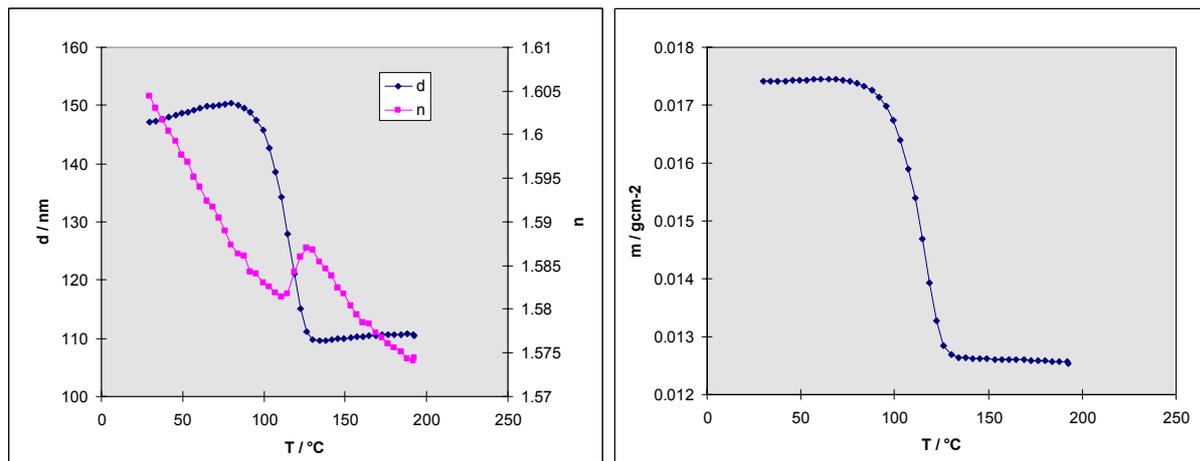


Abb. 42: Charakteristischer Verlauf von Schichtdicke und Brechungsindex/Dichte (links) bzw. der daraus berechneten Masse (rechts) für vernetzende Polymere während der ersten thermischen Behandlung nach dem spincoating aus der Prepolymerlösung. Die stufenförmige Schichtdickenabnahme ist fast vollständig auf einen Masseverlust der Schicht zurückzuführen und nur unwesentlich durch eine Zunahme der Dichte der Schicht bedingt.

Die Untersuchung erfolgte mittels T-Ellipsometrie durch Auswertung des 1. Temperaturscans an Schichten direkt nach dem spincoating ohne vorherige thermische Behandlung. Zur Untersuchung der Abhängigkeit des Abdampfverhaltens über einen größeren Dickenbereich dienten vergleichende isotherme TGA-Messungen. Abb. 42 zeigt einen typischen Verlauf der Schichtdicke, des Brechungsindex (bzw. der Dichte) und der Masse der Schicht. Bei einer Temperatur von ca. 120°C kommt es im Verlauf der Schichtdicke zu einer fast stufenförmigen Schichtdickenabnahme. Bei höheren Temperaturen geht die Kurve in den für die thermische Ausdehnung typischen Verlauf über. Die Abnahme der Schichtdicke ist fast ausschließlich auf einen Masseverlust der Schicht zurückzuführen, wie ein Vergleich der normierten Kurven von Schichtdicke und Masse zeigt. Die Dichte nimmt gleichzeitig nur geringfügig zu. Der charakteristische Verlauf deutet auf einen innerhalb eines kleinen Temperaturbereiches vollständig abgeschlossenen Prozess hin. Die Schichtdickenabnahme beträgt unabhängig von der Schichtdicke ca. 28% (Abb. 43a). Dieses Verhalten zeigt sich für verschiedene Lösungsmittel (EEA, THF, Chlorbenzol) in gleicher Weise.

Für das spincoating wurde ein DCBA-Prepolymer mit 45% Umsatz an funktionellen Gruppen verwendet. Der prozentuale Anteil des Monomers im Prepolymer kann nach folgender Formel berechnet werden [Fukui1960]:

$$a(i) = (2i+2)! / (i+2)! (i+1)! * p^i (1-p)^{i+2} \quad i=0,1,2,\dots \text{ (Monomer, Trimer, Pentamer, ...)} \quad (35)$$

p ist dabei Umsatz der funktionellen (Cyanat-)Gruppen. Der Monomeranteil errechnet sich damit für dieses Prepolymer zu 30%. Die beobachtete Schichtdickenabnahme wird demnach mit großer Wahrscheinlichkeit von dem vollständigen Verdampfen des Monomeranteils im Prepolymer vor Einsetzen der weiteren Härtingsreaktion verursacht.

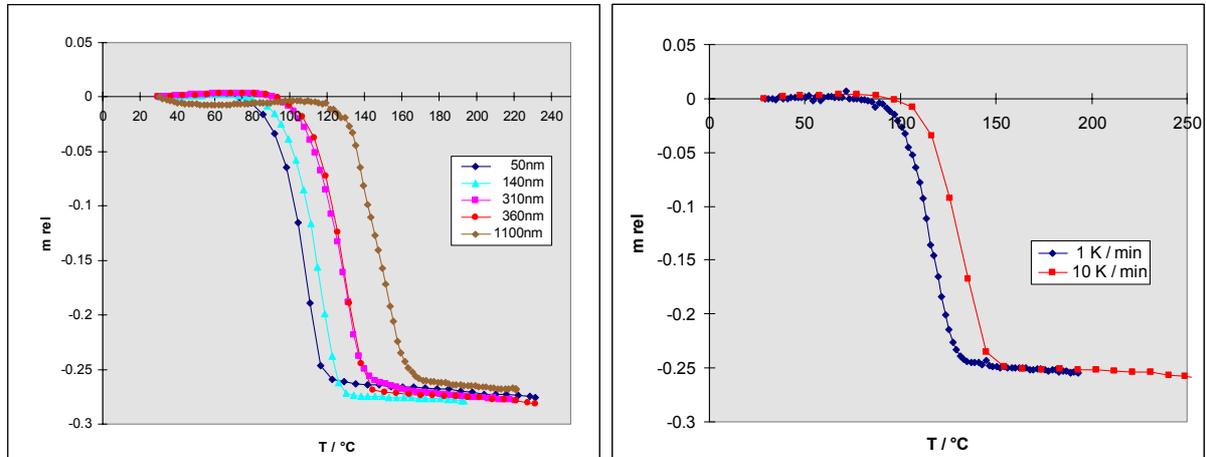


Abb. 43: Masseabnahme während des 1. Temperaturscans für ein Prepolymer von DCBA mit 45% Umsatz in Abhängigkeit von der Schichtdicke (Heizrata 3K/min) (links) und der Heizrate (Schichtdicke 150 nm) (rechts)

Zur Kontrolle dieser Vermutung wurde ein Prepolymer synthetisiert, dem das Monomer fast vollständig entzogen war (Restanteil 3%). Abb. 44b zeigt, dass nur noch eine geringe Schichtdickenabnahme auftritt, die mit dem Verdampfen des Restmonomers und eventuell in der Schicht enthaltenem Lösungsmittel erklärt werden kann.

Abb. 43 zeigt die Ergebnisse von Untersuchungen zum Monomerabdampfen an DCBA in Abhängigkeit von der Dicke und der Heizrate. Die Temperaturlage verschiebt sich mit größerer Schichtdicke und größerer Heizrate zu höheren Temperaturen. Die Breite des Übergangs wird dagegen wenig von der Schichtdicke beeinflusst. Erst für eine Schichtdicke von 1100 nm scheint nicht mehr alles Monomer zu verdampfen, ein geringer Teil wurde bei dieser Schichtdicke bereits in das Netzwerk eingebaut.

Die Molmasse des Monomers RTX366 ist um den Faktor 1.42 größer als die von DCBA. Die Verdampfungsenthalpie ist deshalb kleiner und die Verdampfungsrate geringer. Abb. 44 zeigt das Abdampfverhalten von RTX-Prepolymer. Es zeigt sich auch hier, dass trotz verringerter Verdampfungsgeschwindigkeit bis zu einer Schichtdicke von 300 nm der vollständige Monomeranteil verdampft. Bei größeren Schichtdicken wird die Rate des Abdampfens zunehmend durch die Diffusionsrate des Monomers aus tieferen Schichtbereichen an die Oberfläche bestimmt. Es verdampft nicht mehr der vollständige Monomeranteil vor Einsetzen der Härtingsreaktion. Bei dicken Schichten wird das Abdampfen so sehr verlangsamt, dass durch die Härtingsreaktion ein großer Teil des Monomers in das Netzwerk eingebaut wird, bevor es zum Abdampfen kommt. Beide Prozesse konkurrieren dann miteinander im gleichen Zeitfenster.

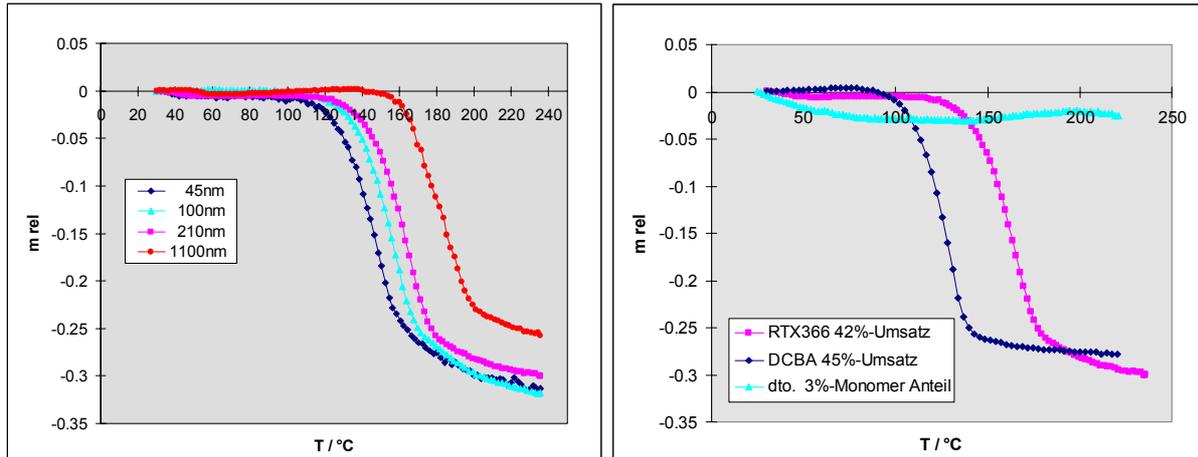


Abb. 44: Masseabnahme während des 1. Temperaturscans für ein Prepolymer von RTX366 mit 42% Umsatz in Abhängigkeit von der Schichtdicke (Heizrate 3K/min) (links). Vergleich der Masseabnahme der Prepolymere von RTX366 und DCBA und dem Prepolymer von DCBA, dem das Monomer entzogen wurde (Schichtdicke 250 nm, Heizrate 3K/min) (rechts)

Die Verschiebung der stufenförmigen Schichtdickenabnahme mit der Schichtdicke kann quantitativ beschrieben werden. Dazu wird der Stufe eine charakteristische Temperatur (für eine feste Heizrate) zugeschrieben. Hierzu wird als Sprungtemperatur die Temperatur definiert, bei der die Schichtdicke um 10% abgenommen hat. Abb. 45 zeigt die Sprungtemperatur in Abhängigkeit von der Schichtdicke für die Prepolymere von DCBA und RTX366. Bei bekannter Reaktionskinetik, d.h. wenn die Temperatur bekannt ist, bei der die Rate der Vernetzungsreaktion die gleiche Größenordnung erreicht wie die Rate des Abdampfens für eine Schichtdicke, kann die Schichtdicke abgeschätzt werden, bei der das Monomerabdampfen deutlich reduziert wird. Für DCBA wird typischerweise eine minimale Temperatur von 180°C für die beginnende Härtung eingesetzt. Aus Abb. 45 folgt, dass für diese Temperatur mindestens eine Schichtdicke von >30µm nötig ist, um eine Masseabnahme durch Monomerverlust unter 10% zu erhalten.

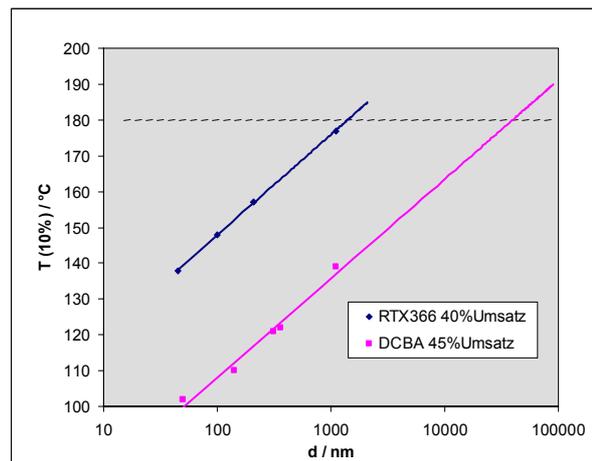


Abb. 45: Onset-Temperatur des Abdampfens von Monomer für DCBA und RTX366 in Abhängigkeit von der Schichtdicke

Dies bestätigen TGA-Untersuchungen an „dicken“ Schichten (Abb. 46). (Die „Schichtdicke“ wurde aus der Einwaage, der Grundfläche des Messpfännchens und der Dichte des Polymer $\sim 1,2 \text{ g/cm}^3$ berechnet.) Bei einer isothermen Härtung bei 180°C ist der Masseverlust für eine DCBA-Schicht von 60µm noch 10% (also 30% des Monomeranteils). Dies entspricht dem oben extrapolierten Wert für diese Schichtdicke. Bei der Netzwerkbildung aus reinem Monomer

verdampfen bei 180°C allerdings noch 90% des Monomers. Die Geschwindigkeit des Verdampfens unterscheidet sich dagegen nur unwesentlich (Der Verdampfungsprozess ist für eine Einwaage von jeweils 1mg nach ca. 45 min bei 180°C abgeschlossen).

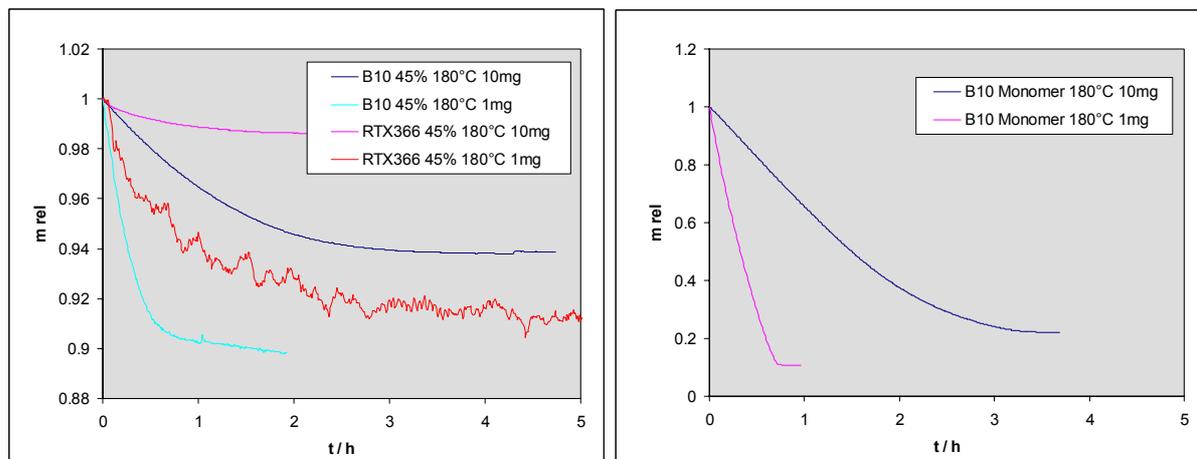


Abb. 46: Isotherme TGA-Untersuchungen an Prepolymer von DCBA und RTX (links) bzw. Monomer von DCBA (rechts). Die Einwaagen entsprechen folgenden „Schichtdicken“: 10mg~600 μ m, 1mg~60 μ m

Eine Zusammenfassung des Gesamt-Verlustes an Monomer für DCBA und RTX366 bis zum Abschluß der isothermen Härtingsreaktion zeigt Tabelle 3:

Tabelle 3: Isothermer Masseverlust (Endzustand) der Prepolymere von DCBA und RTX366 in Abhängigkeit von der Schichtdicke

Temperatur	DCBA 45% Umsatz			RTX366 42% Umsatz			DCBA Monomer	
	600 μ m 10 mg (TGA)	60 μ m 1 mg (TGA)	100 nm 0.04 mg (T-Elli)	600 μ m 10 mg (TGA)	60 μ m 1 mg (TGA)	100 nm 0.04 mg (T-Elli)	600 μ m 10 mg (TGA)	60 μ m 1 mg (TGA)
120°C	2% (>20h)		27%			2%	67% (10h)	
150°C	3% (10h)		30%			10%		
180°C	6% (2h)	10% (2h)	30%	2% (>2h)	8% (3h)	30%	75% (3h)	90% (1h)
200°C			30%			30%		

Für RTX366 ist die minimale Schichtdicke, bei der nicht der gesamte Monomeranteil abdampft, viel geringer. Für eine Schichtdicke von 1000 nm ist die Masseabnahme noch 25% (gegenüber ca. 31% bei vollständigem Monomerverlust), also 20% des Monomers werden vor dem Abdampfen in das Netzwerk eingebaut. Dieser Dickenbereich liegt in dem Bereich, der mittels T-Ellipsometrie untersucht werden kann.

Es kann vermutet werden, dass das Fehlen des Monomers bei der weiteren thermischen Reaktion einen Einfluss beim Aufbau des Netzwerks auf die Netzwerkstruktur hat. Allerdings zeigen die Untersuchungen zur Schichtdickenabhängigkeit von RTX366, die auch einen Dickenbereich beinhalten, bei dem deutlich weniger Monomer abgedampft war (Abschnitt 4.6.2), keinen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Es konnte somit kein Hinweis für eine Veränderung der Netzwerktopologie gegenüber dem Bulk-Zustand gefunden werden, wenn die Netzwerkbildung aus dem Prepolymerzustand ohne Monomeranteil erfolgt.

4.5 Verhalten bei Wasseraufnahme

Es ist bekannt, dass Polymere Wasser aufnehmen. Die Einlagerung des Wassers in das Polymernetzwerk führt zu einer Aufweitung der Netzwerkstruktur bzw. einer Veränderung in der Molekülbeweglichkeit und damit zu einer Änderung der Polymereigenschaften. Umgekehrt kann von Änderungen in der Wasserabsorption auf Änderungen in der Netzwerktopologie geschlossen werden. Die Wasseraufnahme von Polycyanuraten an Bulk-Proben wurde in [Uhlig2001] durch Messung der Massezunahme in wässriger Umgebung über längere Zeit (Monate) untersucht. Dabei wurden die Gleichgewichtswasseraufnahme und der Diffusionskoeffizient ermittelt. Zur Untersuchung dünner Schichten stehen dagegen nur wenige Untersuchungsmöglichkeiten (z.B. Quarzmikrowaage [Hecht1999]) zur Verfügung. Informationen über die absolute Wasseraufnahme und deren Kinetik für dünne Schichten sind aber wichtig für die Dünnschichttechnologie.

Das in der Polymerschicht absorbierte Wasser hat sich bei der Entwicklung der T-Ellipsometrie störend in der Bestimmung der thermischen Ausdehnung bemerkbar gemacht. In Abhängigkeit von der thermischen Geschichte zeigen sich beim Aufheizen in der Ausdehnungskurve unterhalb 100°C Bereiche mit verminderter bzw. sogar negativer Ausdehnung, die eine korrekte Bestimmung des CTEs erschweren. Ein solches Verhalten tritt nicht bzw. in sehr geringem Maße (die Kinetik der Wasseraufnahme liegt im Bereich von Minuten) in der Abkühlkurve auf. Diese verminderte Ausdehnung beim Aufheizen konnte mit dem Entweichen von absorbiertem Wasser, das sich während der Lagerung der Proben an der Laborluft innerhalb weniger Stunden in die Polymerschicht einlagert, erklärt werden.

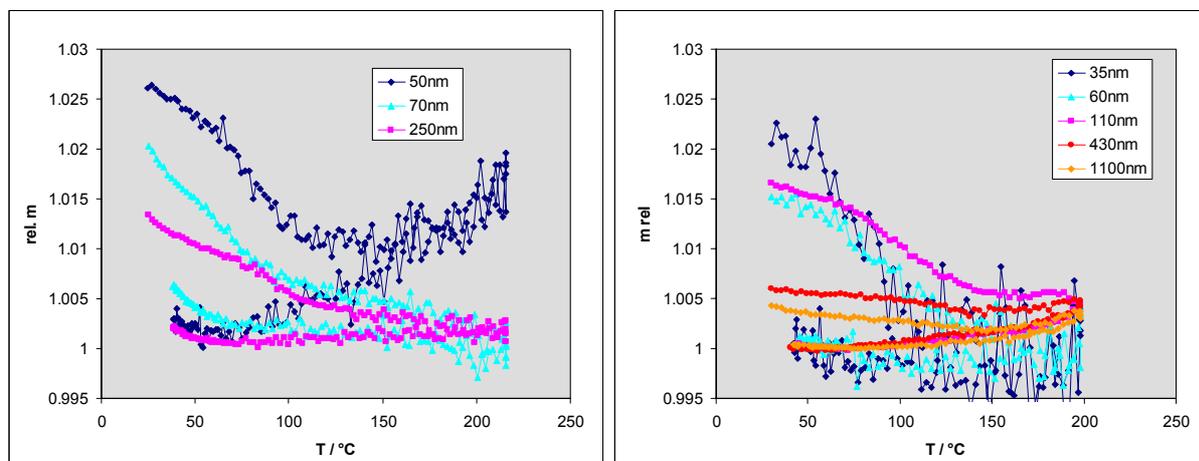


Abb. 47: Unterschied im Temperaturverlauf der Masse (pro Fläche) beim Aufheizen und anschließendem Abkühlen in Abhängigkeit von der Schichtdicke für ausgehärtetes DCBA (links) und RTX366 (rechts) auf Si. Der Differenz im Verlauf für Temperaturen unter 100°C ist ein Maß für die Wasseraufnahme im Polymer

Umgekehrt besteht nun die Möglichkeit, mittels T-Ellipsometrie durch Vergleich von Aufheizkurve (nach einer Lagerung der Probe an Laborluft bzw. Luft mit definierter Luftfeuchtigkeit) und Abkühlkurve die Wasseraufnahme der Polymerschicht gezielt zu untersuchen. Dazu kann entweder der Verlauf der Schichtdicke oder der berechnete Verlauf der Masse (pro Fläche) herangezogen werden. Unter der Voraussetzung, dass die Dicken- bzw. Massezunahme proportional dem aufgenommenen Wasseranteil ist, können quantitative Untersuchungen zur Wasseraufnahme und –kinetik gemacht werden. Derartige Untersuchungen wurden allerdings bisher nicht systematisch durchgeführt. Es können aber folgende qualitative Aussagen gemacht werden:

- Die DCBA-Schichten im untersuchten Dickenbereich ($<1\mu\text{m}$) zeigen nach Lagerung an Laborluft von $<24\text{h}$ keine zusätzliche Dickenzunahme mehr. Die Kinetik des Prozesses ist so schnell, dass selbst in dem Zeitrahmen, der für die Aufnahme der Abkühlkurven notwendig ist (Abkühlrate ca. $1\text{K}/\text{min}$), Anzeichen für die beginnende Wasseraufnahme in der Nähe der Raumtemperatur in der Abkühlkurve festgestellt werden.
- Die Wasseraufnahmerate einer Polymerschicht aus ausgehärtetem DCBA (höhere Netzwerkdicke) ist signifikant größer als von RTX366 und DCBA mit 15% CPh.
- Die Wasseraufnahme nimmt mit steigendem Umsatz für DCBA zu.
- Die rel. Wasseraufnahme wird für Schichtdicken unter 100 nm größer (Abb. 47). (Allerdings kann besonders bei sehr dünnen Schichten der Einfluss von Kontaminationen an der Schichtoberfläche, die mit dem Aufheizen ebenfalls abdampfen, nicht ganz ausgeschlossen werden, da methodenbedingt zwischen einer Schichtdickenzunahme durch Wassereinlagerung (im Bereich von nm) und Kontaminationen (typischerweise im Angström-Bereich) nicht unterschieden werden kann.)

Die unterschiedliche Wasseraufnahme in Abhängigkeit von der Netzwerkdicke und Struktur von Polycyanuraten ist auch von Bulk-Untersuchungen her bekannt [Uhlig2001]. In Übereinstimmung mit den Bulk-Untersuchungen ist die Wasseraufnahme von DCBA um den ca. Faktor 2 größer als die von RTX366.

4.6 Schichtdickenabhängigkeit von T_g und CTE mittels T-Ellipsometrie

4.6.1 PMMA auf Si-Wafer

Die Messungen an Filmen aus PMMA auf Si dienen vor allem der Entwicklung und Überprüfung der Methode T-Ellipsometrie.

