

Inaugural-Dissertation

**zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg**

vorgelegt von

Diplom-Physiker Thimo Bastuck

aus Saarlouis

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 2002

***In situ*-Untersuchung von
organisch/anorganischen Grenzflächen
mit spektraler Ellipsometrie**

Gutachter:

Dr. habil. Manfred Buck
Prof. Dr. Bernhard Schramm

Meiner Mutter.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Ellipsometrie.....	3
2.1.1	Mathematische Beschreibung der Lichtausbreitung	4
2.1.2	Optische Komponenten und Detektion	8
2.1.3	Effektive Fresnelkoeffizienten der Probe	11
2.1.3.1	„Volumenartige“ Proben (reines Substrat)	11
2.1.3.2	Filme auf einem Substrat	15
2.1.3.3	Cauchy-Modell	17
2.1.3.4	Sellmeier-Formel	18
2.1.3.5	EMA-Modell.....	18
2.1.4	Fitprozeß.....	19
2.1.5	Verallgemeinerte Ellipsometrie.....	20
2.1.6	Aufbau des <i>M-44</i> [®] von J.A. Woollam Co., Inc.	22
2.2	Optische Frequenzverdopplung (SHG)	24
2.3	Spannungsdoppelbrechung.....	25
2.4	Polymere.....	27
3	<i>In situ</i>-Ellipsometrie an Polycarbonat-Schmelzen	30
3.1	Experimenteller Aufbau	30
3.2	Allgemeine Vorbereitung der Experimente, Meßparameter	33
3.2.1	Reinigung und Aufbau der Apparatur	33
3.2.2	Vorbereitung des Polycarbonats.....	34
3.2.3	Ellipsometrische Meßparameter.....	35
3.2.4	Modell für Prisma + Polycarbonat	36
3.3	Nachweis der Empfindlichkeit auf dünne Filme	37
3.3.1	Präparation des Aquapel [®] -Films	37
3.3.2	Charakterisierung des Films	38
3.3.2.1	Film auf Referenzwaferstück.....	38
3.3.2.2	Film auf Prisma.....	41
3.3.3	Abschätzung der Sensitivität	42
3.4	Experimente unter Scherbewegung.....	44
3.4.1	Durchführung der Experimente.....	44
3.4.2	Ergebnis und Diskussion	46
3.5	Phasenübergangsexperimente.....	48
3.5.1	Vorbereitung und Durchführung	48
3.5.2	Metallbeschichtungen.....	49
3.5.3	Messung an unbeschichteten Prismen	52
3.5.3.1	Prinzipieller Verlauf der Meßkurven	52
3.5.3.2	Modell zur „quantitativen“ Auswertung	56

3.5.3.3	Plausibilität des mathematischen Modells	59
3.5.3.4	Ergebnisse auf Glas	60
3.5.4	Testmessungen an Au-/Ni-beschichteten Prismen	63
3.5.5	Messung an stahlbeschichteten Prismen	65
3.5.5.1	Kriterium für Entformung.....	66
3.5.5.2	Grenze für Empfindlichkeit	69
3.5.6	Resümee und Diskussion.....	71
3.6	Zusammenfassung	72
4	<i>In situ</i>-Untersuchung von Adsorptionskinetiken	74
4.1	Experimenteller Aufbau	74
4.2	Durchführung und Auswertung der Messungen.....	76
4.2.1	Reinigung und Zusammenbau der Zellen.....	76
4.2.2	Meßparameter und Durchführung	77
4.2.3	Optische Konstanten.....	79
4.2.3.1	Goldsubstrat.....	79
4.2.3.2	Lösungsmittel	82
4.2.4	Ellipsometrische Modelle.....	84
4.3	Oktadekanthiol auf Gold	86
4.3.1	Experimentelle Bedingungen	87
4.3.2	Ellipsometrie-Ergebnisse.....	88
4.3.3	Diskussion	94
4.3.4	SHG-Ergebnisse und Ausblick.....	98
4.4	PEG2000-SH auf Gold	101
4.4.1	Experimentelle Bedingungen	102
4.4.2	Ergebnisse.....	102
4.4.3	Diskussion der Kinetik	107
4.5	Zusammenfassung	111
5	Zusammenfassung.....	112
6	Literaturverzeichnis	114
7	Anhang.....	121
7.1	Additive	121
7.1.1	PETS.....	121
7.1.2	TPP	122
7.1.3	GMS	122
7.1.4	GMSC.....	122
7.1.5	Squalan	123
7.1.6	Ralufon DS	123
7.2	Empirische Modelle mit Fits für Δ bei Phasenübergang.....	123
7.2.1	Modell 1: linearer + exponentieller Abfall.....	123
7.2.2	Modell 2: linearer + stärkerer exponentieller Abfall.....	124

7.2.3	Modell 3: zwei lineare Bereiche.....	124
7.2.4	Modell 4: linearer + parabelförmiger Bereich.....	125
7.2.5	Modell 5: verschachtelte Exponentialfunktionen.....	125
7.3	Fits zu den Phasenübergangsexperimenten	126
7.3.1	unbeschichtete Prismen	126
7.3.2	Au-bedampfte Prismen.....	128
7.3.3	Stahl-besputterte Prismen.....	128
7.4	Fits zu den Thiol-Kinetik-Messungen	131
8	Danksagung.....	133

1 Einleitung

Die Einsatzgebiete von Kunststoffen (Polymeren) – als makroskopische Teile oder mikroskopisch dünne Filme – sind heute sehr vielfältig. Durch die Verarbeitung im Spritzgußverfahren können Teile in nahezu beliebiger Form hergestellt werden, vom Müllbehälter über Autoscheinwerfer bis hin zur Compact Disc. Durch Funktionalisierung der Polymere können molekular dünne Filme auf Oberflächen hergestellt werden, mit der die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Oberfläche gezielt verändert werden können; letzteres wird außer mit Polymeren auch mit anderen organischen Molekülen realisiert [Ulm96]. In Abb. 1.1 sind einige typische Einsatzgebiete von Polymeren und molekular dünnen Filmen illustriert.