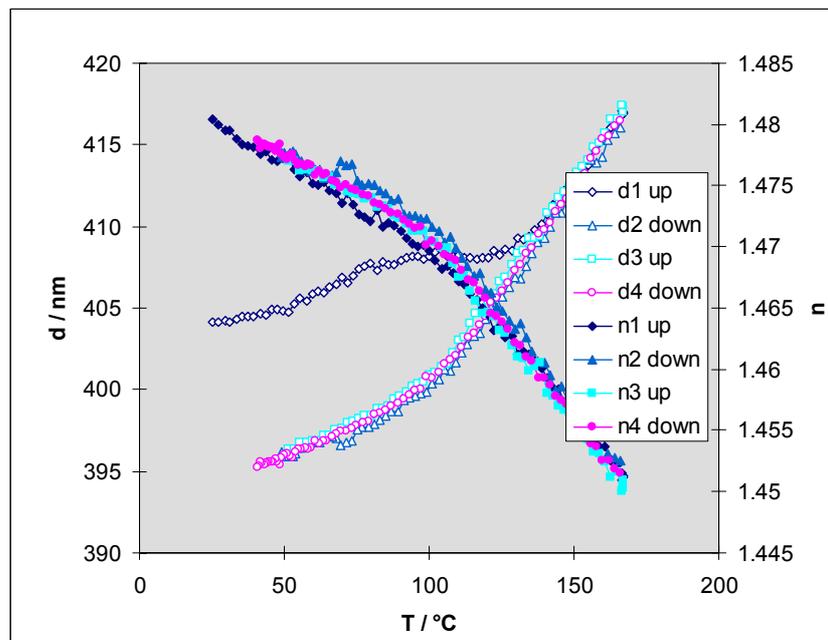


Abb. 48: Typischer Verlauf der Schichtdicke und des Brechungsindexes von PMMA-Filmen auf Si während sukzessiver Temperaturscans.

Abb. 48 zeigt das Ergebnis der Untersuchung einer Probe, die typisch für Proben im Dickenbereich von 70 bis 1000 nm (mit Ausschluss von 160 bis 220 nm) ist. Die Messung erfolgt in 4 sukzessiven Scans (Aufheizen-Abkühlen-Aufheizen-Abkühlen). Dies hat sich, wie bereits in den Abschnitten 4.4 und 4.5 für Polycyanurate erläutert, als nützlich und notwendig erwiesen, da im ersten Scan oft thermisch bedingte Prozesse zusätzlich zur thermischen Ausdehnung stattfinden, die sich im Schichtdickenverlauf auswirken (Entweichen von Restlösungsmittel und aufgenommenem Wasser).

Diese Prozesse beeinflussen vor allem den Verlauf der thermischen Ausdehnung im ersten Temperaturscan. Die nachfolgenden Scans sollten dann alle den gleichen Verlauf zeigen, sofern die Prozesse abgeschlossen sind bzw. die maximale Temperatur geringer als die Abbautemperatur des Polymers ist. (Im Falle vernetzender Polymere kann damit der Vernetzungsgrad kontrolliert werden.) Im Falle PMMA sollten die Scans 2 bis 4 vollständig übereinstimmen und sind damit auch Ausdruck für die Reproduzierbarkeit der Methode. Abweichungen sind hier auf Fitfehler zurückzuführen. Der Scan 2 in der Abb. 43 ist ein Beispiel für die Auswirkungen solcher Fitfehler; es zeigen sich meist auf einzelne Messpunkte beschränkte Abweichungen, die sowohl im Dicken- wie im Brechungsindexverlauf in gleichem Maße auftreten. (Derartig starke Auswirkungen im Fitfehler in Abb. 48 sind allerdings für Messungen von ebenen transparenten Schichten auf Si in diesem Schichtdickenbereich für den jetzigen Entwicklungsstand der Methodenentwicklung nicht mehr typisch, es handelt sich hier noch um Messungen zu einem frühen Stadium der Entwicklung der Methode.)

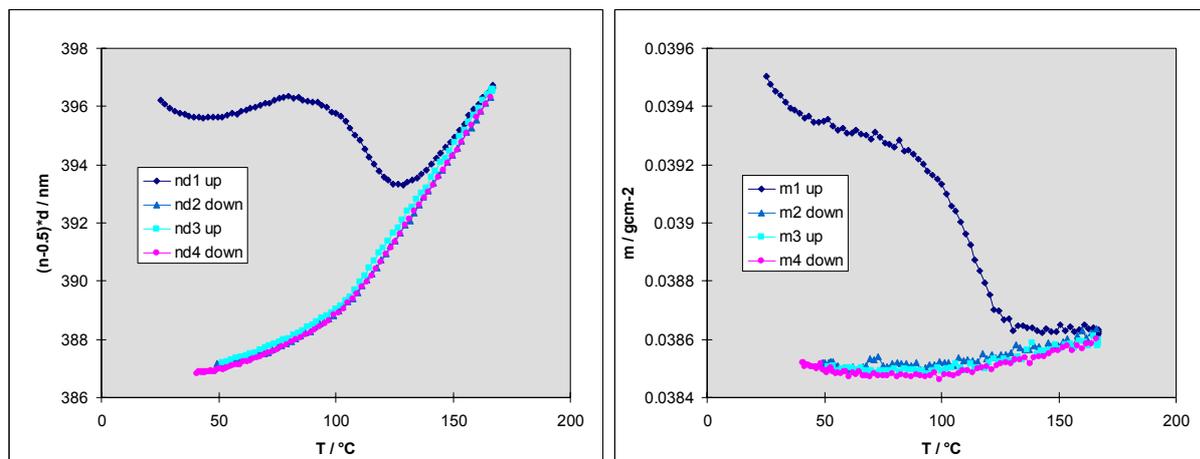


Abb. 49: Verlauf der Kontrollgröße nd und der Massebelegung der Messung nach Abb. 48.

Im Verlauf der Kontrollgröße nd in Abb. 49 treten diese Abweichungen nicht auf. Die Kurven zeigen tatsächlich einen glatten und vollständig reproduzierbaren Verlauf. Der Verlauf der Masse sollte ab dem 2. Scan unabhängig von der Temperatur sein, da keine massereduzierenden Prozesse im Temperaturfenster mehr stattfinden. Diese Größe ist in diesen Fällen als weitere Kontrollgröße verwendbar. Die geringe scheinbare Temperaturabhängigkeit ist auf den Einfluss verbleibender systematischer temperaturabhängiger Fehler zurückzuführen, insbesondere auf die endliche Genauigkeit der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften von Si.

Der Verlauf der Schichtdicke des ersten Scans zeigt einen deutlich anderen Verlauf. Er ist auf den Einfluss des nach dem spincoating in der PMMA-Schicht verbleibenden Lösungsmittels zurückzuführen. Im Temperaturbereich von 90 bis 120°C verdampft der Großteil des Lösungsmittels. Ein eventueller Restgehalt an Lösungsmittel wirkt sich in den Temperaturverläufen aller nachfolgenden Scans praktisch nicht mehr aus. (Isotherme Untersuchungen über

24h bei 160°C an dicken Proben ($>1\mu\text{m}$) zeigten allerdings eine geringfügige stetige Abnahme der Schichtdicke, die mit dem weiteren Entweichen von verbliebenen Lösungsmittelresten erklärt wird.) Der Effekt ist in den Verläufen von nd und der Masse ebenfalls deutlich sichtbar, im Verlauf des Brechungsindex dagegen nicht, da Polymer und Lösungsmittel einen ähnlichen Brechungsindex besitzen. Wie im Abschnitt 3.11.2.3 begründet, erweist sich der Verlauf der Kontrollgröße nd tatsächlich als ein sehr sensibler Parameter, um Effekte, die sich in der Schichtdicke und/oder im Brechungsindex auswirken, sichtbar zu machen, da hier die statistischen Fehler am geringsten sind.

Abb. 50 zeigt die Messung an einer Probe, deren Lösungsmittel in einem vorherigen Temperaturscan entweichen konnte. Auch hier ist eine Abweichung des 1. Scans von den nachfolgenden Scans festzustellen. Diese Abweichung zeigt sich besonders im Verlauf der Größe nd bei Temperaturen kurz über Raumtemperatur und ist über 100°C verschwunden. Hier zeigt sich die Sensibilität der Methode gegenüber Wasseraufnahme in der Polymerschicht. Bei einer langen und langsamen Abkühlung der Probe ist die Wasseraufnahme auch in der Abkühlkurve zu erkennen, der Parameter nd steigt dann wieder mit fallender Temperatur an.

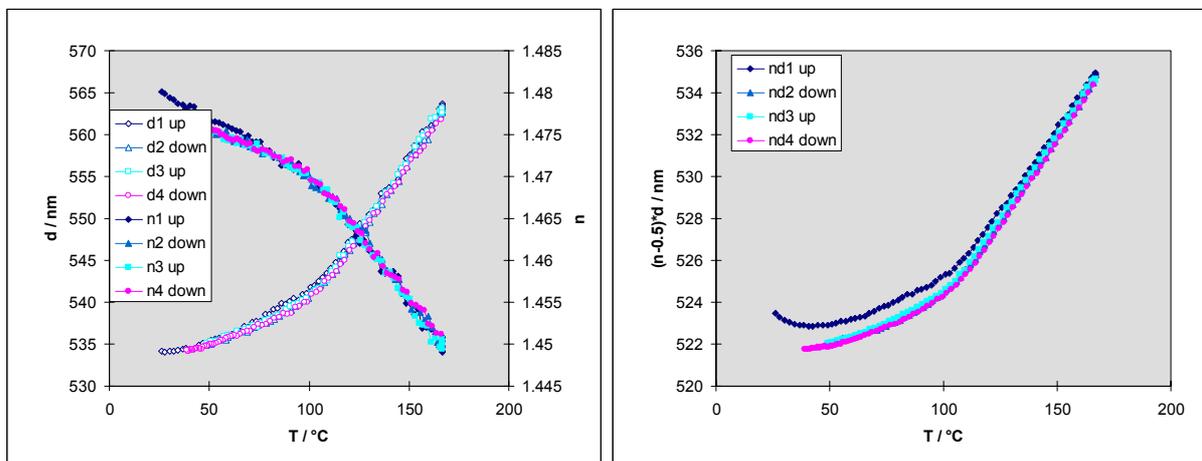


Abb. 50: Vergleich des Verlaufs der thermischen Ausdehnung und der Kontrollgröße nd für sukzessive Temperaturscans für eine 550 nm-Schicht von PMMA auf Si. Die Abweichungen im 1. Scan sind auf den Einfluss von aufgenommenem Wasser in der Schicht zurückzuführen.

Die Methode der T-Ellipsometrie zeigt sich somit auch sensibel für Untersuchungen der Wasseraufnahme von Polymeren (s. auch Abschnitt 4.5), bzw. auf der anderen Seite ist für eine korrekte Interpretation der thermischen Ausdehnungskurven von Polymerfilmen der Einfluss des aufgenommenen Wassers zu berücksichtigen.

Die Temperaturverläufe zur Untersuchung der Kinetik des verbleibenden Lösungsmittels nach dem spincoating der Schichten zeigt Abb. 51a. Es ist ein deutlicher Schichtdickeneinfluss zu erkennen. Je dicker die Schicht desto höher ist der verbleibende relative Gehalt an Lösungsmittel nach dem spincoating. Die Fähigkeit des Polymers, Lösungsmittel gegen die beim spincoating auftretenden Radialkräfte festzuhalten, hängt somit stark vom Oberflächen-Volumen-Verhältnis der Probe ab.

Abb. 51b zeigt die Ergebnisse der Messung der Schichtdickenabhängigkeit von der Temperatur des PMMA-Filmes. Es ist deutlich eine Zunahme des „Rauschens“ der Ausdehnungskurve für dünnere Schichten zu erkennen. Dies resultiert zum einen aus der immer geringer werdenden relativen thermischen Ausdehnung und zum anderen aus der geringen Entkoppelgüte, die zu

einer fehlerhaften Separation von d und n bei gleichen Messfehlern führt (s. Abschnitt 3.11.2.2). Ein Ausdruck dafür sind ebenfalls Unterschiede in Wiederholungsmessungen (Abb. 52).

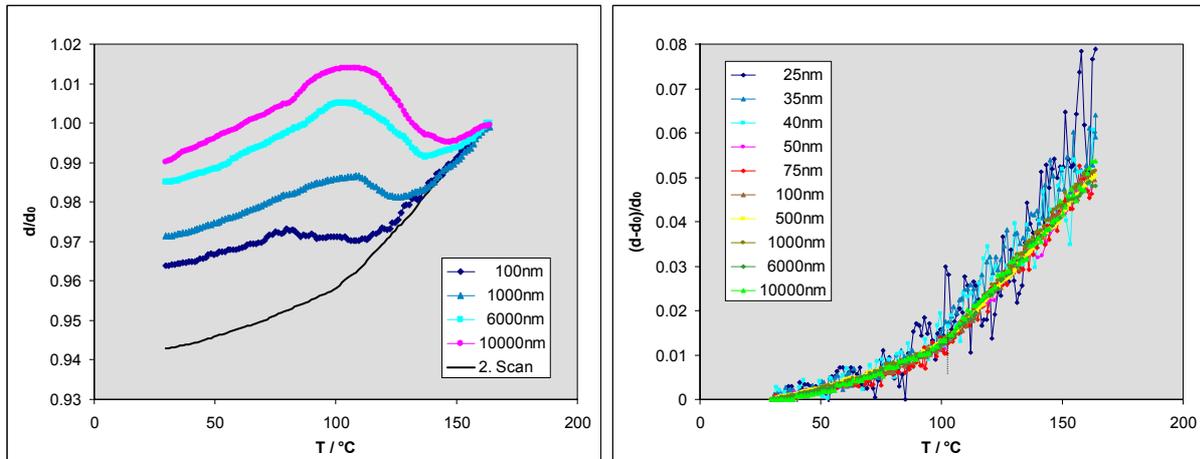


Abb. 51: Schichtdickenabhängigkeit der thermischen Ausdehnung von PMMA-Schichten auf Si. Das linke Bild zeigt den Verlauf des ersten Temperaturscans und dient der Untersuchung der Lösungsmittelkinetik. Das rechte Bild vergleicht die thermische Ausdehnung der lösungsmittelfreien Schichten über den untersuchten Schichtdickenbereich.

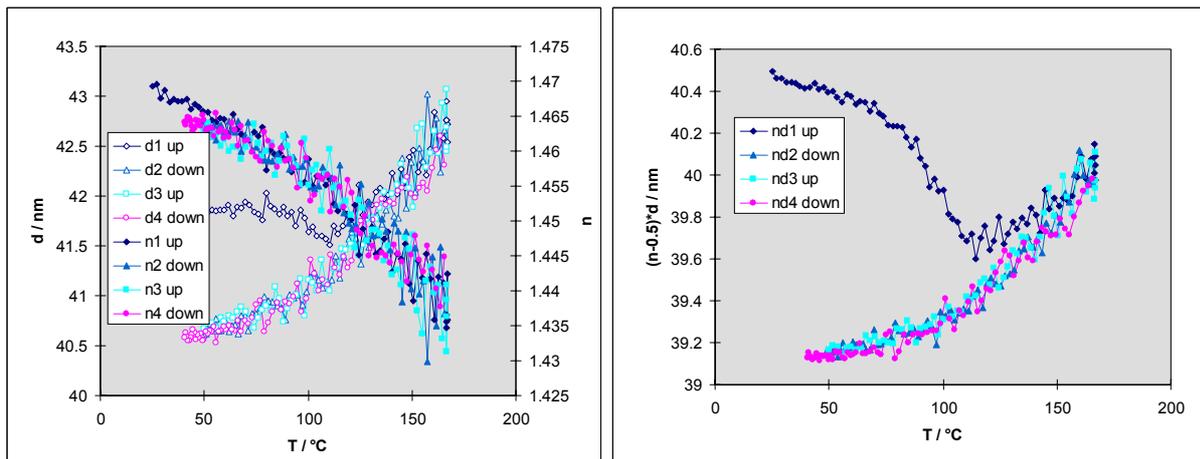


Abb. 52: Typischer Verlauf der Schichtdicke und des Brechungsindex (links) und der Kontrollgröße nd (rechts) eines 40 nm-PMMA-Filmes auf Si. Die Bilder verdeutlichen die Zunahme des statistischen Rauschens im Kurvenverlauf bei der Messung immer dünnerer Schichten bedingt durch die geringe absolute Ausdehnung und die zunehmende Schwierigkeit n und d zu entkoppeln.

In Abb. 53 sind die Unterschiede in Wiederholungsmessungen für den CTE und T_g durch den Vergleich dreier sukzessiver Temperaturscans dargestellt. Ein großes Rauschen in der Ausdehnungskurve resultiert in einem großen statistischen Fehler in der Regressionsbestimmung. Ebenso schwanken die ermittelten Größen bei den Wiederholungsmessungen. Dies gilt für den CTE wie für T_g . Der Fehler wird erwartungsgemäß groß für kleine Schichtdicken (<70 nm) und auch für einen Schichtdickenbereich um 200 nm, da hier kein Maximum in den Ψ -Messkurven auftritt (vergleiche Abschnitt 3.11.2).

Der Einfluss von systematischen Fehlern (vor allem Modellfehler) ist am Beispiel unterschiedlicher Bestimmungen für die optischen Größen des Si-Substrates verdeutlicht (Abb. 54). Es handelt sich um zwei getrennte Bestimmungen über der Temperatur $Si(T)_7$ und $Si(T)_8$, wobei $Si(T)_7$ die in Abschnitt 3.5.2 durch abdampfende Kontaminationen bedingte fehlerhafte Bestimmung der temperaturabhängigen optischen Eigenschaften des Si bezeichnet, und um

eine Bestimmung bei Raumtemperatur Si(25°C). Diese Fehler haben kaum einen Einfluss auf die Bestimmung von T_g . Es treten nur geringe Unterschiede zwischen den T_g -Kurven auf; die scheinbare Schichtdickenabhängigkeit widerspiegelt die Auswirkungen der statistischen Fehler aus Abb. 53a. Auf die Bestimmung des CTE wirken sich die systematischen Fehler für Schichtdickenbereiche mit schlechter Entkopplung von n und d d.h. niedriger EG besonders stark aus (s. Abschnitt 3.11.2).

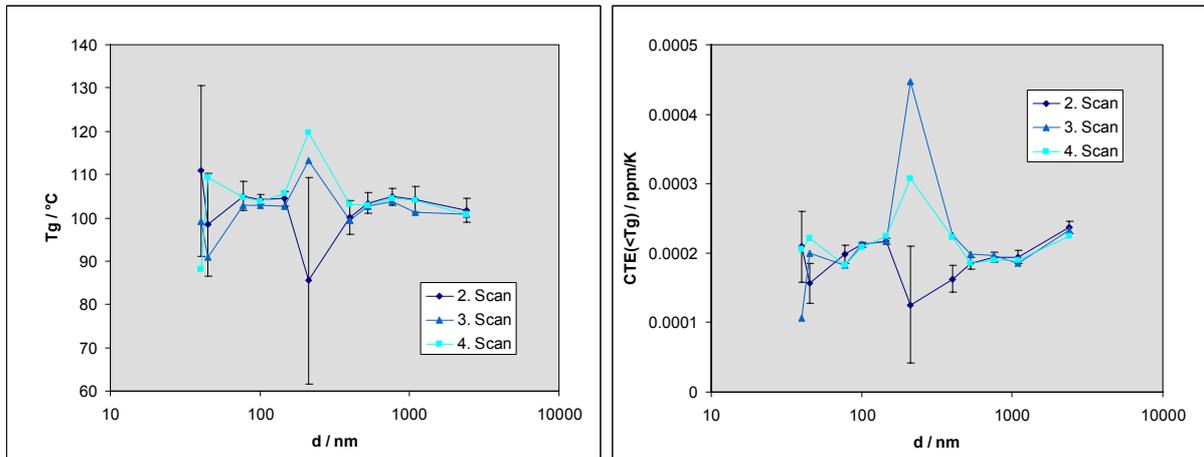


Abb. 53: Einfluss von statistischen Fehlern bei der Bestimmung der Schichtdickenabhängigkeit der Glasübergangstemperatur und des CTE im Glasbereich von PMMA. s. Text

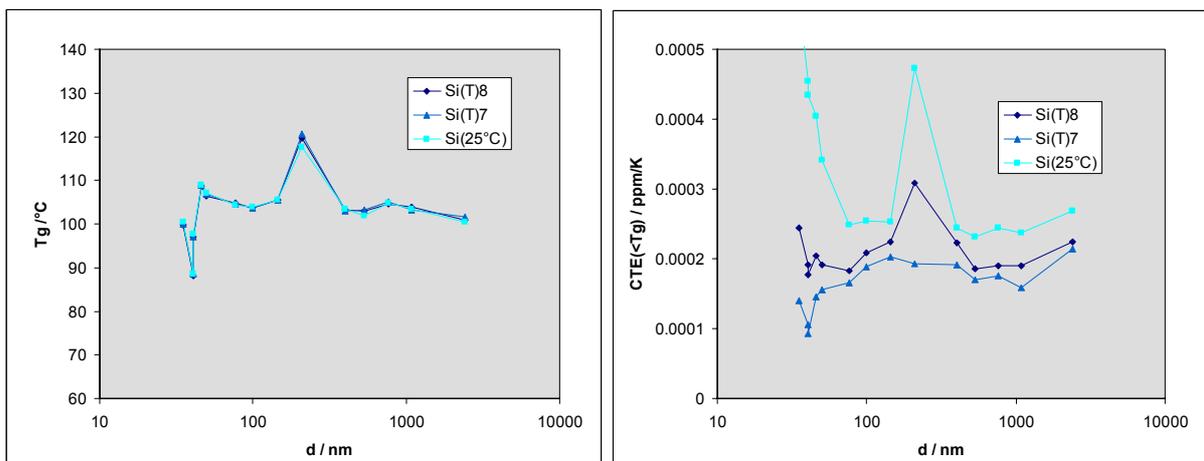


Abb. 54: Einfluss von systematischen Fehlern bei der Bestimmung der Schichtdickenabhängigkeit der Glasübergangstemperatur und des CTE im Glasbereich von PMMA. s. Text

Diese Untersuchungen bestätigen also, dass die Güte der Entkopplung EG der beiden Schichteigenschaften die entscheidende fehlerbestimmende Größe für die Genauigkeit der Bestimmung der thermodynamischen Eigenschaften dünner Schichten mittels T-Ellipsometrie ist, da sie sowohl die statistische wie die systematische Fehlergröße beeinflusst.

Schichtdickenabhängigkeit: Die Untersuchungen überstrichen einen Schichtdickenbereich von 40 bis 10 000 nm. Innerhalb dieses Dickenbereiches konnte weder für die Glasübergangstemperatur noch für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten eine Abhängigkeit von der Schichtdicke gefunden werden (Abb. 53). Die Werte entsprechen den Literaturwerten für Bulk-Material [Brandrup1989]. Die Struktur der PMMA-Filme wird in diesem Schichtdickenbereich nicht von der Grenzfläche zum Si-Substrat (mit natürlichem Oxid) beeinflusst.

Diese Ergebnisse für die Schichtdickenabhängigkeit von T_g widersprechen den Ergebnissen in der Literatur nicht. Allerdings existieren nur sehr wenige Arbeiten. Nur Keddie et al. [Keddie1994b] untersucht das gleiche System PMMA auf Si-Wafer mit nativer Oxidschicht. Hier wird innerhalb der Fehlergrenzen keine Abhängigkeit von T_g von der Schichtdicke bis zu Dicken >15 nm gefunden. Bei diesem System gleicht sich der Einfluss der Grenzflächen zu Substrat und Luft gerade aus. Bei Systemen mit einer deutlich niedrigeren Wechselwirkung zwischen Substrat und PMMA führt der überwiegende Einfluss der freien Oberfläche dagegen zu einer deutlichen Reduktion von T_g . Für PMMA auf Au-Aufdampfschichten erfolgt eine T_g -Reduktion für Schichtdicken <50 nm [Keddie1994b], für Schichten auf hydrophobierten Si-Wafern (mittels Hexamethyldisilazan-Abscheidung) sogar schon ab $d < 100$ nm, in Abhängigkeit von der Molmasse [Prucker1998, Kleideiter1999]. Fryer et al. [Fryer2001] variierten die Oberflächenspannung von Si-Wafer durch Aufbringen von self-assemble Filmen von Octadecyltrichlorsilan und Bestrahlung mit Röntgenstrahlen unterschiedlicher Dosis. Eine höhere Dosis erhöht die Grenzflächenenergie zur PMMA-Schicht und führt bei hohen Dosen zu einer Erhöhung von T_g mit Schichtdickenreduktion. Grohens et al. [Grohens1998] berichten zudem von einem starken Einfluss der Taktizität des PMMA auf die Schichtdicken- T_g -Abhängigkeit für ein System Polymer-Substrat.

4.6.2 RTX366 auf Si-Wafer

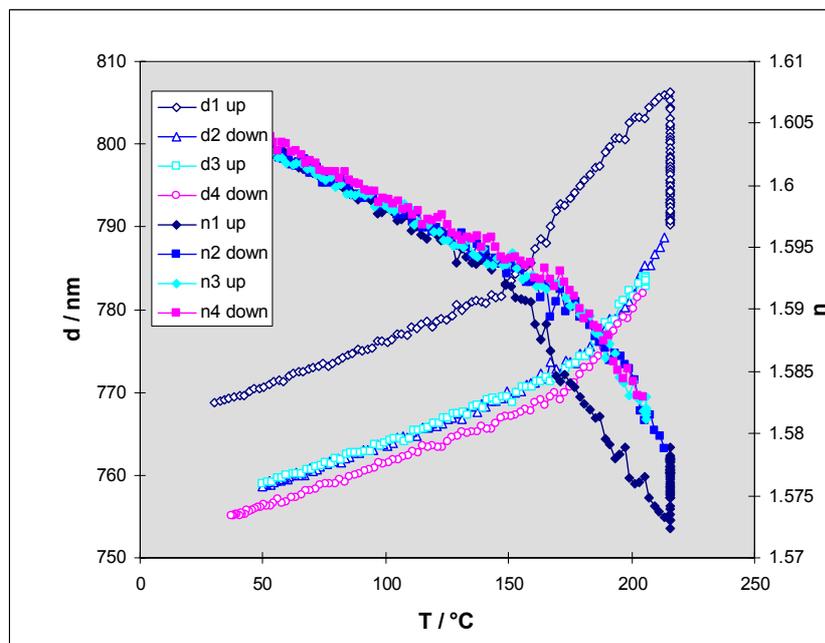


Abb. 55: Typischer Verlauf der Schichtdicke und des Brechungsindex von Polycyanurat - RTX366-Filmen auf Si während sukzessiver Temperaturscans. Der 1. Scan repräsentiert die Probe nach dem spincoating und beinhaltet eine Isotherme bei 220°C zur vollständigen Aushärtung des Polymers. Die restlichen Scans dienen der Bestimmung der Filmeigenschaften. Der geringe Unterschied zwischen 3. und 4. Scan zeigt den Einfluss des Polymerabbaus über 205°C .

Die Untersuchungen an Polycyanuraten zur Bestimmung von T_g und CTE wurden in analoger Weise durchgeführt. Die Proben waren allerdings nach dem spincoating einem ersten Härtungsschritt im Reinraum (ca. 45 min bei 190°C) unterzogen worden, um ein Entnetzen der Schicht an der Laboratmosphäre zu verhindern. Zwischen erstem und zweitem Temperaturscan wurden die Schichten einer zusätzlichen Isotherme (30 min bei 220°C) ausgesetzt, um das Polymer auszuhärten. Mit dieser Behandlung wird die vollständige Aushärtung der Schicht

erreicht (maximales T_g), während die Abbauraten bei dieser Temperatur und damit die Vorschädigung des Schichtmaterials noch sehr gering sind.

Abb. 55 zeigt den typischen Verlauf von Schichtdicke und Brechungsindex für RTX366. Der Verlauf beider Größen mit der Temperatur oberhalb und unterhalb von T_g ist weitgehend linear. Der Glasübergang erfolgt in einem sehr engen Temperaturbereich ($<5\text{K}$) und äußert sich in einer abrupten Änderung des Kurvenanstieges. Die Scans 2 bis 4 zeigen alle das gleiche T_g . Die geringe Dickenabnahme zwischen Scan 3 und 4 ist auf den beginnenden Abbau bei der maximalen Temperatur (205°C) zurückzuführen.

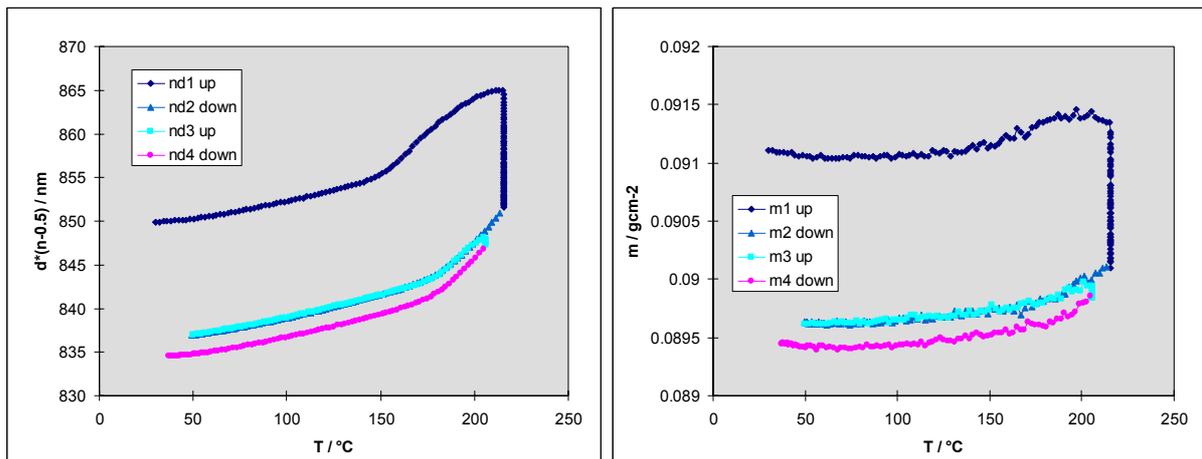


Abb. 56: Verlauf der Koppelgröße nd und der Masse (pro Fläche) der Probe aus Abb. 55 als Kontrollgrößen.

Das T_g im ersten Scan ist geringer, da die Schicht nur angehärtet wurde. Da hier keine Umsatzbestimmung erfolgte, sind qualitative Aussagen zwischen Schichten verschiedener Dicke nur möglich, wenn exakt die gleiche Temperaturbehandlung zum Anhängen verwendet wurde. Das ist für Schichten einer Serie der Fall. Die deutliche Schichtdickenabnahme bei der Härtungstemperatur am Ende des ersten Scans ist auf den Härtungsschrumpf und zum größeren Teil auf Abbau zurückzuführen.

Abb. 56 zeigt den zugehörigen Verlauf der Größen nd und Masse. Der Masseverlauf zeigt deutlich, dass die Schichtdickenabnahme bei Temperaturen oberhalb 200°C auf Masseabnahme zurückzuführen ist. Während der Temperaturscans ist die Masse konstant. (Der scheinbar geringfügige Anstieg mit der Temperatur ist wiederum auf Unzulänglichkeiten der Methode zurückzuführen.)

Abb. 57 vergleicht die thermischen Ausdehnungskurven des ausgehärteten Polymers für verschiedene Schichtdicken, die Abb. 58 zeigt dazu den Verlauf von Brechungsindex und Größe nd . Die Kurven für die Ausdehnung zeigen praktisch alle den gleichen Verlauf. Geringe Abweichungen gibt es bei sehr dünnen Schichten ($<100\text{ nm}$ – die Kurven rauschen stark) und sehr dicken Schichten ($>1000\text{ nm}$). Diese Abweichungen sind aber ausschließlich auf die verbleibenden Fehler des ellipsometrischen Fits zurückzuführen, wie der Verlauf der Größe nd beweist. Hier liegen alle Kurven exakt übereinander. Der Fitfehler macht sich ebenfalls im Absolutwert des Brechungsindex bemerkbar, der für sehr große und sehr kleine Schichtdicken fehlerhaft bestimmt wird. Der relative Verlauf des Brechungsindex ist analog dem Verlauf der Schichtdicke dann ebenfalls für diese Schichtdicken geringfügig fehlerbehaftet. Dieses ist bei der Interpretation des CTE zu berücksichtigen.

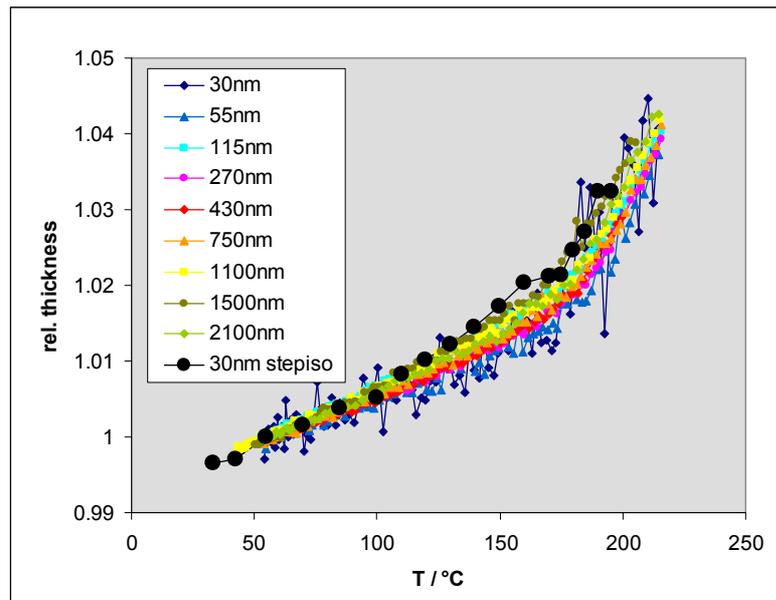


Abb. 57: Vergleich der thermischen Ausdehnung von Filmen unterschiedlicher Schichtdicke von RTX366 auf Si. Die 30 nm Probe wurde zusätzlich im step-iso Verfahren gemessen (schwarze Kurve).

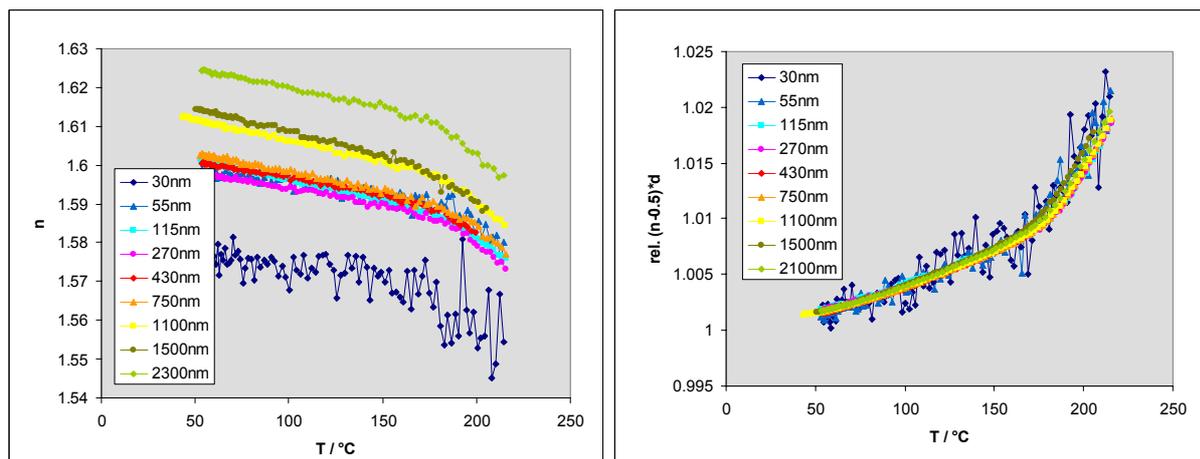


Abb. 58: Vergleich des thermischen Verlaufs des Brechungsindex (links) und der rel. Kontrollgröße nd (rechts) von Filmen von RTX366 auf Si mit unterschiedlicher Schichtdicke

Aus den Verläufen für die Schichtdicke bzw. den Brechungsindex wurden die Glasübergangstemperatur und der thermische Ausdehnungskoeffizient für RTX366 bestimmt. Die Ergebnisse zeigt Abb. 59 bzw. Abb. 60. Für das vollständig ausgehärtete Polymer wurde T_g zu $173 \pm 2^\circ\text{C}$ bestimmt. Im untersuchten Dickenbereich von 30 nm bis 2 μm konnte keine Abhängigkeit von der Schichtdicke gefunden werden.

Die Grafik zeigt auch T_g von nicht ausgehärteten Polymerschichten. Für dünnere Schichten wurden höhere Glasübergangstemperaturen gefunden, obwohl alle Schichten je Serie mit dem gleichen Temperaturregime behandelt worden waren. Somit können Unterschiede im T_g in Abhängigkeit von der Schichtdicke Unterschiede in der Härtungskinetik aufzeigen. Es ist bekannt, dass Polymere in dünnen Schichten schon bei deutlich geringeren Temperaturen als Bulk-Material aushärten.

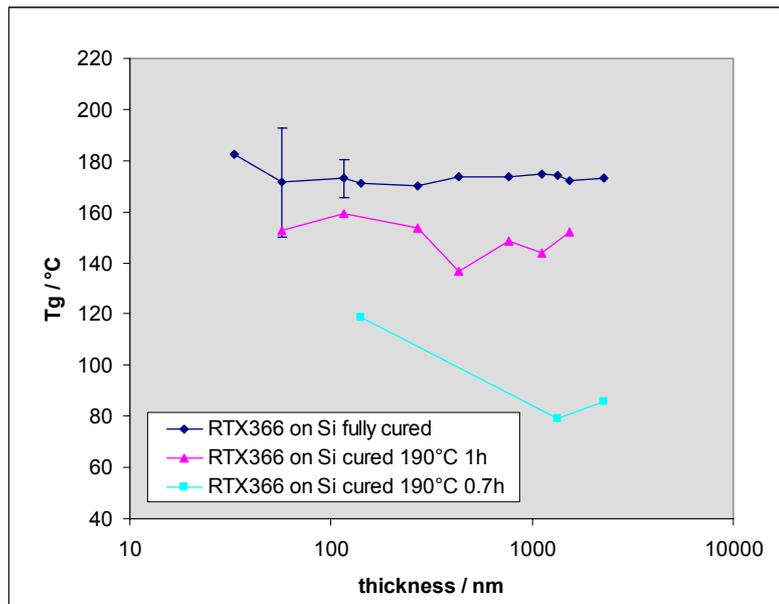


Abb. 59: Schichtdickenabhängigkeit der Glasübergangstemperatur für RTX366 auf Si

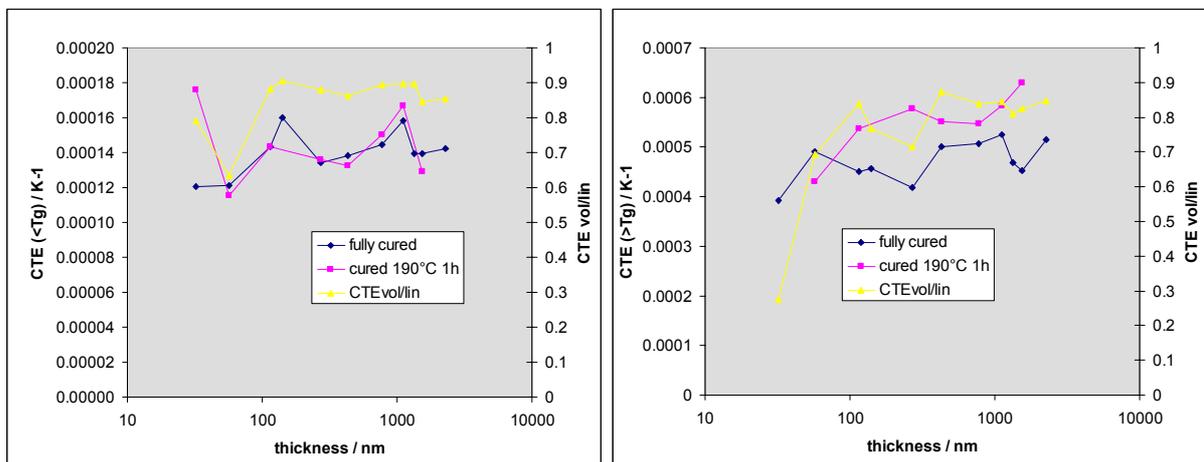


Abb. 60: Schichtdickenabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizientens für RTX366 auf Si ober- (rechts) und unterhalb (links) T_g

4.6.3 RTX366 auf Al-Aufdampfschichten

Die Abb. 61 und Abb. 62 zeigen den typischen Verlauf der Messkurven von Schichtdicke, Brechungsindex, Masse und Koppelgröße nd für RTX366 auf Al in analoger Weise wie im vorigen Abschnitt für RTX366 auf Si. Der qualitative Verlauf ist für beide Substrate gleich. Die Kurven für d und n sind allerdings bei den Messungen auf Al stärker verrauscht, der Verlauf der berechneten Größen m und nd dagegen nicht. Das stärkere Rauschen ist in der für polymere Schichten auf Al viel geringeren Entkoppelgüte für d und n begründet (s. Abschnitt 4.10.2.) und wirkt sich deshalb in der Koppelgröße nd nicht aus.

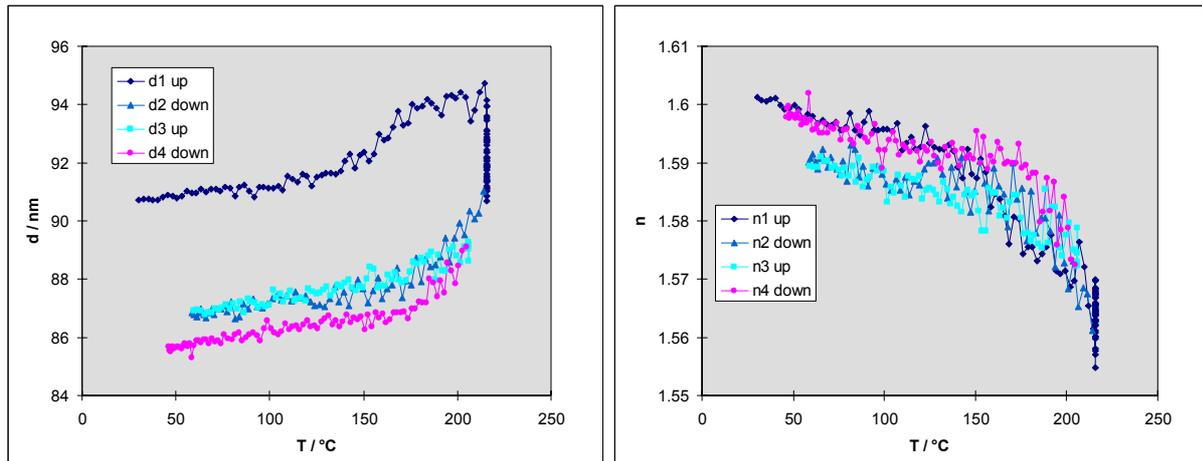


Abb. 61: Typischer Verlauf der Schichtdicke und des Brechungsindex von Polycyanurat - RTX366-Filmen auf Al-Aufdampfschichten während sukzessiver Temperaturscans.

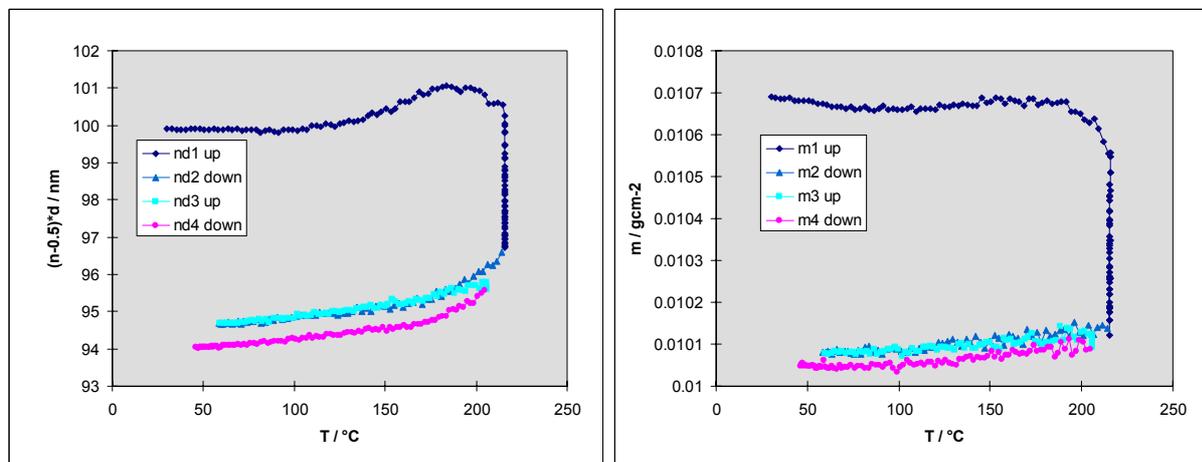


Abb. 62: Verlauf der Koppelgröße nd und der Masse (pro Fläche) der Probe aus Abb. 61

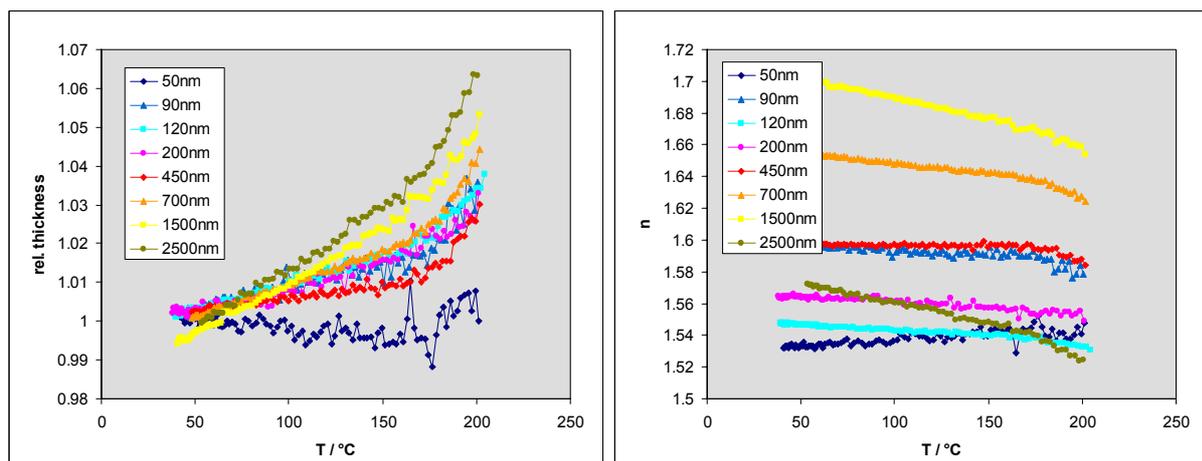


Abb. 63: Vergleich der thermischen Ausdehnung und des Verlaufs des Brechungsindex von Filmen unterschiedlicher Dicke von RTX366 auf Al.

Dieses Verhalten spiegelt sich in analoger Weise im quantitativen Vergleich der Verläufe der verschiedenen Schichtdicken wider (Abb. 63 und Abb. 64). Der Verlauf der thermischen Ausdehnung für die verschiedenen Schichtdicken ist nicht nur stärker verrauscht, sondern in seinem quantitativen Anstieg sehr unterschiedlich. Das gleiche gilt für den Raumtemperaturwert des Brechungsindex und dessen Änderung über der Temperatur. Hier wirken sich drastisch Modellfehler und andere systematische Fehler aus. Dass dieser Effekt kein wirklicher

Schichtdickeneffekt ist, beweist Abb. 64a: Alle Kurven zeigen den gleichen relativen Verlauf für die Koppelgröße nd , die zum großen Teil unbeeinflusst von diesen systematischen Fehlereinflüssen ist.

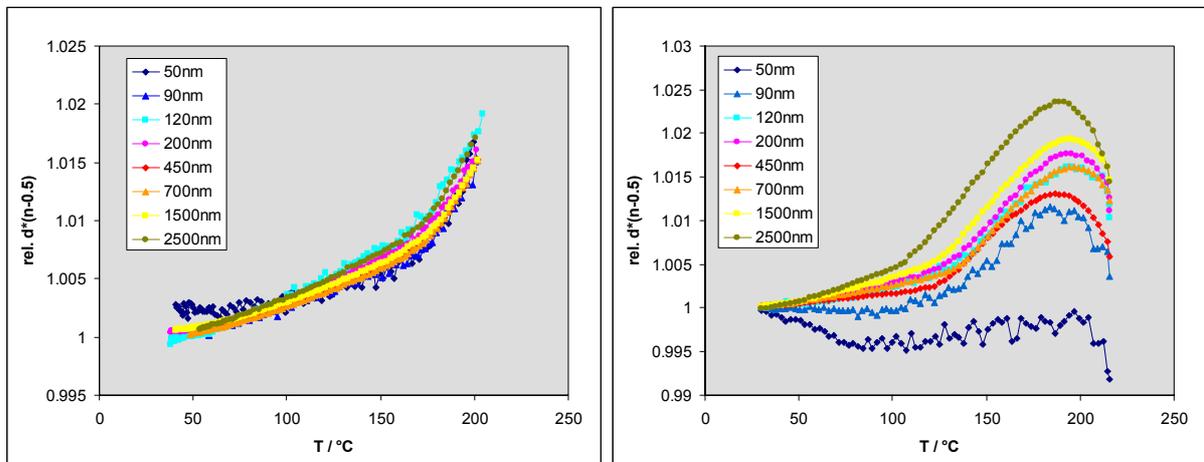


Abb. 64: Vergleich des Temperaturverlaufs der Größe nd für verschiedene Filmdicken zu Abb. 57. (links ausgehärtetes Polymer, rechts Umsatz ca. 80%)

Hier zeigen sich deutliche Grenzen der Methode. Die Unmöglichkeit einer korrekten ellipsometrischen Beschreibung des System Polymer/Al verbunden mit der für das System ungünstigen Entkoppelgüte erlauben keine quantitative Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizientens für polymere Schichten auf Al (zumindest im gegenwärtigen Entwicklungszustand der Methode). Qualitative Aussagen über den Verlauf der thermischen Ausdehnung darunter die quantitative Bestimmung thermischer Übergangstemperaturen wie die Glasübergangstemperatur können allerdings auch für dieses System gemacht werden.