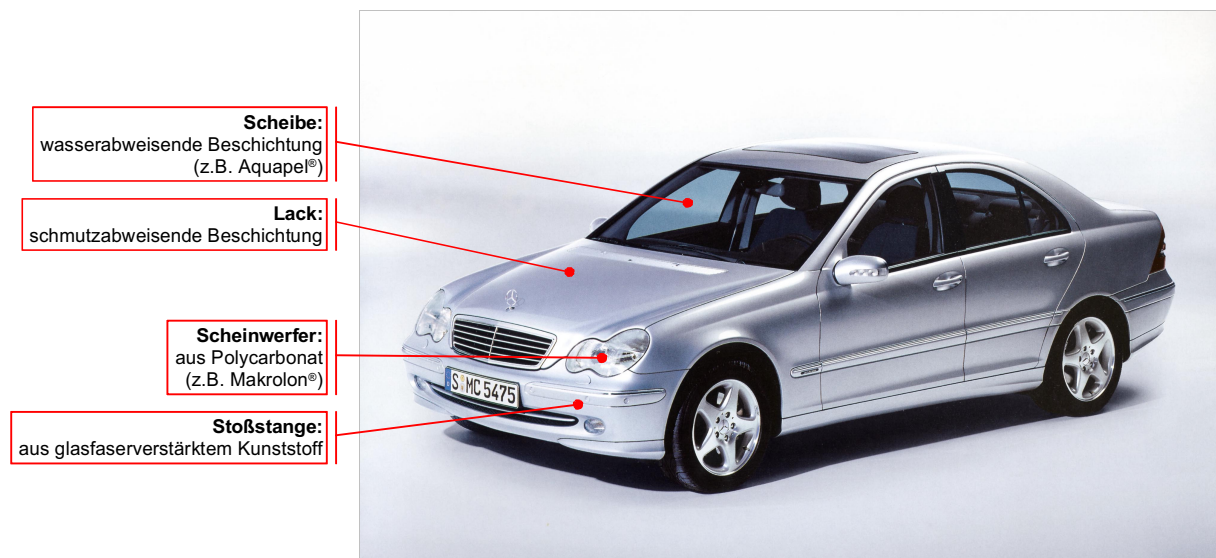


Abb. 1.1: Einige Einsatzbeispiele¹ für Polymere und dünne Filme. (Foto aus [Mer02])

Sowohl bei den makroskopisch (→ Formteile) als auch bei den mikroskopisch (→ dünne Filme) eingesetzten Polymeren ist das *Grenzflächenverhalten* bei der Herstellung und der späteren Anwendung von entscheidender Bedeutung. So ist z.B. im Spritzgußverfahren das Grenzflächenverhalten des verwendeten Polymers u.a. für das Lösen des fertigen Formteiles aus der Form („Entformung“) maßgeblich: ist die Haftung des Teiles an die Form zu groß, so besteht die Gefahr, daß das Formteil beim Ablösen beschädigt wird und von minderer Qualität oder – im Extremfall – unbrauchbar ist. Beim Einsatz ultradünner Filme zur gezielten Oberflächenmodifikation, wie beispielsweise zur Einstellung der Benetzungseigenschaften, trägt deren Morphologie wesentlich zum Grenzflächenverhalten des Films bei; diese wiederum ergibt sich aus Entstehung bzw. Wachstum des Films auf der jeweiligen Oberfläche (Adsorptionsprozeß).

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich allgemein mit dem „Verhalten von Polymeren an der Grenzfläche zu einem Feststoff“ (Glas-, Metalloberfläche). Aus der genannten Motivation heraus werden konkret zwei verschiedene Systeme, jeweils eines aus den angesprochenen Bereichen, untersucht:

¹ Hier soll keine Aussage darüber getroffen werden, welche der genannten Einsatzmöglichkeiten bei dem dargestellten PKW-Modell tatsächlich realisiert sind!

Als erstes System wird das Verhalten von Polycarbonat/Entformungsmittel-Gemischen an der Grenzfläche zu Glas bzw. insbesondere Metall (Formoberfläche) betrachtet, mit dem Ziel, neue Erkenntnisse über das Verhalten bzw. die Wirkungsweise solcher „innerer“, d.h. dem Polymer beigemischter, Entformungsmittel zu gewinnen.

Die meisten bislang durchgeführten Untersuchungen an solchen Systemen wurden auf makroskopischer Basis, durch Messung von Größen wie Entformungskräften und Reibungskoeffizienten bei der Entformung im realen Spritzguß gemacht [Kam80,Men81,DFG94]. Erst bei wenigen, sehr speziellen Systemen, bei denen das Vorhandensein bestimmter „Markermoleküle“ ausgenutzt werden konnte, existieren Erkenntnisse über die mikroskopischen Vorgänge an der Grenzfläche zwischen Schmelze und Form: so wurde beispielsweise mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie aufgeklärt, wie das Additiv TPP² im Polycarbonat auf einer Nickelformoberfläche eine entformende Wirkung entfalten kann [Per99].

In dieser Arbeit soll einerseits die Frage nach einer Abscheidung (Segregation) von dem Polycarbonat beigemischten Entformern in der Schmelze im „mikroskopischen“ Maßstab (d.h. „Filmdicken“ einer segregierten Schicht bis in den Nanometerbereich) *in situ* untersucht werden, wobei dies realitätsnah unter dem Einfluß von Scherkräften betrachtet wird. Andererseits soll mit Hilfe von *in situ*-Messungen ein einfacheres, universelles Kriterium für die Wirksamkeit beigemischter Entformungsmittel auf prinzipiell frei wählbaren Oberflächen gefunden werden, das aufwendige Spritzgußexperimente reduzieren oder gar ersetzen kann.

Die Voraussetzungen für *in situ*-Untersuchungen an entsprechenden Grenzflächen im Kontakt mit einer Polymerschmelze wurden bereits mit der in [Bas99] konstruierten Versuchsanordnung geschaffen. Diese wird (mit wenigen Modifikationen) für Messungen mit spektraler Ellipsometrie verwendet. Mit diesen Untersuchungen befaßt sich Kapitel 3.

Als zweites System soll in Kapitel 4 dieser Arbeit die Adsorption von organischen Molekülen (insbesondere Polymeren) aus Lösung auf eine Goldoberfläche *in situ* betrachtet werden, die eine selbstanordnende Monolage („SAM“) bilden. Ziel ist es, Kenntnisse über die Kinetik der Filmbildung zu erlangen, da diese für das Verständnis des Filmbildungsprozesses unerlässlich und somit notwendig sind, wenn Oberflächeneigenschaften durch geeignete SAMs gezielt modelliert werden sollen (z.B. Proteinresistenz, Korrosionsschutz, Benetzungseigenschaften bzgl. bestimmter Flüssigkeiten, usw. [Ulm96]). Darüber hinaus ist gerade auch das Wachstum von *Polymerfilmen* („Polymerbürsten“) aus Lösung auf einer Oberfläche von theoretischem wissenschaftlichen Interesse, da man versucht, die ablaufenden chemischen und physikalischen Prozesse ausgehend von statistisch-mechanischen Grundprinzipien zu beschreiben [Ale77,Gen80,Mil91].

Hier wird nun zunächst ein Filmwachstum anhand des Modellsystems der Alkanthiole aus einer ethanolischen Lösung auf Gold *in situ* betrachtet. Neben der spektralen Ellipsometrie wird als weitere Methode *simultan* optische Frequenzverdopplung eingesetzt, um die Ergebnisse dieser verschiedenen Methoden miteinander vergleichen/korrelieren zu können und mit der Vielfalt der in der Literatur an diesem System erhaltenen Ergebnisse (s. 4.3) in Beziehung setzen zu können. Das Wachstum einer „Polymerbürste“ wird anschließend anhand eines (thiolterminierten) Poly(ethylenglykol)-Polymers aus Lösung in DMF³ auf Gold mit spektraler Ellipsometrie *in situ* beobachtet und mit o.g. Theorie in Verbindung gesetzt.