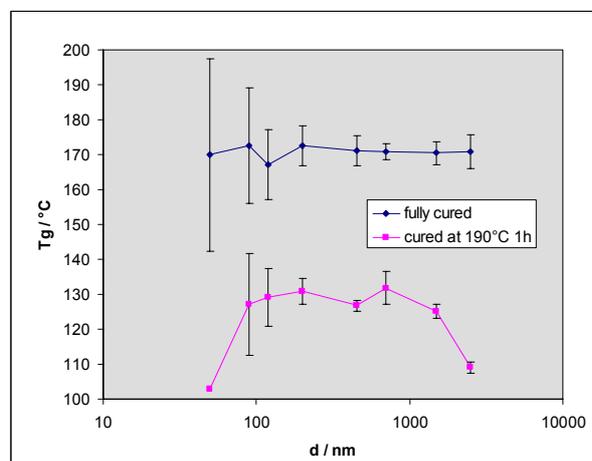


Abb. 65: Schichtdickenabhängigkeit der Glasübergangstemperatur von RTX366 auf Aluminium-Aufdampfschichten.

Eine Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur wurde auch für das System RTX366 auf Al nicht gefunden (Abb. 65).

4.6.4 RTX366 auf Au-Aufdampfschichten

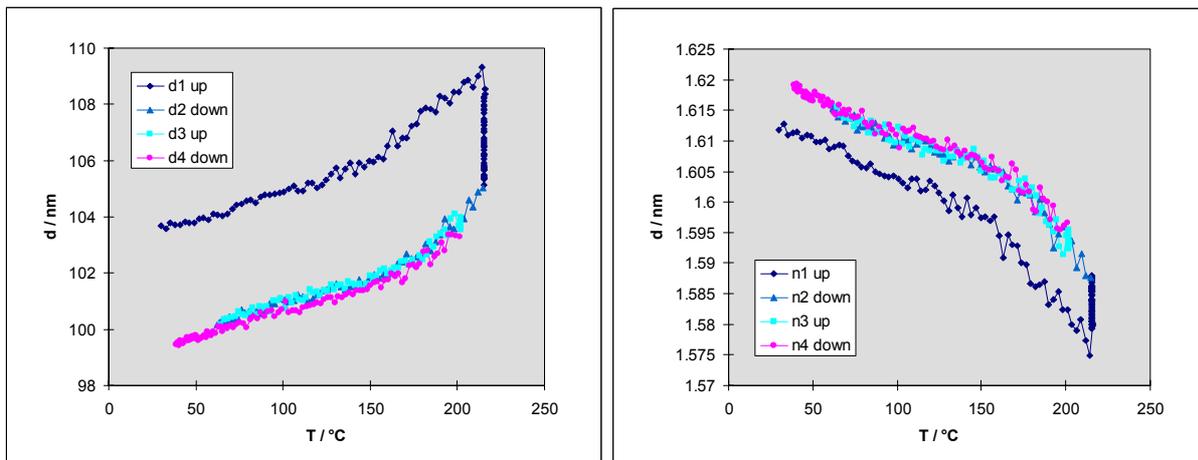


Abb. 66: Typischer Verlauf der Schichtdicke und des Brechungsindex von Polycyanurat - RTX366-Filmen auf Gold-Aufdampfschichten während sukzessiver Temperaturscans.

Die Abb. 66 und Abb. 67 zeigen die Ergebnisse für die schichtdickenabhängigen Messungen zur thermischen Ausdehnung für RTX366 auf Au in analoger Form wie im vorigen Abschnitt. Die Messungen zeigen alle den gleichen qualitativen Verlauf. Auch der quantitative Vergleich der Ausdehnungskurven zeigt eine gute Übereinstimmung aller gemessenen Schichtdicken. Die Fehler sind für dieses System viel geringer als für Al als Substrat. Dies liegt zum einen an den für das Materialsystem Polymer/Gold günstigen ellipsometrischen Verhältnissen (hohe Entkoppelgüte) und daran, dass für Au die temperaturabhängigen optischen Konstanten bestimmt werden konnten. Die generelle Genauigkeit ist allerdings nicht so hoch wie für das System auf Si. Allerdings bricht die Genauigkeit der Messung für sehr kleine Schichtdicken nicht ganz so stark ein wie bei den Messungen auf Si.

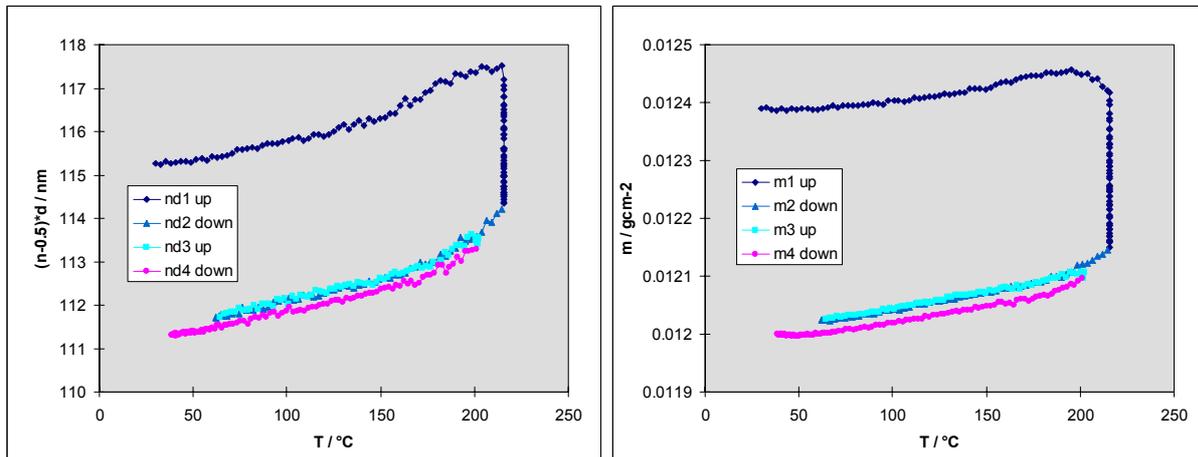


Abb. 67: Verlauf der Koppelgröße nd und der Masse (pro Fläche) der Probe aus Abb. 66.

Es existiert auch hier ein Schichtdickenbereich (ca. 150..250 nm) mit geringer Entkoppelgüte. Die starken Abweichungen im Verlauf der thermischen Ausdehnung und im Raumtemperaturwert des Brechungsindex der Schichten mit 180 nm und 190 nm in Abb. 68 sind darauf zurückzuführen.

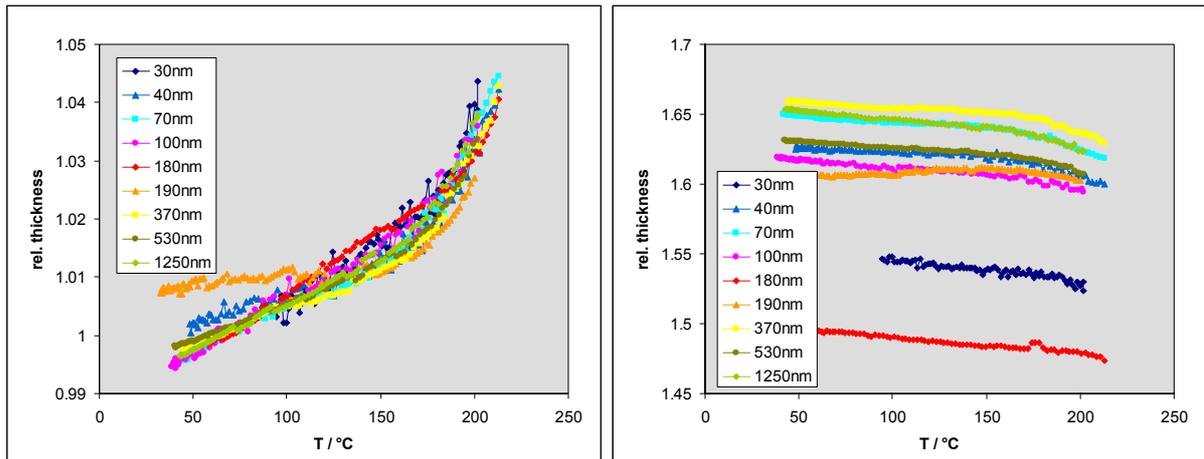


Abb. 68: Vergleich der thermischen Ausdehnung und des Verlaufs des Brechungsindex von Filmen unterschiedlicher Dicke von RTX366 auf Gold

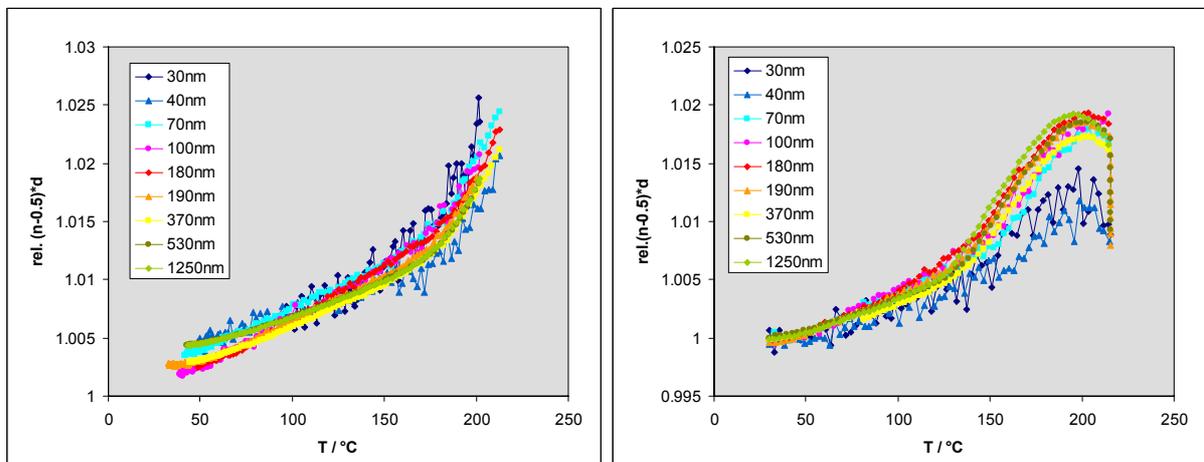


Abb. 69: Vergleich des Temperaturverlaufs der Größe nd für verschiedene Filmdicken zu Abb. 68. (links ausgehärtetes Polymer, rechts Umsatz ca. 80%)

Für das System RTX366 auf Au wurde ebenfalls keine Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Schichtdicke festgestellt (Abb. 70a). Dagegen zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit des Aushärtegrades von der Schichtdicke. Dünne Schichtdicken zeigen nach Anwendung des gleichen Härtingsregimes einen höheren Aushärtegrad (größeres T_g) als dicke. Der katalytische Effekt von Oberflächen ist bekannt. Allerdings wurde im Rahmen dieser Arbeit dieser Effekt nicht mehr genauer untersucht, um z.B. quantitative Aussagen darüber machen zu können, inwieweit das Oberflächen-Volumen-Verhältnis der Schicht der bestimmende Faktor ist, oder ob der Typ des angrenzenden Materials ebenfalls einen großen Einfluss hat.

Eine Abhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von der Schichtdicke scheint ebenfalls nicht zu existieren. Allerdings sind hier die systematischen Messfehler doch so groß, dass eine sichere Aussage nicht möglich ist (Abb. 70b). Ein Unterschied im CTE zwischen vollständig ausgehärteter und angehärteter Schicht wurde ebenfalls im Rahmen der rel. Messgenauigkeit (10%) nicht gefunden. (Die abweichenden Werte für CTE im Schichtdickenbereich von ca. 150 bis 250 nm sind auf die in diesem Dickenbereich großen statistischen Messfehler begründet. – Abschnitt 3.11.2.2)

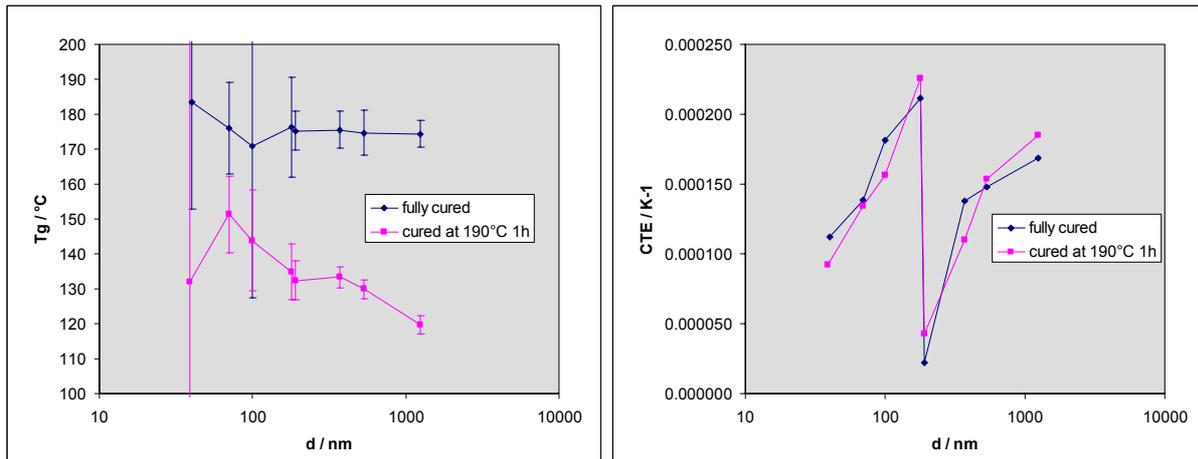


Abb. 70: Schichtdickenabhängigkeit von Glasübergangstemperatur (links) und thermischen Ausdehnungskoeffizient (rechts) für das System RTX366 auf Au. Die großen Abweichungen im CTE für Schichtdicken um 200 nm sind auf die sehr großen systematischen Messfehler zurückzuführen.

Abb. 71 zeigt den Vergleich der Ergebnisse der Bestimmung der Glasübergangstemperatur von RTX366 für die verschiedenen Substrate. Die verbleibenden Unterschiede liegen alle im Rahmen der Fehlergrenzen.

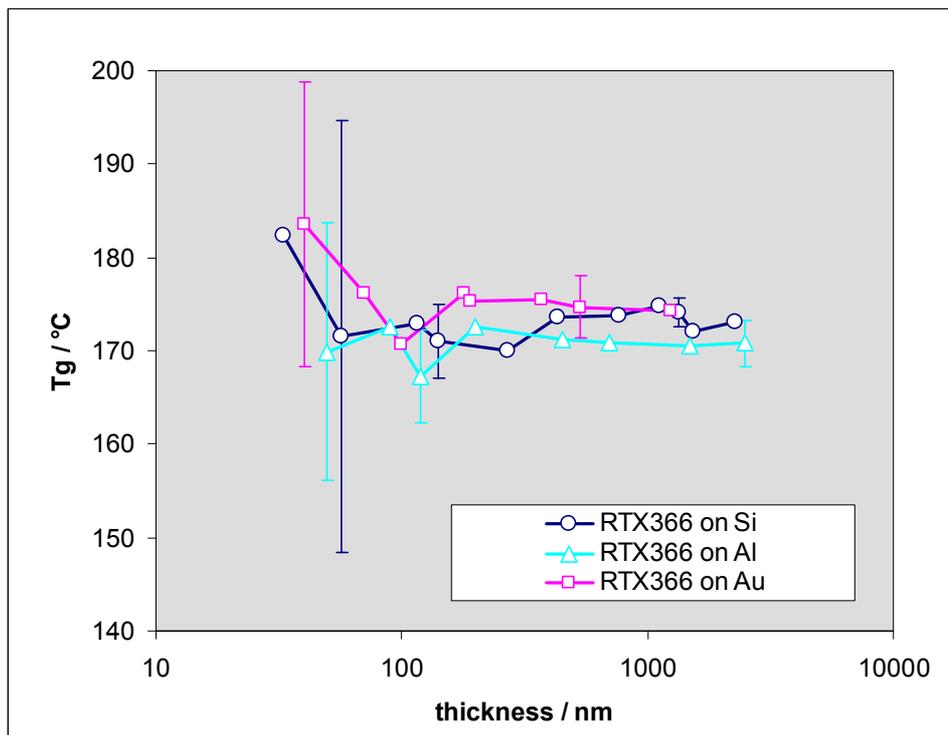


Abb. 71: Vergleich der Schichtdickenabhängigkeit der ellipsometrisch bestimmten Glasübergangstemperatur dünner RTX366-Schichten für verschiedene Substratmaterialien.

Im Schichtdickenbereich von 50 bis 2000 nm wurde somit keinerlei Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von RTX366 von der Schichtdicke und vom Substratmaterial (Si, Al, Au) gefunden.

4.6.5 RTX366 auf Woodschem Metall

Die Messungen der thermischen Ausdehnung von polymeren Schichten auf festen metallischen Substraten sind durch den thermischen mismatch zwischen den beiden Materialklassen

beeinflusst. Dieser Einfluss wurde theoretisch behandelt und korrigiert. Um aber die freie thermische Ausdehnung direkt messen zu können, wurde versucht, als Substratmaterial Woodsches Metall (Fluka) zu verwenden. Dieses Material hat einen Schmelzpunkt von $\sim 75^\circ\text{C}$ und kann deshalb oberhalb dieser Temperatur praktisch keinen Constraint auf die Polymer-schicht ausüben.

Die Herstellung von polymeren Schichten auf diesem Metall erwies sich als sehr schwierig. Das Problem konnte letztlich nicht zufriedenstellend gelöst werden.

Bei Abkühlung unter die Erstarrungstemperatur wird die Oberfläche sehr rau (Zusammenziehen der Oxidschicht). Die Oberfläche glättet sich beim erneuten Erwärmen nicht wieder und muss deshalb mechanisch entfernt werden. Die Schichtherstellung muss somit bei Temperaturen erfolgen, bei denen das Metall flüssig ist. Es wurde versucht, die Schicht aus der Lösung durch Auftropfen auf das Metall herzustellen. Die Schichtqualität ist dabei sehr stark von dem Typ des Lösungsmittels, der Konzentration der Lösung und der Temperatur abhängig. In wenigen Fällen ist es gut gelungen, Schichten in für die ellipsometrische Messung ausreichender Qualität herzustellen (Kontrolle anhand der Größe des Polarisationsgrades).

Allerdings ergaben die Messungen keine zufriedenstellende Aussage. Das ellipsometrische Modell musste über den einfachen Aufbau (Polymer-Oxid-Metall) hinaus verfeinert werden. Es wurde z.B. ein Zwischenschicht (Interlayer) zwischen Polymer und Woodschem Metall oder ein Absorptionskoeffizient zur Beschreibung der Polymerschicht eingeführt. Sobald zusätzliche Parameter für den Fit freigegeben wurden, zeigte sich eine deutliche Verbesserung des Kurvenverlaufes über der Temperatur, allerdings mit unterschiedlichen Auswirkungen auf den resultierenden CTE. Es konnte letztlich kein Kriterium gefunden werden, dass es erlaubt, das die Realität am besten beschreibende Modell zu bestimmen (Abb. 72). Es bestehen somit letztlich die gleichen Probleme, wie für das Aluminiumsubstrat beschrieben (s. Abschnitt 4.5.3.). Zudem waren die Messungen über mehrere Scans nicht reproduzierbar; möglicherweise fanden chemische Reaktionen innerhalb einer Zwischenschicht statt.

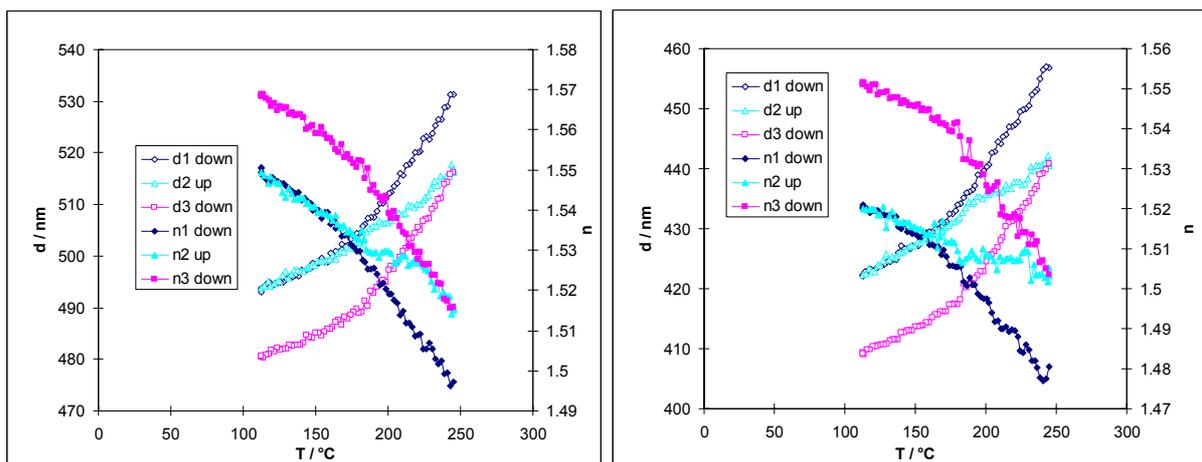


Abb. 72: Beispiele für den Einfluss des gewählten ellipsometrischen Modells auf die gefitteten thermischen Verläufe von Ausdehnung und Brechungsindex für RTX366 auf Woodschem Metall. Es wurde jeweils ein zusätzlicher freier Fitparameter in das ellipsometrische Modell zur Beschreibung des System Polymer/Woodsches Metall einbezogen (links: zusätzlicher Parameter: Absorptionskoeffizient Polymer, rechts: Dicke des Interlayers zwischen Polymer und Substrat). Es ergeben sich unterschiedliche Absolutwerte für die Schichtdicke; allerdings zeigen die Kurvenverläufe keinen Anhaltspunkt dafür, welches der beiden Modelle das reale Schichtsystem besser beschreibt.

Eine ausreichende quantitative Beschreibung der thermischen Ausdehnung war deshalb nicht möglich.

4.7 Substratwahl – Resümee aus den Untersuchungen an Modellsystemen

Die vergleichenden Untersuchungen an polymeren Modellschichten auf verschiedenen Substraten bestätigen, was bereits im Abschnitt 3.11 prinzipiell abgeleitet worden ist: Modellabweichungen durch nicht reproduzierbare bzw. schwierig mit einem einfachen Modell zu beschreibende Substrate beeinflussen signifikant die Genauigkeit. Die Anstrengungen, welche zur T-ellipsometrischen Charakterisierung von Polymerschichten (Modellsysteme) auf Aluminium unternommen worden sind, konnten, wie in Kapitel 5 berichtet wird, dazu genutzt werden, für praktisch relevante Plasmapolymersysteme zu ermitteln, ob die Polymerbildung auf Si und Al in gleicher Weise erfolgt. Dies konnte aus dem Vergleich der qualitativen Charakteristika in den d-T- bzw. n-T-Kurven geschlossen werden. Wesentlich interessanter ist jedoch die quantitative Analyse dieser Kurvenverläufe. Hier zeigen alle bisherigen Untersuchungen eindeutig, dass auf ellipsometrisch schwierig zu behandelnden Substraten wie Al allenfalls qualitative Änderungen im Temperaturverlauf der polymeren Schicht (wie z.B. T_g) auszuwerten sind, jedoch keinerlei quantitative Auswertung möglich ist. Auf Basis der umfangreichen Erfahrungen in dieser Arbeit mit Al-Substraten ist zu vermuten, dass eine quantitative Auswertung für T-ellipsometrische Messungen an Polymerschichten auf ellipsometrisch schwierigen Substraten wie Al generell nicht möglich ist. Auf Basis der gemachten Erfahrungen empfiehlt es sich daher, den Aufwand lieber darauf zu verwenden, das zu untersuchende Polymerschichtsystem auf Si-Wafer aufzubringen, als auf T-ellipsometrische Messungen an Polymerschichten auf anderen Substraten durchzuführen.

4.8 Absolutwert des Ausdehnungskoeffizienten – Diskussion

Im Abschnitt 3 ist eine quantitative Abschätzung aller Fehler, welche sich maßgeblich auf den Ausdehnungskoeffizienten auswirken, vorgenommen worden. In den vorangegangenen Abschnitten sind nun für einen großen Schichtdickenbereich der CTE für Polymerschichten auf Si-Substrat quantitativ bestimmt worden, wobei Modellpolymere verwendet worden sind. Bereits die Tatsache, dass der CTE im Rahmen der Fehlergrenzen im untersuchten Schichtdickenbereich sich als konstant erweist, zeigt die Reproduzierbarkeit der CTE-Bestimmung mittels T-Ellipsometrie. Dennoch kann es systematische Abweichungen geben, die für alle Schichtdicken gleich sind. Daher ist der Vergleich mit dem Bulk-Wert für den CTE interessant. Für die in Abschnitt 4 untersuchten Modellpolymere sind die Bulk-Eigenschaften, und damit auch der CTE im Bulk bekannt. Um allerdings den Vergleich mit dem CTE im Bulk-Zustand als weitere Bewertung der Genauigkeit der T-ellipsometrischen CTE-Bestimmung (aus der d-T-Kurve berechnet) heranzuziehen, muss davon ausgegangen werden, dass das in Abschnitt 3.9 erläuterte mechanische Modell, welches den Constraint der Schicht behandelt, korrekt ist. Hier erweist es sich als günstig, dass auch (über die Lorentz-Lorentz-Gleichung siehe Abschnitt 3.7) der ellipsometrisch aus der n-T-Kurve bestimmte Ausdehnungskoeffizient mit dem Bulk-Wert verglichen werden kann. Es gibt also drei voneinander unabhängige Wege (bzw. Modelle), den mittels Ellipsometrie bestimmten CTE mit dem Bulk-Wert zu vergleichen, bzw. den Fehler abzuschätzen:

1. Vergleich der T-Ellipsometrie Messung (d-T-Kurve) mit dem TMA-Bulk-Wert über das in Abschnitt 3.9 angegebene mechanische Modell (Constraint)

2. Vergleich der T-Ellipsometrie Messung (n-T-Messung) und dem Bulk-Volumenausdehnungskoeffizienten (aus TMA-Messung ($CTE_{\text{Volumen}} = 3 * CTE_{\text{linear}}$) über die Lorentz-Lorentz-Beziehung (siehe Abschnitt 3.7)
3. Fehlerabschätzung für den T-ellipsometrisch bestimmten CTE (siehe Abschnitt 3.11)

Sowohl der Vergleich der experimentellen Daten gemäß Punkt 1 als auch gemäß Punkt 2 liefert (für PMMA ebenso wie für RTX366 und DCBA) eine Übereinstimmung des CTE aus der T-Ellipsometrie und dem Bulk-Wert innerhalb einer Fehlergrenze von ca. 10% (s. Tabelle 4). Die gleiche Größenordnung des Fehlers für den T-ellipsometrisch bestimmten CTE (auf Si-Substrat) ergibt sich aus der Fehlerabschätzung in Abschnitt 3. Aus dieser unabhängigen Überprüfung unter Verwendung zweier verschiedener physikalischer Modelle und der guten Übereinstimmung mit der in Abschnitt 3 vorgenommenen Fehlerabschätzung kann abgeleitet werden, dass T-Ellipsometrie geeignet ist, den CTE von Polymerschichten im Bereich zwischen 50 nm und 1µm in guter Genauigkeit (+/- 10%) zu bestimmen.

Tabelle 4: Vergleich der CTE gemessen mit T-Ellipsometrie mit Bulk-Werten (TMA) bzw. Literaturwerten

	PMMA			RTX366	
	Literatur [Brandrup1989]	TMA	VTE	TMA	VTE
CTE(T<T _g) / ppm/K	75	75	68	48	44
CTE(T>T _g) / ppm/K	190	x	209	180	185

5 Anwendungen

5.1 Plasmapolymerschichten

5.1.1 Plasmapolymerschichten zur Vorbehandlung von Aluminiumblechen für strukturelle Verklebungen (als Primer-Ersatz)

Eine der umfangreichsten bisherigen Anwendungen der T-Ellipsometrie konnte in einem EU-Projekt zur Untersuchung der Wirksamkeit von Plasmapolymerschichten als Primerersatz für die Kleb-Vorbehandlung von Aluminiumblechen demonstriert werden [Uhlig/Kahle1999]. Die Struktur von Plasmapolymerschichten sowie der Einfluss von Prozessparametern auf diese ist weitgehend unbekannt. Das liegt neben der stochastischen Natur der Polymerbildung vor allem daran, dass Plasmapolymere nicht im Bulk hergestellt werden können. Somit erwies sich die T-Ellipsometrie hier als sehr nützliches Werkzeug nicht nur zur Ermittlung thermophysikalischer Eigenschaftsprofile sondern auch zur Strukturaufklärung. (Es kann davon ausgegangen werden, dass eine ähnliche Bedeutung der T-Ellipsometrie auch für Chemical Vapour Deposition (CVD) besteht.)

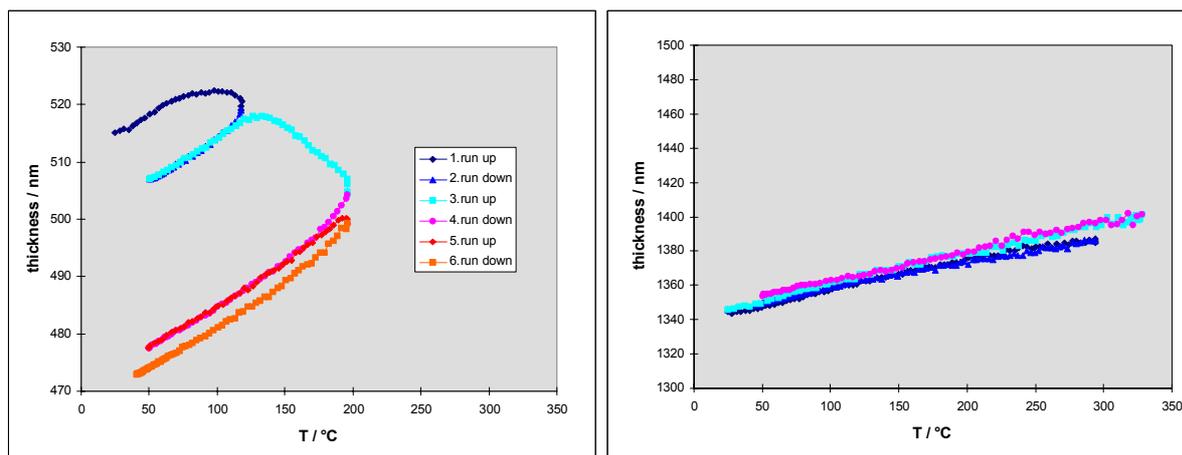


Abb. 73: Verhalten der thermischen Ausdehnung von HMDSO aus Si in Abhängigkeit von den Plasmareaktionsbedingungen, links: low-power Plasma, rechts: Hochenergie-Plasma [Uhlig/Kahle1999]

Plasmapolymere sind vernetzte Polymere. Sie können daher ebenso wie Bulk-Polymere entweder hoch oder schwach vernetzt sein. Allerdings gibt es einen entscheidenden Unterschied zu Bulk-Polymeren: Wie in Abb. 73 schematisch dargestellt, werden schwach vernetzte Polymere im Bulk-Zustand durch chemisch definierte Vernetzung von langkettigen Ausgangsverbindungen hergestellt. Die Vernetzungsdichte ergibt sich dabei vor allem aus der Kettenlänge der Ausgangsverbindungen, weniger aus dem Umsatz an funktionellen Gruppen. Bei Plasmapolymere ist die Situation völlig anders. Hier wird das Polymer aus sehr kleinen Verbindungen, die gasförmig sind, aufgebaut. Der Charakter dieser Reaktion ist stochastisch und kann kaum vorhergesagt werden. Auf Grund dieser kleinen Ausgangsverbindungen und des stochastischen Charakters der Vernetzungsreaktion kann davon ausgegangen werden, dass die Vernetzungsdichte nicht homogen ist (wie bei Bulk-Elastomeren) sondern starke Fluktuationen aufweist. Für den hohen Vernetzungszustand ist dies nicht problematisch, da hier die Plasma-Prozessparameter so gewählt worden sind, dass überall in der Schicht eine sehr hohe Vernetzungsdichte vorherrscht. Bei schwächer vernetzten elastomeren Plasmapolymere-

schichten wird es jedoch neben Bereichen hoher Vernetzungsdichte auch Bereiche geben, die nur unzureichend vernetzt sind. Bei einer derartigen breiten Verteilung der Vernetzungsdichte existieren auch Bereiche, die zwar bereits höhermolekular (und verzweigt) sein können, dabei jedoch nicht an das Netzwerk angebunden sind. Derartige Bereiche sind noch löslich und werden daher allgemein als Sol bezeichnet (siehe auch Abschnitt 4.4) und deren Anteil im vernetzten Polymer als Sol-Fraktion.

Mittels T-Ellipsometrie konnten genau diese Unterschiede an den Schichten gefunden werden, die von verschiedenen Arbeitsgruppen in diesem Projekt hergestellt worden waren. Dabei erwiesen sich die Anstrengungen als nützlich, welche für die Untersuchungen von Modellpolymeren auf Al-Substraten (siehe Abschnitt 3.4.3) investiert worden sind: In einer ersten Studie wurden Plasma-Polymere in einem Plasmabeschichtungsprozess sowohl auf Aluminium als auch auf Si-Substraten hergestellt. Es zeigte sich zwar auch an diesem Beispiel, dass die T-ellipsometrischen Messungen auf Al-Substraten zwar wesentlich fehlerbehafteter als diejenigen auf Si sind, dennoch konnte auf Grund des prinzipiell gleichen Verlaufs der Kurven auf Al und Si-Substraten geschlossen werden, dass der Aufbau der Plasmapolymerschicht (bei sonst gleichen Parametern) auf Al und Si in gleicher Weise abläuft. Dies war ein wichtiges Ergebnis, da im folgenden nur noch Plasmapolymerschichten auf Si T-ellipsometrisch untersucht werden konnten, was wesentlich einfacher und zugleich genauer möglich ist. Es ging in diesem EU-Forschungsprojekt auch um die Frage, inwieweit die Ergebnisse an kleinen Forschungsreaktoren mit großen industriellen Plasmareaktoren verglichen werden können. Dies ist von Interesse, da Struktur-Eigenschafts-Beziehungen mit industriellen Reaktoren nur sehr aufwendig zu realisieren sind, Forschungsreaktoren dagegen eine wesentlich einfachere Möglichkeit darstellen können.

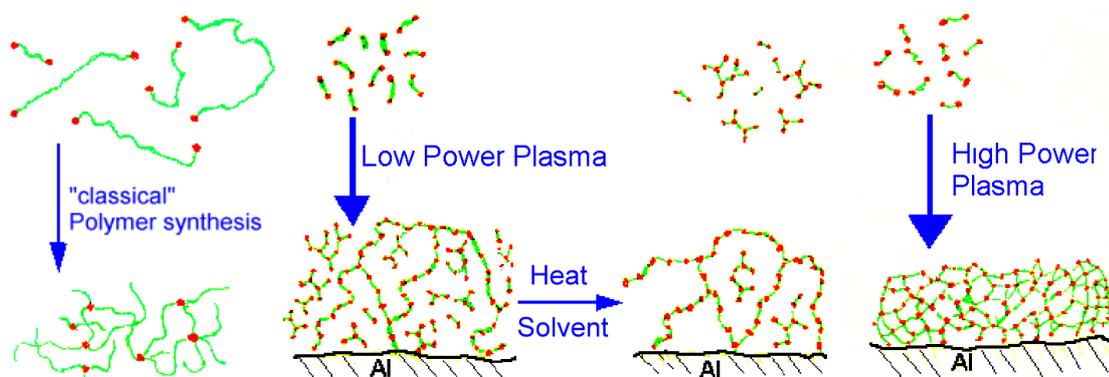


Abb. 74: Modell zur Veranschaulichung der entstehenden Netzwerkstruktur in Abhängigkeit von den Plasmabedingungen aus Abb. 73 [Uhlig/Kahle1999]

Abb. 74 zeigt den Vergleich von Plasmapolymerschichten auf Si, die in einem Low-Power-Plasma (kleiner Forschungsreaktor) sowie einem Hochenergie-Plasma hergestellt worden sind. In diesem Anwendungsbeispiel hat sich als großer Vorteil erwiesen, dass der Ausdehnungskoeffizient durch entsprechende Fehlerkorrekturen nunmehr mit guter Genauigkeit bestimmt werden kann. Da in beiden Kurven im untersuchten Temperaturbereich keine Glasübergangstemperatur erkennbar ist, ist der Ausdehnungskoeffizient der einzige Parameter, der Rückschlüsse auf die Struktur (den Vernetzungsgrad) der Plasmapolymerschicht zulässt. Die im Low-Power-Plasma hergestellten Plasmapolymerschichten haben einen Ausdehnungskoeffizienten, der einem Polymer im kautschukelastischen Zustand (also oberhalb des Glasübergangs) entspricht, die Schichten, welche im Hochenergieplasma hergestellt worden sind, weisen dagegen generell Ausdehnungskoeffizienten auf, die einem hochvernetzten Polymer im

Glazustand entsprechen. Diesen Unterschieden in Struktur und physikalischem Zustand im untersuchten Temperaturbereich entsprechen die gefundenen Unterschiede in der Stabilität der Schichten: Die hochvernetzten Schichten erweisen sich als weitgehend stabil, wie das Übereinanderliegen der Kurven für wiederholt nacheinander ausgeführte Temperaturläufe zeigt, wohingegen die schwach vernetzten Plasmapolymerschichten eine starke Schichtdickenabnahme, welche einer gleich großen Massenabnahme entspricht (Kurven hier nicht gezeigt), aufweisen. Diese Schichtdickenabnahme ist sehr wahrscheinlich auf das Verdampfen flüchtiger Bestandteile, die durch die Plasmareaktion nicht in das Netzwerk eingebunden werden konnte (Sol), zurückzuführen. Darüber hinaus muss auch in Rechnung gestellt werden, dass die schwach vernetzten Schichten thermisch instabiler sind, also auch bereits Abbauvorgänge zu der Abnahme der Schichtdicke bei höheren Temperaturen beitragen. In den Messungen zeigt sich auch, dass die thermische Stabilität der im Hochenergieplasma hergestellten hochvernetzten Schichten weit größer ist, als die aller bisher untersuchten organischen Hoch-Tg-Polymere.

In diesem Anwendungsbeispiel zeigt sich also, wie durch die Auswertung des Absolutwertes des Ausdehnungskoeffizientens sowie von thermisch induzierten Prozessen mit Masseverlust wesentliche Aussagen zur Struktur von Plasmapolymerschichten abgeleitet werden konnten, welche bis dahin weitgehend unbekannt waren.

5.1.2 Plasmapolymerschichten in der Medizintechnik

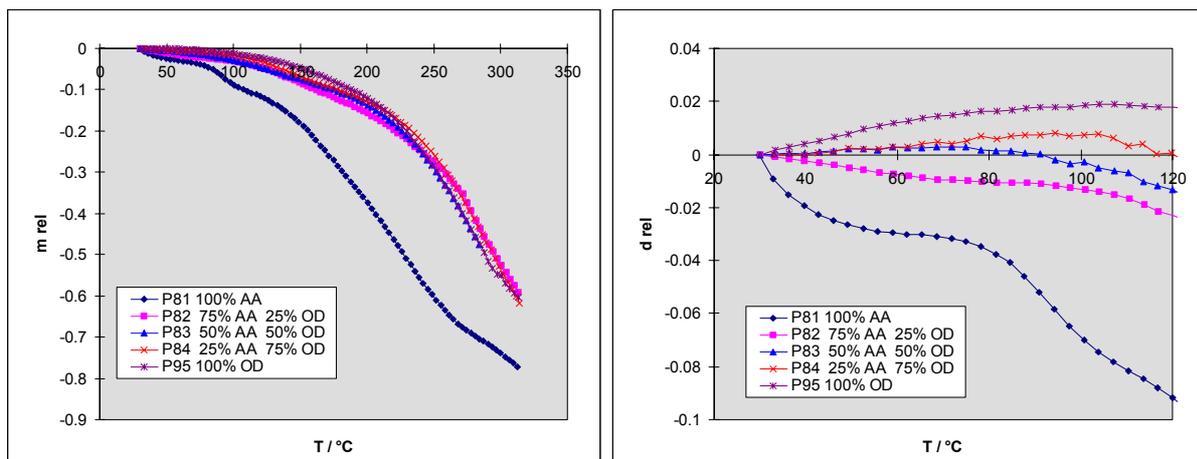


Abb. 75: Vergleich der thermischen Ausdehnung von Copolymerfilmen mit verschiedenem Verhältnis von Arcylsäure (AA) zu Octadien (OD). (rechts: Ausschnittsvergrößerung)

Die bereits für HMDSO-Schichten im vorigen Abschnitt gezeigte Möglichkeit, in Plasmapolymerschichten mittels T-Ellipsometrie nicht eingebundene Bestandteile quantitativ zu detektieren, erweist sich in einem weiteren Anwendungsgebiet der Plasmapolymersation als bedeutsam: Auch in der Medizin-Technik und –Forschung finden Plasmapolymerschichten Anwendung. Hier ist vorrangig von Interesse zu ermitteln, ob in der Plasmapolymerschicht noch Sol-Anteil vorhanden ist, welcher von Lösungsmitteln herausgewaschen werden kann. Versuche, das Herauswaschen von Sol durch Lösungsmittel quantitativ zu erfassen, haben sich jedoch als sehr schwierig erwiesen [Alexander1999]. Es konnte gezeigt werden [Haddow/Kahle2000], dass sich das mittels T-Ellipsometrie festgestellte Abdampfverhalten verschiedener Plasmapolymerschichten (siehe Abb. 75 und Abb. 76) mit dem Verhalten der Schichten in Lösungsmitteln deckt. T-Ellipsometrie ist jedoch weit weniger aufwendig. Zudem liefert die Methode im Gegensatz zu Lösungsversuchen verlässliche quantitative Ergebnisse. Daher ist die Methode zur Bewertung der Stabilität von Plasmapolymerschichten in der Medizin von großem Interesse.

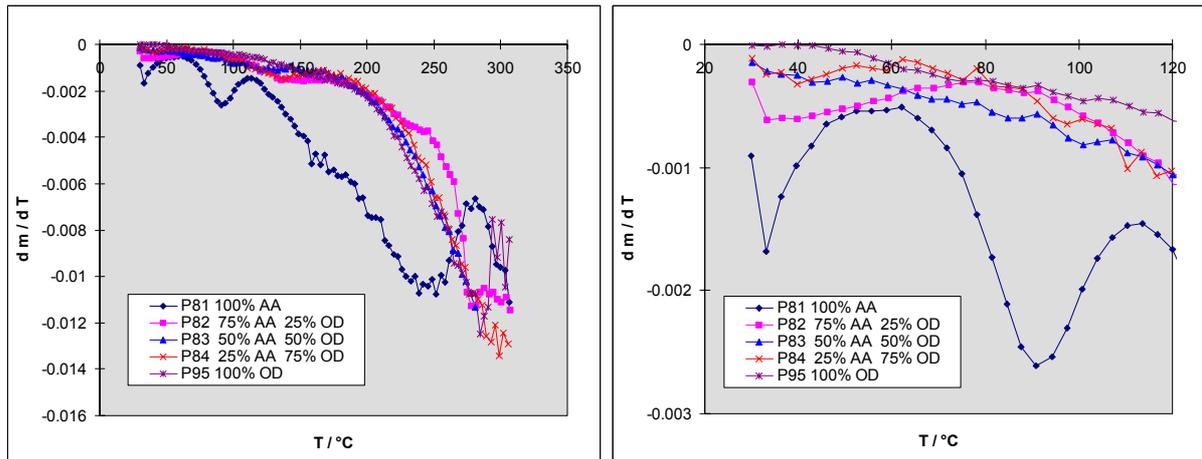


Abb. 76: Vergleich der thermischen Masseverlustrate von Copolymerfilmen mit verschiedenem Verhältnis von AA zu OD. (rechts: Ausschnittsvergrößerung).

5.2 Low-Dielektrika-Polymerere

Benzocyclobenzene (BCB) sind eine relativ neue Klasse von organischen Dielektrika zur Produktion von Dünnschicht-Multichip-Modulen [Burdeaux1990]. Verwendet wurde Cyclotene 4026 (Dow Chemical Company) (CTE = 45..60 ppm/K zwischen 25 und 175°C (linear ansteigend)) [Dow Chemical Homepage <http://www.dow.com/cyclotene/over/graph2.htm>]

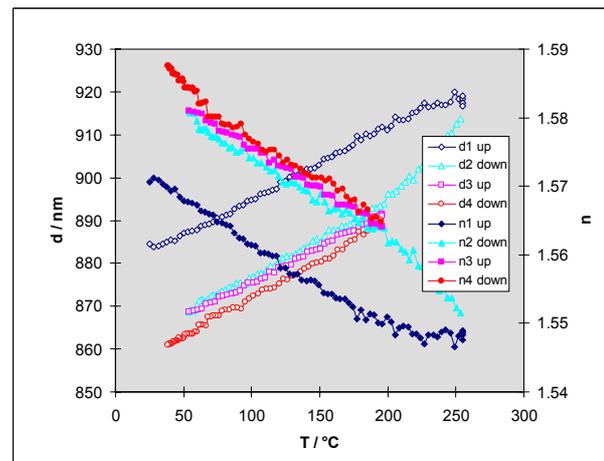
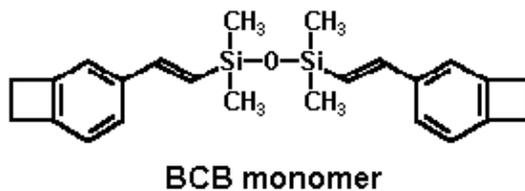


Abb. 77: BCB Monomerstruktur und thermisches Ausdehnungsverhalten eines 880 nm- BCB-Filmes auf Si

Abb. 77 zeigt das thermische Ausdehnungsverhalten von BCB an Luft (CTE = 58 ppm/K (im Bereich 50..150°C)). Der Wert für den CTE entspricht sehr genau dem von Dow Chemical angegebenen Wert. Ein thermischer Abbau an Luft wird bereits ab 220°C sichtbar. Dieser ist verbunden mit einer starken Erhöhung der Absorption für $\lambda > 400$ nm ab 250°C. Dies ist ein Beispiel dafür, dass die Absorption in vielen Fällen (neben der Massenabnahme) als weiteres Indiz für thermische Abbau- bzw. thermisch induzierte chemische Umlagerungsvorgänge genutzt werden kann.

In Literatur Guo et al. [Guo1996] werden für (dicke) Schichten (200 bis 9000 nm) Werte für den CTE = 61-65 ppm/K berichtet und Bulk-Eigenschaften aus der Literatur von BCB XU13005 zitiert [Burdeaux1990] ($T_g > 350^\circ\text{C}$, CTE = 65 ppm/K (TMA, 25..300°C)). In letzterer Arbeit werden allerdings weitere BCB-Typen mit z.T. deutlich geringerem CTE (z.B. 42 ppm/K und

25 ppm/K) dargestellt. Aus der Arbeit von Guo et al. wird nicht deutlich, auf welchen BCB-Typ sich die Messungen beziehen. Es ist anzunehmen, dass Cyclotene 4026 verwendet wurde, das sich in der Industrie durchgesetzt hat. Dafür spricht, dass die Differenz von ~ 65 ppm/K zu $< \sim 60$ ppm/K dem Fehler entspricht, der oben (Abschnitt 3.11.3.3) bei der Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Si-Substrateigenschaften für dickere Schichten festgestellt wurde. In der Arbeit von Guo et al. wird diese Abhängigkeit ausdrücklich vernachlässigt. Dies ist ein weiteres Beispiel aus der Literatur, wo die Nichtbeachtung wesentlicher Fehlereinflüsse (Si-Substrat-Temperaturabhängigkeit) zu Ungenauigkeiten bei der Bestimmung von Absolutwerten für den CTE führt.

Mit der T-Ellipsometrie wurden auch erfolgreich weitere Low-K-Polymere untersucht (FLARE, PTFE), da die genaue Zusammensetzung der Proben aber nicht mitgeteilt wurde, werden die Ergebnisse hier nicht dargestellt.

T-Ellipsometrie scheint generell auch für weitere Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiet polymerer Low-K-Schichten in der Mikroelektronik interessant zu werden, insbesondere was die Stabilität derartiger Schichten betrifft. Wesentlich erweitern würde sich aber hier das Anwendungsgebiet der T-Ellipsometrie, wenn die geplante Erweiterung des Ellipsometers zur Messung in definierten Atmosphären (Schutzgas, Feuchte – siehe Ausblick) realisiert worden ist.