² Triphenylphosphin, s. 7.1.2

³ Dimethylformamid

2 Theoretische Grundlagen

In der vorliegenden Arbeit wurde in erster Linie die Ellipsometrie als Untersuchungsmethode eingesetzt; sie wird im folgenden Abschnitt 2.1 ausführlich beschrieben. In Abschnitt 2.2 werden darüber hinaus auch die Grundlagen der bei einigen Untersuchungen ebenfalls angewendeten optischen Frequenzverdopplung kurz dargestellt. In 2.3 wird wegen ihrer Bedeutung auf die Spannungsdoppelbrechung eingegangen; Grundlegendes zu Polymeren wird abschließend in 2.4 behandelt.

2.1 Ellipsometrie

Ellipsometrie ist eine sehr empfindliche, zerstörungsfreie optische Methode zur Untersuchung dünner Filme an Grenzflächen/Oberflächen, mit der sogar Filmdicken bzw. Bedeckungen im Submonolagenbereich gemessen werden können [Tom99,Arc64]. Die hohe Sensitivität wird bei der Ellipsometrie dadurch erreicht, daß im Gegensatz zu etwa der Reflektometrie nicht die Intensität von an der Probe reflektiertem Licht gemessen wird, sondern der Polarisationszustand bzw. dessen Änderung aufgrund der Reflexion.

Das Prinzip der Ellipsometrie ist in Abb. 2.1 dargestellt: auf die zu untersuchende Grenzfläche wird Licht einer definierten Polarisation (meist linear polarisiertes Licht) eingestrahlt; dessen Polarisationszustand ändert sich infolge der Reflexion an der Grenzfläche und wird detektiert.

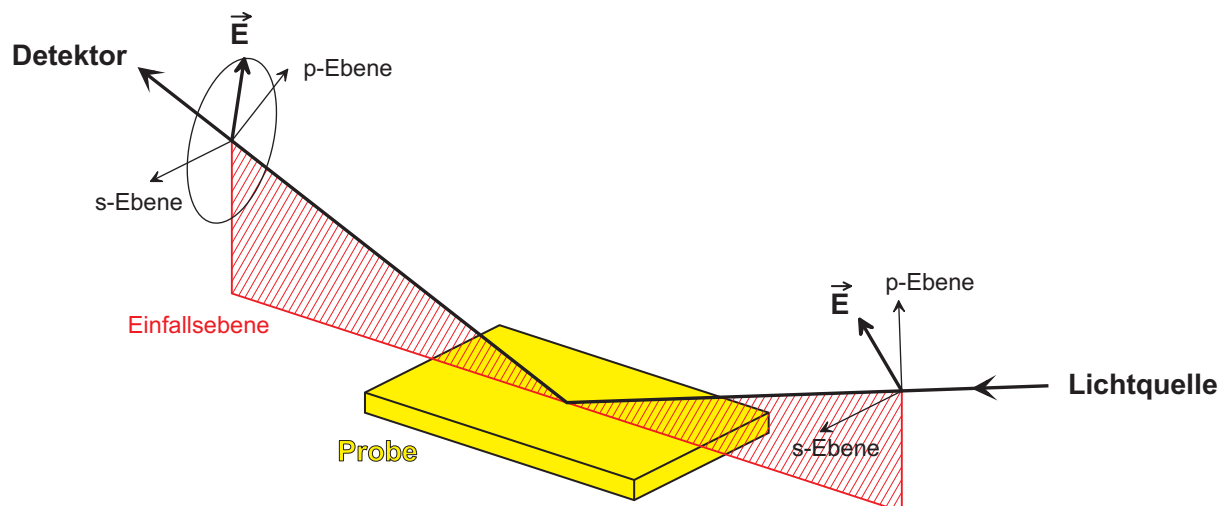


Abb. 2.1: Grundprinzip der Ellipsometrie: (i.d.R.) linear polarisiertes Licht trifft auf die zu untersuchende Probe, wird reflektiert und ist danach i.a. elliptisch polarisiert. (Die in der Grafik verwendeten Begriffe werden bei der mathematischen Beschreibung in 2.1.1 erklärt.)

Die Änderung des Polarisationszustandes wird üblicherweise durch die ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ ausgedrückt gemäß der Beziehung:

$$\tilde{\rho} = \frac{\tilde{R}_p}{\tilde{R}_s} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (2.1)$$

Hierbei ist $\tilde{\rho}$ das Verhältnis der (komplexen) Reflexionskoeffizienten \tilde{R}_p zu \tilde{R}_s , wobei \tilde{R}_p (\tilde{R}_s) der Reflexionskoeffizient für parallel (senkrecht) zur Einfallsebene polarisiertes Licht ist.

Aus diesen Winkeln Ψ und Δ können die gesuchten Größen (optische Eigenschaften der Medien an der Grenzfläche, Filmdicken, usw.) durch Modellierung *indirekt* ermittelt werden. Dazu beschreibt man die Probe mit einem geeigneten physikalischen Modell, berechnet mit diesem theoretisch Ψ_{th} und Δ_{th} und vergleicht diese mit den experimentellen Werten Ψ_{exp} und Δ_{exp} . In einem iterativen Prozeß wird das Modell solange modifiziert, bis bestmögliche Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentellen Daten erreicht ist (Abb. 2.2). Zuletzt ist sicherzustellen, daß das als Ergebnis erhaltene Modell einerseits tatsächlich noch physikalisch sinnvoll ist und andererseits auch das *einzig*e physikalisch sinnvolle Modell ist, das die experimentellen Daten in hinreichender Weise beschreibt.

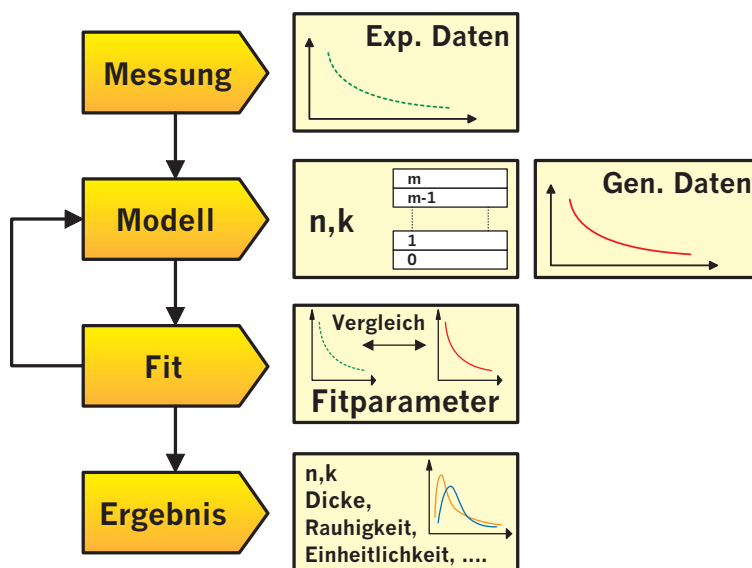


Abb. 2.2: Ablauf ellipsometrischer Messungen: über Modellierung und Fit gelangt man zu den gesuchten Größen (nach [Hil01]).

In den folgenden Abschnitten werden die physikalischen und mathematischen Grundlagen dargestellt, die zum Verständnis und für die Auswertung ellipsometrischer Meßdaten von Bedeutung sind. Die grundsätzlichen Ellipsometertypen wurden bereits in [Bas99] ausführlich beschrieben, weshalb hier nur noch auf das spezielle für die Messungen der vorliegenden Arbeit verwendete Ellipsometer *M-44*[®] von J.A. Woollam Co., Inc., eingegangen wird.

2.1.1 Mathematische Beschreibung der Lichtausbreitung

Fundamentaler Ausgangspunkt zur Beschreibung der elektromagnetischen Felder bei der Ausbreitung des Lichtes sind die Maxwell-Gleichungen.

Im folgenden sei, falls nicht ausdrücklich anders gesagt, immer ein homogenes, isotropes Medium vorausgesetzt, ohne Raumladungen und ohne freie Ströme; die Felder seien so klein,

daß die lineare Elektrodynamik anwendbar ist. In diesem Falle kann man die Maxwell-Gleichungen in der Form schreiben⁴ [Jac82]

$$\begin{array}{ll}
 \text{(I)} & \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \\
 \text{(II)} & \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \\
 \text{(III)} & \vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \\
 \text{(IV)} & \vec{\nabla} \times \vec{B} - \frac{\mu \varepsilon}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 0,
 \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{(I)} \\ \text{(II)} \\ \text{(III)} \\ \text{(IV)} \end{array}} \right\} \quad (2.2)$$

wobei \vec{E} = elektrisches Feld,
 \vec{B} = magnetisches Feld,
 c = Vakuumlichtgeschwindigkeit,
 μ = magnetische Permeabilität,
 ε = Dielektrizitätskonstante.

$$\text{Mit} \quad \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) = \underbrace{\vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{E})}_{=0 \text{ (I)}} - \nabla^2 \vec{E} = -\nabla^2 \vec{E} \quad (2.3)$$

folgt aus $\vec{\nabla} \times$ (III) nach Einsetzen von (IV) die Wellengleichung

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (2.4)$$

$$\text{mit} \quad v = \frac{c}{\sqrt{\mu \varepsilon}}, \quad (2.5)$$

für \vec{B} analog.

Die allgemeine Lösung der Wellengleichung läßt sich darstellen als Superposition von ebenen monochromatischen Wellen der Form

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \exp\left(\frac{i2\pi\tilde{n}}{\lambda} \vec{q} \cdot \vec{r}\right) \exp(-i\omega t), \quad (2.6)$$

wobei \vec{q} = Einheitsvektor in Ausbreitungsrichtung der Welle,
 \tilde{n} = komplexer Brechungsindex⁵ = $n + ik = \sqrt{\mu \varepsilon}$; k = Extinktionskoeffizient
 λ = Lichtwellenlänge im Vakuum,
 ω = Kreisfrequenz der Welle,
 \vec{E}_0 = komplexe Amplitude.

⁴ Gaußsches CGS-Einheitensystem

⁵ wird zum Teil in der Literatur auch als $n - ik$ geschrieben (z.B. [Ber93])

Mit (2.2, III) läßt sich hieraus folgern

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \sqrt{\mu\epsilon} \cdot \vec{q} \times \vec{E}(\vec{r}, t), \quad (2.7)$$

so daß es genügt, sich im folgenden auf \vec{E} zu beschränken.

In einem Medium mit nicht verschwindender Absorption ($k \neq 0$) klingt nach (2.6) eine Welle exponentiell ab:

$$|\vec{E}(\vec{r}, t)| = |\vec{E}(\vec{r})| = E_0 \exp\left(-\frac{2\pi k}{\lambda} \vec{q} \cdot \vec{r}\right), \quad (2.8)$$

auf $1/e$ ihres Anfangswertes innerhalb der Eindringtiefe

$$\lambda_e = \frac{\lambda}{2\pi k}. \quad (2.9)$$

Vor allem bei Metallen, bei denen k hohe Werte annimmt, ist dies von großer Bedeutung: dort dringt das Licht in der Regel nur wenige nm tief ein. Daher ist es im allgemeinen auch nicht möglich, die Dicke von Metallfilmen mit einer Dicke von mehr als etwa 50 nm mittels Ellipsometrie zu bestimmen [Woo98b].

Im folgenden soll nun die Ausbreitung einer solchen ebenen, monochromatischen Welle beschrieben werden. Nach den Maxwell-Gleichungen (2.2 I,II) sind die elektromagnetischen Felder transversal, d.h. die Feldkomponenten *in* Ausbreitungsrichtung \vec{q} der Welle sind 0. Es ist daher zweckmäßig, die Felder durch ihre Komponenten in der Ebene *senkrecht* zu \vec{q} zu beschreiben. Üblicherweise zerlegt man in der Ellipsometrie die Felder innerhalb dieser Ebene in Komponenten senkrecht zur Einfallsebene („s“-Komponente) und senkrecht dazu („p“-Komponente, in Einfallsebene senkrecht zu \vec{q}), vgl. auch Abb. 2.1. Diese Komponenten schreibt man dann als Zweier-Vektor („Jones-Vektor“):

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} \tilde{E}_p \\ \tilde{E}_s \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

Die Wirkung optischer Elemente bzw. der Probe auf die Polarisation der sich ausbreitenden Welle läßt sich nun einfach durch eine 2×2 Transfermatrix, der sog. „Jones-Matrix“, beschreiben. Deren Diagonalelemente geben die Amplituden- und Phasenänderung der p - und s -Komponente an, während die Außerdiagonalelemente den Übergang von p - zu s -Polarisation und umgekehrt darstellen.

$$\vec{E}' = \bar{M} \cdot \vec{E}, \quad (2.11)$$

wobei \vec{E} = elektrischer Feldvektor vorher
 \vec{E}' = elektrischer Feldvektor nachher

$$\bar{M} = \begin{pmatrix} \tilde{M}_{pp} & \tilde{M}_{sp} \\ \tilde{M}_{ps} & \tilde{M}_{ss} \end{pmatrix} = \text{Jones-Matrix.}$$

In der weiteren Diskussion wird ab jetzt nur noch der Jones-Formalismus verwendet.