5.3 Anpassung thermophysikalischer Eigenschaften von optischen Wellenleitermaterialien

Die Entwicklung von polymeren Wellenleitermaterialien ist ein zunehmendes Forschungsgebiet für Anwendungen in der Nachrichtentechnik. Der Bedarf an schnellem Datentransfer wird in der Regel durch den Einsatz von Glasfasernetzen befriedigt. Allerdings benötigen optische Netze nicht nur Glasfasern, sondern auch eine Reihe optischer Komponenten, wie (De-)Multiplexer, optische Schalter, Splitter und Kombinatoren. Diese Bauelemente werden gewöhnlich in Silica-Technologie hergestellt. Polymermaterialien werden allerdings zunehmend interessanter für diese Anwendungen auf Grund z.B. niedrigerer Schaltleistungen und niedrigerer Herstellungskosten [Dreyer2002a].

Wellenleitermaterialien müssen eine geringe optische Dämpfung ($< 0,4$ dB/cm bei 1550 nm) aufweisen. Ein Problem bei der Entwicklung von Wellenleitermaterialien ist die große Doppelbrechung auf Si-Substraten, die von dem thermischen Mismatch zwischen beiden Materialien herrührt. Dies wird durch z.B. den Einsatz von Polymersubstraten umgangen [Dreyer2002b]. Dazu muss der CTE genau bekannt sein bzw. eingestellt werden können. Des Weiteren sollte, um Einsatztemperatur und Langzeitstabilität abschätzen zu können, die Glasübergangstemperatur T_g bekannt sein. Zur Bestimmung beider Größen wurde die T-Ellipsometrie eingesetzt.

Für Grundlagenuntersuchungen zur Entwicklung eines doppelbrechungsfreien Wellenleiters [Dreyer2002b] wurden der CTE (und T_g) durch Variation des Mischungsverhältnisses dreier Monomerkomponenten (Abb. 78) verändert. Aus diesen Materialien wurden mittels spincoating Schichten auf Si-Wafern hergestellt und deren Eigenschaften mit der T-Ellipsometrie bestimmt.

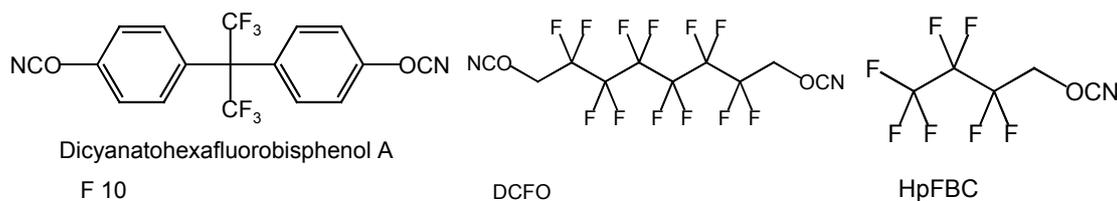


Abb. 78: Chemische Struktur der zur Entwicklung von doppelbrechungsfreien Wellenleitern eingesetzten Monomere

Abb. 79 zeigt ein Beispiel für den Verlauf der thermischen Ausdehnung für ein Wellenleitermaterial auf Polycyanuratbasis. Die Unterschiede zwischen erstem und zweitem Scan resultieren aus der noch unvollständigen thermischen Härtung vor der ersten Messung.

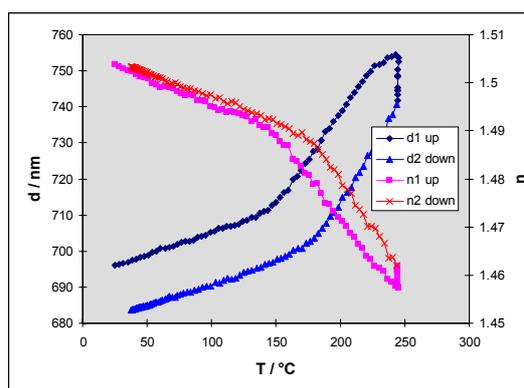


Abb. 79: Thermisches Ausdehnungsverhalten und Verlauf des Brechungsindex eines Wellenleitermaterials auf Polycyanuratbasis

Beispiele für die ermittelten Messergebnisse zeigt Tabelle 5. Die Werte von CTE und T_g konnten in einem relativ großen Bereich eingestellt werden [Dreyer2002c].

Tabelle 5: Eigenschaften der Wellenleiterschichten ($d = \sim 500$ nm) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung (F10:C₆F:FF-Bucy)

Probe	Zusammensetzung			CTE < T_g / ppm/K	CTE (> T_g) / ppm/K	T_g / °C
	F10	DFCO	HpFBC			
00020415	70,5	6,3	23,2	65	238	171
00020419	66,8	10	23,2	51	198	160
00020420	74,3	2,5	23,2	56	201	172
00020423	58,7	6,3	35	75	205	143

Weiterhin sind spezielle Acrylate, die mit dem Ziel entwickelt worden sind, ein athermisches AWG zu realisieren, mittels T-Ellipsometrie untersucht worden. Diese weisen eine geringere thermische Stabilität als die Wellenleiter auf Polycyanuratbasis auf (vergleiche Abb. 79 und Abb. 80). Der Vorteil der Acrylate besteht jedoch in deren Fähigkeit, innere Spannungen abzubauen. Diese Fähigkeit resultiert vermutlich aus der Besonderheit derartiger Polymere, dass der Glasübergang sehr breit ist. Daher findet sich in Abb. 80 kein eindeutiger Glasübergang, der Ausdehnungskoeffizient nimmt vielmehr über einen breiten Temperaturbereich allmählich zu (CTE(< T_g) = 60 ppm/K, CTE(> T_g) = 74 ppm/K). Von ausgewählten Systemen sind hier auch Bulk-Proben hergestellt worden, und der breite Glasübergang wurde ebenfalls mit DMA gefunden. Somit kann T-Ellipsometrie nicht nur die Glasübergangstemperatur

erfassen sondern auch Informationen über die Breite des Übergangs liefern, was besonders dann von Bedeutung ist, wenn DMA-Messungen nicht möglich sind.

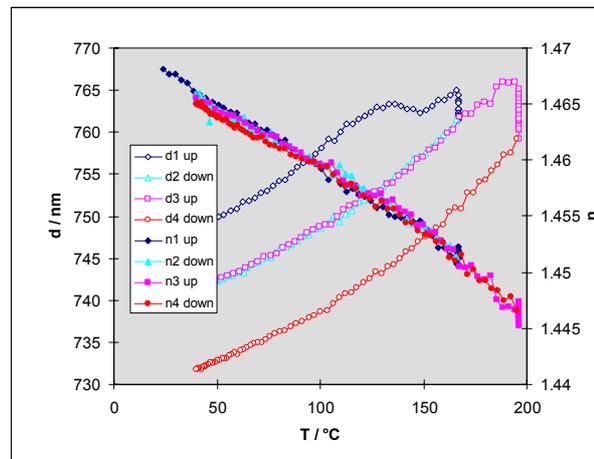


Abb. 80: Thermisches Ausdehnungsverhalten von Acrylaten

Generell hat sich für die Entwicklung von Wellenleitermaterialien sehr von Vorteil erwiesen, dass im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Grundlagen zur quantitativen Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten mittels T-Ellipsometrie gelegt worden sind. Da experimentelle Wellenleitermaterialien sehr teuer sind, und der thermische Ausdehnungskoeffizient die zentrale zu optimierende Eigenschaft darstellt, kann Aufwand gespart werden, in dem der Ausdehnungskoeffizient an dünnen Schichten mit der T-Ellipsometrie gemessen wird, so dass auf die Herstellung großer Bulk-Proben verzichtet werden kann.

6 Probenherstellung

Die Polymerschichten wurden für die Untersuchungen zur Methodenentwicklung der temperaturvariablen Ellipsometrie fast ausschließlich mittels spincoating aus der Lösung auf Si-Wafern bzw. auf Aufdampfschichten auf Si-Wafern hergestellt. Die Art des Lösungsmittels, die Konzentration und die Drehzahl bestimmen die resultierende Schichtdicke. Das Abdampfverhalten des Lösungsmittels bestimmt zudem in hohem Maße die Qualität der erhaltenen Schicht. Für jeden Polymertyp ist das geeignete Lösungsmittel zu finden. Die Wechselwirkung von Polymer und Substratmaterial bestimmt dagegen das Verhalten der Schicht auch wesentlich nach Abschluss des Spincoating-Vorganges (s.u.).

Als Substratmaterial eignen sich Si-Einkristall-Wafer ideal sowohl für das spincoating als auch für die Ellipsometrie (s. Abschnitte 3.4.1 und 3.11.2). Diese sind quasi atomar glatt. Si ist ein Standardsubstratmaterial für die Ellipsometrie. Es eignet sich vor allem wegen der Konstanz und Reproduzierbarkeit der optischen Eigenschaften und der perfekten Oberflächenbeschaffenheit. Literaturdaten sind verfügbar [Sentech1996]. Für die Untersuchungen an anderen Substratmaterialien (Al, Au) wurden Aufdampfschichten auf die Si-Wafer aufgebracht. Die Herstellung und Charakterisierung der Aufdampfschichten erfolgte an der Universität Erlangen [Hecht1999]. Dabei sind die Schichten so dick, dass ellipsometrisch der Si-Wafer nicht berücksichtigt zu werden braucht. Die Al-Aufdampfschichten wurden vor dem Beschichten mit dem Polymer einer Oberflächenbehandlung unterzogen, um eine einheitliche und strukturarme Oberfläche zu erhalten [Kolb1999].

Eine gute Qualität der Polymerschichten ist wichtig für die Untersuchungen. Das spincoating erfolgt aus einer Polymerlösung. Hier muss zwischen Linearpolymer und Netzwerkpolymeren unterschieden werden. Die Struktur und Molmassenverteilung der Linearpolymere wird bei deren Herstellung festgelegt. Durch eine thermische Behandlung nach dem spincoating kann restliches Lösungsmittel verdampfen und die Schicht relaxieren.

Als Modellsystem für Linearpolymere wurde PMMA (Aldrich, $M_w = 310\,000$) verwendet. Aus diesem Material konnten mittels spincoating qualitativ hochwertige Schichten erhalten werden. Als Lösungsmittel wurde Etoxyethylacetat (EEA, Siedepunkt 156°C) verwendet. Es sind Schichten mit Dicken von 10 nm bis $10\mu\text{m}$ hergestellt worden.

Als Modellsystem für Netzwerkpolymere wurden die Polycyanurate gewählt. Diese sind Einkomponentensysteme und härten thermisch durch Cyclotrimerisierung [Bauer1994]. Es wurden zwei verschiedene, kommerziell erhältliche Monomere eingesetzt, um die Netzwerkdicke über die Länge der Rückgratstruktur variieren zu können: DCBA und RTX366 (Abb. 81).

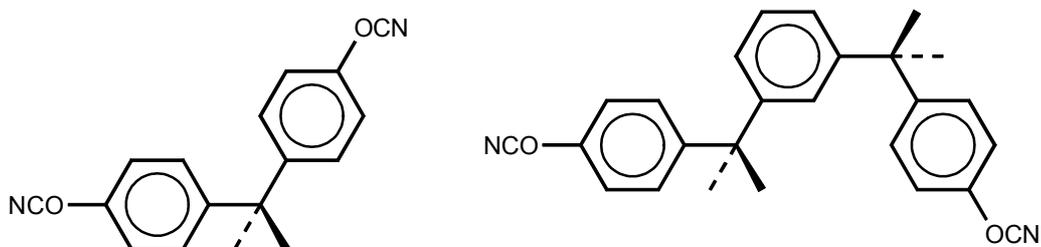


Abb. 81: Struktur der Cyanatmonomere DCBA (links) und RTX366 (rechts)

Da vollständig vernetzte Polymere unlöslich sind und nicht schmelzen, muss die Verarbeitung in einem Prepolymerzustand erfolgen. Der Umsatz sollte für das spincoating möglichst dicht am

Gelpunkt liegen, der für die trifunktionell vernetzenden Polycyanurate bei 50% Umsatz an funktionellen Gruppen liegt [Bauer1994]. Die Schichten müssen dann thermisch gehärtet werden. Dazu wurde für das jeweilige Polymer ein Härtungstemperaturprofil ermittelt. Dabei wurde festgestellt, dass die thermische Härtung von dünnen Polycyanuratschichten bei deutlich tieferen Temperaturen abläuft, als von der Härtung von Bulk-Material bekannt war. Reaktionen, die zum thermischen Abbau des Polymers führen, können schon während der Härtung ablaufen und damit die thermophysikalischen Eigenschaften der Schicht verändern (Abschnitt 4.2). Es existiert nur ein enges Temperaturfenster, in dem vollständiger Umsatz ohne Polymerabbau erreicht werden kann. Zur Kontrolle des Umsatzes und des Abbauverhaltens konnte die T-Ellipsometrie selbst verwendet werden (Abschnitt 4.3).

Beim spincoating von Polycyanuratprepolymerlösungen traten anfangs große Probleme auf. Nach dem spincoating im Labor wiesen die Schichten statistisch verteilte mikroskopische Löcher auf, die mit der Temperatur und manchmal auch nur bei Raumtemperatur mit der Zeit wuchsen. Der Effekt variiert geringfügig mit dem verwendeten Lösungsmittel und Umsatz des Prepolymers. Viel stärker waren überraschend tageszeitliche und saisonale Einflüsse. Für diesen Effekt konnten letztlich zwei Ursachen ermittelt werden:

- Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit der Laborluft
- Verunreinigungen im Polymer, der Lösung und der Raumluft.

Der erste Effekt ist ausführlich an der Uni Erlangen untersucht worden. Die Ergebnisse sind in [Hecht1999] dokumentiert. Demnach ist eine niedrige Luftfeuchtigkeit zum Erzielen löcherfreier Schichten auf Substraten ohne Haftvermittler notwendig.

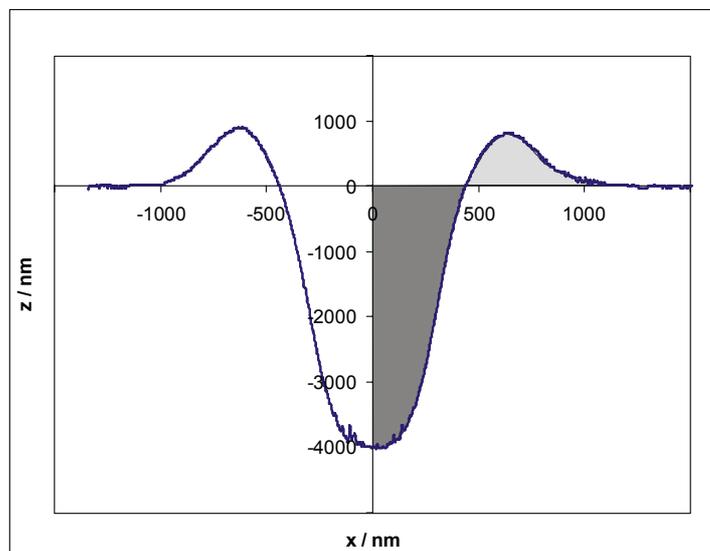


Abb. 82: Querschnitt durch ein typisches Loch in einer $4\mu\text{m}$ -Polymerschicht. Die Volumina des Loches (dunkelgrauer Bereich) und der Aufwölbung (hellgrau) sind gleich groß. (Messung mit Profilometer – durch die endliche Rundung der Abtastnadel ist die Form des Lochbodens nicht korrekt wiedergegeben)

Verunreinigungen der Lösung stellen Keime dar, an denen es zu einer Ablösung der Flüssigkeit von der Substratoberfläche kommt. Die Polymerlösung versucht zu entnetzen. Der Effekt ist für Si-Substrate größer als für Al-Substrate entsprechend deren geringerer Oberflächenenergie. In Abb. 82 ist ein Querschnitt durch ein typisches Loch in der Schicht dargestellt. Das ursprüngliche Prepolymermaterial des Loches befindet sich vollständig in der Aufwölbung am Lochrand wieder, wie eine Bestimmung der Volumenanteile beweist. Verdampfen von Clustern niedermolekularer Bestandteile als Ursache für die Lochentstehung kann deshalb ausgeschlos-

sen werden. Zu diesem Ergebnis führen auch Untersuchungen zur Schichtbildung mit Prepolymeren, die zuvor entgast bzw. deren Monomeranteil entzogen war. Beide Maßnahmen haben keine Auswirkung auf die Bildung von Löchern.

Dagegen führt spincoating unter Reinraumbedingungen (rel. Luftfeuchtigkeit noch >42%) zu qualitativ hochwertigen Schichten. Über der ganzen Fläche eines 4"-Wafers treten nur noch vereinzelt Löcher auf, die auf restliche Verunreinigungen zurückgeführt werden können. Auf die ellipsometrischen Untersuchungen haben sie keinen Einfluss, da der ellipsometrische Messfleck im Verhältnis zur Größe der perfekten Schichtbereiche sehr klein ist. Der Effekt der Löcherbildung von Polymerschichten auf Si-Wafern ist in der Mikroelektronik bekannt. Dort werden zusätzlich Haftvermittler eingesetzt, um die Schichtqualität zu garantieren. Dieser Weg wurde hier nicht besprochen.

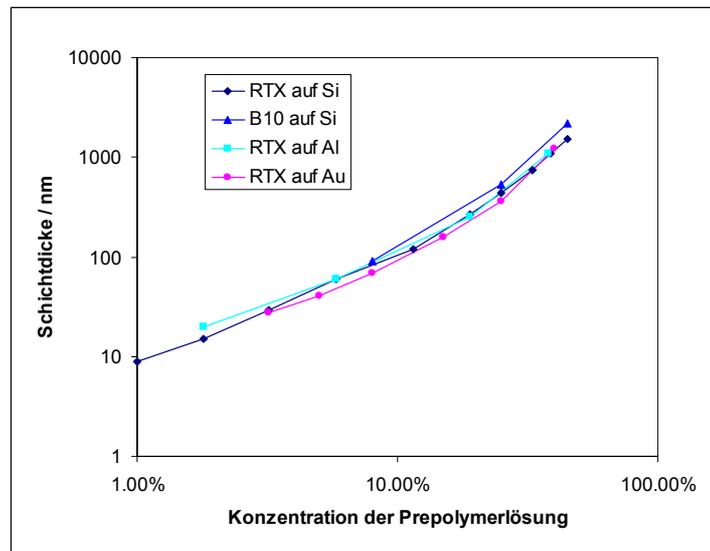


Abb. 83: Resultierende Schichtdicke beim spincoating mit 5000 U/min in Abhängigkeit von der Konzentration der Prepolymerlösung.

Die Schichten wurden fast ausschließlich im Reinraum spingecoated. Sie wurden dort auch soweit gehärtet, dass später keine Löcherbildung mehr auftreten kann. Andernfalls kommt es an Laborluft zu einer nachträglichen Lochbildung während der Härtung. Die letzten Härtungsschritte können dann im Labor erfolgen. Die Variation der Schichtdicke erfolgte über die Konzentration der Lösung. Die Drehzahl beträgt 5000 U/min. Für sehr dicke Schichten (>1 μ m) muss zusätzlich die Drehzahl der spincoating-Apparatur verringert werden, da die max. Konzentration der Lösung erreicht ist und die Lösung auch zu dick für eine gleichmäßige Schichtbildung wird. Als Lösungsmittel wurde wiederum Ethoxyethylacetat (EEA) verwendet, dass alle untersuchten Prepolymere gut löst und ein gutes Schichtbildungsverhalten zeigt. Der Zusammenhang von Konzentration der Lösung und der Schichtdicke variiert nur unwesentlich mit dem Typ des Polycyanurates und des Substrates (Abb. 83).

7 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine automatisierte Erweiterung der Ellipsometrie um die Temperaturabhängigkeit für die Untersuchung thermophysikalischer Eigenschaften von dünnen Polymerschichten im sub- μm -Bereich entwickelt. Die Temperatur wurde vollständig in Messsteuerung, -aufnahme und Auswertung integriert. Es wurde eine Analyse der wesentlichen Fehlerquellen durchgeführt. Das Einsatzspektrum der Methode wurde anhand von Modellsystemen aufgezeigt. Weiterhin wurden Beispiele auf praktische industriennahe Problemstellungen aufgeführt.

- Zur Entwicklung der VTE wurde ein kommerzielles Ellipsometer der Firma SENTECH Gesellschaft für Sensortechnik mbH mit einem Ofenmodul der Firma Steremat Elektrowärme GmbH erweitert. Die Ofensteuerung wurde in die Messgerätesoftware integriert, ebenso musste die Mess- und Auswertesoftware um den Parameter Temperatur erweitert werden.
- Zur Durchführung und Auswertung von temperaturabhängigen ellipsometrischen Messungen bieten sich 2 Möglichkeiten an: a) Messung und Auswertung der Abhängigkeit eines ellipsometrischen Winkels bei einer geeignet gewählten Wellenlänge über der Temperatur und b) Messung des spektralen Verlaufes der ellipsometrischen Winkel und Bestimmung der Schichteigenschaften (Dicke und Brechungsindex) durch einen Fit unter Einsatz eines ellipsometrischen Modells. Vor- und Nachteile beider Varianten wurden aufgezeigt. Die zweite Variante wurde für die weiteren Arbeiten gewählt, da diese die direkte quantitative Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Schichteigenschaften und die Berechnung weiterer Schichtparameter erlaubt.
- Um die Auswirkung von zufälligen Messfehlern (Rauschen) sowie systematischen Modellfehlern auf Fehler in der Schichtdicke d und im Brechungsindex n sowie in deren Temperaturabhängigkeit zu beschreiben, wurde eine Größe **Entkoppelgüte EG** definiert. Diese beschreibt für ein gegebenes ellipsometrisches Modell, wie sich die Stärke der Kopplung von d und n bei der nichtlinearen Fit-Prozedur auf die Genauigkeit der getrennten Bestimmung von d und n auswirkt. Die EG ist schichtdickenabhängig und wird insbesondere für dünne Schichten ($\sim < 50 \text{ nm}$) sehr klein.
- Als wesentlichster systematischer Fehlereinfluss erweist sich die Genauigkeit der Bestimmung der **Temperaturabhängigkeit der optischen Parameter des Substratmaterials**, der sich durch die Schichtdickenabhängigkeit von EG für kleine Schichtdicken besonders stark auswirkt. Diese Untersuchungen zeigen, dass die Interpretation von Schichtdickenabhängigkeiten des CTE, welche in der Literatur unter Vernachlässigung der Si-Substrattemperaturabhängigkeit gefunden worden sind, im Sinne eines Struktureffektes nicht zulässig sind.
- Die Art des **Substratmaterials** ist generell von großem Einfluss auf die Genauigkeit der ellipsometrischen Messung. Als ideal erwiesen sich Si-Wafer auf Grund der geringen Oberflächenrauigkeit, thermischen Stabilität sowie der hohen Reproduzierbarkeit der optischen Eigenschaften. Polymerschichten auf Metallsubstraten weisen eine geringe EG auf. Metallaufdampfschichten und erst recht technische Metallsubstrate sind zudem ellipsometrisch schwer zu behandeln (Oxidschichten komplexer Struktur, lokal variierenden optischen Eigenschaften, Instabilitäten wie thermisches Oxidwachstum).

- Es wurde ein weiterer **Parameter n_d** definiert, der die Kopplung von Brechungsindex und Schichtdicke beschreibt und deshalb mit deutlich höherer Genauigkeit bestimmt werden kann. Dadurch ist es möglich, auch bei kleiner EG (also kleinen Schichtdicken) Temperaturlagen von Prozessen, die zu einer Änderung im Temperaturkoeffizienten führen (T_g), zu bestimmen.
- Durch die gleichzeitige Bestimmung von Schichtdicke und Brechungsindex ist es möglich, die (relative) Dichte und daraus die (relative Flächen-) **Masse** der Polymerschicht zu berechnen, sofern keine chemischen Prozesse im Polymer ablaufen, die das Dipolmoment der lokalen Dipole (also der chemischen Strukturelemente) verändern. Diese Größe erlaubt es auf einfache Weise Prozesse, die mit einem Masseverlust verbunden sind, zu erkennen und zu untersuchen.
- Das **Einsatzspektrum** der T-Ellipsometrie wurde anhand der Untersuchung von Modellsystemen aufgezeigt. Als Modellsysteme wurden PMMA für die Klasse der Linearpolymere und Polycyanurate als Beispiel für vernetzende Polymere gewählt.