Bei der ebenen monochromatischen Welle in (2.6) kann man verschiedene Polarisationszustände unterscheiden, indem man in

$$\vec{E}_0 = \begin{pmatrix} \tilde{E}_p \\ \tilde{E}_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_p \cdot e^{i\varphi} \\ E_s \cdot e^{i\varphi'} \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

die Phasenbeziehung zwischen p - und s -Komponente betrachtet (vgl. Abb. 2.3):

a) lineare Polarisation: $\varphi' = \varphi$

In diesem Fall oszilliert der elektrische Feldvektor in der sich ausbreitenden Welle auf einer Geraden. Im Spezialfall einer p - bzw. s -polarisierten Welle ist der normierte Jones-Vektor für \vec{E}_0 gerade $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ bzw. $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$; allgemeiner ist er $\begin{pmatrix} \cos \alpha \\ \sin \alpha \end{pmatrix}$, wenn die Oszillationsrichtung mit der p -Richtung den Winkel α einschließt.

b) zirkulare Polarisation: $\varphi' = \varphi \pm \frac{\pi}{2}$ und $E_p = E_s$

Hier beschreibt der \vec{E} -Vektor einen Kreis. Der normierte Jones-Vektor ist $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm i \end{pmatrix}$, wobei das obere Vorzeichen für links-, das untere für rechtszirkulare Polarisation gilt („Kreis im Gegen- bzw. im Uhrzeigersinn, wenn man in den Strahl blickt“).

c) elliptische Polarisation:

Allgemeiner Fall.

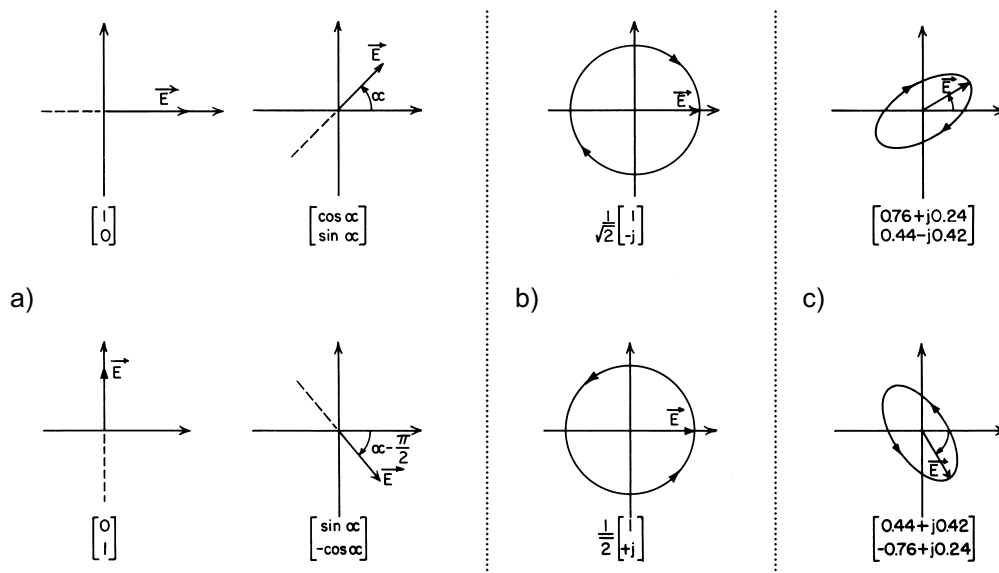


Abb. 2.3: Normierte Jones-Vektoren einiger spezieller Polarisationszustände; a) linear, b) zirkular, c) elliptisch polarisiert. Abszisse = p -Richtung, Ordinate = s -Richtung (modifiziert aus [Azz87])

Der Jones-Vektor-Formalismus ist geeignet, wie hier gesehen, um vollständig polarisiertes Licht zu beschreiben. Enthält das Licht verschieden, aber dennoch wohl definiert polarisierte Komponenten, so ist es möglich, dies durch eine Summe von einzelnen vollständig polarisierten Jones-Vektoren zu beschreiben. Dieser Fall tritt beispielsweise auf, wenn es bei der

Reflexion an transparenten Substraten (Glas) noch zu Rückseitenreflexen kommt, die sich dem Hauptreflex überlagern.

Im allgemeineren Fall von teilweise oder ganz unpolarisiertem Licht ist diese Beschreibung jedoch unzureichend. Hier muß ein komplizierterer Formalismus angewendet werden, wie etwa der Stokes-Formalismus, bei dem die Polarisierung des Lichtes durch einen Vierer-Stokes-Vektor dargestellt wird, dessen Komponenten Zeitmittel der E-Feld-Intensitäten und Phasen in bestimmte Raumrichtungen enthalten [Azz87]. Vom diesem Formalismus wird hier jedoch nicht Gebrauch gemacht.

2.1.2 Optische Komponenten und Detektion

Betrachtet man weiterhin wieder eine monochromatische ebene Welle der Form (2.6) (d.h. insbesondere wieder vollständig polarisiertes Licht), so kann man mit den Jones-Matrizen der optischen Komponenten im Strahlengang eines Ellipsometers das elektrische Feld am Detektor berechnen, indem man nach (2.11) den Jones-Vektor des Ausgangsstrahls der Reihe nach mit den Jones-Matrizen von Polarisator, Probe und Analysator multipliziert:

$$\vec{E}_D = \overline{M}_{Ana.} \cdot \overline{M}_{Pr.} \cdot \overline{M}_{Pol.} \cdot \vec{E}_0, \quad (2.13)$$

wobei \vec{E}_D = elektrisches Feld beim Detektor,
 \overline{M}_x = jeweilige Jones-Matrizen,
 \vec{E}_0 = elektrisches Feld des Ausgangsstrahls.

Dies wird im folgenden für das verwendete Ellipsometer mit rotierendem Analysator explizit dargestellt.

Für das Meßsignal am Detektor ist nicht das elektrische Feld der ankommenden Welle, sondern ihre Intensität von Bedeutung (das Meßsignal am Detektor ist in einem sehr weiten Bereich proportional zur Intensität [Woo98b]). Diese ist proportional zum Betragsquadrat des elektrischen Feldes:

$$V \sim I_D \sim |\vec{E}_D|^2, \quad (2.14)$$

wobei V = Meßsignal des Detektors,
 I_D = Intensität des elektrischen Feldes beim Detektor,
 \vec{E}_D = elektrisches Feld beim Detektor.

Daher ist es nicht nötig, die Zeit- und Ortsabhängigkeit des elektrischen Feldes in (2.6) „mitzunehmen“, da sie bei der Berechnung des Betrages wegfallen; bei Ausbreitung der Welle in einem Medium mit $k \neq 0$ muß ein Faktor, der das exponentielle Abklingen beschreibt, berücksichtigt werden (vgl. Abschnitt 2.1.3.2).

Man betrachte zunächst ein Koordinatensystem, dessen p -Richtung durch die Richtung des Polarisators gegeben ist. In diesem ist der Strahl nach dem Polarisator p -polarisiert und läßt sich durch den normierten Jones-Vektor $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ beschreiben. Nun muß das Koordinatensystem wieder zum üblichen System zurückgedreht werden; dabei sei Θ_p der Winkel zwischen

Polarisatorachse und Einfallsebene. Für den Strahl \vec{E}_p , der auf die Probe trifft ($\cong \bar{M}_{Pol} \cdot \vec{E}_0$), erhält man damit:

$$\vec{E}_p = \begin{pmatrix} \cos \Theta_p & -\sin \Theta_p \\ \sin \Theta_p & \cos \Theta_p \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

Ist die Probe isotrop und nicht zu rau, so verschwinden die Außerdiagonalelemente ihrer Jones-Matrix und sie hat die Gestalt

$$\bar{M}_{Pr.} = \begin{pmatrix} \tilde{R}_p & 0 \\ 0 & \tilde{R}_s \end{pmatrix}, \quad (2.16)$$

wobei \tilde{R}_p und \tilde{R}_s die *effektiven Fresnelschen Reflexionskoeffizienten* der Probe für p - bzw. s -polarisierte Wellen sind. Auf diese wird in Abschnitt 2.1.3 eingegangen.