Die Methode eignet sich zur Untersuchung folgender Eigenschaften von dünnen Polymerschichten:

- Quantitative Bestimmung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizientens CTE normal zur Filmebene
- Bestimmung der Glasübergangstemperatur
- Untersuchung von thermischen Abbauvorgängen
- Untersuchungen zum Lösungsmittelgehalt sowie zur Kinetik des Abdampfens von (Rest)Lösungsmittel
- Untersuchungen des Abdampfens sowie zur Kinetik der Wasseraufnahme
- Untersuchung des Abdampfverhaltens niedermolekularer Schichtbestandteile (Sol)
- Die Untersuchungen an **Modellsystemen** lieferten folgende wesentliche Ergebnisse:
 - Zur quantitativen Bestimmung des CTE ist eine hohe EG und ein exaktes ellipsoidmetrisches Modell nötig. Diese Voraussetzungen sind für Schichten auf Si-Wafern größer 50 nm gegeben (rel. Fehler CTE <10%). Der Wert für den CTE normal zur Filmebene muss um einen Faktor korrigiert werden, der den Constraint im Polymerfilm auf Grund des thermischen Mismatch zwischen Polymer und Substrat berücksichtigt.
 - Es wurde kein Einfluss der Schichtdicke auf die Glasübergangstemperatur für Schichten von PMMA auf Si und von RTX366 auf Si, Al und Au im Dickenbereich von 50 bis 3000 nm gefunden. Der Wert für T_g entspricht dem Bulk-Wert (TMA).
 - Ebenso wurde kein Einfluss der Schichtdicke auf den CTE für Schichten von PMMA und von RTX366 auf Si im Dickenbereich von 50 bis 3000 nm festgestellt. Dieser Wert entspricht dem Bulk-Wert (TMA).
 - Vor Einsetzen der thermischen Vernetzungsreaktion von Polycyanuraten kommt es zu einem teilweisen bis vollständigen Abdampfen des Monomers in der Schicht, je nach Molmasse des Monomers und Schichtdicke. Allerdings wurde kein Einfluss des fehlenden Monomers bei der Härtingsreaktion von RTX366 auf T_g der ausgehärteten Schicht festgestellt.

- Die Untersuchungen zur Abbaukinetik erlauben in Zusammenhang mit TGA-Untersuchungen die Abschätzung einer Prozesszone, in der der Abbau bevorzugt stattfindet.
- Beispiele für den Einsatz der T-Ellipsometrie an industrienahen **Anwendungen** wurden gezeigt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die T-Ellipsometrie das Einsatzspektrum der thermophysikalischen Methoden TMA und TGA auf die Untersuchung dünner Schichten überträgt. Man kann auch von einer **nano-TGA** bzw. **nano-TMA** sprechen. Bezüglich der Anwendung als nano-TGA ergeben sich dabei sogar gegenüber der konventionellen TGA erweiterte Aussagemöglichkeiten, da Prozesse, die mit Masseverlust oder –zunahme verbunden sind, mit der T-Ellipsometrie schichtdickenaufgelöst studiert werden können. Dies ist mit konventionellen gravimetrischen Methoden (Wägung, TGA) allein nicht möglich.

8 Ausblick

Da die Anwendbarkeit der T-Ellipsometrie in dieser Arbeit in verschiedene Richtungen ausgelotet worden ist, und dabei auch an verschiedenen Stellen Bedarf für weitere methodische Entwicklungen identifiziert worden ist, ergibt sich die Frage, welche Richtung für weitere Arbeiten vorrangig sein sollte. Wie aus der Arbeit hervorgeht, müssen weitere Anstrengungen auf folgenden Gebieten geleistet werden:

- A) Die Bestimmung der korrekten Temperaturabhängigkeit von Schichtdicke und Brechungsindex polymerer Schichten auf anderen Substraten als Si (in der gleichen Genauigkeit wie auf Si).
- B) Der Verringerung des Fehlers bei sehr niedrigen (<50nm) sowie bei sehr großen (>1000 nm) Schichtdicken auch auf Si-Substraten.
- C) Der Aufbau eines Ellipsometers, welches temperaturabhängige Messungen auch bei Temperaturen tiefer als Raumtemperatur erlaubt.
- D) Der Aufbau eines Ellipsometers, welches temperaturabhängige Messungen unter definierten Umgebungen (Feuchte, Druck, verschiedene Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Argon bzw. auch Gasgemische) erlaubt.

Vorschläge für weitere Entwicklungsrichtungen sollten dabei Aufwand und Nutzen abwägen. Insbesondere bezüglich des Punktes A wurde bereits in der vorliegenden Arbeit gezeigt, dass weitere Verbesserungen in der Genauigkeit nur mit außerordentlich hohem Aufwand zu erreichen wären, bzw. auch teilweise prinzipiell nicht erreicht werden können.

In geringerem Maße trifft das auch für Punkt B zu. Auf der anderen Seite ist der Schichtdickenbereich von 50 nm bis 1000 nm für sehr viele Anwendungen ausreichend. Daher ist bezüglich Punkt B) der Entwicklungsbedarf gegenwärtig nicht sehr hoch. Für viele technisch relevante Prozesse (CVD, Plasma-Coating, Spin-Coating) erfolgt die Schichtbildung auf verschiedenen Substraten in gleicher Weise, auch Punkt A erscheint daher nicht vordringlich.

Die Tieftemperatur-Option wäre nur für die Bestimmung von Glasübergangstemperaturen, die um bzw. unterhalb Raumtemperatur liegen, von Interesse. Dadurch, dass es mit der vorliegenden Arbeit möglich geworden ist, den CTE in guter Genauigkeit absolut zu bestimmen, erscheint die Notwendigkeit der Bestimmung von Glasktemperaturen kleiner Raumtemperatur nicht mehr so vordringlich, denn Polymerschichten, die sich bei Raumtemperatur im kautschukelastischen Zustand befinden, werden auch durch die Höhe des CTE als solche identifiziert. Interessant wäre allerdings sowohl für bestimmte Acrylat-Schichten als auch für Plasmapolymerschichten mit niedriger Vernetzungsdichte die Breite des Glasüberganges zu erfassen, denn es gibt technisch relevante Acrylate sowie Plasma-Polymere, welche offenbar einen ungewöhnlich breiten Glasübergang aufweisen. Es ist allerdings schwer abzuschätzen, welche Probleme eine derartige Tieftemperatur-Option mit sich bringt. Probleme wie Kondenswasser- und Rauhreif-Bildung sind z.B. nur sehr aufwendig zu überwinden.

Bezüglich Punkt D stellt sich die Frage, ob eine definierte Gas-Atmosphäre auch in einer offenen Kammer erreicht werden kann. Das Messen in einer geschlossenen Kammer wurde bisher bewusst vermieden, da die hierfür benötigten Fenster eine zusätzliche Fehlerquelle darstellen. Da aber alle anderen temperaturbedingten Fehler nun weitgehend aufgeklärt und

quantifiziert worden sind, scheint die temperaturabhängige ellipsometrische Messung in geschlossenen Kammern als die nächste große und lohnende Herausforderung.

Für die Einschätzung, ob ein hoher Aufwand und ein hohes Risiko einer neuen Methoden-Entwicklung auch ökonomisch gerechtfertigt sind, erweist es sich als günstig, dass bereits im Laufe dieser Arbeit das Gespräch mit Anwendern in industrienahen Technologiefeldern gesucht wurde. Aus all diesen Gesprächen leitet sich ab, dass die Bestimmung des Absolutwertes des CTE sowie der Glasübergangstemperatur in guter Genauigkeit (also der Einsatz der T-Ellipsometrie als „nano-TMA“) zwar auch von gewisser Bedeutung für industrielle Anwendungen ist, aber ein wesentlich größeres Interesse an der Einsatzmöglichkeit als nano-TGA, und hier insbesondere unter sehr definierter Medienzusammensetzung sowie definiertem Druck besteht. Der Grund hierfür liegt darin, dass polymere Funktionsschichten heute sowohl während der Prozessierung als auch im Bauteil komplexen Beanspruchungen ausgesetzt sind. Die Stabilität der polymeren Funktionsschicht zu bewerten, ist bisher kaum möglich, es kann nur indirekt durch Fehler bei der Produktion bzw. Bauteilausfall im praktischen Einsatz (oder bei beschleunigten Tests) geschlossen werden, dass die polymere Funktionsschicht an derartigen Ausfällen beteiligt ist. Solche indirekten Schlüsse sind jedoch mit einer hohen Unsicherheit behaftet, dieses „empirische“ Vorgehen ist zudem ausgesprochen aufwendig. Daher würde eine T-Ellipsometrie, die die Belastung, welcher eine isolierte polymere Funktionsschicht während des Produktionsprozesses sowie im Bauteil ausgesetzt ist, simulieren kann, und dabei quantitative Befunde liefert, mit großem Interesse in modernen Technologie-Feldern aufgenommen. Vorrangig scheint dabei im Moment die Möglichkeit, die Alterung polymerer Schichten unter Sauerstoff-Ausschluss zu studieren, denn es gibt eine Reihe von Anwendungen in der Mikroelektronik, wo polymere Funktionsschichten hohen Temperaturen unter Luft-Ausschluss ausgesetzt werden. Aus der Stabilität in Gegenwart von Sauerstoff kann nicht auf die Stabilität unter Sauerstoff-Ausschluss geschlossen werden. Aber auch die Untersuchung der Stabilität unter definierten Temperatur-Feuchte-Bedingungen würde ein hohes Interesse in modernen Technologie-Feldern finden, da die Feuchte-Sensitivität elektronischer oder optischer Bauteile (und hier wieder besonders die der polymeren Funktionsschichten) ein großes praktisches Problem darstellt.

Aus all diesen Erwägungen heraus kann mit relativ hoher Sicherheit gesagt werden, dass vorrangig Punkt D) also der Aufbau eines Ellipsometers für temperaturabhängige Messungen unter definierten Umgebungen zum Ziel weiterer methodischer Entwicklungen erklärt werden sollte.

Literaturverzeichnis

- [Adam1965] Adam, G.; Gibbs, J.H.: *Journal of Chemical Physics* **43** (1965) 139
- [Alexander1999] Alexander, M.R.; Duc, T.M.: A study of the interaction of acrylic acid/1,7-octadiene plasma deposits with water and other solvents, *Polymer* **40** (1999) 5479-5488
- [Arndt1997] Arndt, M.; Stannarius, R.; Groothues, H.; Hempel, E.; Kremer, F.: Length scale of cooperativity in the dynamic glass transition, *Physical Review Letters* **79** (1997) 2077-80
- [Azzam1987] Azzam, R.M.A.; Bashara, N.M.: *Ellipsometrie and Polarized Light*, North Holland, Amsterdam, 1987
- [Baschnagel1995] Baschnagel, J.; Binder, K.: On the Influence of Hard Walls on Structural Properties in Polymer Glass Simulation, *Macromolecules* **28** (1995) 6808-6818
- [Baschnagel1996] Baschnagel, J.; Binder, K.: Dynamics of glassy polymer melts in confined geometry: A Monte Carlo simulation, *Journal de Physique I* **6** (1996) 1271-1294
- [Bauer1994] Bauer, M.; Bauer, J.: Aspects of the kinetics, modelling and simulation of network build-up during cyanate ester cure, *Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins*, Ed. I. Hamerton, 1994, Ch. 3, pp. 58-86
- [Beaucage1993] Beaucage, G.; Composto, R.; Stein, R.S.: Ellipsometric study of the glass transition and thermal expansion coefficients of thin polymer films, *Journal of Polymer Science: Part B* **31** (1993) 319
- [Beaucage2000] Beaucage, G.; Banach, M.J.; Vaia, R.A.: Relaxation of polymer thin films in isothermal temperature-jump measurements, *Journal of Polymer Science, Part B (Polymer Physics)* **38** (2000) 2929-36
- [Benecke1996] Benecke, C.; Schmitt, K.; Schadt, M.: In situ determination of glass transition temperature in thin polymer films, *Liquid Crystals* **21** (1996) 575-580
- [Binnig1986] Binnig, G.; Quate, C.F.; Gerber, C.: Atomic force microscope, *Physical Review Letters* **56** (1986) 930-3
- [Bitsanis1990] Bitsanis, I.; Hadziioannou, G.: Molecular dynamics simulation of the structure and dynamics of confined polymer melts, *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 3827-3847
- [Bock1997] Bock, H.; Christian, S.; Knoll, W.; Vydra, J.: Determination of the glass transition temperature of nonlinear optical planar polymer waveguides by attenuated total reflection spectroscopy, *Applied Physics Letters* **71** (1997) 3643-5
- [Borghesi1993] Borghesi, A.; Sassella, A.; Rojas, S.: Ellipsometric characterization of hydrogen-rich oxynitride films, *Thin Solid Films* **233** (1993) 227
- [Born1993] Born, M.; Wolf, E.: *Principles of Optics*, Pergamon Press, Oxford, 1993
- [Bouldin2000] Bouldin, C.E.; Wallace, W.E.; Lynn, G.W.; Roth, S.C.; Wu, W.L.: Thermal expansion coefficients of low-k dielectric films from Fourier analysis of X-ray reflectivity, *Journal of Applied Physics* **88** (2000) 691-5
- [Brandrup1989] Brandrup, J.; Immergut, E.H. (ed.): *Polymer Handbook* 3rd edition, Wiley, N.Y. 1989, V/77.
- [Breene jr.1964] Breene jr., R.G.: in: *Handbuch der Physik*, ed. S. Flügge, Bd. XXVII Spectroscopy I, Bln-Göttingen-Heidelberg, 1964, 1-79
- [Bruggemann1935] Bruggemann, D.A.G.: *Ann. Phys.* **24** (1935) 636

- [Buenviaje1999] Buenviaje, C.; Ge, S.R.; Rafailovich, M.; Sokolov, J.; Drake, J.M.; Overney, R.M.: Confined flow in polymer films at interfaces, *Langmuir* **15** (1999) 6446-6450
- [Buenviaje2001] Buenviaje, C.; Dinelli, F.; Overney, R.M.: Investigations of heterogeneous ultrathin blends using lateral force microscopy, *Macromolecular Symposia* **167** (2001) 201-212
- [Burdeaux1990] Burdeaux, D.C.; Townsend, P.H.; Carr, J.N.; Garrou, P.E.: Benzocyclobutene (BCB) Dielectrics for the Fabrication of High Density, Thin Film Multichip Modules, *J. Electronic Materials* **19** (1990) 1357
- [Cecchetto2000] Cecchetto, E.; de-Souza, N.R.; Jerome, B.: Glass transition of ultrathin films probed by X-ray reflectivity, *Journal De Physique IV* **10** (2000) 247-50
- [Coakley1976] Coakley, R.W.; Mitchell, R.S.; Stevens, J.R.; Hunt, J.L.: Rayleigh-Brillouin light-scattering studies on atactic polystyrene, *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 4271-7
- [Cohen1979] Cohen, M.H.; Grest, G.S.: Liquid-glass transition, a free-volume approach, *Physical Review B* **20** (1979) 1077
- [Condon1926] Condon, E.: *Phys. Rev.* **28** (1926) 858
- [Dalnoki-Veress2000] Dalnoki-Veress, K.; Forrest, J.A.; de-Gennes, P.G.; Dutcher, J.R.: Glass transition reductions in thin freely-standing polymer films: a scaling analysis of chain confinement effects, *J. Phys. IV, Proc.* **10** (2000) 221-6
- [Dalnoki-Veress2001] Dalnoki-Veress, K.; Forrest, J.A.; Murray, C.; Gigault, C.; Dutcher, J.R.: Molecular weight dependence of reductions in the glass transition temperature of thin, freely standing polymer films, *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)* **63** (2001) 031801/1-10
- [de Gennes2000] de Gennes, P.G.: Glass transitions of freely suspended polymer films, *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie IV Physique Astrophysique* **1** (2000) 1179-1186
- [DeMaggio1997] DeMaggio, G.B.; Frieze, W.E.; Gidley, D.W.; Ming, Zhu.; Hristov, H.A.; Yee, A.F.: Interface and surface effects on the glass transition in thin polystyrene films, *Physical Review Letters* **78** (1997) 1524-7
- [Deschenes2001] Deschenes, L.A.; Bout, D.A.V.: Molecular motions in polymer films near the glass transition: a single molecule study of rotational dynamics, *Journal Of Physical Chemistry B* **105** (2001) 11978-11985
- [Dinelli2000] Dinelli, F.; Buenviaje, C.; Overney, R.M.: Glass transitions of thin polymeric films: Speed and load dependence in lateral force microscopy, *Journal Of Chemical Physics* **113** (2000) 2043-2048
- [Dinelli2001] Dinelli, F.; Buenviaje, C.; Overney, R.M.: Glass transition measurements on heterogeneous surfaces, *Thin Solid Films* **396** (2001) 138-44
- [Donth2001] Donth, E.: *The Glass Transition - Relaxation Dynamics in Liquids and Disordered Materials*, Springer Verlag Berlin Heidelberg 2001
- [Dreyer1996] Dreyer, Ch.: Diplomarbeit, Kaiserslautern 1996
- [Dreyer2002a] Dreyer, C.; Bauer, M.; Schneider, J.; Bauer, J.; Keil, N.; Yao, H.H.; Zawadzki, C.: Polymere für Anwendungen in der optischen Nachrichtentechnik - eine Möglichkeit zur Steigerung der Effizienz des Internet, Forum der Forschung, Wissenschaftsmagazin der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus, Nr. 13, in Vorbereitung
- [Dreyer2002b] Dreyer, C.; Bauer, M.; Bauer, J.; Keil, N.; Yao, H.H.; Zawadzki, C.: Reduction of the optical loss and optimization of polycyanurate thermosets used in integrated optics, *Microsystem* **7** (2002b) 229-238
- [Dreyer2002c] Dreyer, C.; Schneider, J.; Bauer, M.; Keil, N.; Yao, H.H.; Zawadzki, C.: New Triazine Containing Polymers for use in Integrated Optics, Polytronic 2002, Zalaegerszeg (Hungary), Conf. Dig., Publication in Vorbereitung

- [Efremov2002] Efremov, M.Y.; Warren, J.T.; Olson, E.A.; Zhang, M.; Kwan, A.T.; Allen, L.H.: Thin-film differential scanning calorimetry: A new probe for assignment of the glass transition of ultrathin polymer films, *Macromolecules* **35** (2002) 1481-1483
- [Ehrenstein1999] Ehrenstein, G.E.: Polymer-Werkstoffe - Struktur, Eigenschaften, Anwendung, Carl Hanser Verlag München Wien 2. Auflage 1999
- [Forrest1996a] Forrest, J.A.; Dalnoki-Veress, K.; Dutcher, J.R.; Stevens, J.R.: Brillouin light scattering determination of the glass transition in thin, freely-standing poly(styrene) films, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **407** (1996a) 131
- [Forrest1996b] Forrest, J.A.; Dalnoki-Veress, K.; Stevens, J.R.; Dutcher, J.R.: Effect of Free Surfaces on the Glass Transition Temperature of Thin Polymer Films, *Physical Review Letters* **77** (1996b) 2002-2005
- [Forrest1997] Forrest, J.A.; Dalnoki-Veress, K.; Dutcher, J.R.: Interface and chain confinement effects on the glass transition temperature of thin polymer films, *Physical Review E (Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics)* **56** (1997) 5705-16
- [Forrest1998] Forrest, J.A.; Dalnoki-Veress, K.; Dutcher, J.R.: Brillouin light scattering studies of the mechanical properties of thin freely standing polystyrene films, *Physical Review E (Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics)* **58** (1998) 6109-14
- [Forrest2001] Forrest, J.A.; Dalnoki-Veress, K.: The glass transition in thin polymer films, *Advances In Colloid And Interface Science* **94** (2001) 167-196
- [Franck1926] Franck, J.: *Faraday Soc.* **21** (1926) 536
- [Frank1996] Frank, B.; Gast, A.P.; Russel, T.P.; Brown, H.R.; Hawker, C.: Polymer Mobility in Thin Films, *Macromolecules* **29** (1996) 6531-6534
- [Fryer2000] Fryer, D.S.; Nealey, P.F.; de Pablo, J.J.: Thermal probe measurements of the glass transition temperature for ultrathin polymer films as a function of thickness, *Macromolecules* **33** (2000) 6439-6447
- [Fryer2001] Fryer, D.S.; Peters, R.D.; Kim, E.J.; Tomaszewski, J.E.; Pablo, J.J. de; Nealey, P.F.; White, C.C.; Wu, W.: Dependence of the glass transition temperature of polymer films on interfacial energy and thickness, *Macromolecules* **34** (2001) 5627-5634
- [Fukao1999] Fukao, K.; Miyamoto, Y.: Glass transition temperature and dynamics of alpha-process in thin polymer films, *Europhysics Letters* **46** (1999) 649-654
- [Fukao2000] Fukao, K.; Miyamoto, Y.: Glass transitions and dynamics in thin polymer films: Dielectric relaxation of thin films of polystyrene, *Physical Review E* **61** (2000) 1743-1754
- [Fukao2001] Fukao, K.; Miyamoto, Y.: Slow dynamics near glass transitions in thin polymer films, *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)* **64** (2001) 011803/1-9
- [Fukui1960] Fukui, K.; Yamabe, T.: *J. Polym. Sci.* **XLV** (1960) 305
- [Ge2000] Ge, S.; Pu, Y.; Zhang, W.; Rafailovich, M.; Sokolov, J.; Buenviaje, C.; Buckmaster, R.; Overney, R.M.: Shear modulation force microscopy study of near surface glass transition temperatures, *Physical Review Letters* **85** (2000) 2340-3
- [Götze1992] Götze, W.; Sjögren, L.: Relaxation processes in supercooled liquids, *Reports on Progress in Physics* **55** (1992) 241-376
- [Grohens1998] Grohens, Y.; Brogly, M.; Labbe, C.; David, M.O.; Schultz, J.: Glass transition of stereoregular poly(methyl methacrylate) at interfaces, *Langmuir* **14** (1998) 2929-32

- [Grohens2001] Grohens, Y.; Sacristan, J.; Hamon, L.; Reinecke, H.; Mijangos, C.; Guenet, J.M.: Glass transition of ultra-thin films of modified PVC, *Polymer* **42** (2001) 6419-23
- [Guntherodt1992] Guntherodt, H.-H.; Wiesendanger, R.: Scanning Tunneling Microscopy, Springer-Verlag: New York (1992-1993), Vols I-III
- [Guo1996] Guo, S.; Lundstrom, I.; Arwin, H.: Temperature sensitivity and thermal expansion coefficient of benzocyclobutene thin films studied with ellipsometry, *Applied Physics Letters* **68** (1996) 1910-12
- [Haddow/Kahle2000] Haddow, D.B.; Goruppa, A.; Whittle, J.; Short, R. D.; Kahle, O.; Uhlig, C.; Bauer, M.: The Application of Variable Temperature Ellipsometry to Plasma Polymers - The Effect of Addition of 1,7-Octadiene to Plasma Deposits of Acrylic Acid, *Chemistry of Materials*, **12** (2000) 866-868
- [Hall1998] Hall, D.B.; Underhill, P.; Torkelson, J.M.: Spin coating of thin and ultrathin polymer films, *Polymer Engineering And Science* **38** (1998) 2039-2045
- [Hammerschmidt1999] Hammerschmidt, J.A.; Gladfelter, W.L.; Haugstad, G.: Probing polymer viscoelastic relaxations with temperature-controlled friction force microscopy, *Macromolecules* **32** (1999) 3360-3367
- [Haugstad1995] Haugstad, G.; Gladfelter, W.L.; Weberg, E.B.; Weberg, R.T.; Weatherill, T.D.: Probing biopolymer films with scanning force methods, *Evolution of Thin Film and Surface Structure and Morphology. Symposium XV* (1995) 253-8
- [Haward1997] Haward, R.N.; Young, R.J. (ed): The Physics of Glassy Polymers, Chapman & Hall London Weinheim 2nd edition 1997
- [Hecht1999] Hecht, U.; Schilz, C.M.; Stratmann, M.: Abschlußbericht zum BMBF Förderprojekt 03 D 0038 C3: Grundlagen der Haftung Polymer/metall am Beispiel Polymer/Aluminium - Projektteil Erlangen, 1999
- [Herminghaus2001] Herminghaus, S.; Jacobs, K.; Seemann, R.: The glass transition of thin polymer films: some questions, and a possible answer, *European Physical Journal E* **5** (2001) 531-538
- [Hodge1997] Hodge, T.C.; Grove, N.R.; Sinno, B.; Bidstrup-Allen, S.A.; Kohl, P.A.: Thermo-mechanical stresses in spin-cast polymer films on silicon substrates, *International Journal of Microcircuits and Electronic Packaging* **20** (1997) 12-20
- [Hodge1999] Hodge, T.C.; Allen, S.A.B.; Kohl, P.A.: In situ measurement of the thermal expansion behavior of benzocyclobutene films, *Journal of Polymer Science, Part B (Polymer Physics)* **37** (1999) 311-21
- [Jain2002] Jain, T.S.; de Pablo, J.J.: Monte Carlo simulation of free-standing polymer films near the glass transition temperature, *Macromolecules* **35** (2002) 2167-2176
- [Jiang2001] Jiang, X.; Yang, C.Z.; Tanaka, K.; Takahara, A.; Kajiyama, T.: Effect of chain end group on surface glass transition temperature of thin polymer film, *Physics Letters A* **281** (2001) 363-7
- [Jie-Hua2000] Jie-Hua, Zhao.; Kiene, M.; Chuan, Hu.; Ho, P.S.: Thermal stress and glass transition of ultrathin polystyrene films, *Applied Physics Letters* **77** (2000) 2843-5
- [Kahle1998] Kahle, O.; Wielsch, U.; Metzner, H.; Bauer, J.; Uhlig, C.; Zawadzki, C.: Glass transition temperature and thermal expansion behaviour of polymer films investigated by variable temperature spectroscopic ellipsometry, *Thin Solid Films* 313-314 (1998) 803-807
- [Kahle1999] Kahle, O.; Uhlig, C.; Bauer, M.: T-Ellipsometry – A new method for the characterisation of thin film thermophysical properties, *Material Mechanics, Fracture Mechanics, Micro Mechanics - An Anniversary Volume in Honour of B. Michel's 50th Birthday*, (1999) 395-406

- [Kajiyama1997] Kajiyama, T.; Tanaka, K.; Takahara, A.: Surface Molecular Motion of the Monodisperse Polystyrene Films, *Macromolecules* **30** (1997) 280-285
- [Kajiyama2000] Kajiyama, T.; Tanaka, K.; Satomi, N.; Takahara, A.: Surface glass transition temperatures of monodisperse polystyrene films by scanning force microscopy, *Science and Technology of Advanced Materials* **1** (2000) 31-5
- [Kawana2001] Kawana, S.; Jones, R.A.L.: Character of the glass transition in thin supported polymer films, *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)* **63** (2001) 021501/1-6
- [Keddie1994a] Keddie, J.L.; Jones, R.A.L.; Cory, R.A.: Size-Dependent Depression of the Glass Transition Temperature in Polymer Films, *Europhysics Letters* **27** (1994a) 59-64
- [Keddie1994b] Keddie, J.L.; Jones, R.A.L.; Cory, R.A.: Interface and Surface Effects on the Glass Transition Temperature in Thin Polymer Films, *Faraday Discuss.* **98** (1994b) 219-230
- [Kim2000] Kim, J.H.; Jang, J.; Zin, W.C.: Estimation of the thickness dependence of the glass transition temperature in various thin polymer films, *Langmuir* **16** (2000) 4064-7
- [Kim2001a] Kim, H.K.; Shi, F.G.: Thickness-dependent thermal reliability of low-dielectric constant polycrystalline PTFE submicron dielectric thin films, *Microelectronics Journal* **32** (2001a) 215-19
- [Kim2001b] Kim, J.H.; Jang, J.; Zin, W.C.: Thickness dependence of the glass transition temperature in thin polymer films, *Langmuir* **17** (2001b) 2703-2710
- [Kirsch1981] Kirsch, R.: Laborbericht Ellipsometrie, AdW DDR IPW 1981, 1-29
- [Kleideiter1999] Kleideiter, G.; Prucker, O.; Bock, H.; Frank, C.W.; Lechner, M.D.; Knoll, W.: Polymer thin film properties as a function of temperature and pressure, *Macromolecular Symposia* **145** (1999) 95-102
- [Kolb1999] Kolb, M.; Nitschke, F.: Abschlußbericht zum BMBF Förderprojekt 03 D 0038 B0: Grundlagen der Haftung Polymer/metall am Beispiel Polymer/Aluminium - Projektteil DaimlerChrysler, 1999
- [Kremer2002] Kremer, F.: Dielectric spectroscopy - yesterday, today and tomorrow, *Journal Of Non-Crystalline Solids* **305** (2002) 1-9
- [Kurihara1997] Kurihara, T.; Morikawa, J.; Hashimoto, T.: Measurement of the thermal diffusivity of thin films by an AC Joule-Heating method, *Int. J. Thermophys.* **18** (1997) 505-13
- [Landolt - Börnstein1962] Landolt - Börnstein: Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen, 8. Teil optische Konstanten, Springer, Heidelberg 1962, 6-878.
- [Lee1996] Lee, J.B.; Allen, M.G.; Hodge, T.C.; Bidstrup, S.A.; Kohl, P.A.: Modeling of substrate-induced anisotropy in Through-Plane thermal behavior of polymeric thin films, *Journal of Polymer Science, Part B (Polymer Physics)* **34** (1996) 1591-6
- [Liu1997] Liu, Y.; Russel, P.T.; Samat, M.G.; Stöhr, J.; Brown, H.R.; Cossy-Favre, A.; Diaz, J.: Surface Relaxations in Polymers, *Macromolecules* **30** (1997) 7768-7771
- [Mahlstedt1994] Mahlstedt, S.; Bauer, M.: Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle 1994
- [Mansfield1990] Mansfield, K.F.; Theodorou, D.N.: Atomistic Simulation of a Glassy Polymer Surface, *Macromolecules* **23** (1990) 4430-4445
- [Mansfield1991] Mansfield, K.F.; Theodorou, D.N.: Molecular Dynamics Simulation of a Glassy Polymer Surface, *Macromolecules* **24** (1991) 6283-6294
- [Martin1983] Martin, D.; Bauer, M.: *Organic Syntheses* **61** (1983) 35-37

- [Masnik1995] Masnik, J.E.; Kieffer, J.; Bass, J.D.: The complex mechanical modulus as a structural probe: the case of alkali borate liquids and glasses, *Journal of Chemical Physics* **103** (1995) 9907-17
- [Mattsson2000] Mattsson, J.; Forrest, J.A.; Borjeson, L.: Quantifying glass transition behavior in ultrathin free-standing polymer films, *Physical Review E (Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics)* **62** (2000) 5187-200
- [Maxwell-Garnett1904] Maxwell-Garnett, J.C.: *Phil. Trans. R. Soc. London* **24** (1904) 385
- [Mayes1994] Mayes, A.M.: Glass Transition of Amorphous Polymer Surfaces, *Macromolecules* **27** (1994) 3114-3115
- [Menard1999] Menard, K.P.: *Dynamic Mechanical Analysis - A practical Introduction*, CRC Press Boca Raton 1999
- [Orts1993] Orts, W.J.; van Zanten, J.H.; Wu, W.; Satija, S.K.: Observation of Temperature Dependent Thickness in Ultrathin Polystyrene Films on Silicon, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 867-870
- [Papaleo2001] Papaleo, R.M.; de Oliveira, L.D.; Farenzena, L.S.; Livi, R.P.: Probing glass transition of PMMA thin films at the nanometer scale with single ion bombardment and scanning force microscopy, *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials And Atoms* **185** (2001) 55-60
- [Pochan1999] Pochan, D.J.; Lin, E.K.; Satija, S.; Cheng-S, Z.D.; Wen-Li, Wu.: Thermal expansion and glass transition behavior of thin polymer films with and without a free surface via neutron reflectometry, *Dynamics in Small Confining Systems IV. Symposium / Drake, J.M.; Grest, G.S.; Klafter, J.; Kopelman, R.. - Warrendale, PA (1999) 163-8*
- [Pochan2001] Pochan, D.J.; Lin, E.K.; Satija, S.K.; Wu, W.L.: Thermal expansion of supported thin polymer films: A direct comparison of free surface vs total confinement, *Macromolecules* **34** (2001) 3041-3045
- [Prucker1998] Prucker, O.; Christian, S.; Bock, H.; Rhe, J.; Frank, C.W.; Knoll, W.: On the glass transition in ultrathin polymer films of different molecular architecture, *Macromol. Chem. Phys.* **199** (1998) 1435-14444
- [Quick1983] Quick, S.: 28th SAMPE Symposium, April 12, 1983, 1116
- [Ray1994] Ray, P.; Binder, K.: Finite-Size Effect in the Dynamics Near the Glass Transition, *Europhys. Lett.* **27** (1994) 53-58
- [Rayleigh1889] Rayleigh, Lord: *Phil. Mag.* **27** (1889) 298
- [Richter1998] Richter, U.: Application of the degree of polarization to film thickness gradients, *Thin Solid Films* **313-314** (1998) 102
- [Robertson1998] Robertson, C.G.; Wilkes, G.L.: Refractive index: A probe for monitoring volume relaxation during physical aging of glassy polymers, *Polymer* **39** (1998) 2129-33
- [Rmpp1997] Rmpp: *Lexikon Chemie, Stichwort Refraktion*, CD-Version 1.4, 1997
- [Sappelt1993] Sappelt, D.; Jckle, J.: The cooperativity length in models for the glass transition, *J. Phys. A: Math. Gen.* **26** (1993) 7325-7341
- [SENTECH1996] SENTECH: *Software Manual AdancedFit* 1996
- [Shi1998] Shi, F.: Zusammenarbeit mit University of California, Irvine
- [Steremat1995] Steremat: Abschlussbericht zum AIF-Projekt: Entwicklung eines temperaturuegeregelten Mesystems fr ellipsometrische Untersuchungen (1995)
- [Steremat1996] Steremat: AIF-Projekt

- [Tanaka1996] Tanaka, K.; Taura, A.; Ge, S.R.; Takahara, A.; Kajiyama, T.: Molecular Weight Dependence of Surface Dynamic Viscoelastic Properties for the Monodisperse Polystyrene Film, *Macromolecules* **29** (1996) 3040-3042
- [Tate2001] Tate, R.S.; Fryer, D.S.; Pasqualini, S.; Montague, M.F.; de-Pablo, J.J.; Nealey, P. F.: Extraordinary elevation of the glass transition temperature of thin polymer films grafted to silicon oxide substrates, *Journal of Chemical Physics* **115** (2001) 9982-90
- [Theodorou1989a] Theodorou, D.N.: Variable-Density Model of Polymer Melt Surfaces: Structure and Surface Tension, *Macromolecules* **22** (1989a) 4578-4589
- [Theodorou1989b] Theodorou, D.N.: Variable-Density Model of Polymer Melt / Solid Surfaces: Structure, Adhesion Tension, and Surface Forces, *Macromolecules* **22** (1989b) 4589-4597
- [Tomkins1993] Tomkins, H.G.: A user's guide to Ellipsometrie, Academic Press, San Diego London, 1993
- [Torres2000] Torres, J.A.; Nealey, P.F.; de Pablo, J.J.: Molecular simulation of ultrathin polymeric films near the glass transition, *Physical Review Letters* **85** (2000) 3221-3224
- [Tsukruk2000] Tsukruk, V.V.; Huang, Z.: Micro-thermomechanical properties of heterogeneous polymer films, *Polymer* **41** (2000) 5541-5545
- [Uhlig1996] Uhlig, C.; Bauer, J.; Bauer, M.: Structure and mechanical properties of polycyanurate networks from tetramethyldicyanate of bisphenol F, *Proc. ACS, PMSE* **74** (1996) 57
- [Uhlig1998] Uhlig, C.: persönliche Kommunikation, nach persönlicher Kommunikation von C.Uhlig mit R.A.L. Jones
- [Uhlig/Kahle1999] Uhlig, C.; Kahle, O.: Final Technical Report on Surface Characterisation D503, Brite-Euram-Projekt: Plasma Polymerisation for Bonding and Coating of Metals (Plaspol) BE-97-4013
- [Uhlig2001] Uhlig, C.: Final Technical Report, Brite-Euram-Project: New Canate Systems (Kurztitel) BE-96-3947
- [v. Zanten1996] v. Zanten, J.H.; Wallace, W.E.; Wu, W.: Effect of strongly favorable substrate interactions on the thermal properties of ultrathin polymer films, *Physical Review E* **53** (1996) R2053-R2056
- [van der Lee2001] van der Lee, A.; Hamon, L.; Holl, Y.; Grohens, Y.: Density profiles in thin PMMA supported films investigated by X-ray reflectometry, *Langmuir* **17** (2001) 7664-7669
- [Varnik2002] Varnik, F.; Baschnagel, J.; Binder, K.: Reduction of the glass transition temperature in polymer films: A molecular-dynamics study - art. no. 021507, *Physical Review E* **6502** (2002) 1507-1507
- [Wallace1995] Wallace, W.E.; v. Zanten, J.H.; Wu, W.: Influence of an impermeable interface on a polymer glass-transition temperature, *Physical Review E* **52** (1995) R3329-R3332
- [Wallace1998] Wallace, W.E.; Beck-Tan, N.C.; Wu, W.L.; Satija, S.: Mass density of polystyrene thin films measured by twin neutron, *Journal of Chemical Physics* **108** (1998) 3798-804
- [Wang2001] Wang, X.P.; Xiao, X.D.; Tsui, O.K.C.: Surface viscoelasticity studies of ultrathin polymer films using atomic force microscopic adhesion measurements, *Macromolecules* **34** (2001) 4180-4185
- [Ward1993] Ward, I.M.; Hadley, D.W.: Mechanical Properties of Solid Polymers, John Wiley & Sons Chichester 1993

- [Weber2001] Weber, R.; Zimmermann, K.M.; Tolan, M.; Stettner, J.; Press, W.; Seeck, O.H.; Erichsen, J.; Zaporojtchenko, V.; Strunskus, T.; Faupel, F.: X-ray reflectivity study on the surface and bulk glass transition of polystyrene, *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)* **64** (2001) 061508/1-5
- [White2001] White, C.C.; Migler, K.B.; Wu, W.L.: Measuring T-g in ultra-thin polymer films with an excimer fluorescence technique, *Polymer Engineering And Science* **41** (2001) 1497-1505
- [Williams1955] Williams, M.L.; Landel, R.F.; Ferry, J.D.: *J. American Chemical Society* **77** (1955) 3701
- [Wolff2000] Wolff, E.G.: Thermal expansion of thin films: a review, *Journal of Wide Bandgap Materials* **8** (2000) 49-72
- [Wu1994] Wu, W.; Orts, W.J.; v. Zanten, J.H.; Fanconi, B.M.: Density Profile of Spin Cast Polymethylmethacrylate Thin Films, *J. Polymer Science B* **32** (1994) 2475-2480
- [Wu1995] Wu, W.; v. Zanten, J.H.; Orts, W.J.: Film Thickness Dependent Thermal Expansion in Ultrathin Poly(methyl methacrylate) Films on Silicon, *Macromolecules* **28** (1995) 771-774
- [Xie1995] Xie, L.; DeMaggio, G.B.; Frieze, W.E.; DeVries, J.; Gidley, D.W.: Positronium Formation as a Probe of Polymer Surfaces and Thin Films, *Physical Review Letters* **74** (1995) 4947-4950
- [Xiqun2001] Xiqun, J.; Chang, Z.Y.; Tanaka, K.; Takahara, A.; Kajiyama, T.: Effect of chain end group on surface glass transition temperature of thin polymer film, *Physics Letters A* **281** (2001) 363-7
- [Yoon2000] Yoon, K.S.; Junhoe, C.; Taihyun, C.; Moonhor, R.: Glass transition temperature of poly(tert-butyl methacrylate) Langmuir- Blodgett film and spin-coated film by X-ray reflectivity and ellipsometry, *Langmuir* **16** (2000) 2351-5
- [Zheng1995] Zheng, X.; Sauer, B.B.; van Alsten, J.G.; Schwarz, S.A.; Rafailovich, M.H.; Sokolov, J.; Rubinstein, M.: Reptation Dynamics of a Polymer Melt near an Attractive Solid Interface, *Physical Review Letters* **74** (1995) 407-10
- [Zheng1997] Zheng, X.; Rafailovich, M.H.; Sokolov, J.; Strzhemechny, Y.; Schwarz, S.A.; Sauer, B.B.; Rubinstein, M.: Long-Range Effects on Polymer Diffusion Induced by a Bounding Interface, *Physical Review Letters* **79** (1997) 241-244

Eigene Veröffentlichungen

- [01] Kahle, O.; Bauer, M.; Wielsch, U.; Richter, U.; Metzner, H.: Glass transition of thin polymeric layers investigated by temperature variable spectroscopic ellipsometry, European Conference on Adhesives 96, Cambridge (UK), Conf. Dig. (1996)
- [02] Kahle, O.; Bauer, M.; Wielsch, U.; Richter, U.; Metzner, H.: Glass transition of thin polymeric layers investigated by temperature variable spectroscopic ellipsometry, 10th International Conference on Thin Films, Salamanca (Spanien), Conf. Dig. (1996)
- [03] Kahle, O.; Bauer, M.; Wielsch, U.: Determination of the Glass Transition Temperature of Thin Polymer Films by Spectroscopic Ellipsometry, 2nd International Conference on Spectroscopic Ellipsometry (ISCE2), Charleston (S.C.), Conf. Dig. (1997)
- [04] Uhlig, C., Kahle, O., Vogel, D., Bauer, M.: Application of Thermophysical Methods in Microsystems and Microelectronics, Proc. Micro Mat '97, (1997) 1097-1099
- [05] Kahle, O.; Uhlig, C.; Bauer, M.: Thermisch physikalische Charakterisierung dünner transparenter Schichten auf einem Substrat mittels T-Ellipsometrie, Statusseminar „Technische Schichten und Oberflächen“ Siemens AG Berlin (1998)
- [06] Kahle, O.; Wielsch, U.; Metzner, H.; Bauer, J.; Uhlig, C.; Zawadzki, C.: Glass transition temperature and thermal expansion behaviour of polymer films investigated by variable temperature spectroscopic ellipsometry, Thin Solid Films 313-314 (1998) 803-807
- [07] Kahle, O.; Uhlig, C.; Bauer, M.: T-Ellipsometrie – Eine neue Methode zur Charakterisierung dünner Polymerfilme, Statusseminar „Funktionale Supramolekulare Systeme“ Dechema, Frankfurt M. (1999)
- [08] Kahle, O.; Uhlig, C.; Bauer, M.: T-Ellipsometry - A new Method for Characterisation of Thin Film Properties, 7th International Conference on Adhesion and Adhesives (Adhesion99), Cambridge (UK), Conference Pre-Prints, IOM Communications C920 (1999) 147
- [09] Kahle, O.; Uhlig, C.; Bauer, M.: T-Ellipsometry – A new method for the characterisation of thin film thermophysical properties. In: Material Mechanics, Fracture Mechanics, Micro Mechanics, An Anniversary Volume in Honour of B. Michel's 50th Birthday, (1999) 395-406
- [10] Uhlig, C.; Kahle, O.: Final Technical Report on Surface Characterisation D503, Brite-Euram-Projekt: Plasma Polymerisation for Bonding and Coating of Metals (Plaspol) BE-97-4013
- [11] Kahle, O.; Uhlig, C.; Bauer, M.: Charakterisierung dünner Polymerfilme mittels Temperaturvariabler Ellipsometry, Workshop „Haftung – Enthftung in technischen Systemen“ Dechema, Frankfurt M. (2000)
- [12] Bauer, M.; Stratmann, M.; Nitschke, F.: Grundlagen der Haftung Polymer / Metall am Beispiel Polymer / Aluminium, In: Schriftliche Gesamtpräsentation der Projektergebnisse des Verbundvorhabens „Molekulare Oberflächen“ des BMBF vom 22.März 1999, Schriftenreihe Projektpräsentation Dechema e.V. (1999) B1-27
- [13] Haddow, D.B.; Goruppa, A.; Whittle, J.; Short, R. D.; Kahle, O.; Uhlig, C.; Bauer, M.: The Application of Variable Temperature Ellipsometry to Plasma Polymers - The Effect of

Addition of 1,7-Octadiene to Plasma Deposits of Acrylic Acid, *Chemistry of Materials*, 12(4) (2000) 866-868.

- [14]** Uhlig, C.; Kahle, O.; Wieneke, B.; Bauer, M.: Optical Crack Tracing – A New Method for the Automatic Determination of Fracture Toughness for Crack Initiation and Propagation, *Proc. MicroMat 2000*, (2000) 618-629
- [15]** Uhlig, C.; Kahle, O.; Wieneke, B.; Bauer, M.: Optical Crack Tracing – A New Method for the Automatic Determination of Fracture Toughness for Crack Initiation and Propagation, *Time Dependent Materials (TDM)*, Nürnberg (2000)
- [16]** Uhlig, C.; Kahle, O.; Wieneke, B.; Bauer, M.: Optical Crack Tracing – A New Method for the Automatic Determination of Fracture Toughness of Polymers, In: *Forum der Forschung 11*, Wissenschaftsmagazin der BTU Cottbus, (2000)
- [17]** Uhlig, C.; Kahle, O.; Wieneke, B.; Bauer, M.; Keller, J.: Optical Crack Tracing – A New Method for the Automatic Determination of Fracture Toughness for Crack Initiation and Propagation, *Festveranstaltung 40 Jahre Gemeinschaftsarbeit auf dem Fachgebiet der Kleb-, Gießharz- und Laminiertechnik (KGL Technik)*, Berlin (2001)

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. Monika Bauer für die Möglichkeit, die Arbeit in ihrem Arbeitskreis durchführen zu können, die interessante Themenstellung, vor allem auch für die intensive Unterstützung und die mir gewährten Freiräume bei der Durchführung dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt ebenfalls Herrn Christoph Uhlig für die vielen konstruktiven Diskussionen, die große Hilfsbereitschaft und die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Großer Dank gilt auch Herrn Uwe Richter und Herrn Ulrich Wielsch von SENTECH Gesellschaft für Sensortechnik mbH für die gute Zusammenarbeit bei der Entwicklung der Ofenerweiterung des Ellipsometers.

Herzlicher Dank gilt auch Herrn Dr. Christoph Schilz von der Universität Erlangen, LKO für die Bereitstellung der Aufdampfschichten.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. Crispin Zawadzki vom Heinrich-Hertz-Institut und Herrn Dr. Michael Töpfer vom Fraunhofer IZM in Berlin bedanken, die mich tatkräftig bei der Herstellung der spincoating Schichten im Reinraum unterstützten.

Mit Dank gilt ferner allen Mitarbeitern des Institutes für die kollegiale Zusammenarbeit. Stellvertretend seien genannt: Herr Christian Dreyer für die vielen Hilfen, Frau Iris Geike für die Unterstützung der Probenpräparation, Frau Katharina Padaszus für die Hilfe beim spincoating, Frau Ilona Kohn, Herr Joachim Müller, und Herr Björn Schöbe für ihre technische Unterstützung, Herr Dr. Fanter, Herr Dr. Schneider.

Zu guter letzt möchte ich mich bei meinen Eltern und bei Arhat, Kamilla, Yvonne und Urban für ihre moralische und energetische Unterstützung bedanken.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Olaf Kahle
Geburtsdatum, -ort: 08.11.1961 in Guben (Brandenburg)
Anschrift: Krossener Str. 1, 10245 Berlin
Familienstand: ledig

Bildungsweg:

1968-1976 Besuch der Polytechnischen Oberschule „Pestalozzi“ in Guben
1976-1980 Besuch der Erweiterten Oberschule „Erich Weinert“ in Guben, Abitur
1980-1983 Dienst in der Nationalen Volksarmee; Ausbildung als Funker; Abschluß eines Facharbeiters für Nachrichtentechnik
1983-1988 Studium der Physik an der TU Dresden, Spezialisierung: Metall- und Röntgenphysik; Diplomarbeit zum Verformungsverhalten von polykristallinem FeSi bei hohen Temperaturen
1.6.1988 Diplom: „Verformungsverhalten von polykristallinem FeSi bei hohen Temperaturen“
1.9.1988-28.2.1990 wissenschaftlicher Assistent in der Arbeitsgruppe Wissenschaftlicher Gerätebau der Ernst-Moritz-Arndt Universität Greifswald, Arbeiten zu Meßverfahren der magnetischen Suszeptibilität; Durchführung des fakultativen Physikunterrichts einer 9. Schulklasse
1.3.1990-31.12.1991 wissenschaftlicher Mitarbeiter im Bereich Geologie des Zentralinstituts für Physik der Erde Potsdam; Arbeiten zur Tieftemperaturmessung der Suszeptibilität von Gesteinen; Aufbau und Betreuung des Paleomagnetischen Labors
1.1.1992-31.12.1994 wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe „Modellierung von Geoprozessen“ des GeoForschungsZentrums Potsdam (GFZ). Arbeiten zur Simulation des Up-scaling der Eigenschaften geschichteter Medien sowie von gekoppelten Ausbreitungsprozessen mittels Finite-Differenzen-Methoden
1.1.1995-20.8.1995 arbeitslos
21.8.1995-31.3.1996 wissenschaftlich-technischer Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe „Klimasensorik“ im Forschungsverbund e.V., Entwicklung eines Gassensors auf der Basis von beschichteten Oberflächenwellenkristallen
1.4.1996-31.12.1999 wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung (IFAM) Außenstelle Teltow bzw. im Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration (IZM) Außenstelle Teltow, Entwicklung und Anwendung der Methoden Temperaturvariable Ellipsometrie und optische Rissverfolgung, Arbeiten zu Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, Einsatz von Elektronenmikroskopie
seit 1.1.2000- wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl Polymermaterialien der BTU Cottbus, Entwicklung von Formulierungen für das Polymer-Electronic-Printing

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig verfasst und die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben habe, dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät zur Prüfung vorgelegen hat und dass die Veröffentlichung der Dissertation bestehende Schutzrechte nicht verletzt.

Olaf Kahle