Die Jones-Matrix des Analysators läßt sich am einfachsten angeben, wenn man das Koordinatensystem so dreht, daß die p -Richtung mit der Analysatorachse übereinstimmt. In diesem Fall ist die Matrix gerade $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$. Demnach ergibt sich für den Analysator, wenn Θ_A der Winkel zwischen Analysatorachse und Einfallsebene ist:

$$\bar{M}_{Ana.} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos \Theta_A & \sin \Theta_A \\ -\sin \Theta_A & \cos \Theta_A \end{pmatrix}. \quad (2.17)$$

Das Koordinatensystem müßte in (2.17) eigentlich auch wieder um Θ_A zurückgedreht werden; diese Drehung ist aber überflüssig, da nach ihr keine weitere Matrix mehr folgt und sie bei der Berechnung des Betragsquadrates für die Intensität wegfällt.

Damit erhält man nach (2.13) insgesamt für das elektrische Feld beim Detektor

$$\vec{E}_D = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos \Theta_A & \sin \Theta_A \\ -\sin \Theta_A & \cos \Theta_A \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \tilde{R}_p & 0 \\ 0 & \tilde{R}_s \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos \Theta_p & -\sin \Theta_p \\ \sin \Theta_p & \cos \Theta_p \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

$$\Rightarrow \vec{E}_D = \begin{pmatrix} \tilde{R}_p \cos \Theta_p \cos \Theta_A + \tilde{R}_s \sin \Theta_p \sin \Theta_A \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.19)$$

$|\vec{E}_D|^2 = \vec{E}_D \cdot \vec{E}_D^*$ wird nun berechnet und mittels trigonometrischer Umformungen vereinfacht sowie durch den sich dann ergebenden konstanten (nicht von Θ_A abhängigen) Term dividiert.

Damit ergibt sich letztendlich:

$$I_D \sim 1 + \frac{|\tilde{\rho}|^2 - \tan^2 \Theta_p}{|\tilde{\rho}|^2 + \tan^2 \Theta_p} \cos(2\Theta_A) + \frac{2 \operatorname{Re}(\tilde{\rho}) \tan \Theta_p}{|\tilde{\rho}|^2 + \tan^2 \Theta_p} \sin(2\Theta_A), \quad (2.20)$$

mit
$$\tilde{\rho} := \frac{\tilde{R}_p}{\tilde{R}_s}. \quad (2.21)$$

Den hier definierten komplexen ellipsometrischen Parameter $\tilde{\rho}$ (Verhältnis von \tilde{R}_p zu \tilde{R}_s) drückt man, wie schon in (2.1) dargestellt, üblicherweise mit reellen Größen Ψ und Δ aus:

$$\tilde{\rho} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (2.22)$$

$\tan \Psi$ ist der Betrag des Verhältnisses zwischen den komplexen Reflexionskoeffizienten, Δ ihre Phasendifferenz. In (2.20) eingesetzt ergibt sich

$$I_D \sim 1 + a \cos(2\Theta_A) + b \sin(2\Theta_A) \quad (2.23)$$

mit
$$\left. \begin{aligned} a &= \frac{\tan^2 \Psi - \tan^2 \Theta_p}{\tan^2 \Psi + \tan^2 \Theta_p}, \\ b &= \frac{2 \tan \Psi \cos \Delta \tan \Theta_p}{\tan^2 \Psi + \tan^2 \Theta_p}. \end{aligned} \right\} \quad (2.24)$$

(2.23) hat die Form einer Fourierreihe in $2\Theta_A$. Da bei rotierendem Analysator

$$\Theta_A(t) = 2\pi f_A t + \Theta_{A,0}, \quad (2.25)$$

wobei f_A die Rotationsfrequenz des Analysators, t die Zeit und $\Theta_{A,0}$ der Anfangswinkel ist, erhält man a und b direkt aus einer Fouriertransformation des gemessenen Signals. Aus diesen kann man durch Invertieren von (2.24) bei bekanntem Polarisatorwinkel Θ_p Ψ und Δ bestimmen ($\Delta \in [0^\circ, 180^\circ]$):

$$\left. \begin{aligned} \tan \Psi &= \sqrt{\frac{1+a}{1-a}} |\tan \Theta_p|, \\ \cos \Delta &= \frac{b}{\sqrt{1-a^2}} \cdot \frac{\tan \Theta_p}{|\tan \Theta_p|} \end{aligned} \right\} \quad (2.26)$$

In die bisherigen Überlegungen ging wesentlich ein, daß die Jones-Matrix der Probe keine Außerdiagonalelemente hat (2.16). Falls diese Elemente nicht verschwinden, so gilt (2.26) zwar weiterhin, allerdings erhält man für (2.24) weitaus komplexere Ausdrücke (s. z.B. [Woo98b]). Bemerkenswert ist, daß in diesem Falle die gemessenen Ψ und Δ vom Polarisatorwinkel abhängen, was nicht der Fall ist, wenn die Außerdiagonalelemente Null sind.

Offensichtlich müssen die in die Rechnungen eingegangenen Winkel Θ_p und $\Theta_A(t)$ zur Auswertung des Meßsignals bekannt sein. Beim verwendeten Ellipsometer $M-44^{\text{®}}$ werden diese Winkel nicht absolut gemessen; die Drehung der Polarisatoren erfolgt über Schrittmotoren, so daß die Winkel *relativ* zu ihren Anfangspositionen $\Theta_{p,0}$ bzw. $\Theta_{A,0}$ exakt bekannt sind. Diese Anfangspositionen können zusammen mit $\tan \Psi$ und $\cos \Delta$ durch einen Fit

bestimmt werden, indem an einer geeigneten Probe⁶ die Fourierkoeffizienten a und b in Abhängigkeit von Θ_p gemessen werden [Joh93]. Dies geschieht bei der „Kalibrierung“ des Gerätes (und ist im Pirnzipp nur nach Neueinschalten oder Umbau des Gerätes auf eine andere Halterung o.ä. notwendig).

Die statistischen Fehler in Ψ und Δ ergeben sich aus den Fehlern in a und b . Diese werden beim $M-44^{\text{®}}$ verringert, indem über mehrere Meßdurchläufe gemittelt wird. Die Fehler werden bei der Mittelung in Standardabweichungen σ_Ψ und σ_Δ von Ψ bzw. Δ umgerechnet. Beim späteren Fitten eines Modells an die Meßdaten werden die Meßpunkte mit ihren Standardabweichungen gewichtet, so daß Punkte mit sehr großem Fehler praktisch nicht zum Ergebnis beitragen (s. Abschnitt 2.1.4).

Es ist zu erwarten, daß der Meßfehler am geringsten ist, wenn $a=b=0$, da in diesem Fall nach (2.23) das Detektorsignal konstant ist und immer deutlich über dem Detektorrauschen liegt. Dies ist der Fall, wenn das Licht beim Detektor zirkular polarisiert ist. $a=0$ kann man nach (2.24) erreichen, wenn man $\Theta_p = \Psi$ wählt; $b=0$ erreicht man, indem man versucht, $\Delta=90^\circ$ einzustellen. In der Praxis genügt es, Θ_p in der Nähe von Ψ (etwa $\pm 10^\circ$) einzustellen, wobei dies bei $\Psi < 10^\circ$ und $\Psi > 80^\circ$ wegen zu geringer Strahlintensität nicht sinnvoll ist [Woo98b]. Im Gegensatz zu Ψ kann Δ nicht einfach geändert werden: eine Möglichkeit ist, Δ durch einen anderen Einfallswinkel und damit geänderte Fresnelkoeffizienten zu verändern; eine andere besteht darin, Δ durch einen Retarder in einen günstigeren Bereich zu verschieben (vgl. Abschnitt 2.1.6, Abb. 2.11).

2.1.3 Effektive Fresnelkoeffizienten der Probe

Um Ψ und Δ theoretisch berechnen zu können, muß die Jones-Matrix $\overline{M}_{Pr.}$ der Probe berechnet werden; dies bedeutet nach (2.16) insbesondere, daß die effektiven Fresnelschen Reflexionskoeffizienten \tilde{R}_p und \tilde{R}_s der untersuchten Probe bestimmt werden müssen. Dies ist das Thema der folgenden Abschnitte.

2.1.3.1 „Volumenartige“ Proben (reines Substrat)

Die einfachste denkbare Probe ist eine „volumenartige“ Probe („bulk material“), bei der es nur *eine* Grenzfläche gibt, an der Reflexion auftritt (Grenzfläche umgebendes Medium – Probe, vgl. Abb. 2.4) und die ferner glatt (Unebenheiten klein gegen λ) und vollständig isotrop ist.

Für das auf die Probe einfallende elektrische Feld definiert man die (komplexen) Fresnelschen Reflexions- und Transmissionskoeffizienten

$$\tilde{r}_s := \frac{\tilde{E}_{s,refl.}}{\tilde{E}_{s,einf.}}, \quad \tilde{r}_p := \frac{\tilde{E}_{p,refl.}}{\tilde{E}_{p,einf.}} \quad (2.27)$$

und

$$\tilde{t}_s := \frac{\tilde{E}_{s,trans.}}{\tilde{E}_{s,einf.}}, \quad \tilde{t}_p := \frac{\tilde{E}_{p,trans.}}{\tilde{E}_{p,einf.}}, \quad (2.28)$$

⁶ üblicherweise wird hier ein Si-Substrat mit ca. 25 nm thermischem SiO₂ verwendet („Referenzwafer“)

wobei jeweils die elektrischen Feldstärken der einfallenden, reflektierten bzw. transmittierten s -polarisierten bzw. p -polarisierten Komponente der Welle gemeint sind (vgl. (2.10) und Abb. 2.1). Entsprechend (2.6) können diese dargestellt werden als

$$\tilde{E}_{s,einf.}(\vec{r},t) = \tilde{E}_{0,s,einf.} \exp\left(\frac{i2\pi\tilde{n}_0}{\lambda} \vec{q}_{einf.} \cdot \vec{r}\right) \exp(-i\omega t), \text{ usw.}, \quad (2.29)$$

wobei bei der transmittierten Welle statt des Brechungsindex \tilde{n}_0 des umgebenden Mediums der Brechungsindex \tilde{n}_1 der Probe eingeht.

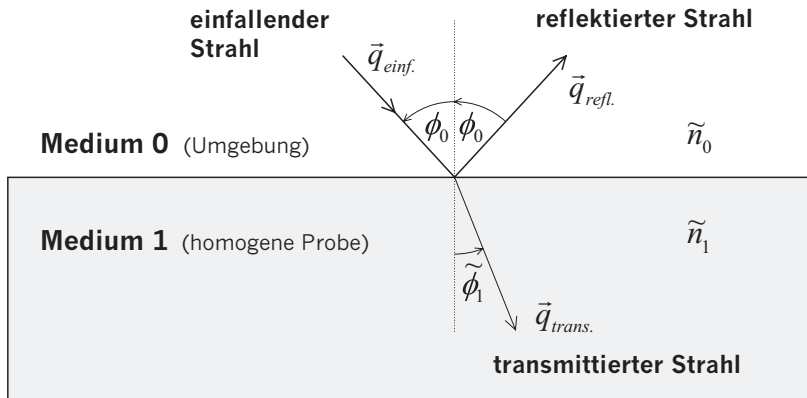


Abb. 2.4: Reflexion und Transmission an der Grenzfläche zweier Medien. Eingezeichnet sind die Ausbreitungsrichtungen der jeweiligen Strahlen \vec{q} sowie Einfalls-, Reflexions- und Transmissionswinkel ϕ .

Die räumliche (und zeitliche) Änderung aller Felder an der Grenzfläche muß übereinstimmen; deshalb müssen in (2.29) die Phasen von einfallender, reflektierter und transmittierter Welle identisch sein. Hieraus ergeben sich drei wichtige Folgerungen [Jac82]:

1. Die Ausbreitungsrichtungen $\vec{q}_{einf.}$, $\vec{q}_{refl.}$ und $\vec{q}_{trans.}$ liegen in einer Ebene.
2. Einfallswinkel auf die Grenzfläche und Reflexionswinkel sind gleich.
3. Es gilt das Snelliussche Brechungsgesetz:

$$\tilde{n}_0 \sin \phi_0 = \tilde{n}_1 \sin \tilde{\phi}_1, \quad (2.30)$$

wobei $\tilde{n}_{0,1}$ = Brechungsindex von umgebendem Medium („0“) bzw. Probe („1“),
 ϕ_0 = Einfallswinkel,
 $\tilde{\phi}_1$ = Transmissionswinkel (Brechungswinkel), kann für $k_1 \neq 0$ komplex sein.

Außerdem sind die Stetigkeitsbedingungen der elektromagnetischen Felder an der Grenzfläche zu beachten. Demnach verlaufen die Normalkomponente von \vec{D} und \vec{B} sowie die Tangentialkomponente von \vec{E} und \vec{H} an der Grenzfläche beider Medien stetig. Hieraus ergeben sich letztendlich die Fresnelschen Reflexions- und Transmissionskoeffizienten [Woo98b]:

$$\left. \begin{aligned} \tilde{r}_p &= \frac{\tilde{n}_1 \cos \phi_0 - \tilde{n}_0 \cos \tilde{\phi}_1}{\tilde{n}_1 \cos \phi_0 + \tilde{n}_0 \cos \tilde{\phi}_1}, \\ \tilde{r}_s &= \frac{\tilde{n}_0 \cos \phi_0 - \tilde{n}_1 \cos \tilde{\phi}_1}{\tilde{n}_0 \cos \phi_0 + \tilde{n}_1 \cos \tilde{\phi}_1}, \end{aligned} \right\} \quad (2.31)$$

$$\left. \begin{aligned} \tilde{t}_p &= \frac{2\tilde{n}_0 \cos \phi_0}{\tilde{n}_1 \cos \phi_0 + \tilde{n}_0 \cos \tilde{\phi}_1}, \\ \tilde{t}_s &= \frac{2\tilde{n}_0 \cos \phi_0}{\tilde{n}_0 \cos \phi_0 + \tilde{n}_1 \cos \tilde{\phi}_1}. \end{aligned} \right\} \quad (2.32)$$

Im hier betrachteten Fall „volumenartiger“ Proben sind (2.31) auch die effektiven Fresnel-schen Reflexionskoeffizienten $\tilde{R}_{p,s} = \tilde{r}_{p,s}$, die in (2.1) einzusetzen sind.

Unter der *Reflektivität* S einer Probe versteht man im Gegensatz zu den Reflexionskoeffizienten das Verhältnis zwischen der einfallenden und der an der Probe reflektierten Lichtintensität. Sie ist somit das Betragsquadrat der Fresnelschen Reflexionskoeffizienten (2.31):

$$S_{p,s} = |\tilde{r}_{p,s}|^2 \quad (2.33)$$

Für p -polarisiertes Licht wird sie beim Brewster-Winkel

$$\tilde{\phi}_B = \arctan\left(\frac{\tilde{n}_1}{\tilde{n}_0}\right) \quad (2.34)$$

minimal (ohne Absorption sogar Null), entsprechend auch Ψ ; Δ beträgt dort gerade 90° .⁷

In Abb. 2.5 sind die Reflektivitäten für eine typische Luft-Glas-Grenzfläche sowie eine spezielle Glas-Polymer-Grenzfläche dargestellt (vgl. die Systeme in Kapitel 3). Bei letzterer kommt es wegen $n_0 > n_1$ ab dem Grenzwinkel

$$\tilde{\phi}_G = \arcsin\left(\frac{\tilde{n}_1}{\tilde{n}_0}\right) \quad (2.35)$$

zur Totalreflexion. Die entsprechenden Ψ - und Δ -Verläufe sind in Abb. 2.6 zu sehen.

⁷ Genaugenommen gilt dies streng nur für $k=0$; bei $k \neq 0$ stimmt der Einfallswinkel mit $\Delta=90^\circ$ nicht exakt mit dem Winkel überein, an dem das Minimum der Reflektivität für p -polarisiertes Licht auftritt. Der Unterschied ist allerdings sehr gering [Azz87]; einige Autoren erwähnen ihn deshalb erst gar nicht [Ber93, Tom93]. In diesem Zusammenhang werden auch Begriffe wie „Pseudo-Brewster-Winkel“ und „Hauptwinkel“ verwendet, jedoch von jedem Autor anders.

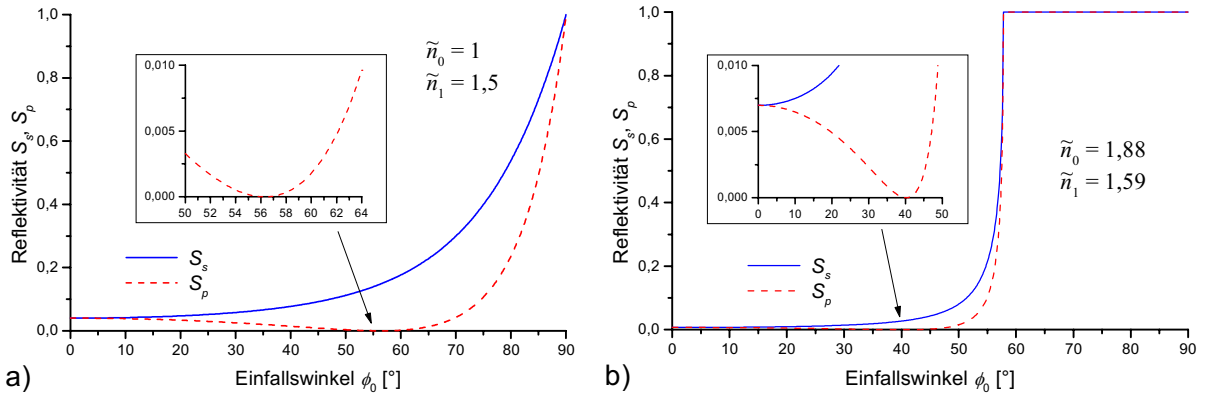


Abb. 2.5: Reflexionskoeffizienten S_s und S_p in Abhängigkeit vom Einfallswinkel an einer Grenzfläche a) zwischen Luft und einem transparenten Medium mit $n_t=1,5$ (ohne Absorption), b) zwischen zwei transparenten Medien (ohne Absorption) mit $n_0=1,88$ und $n_t=1,59$ (z.B. N-LASF31-Glas bzw. Polycarbonat wie Makrolon® bei $\lambda=633$ nm). Der Bereich um den Brewster-Winkel bei a) $56,31^\circ$ bzw. b) $40,22^\circ$ ist nochmals vergrößert dargestellt. Bei b) ist der Bereich der Totalreflexion für $\phi_0 \geq 57,75^\circ$ zu erkennen.

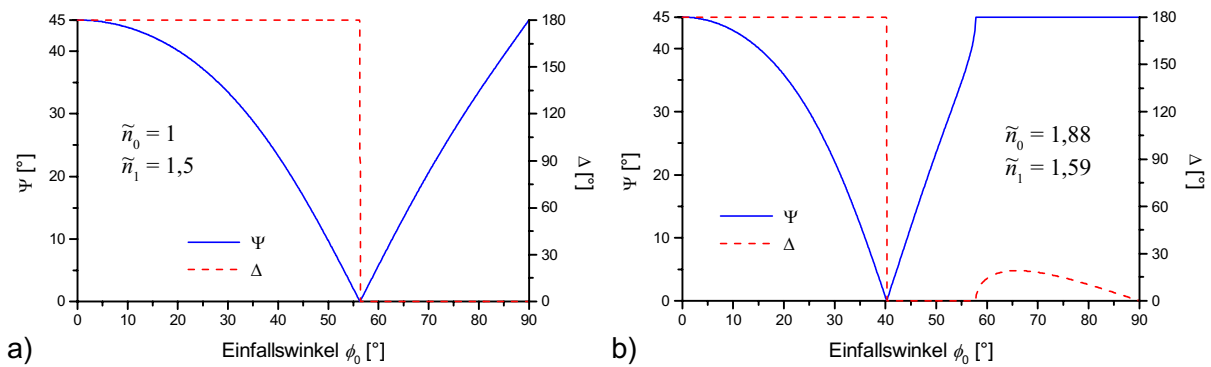


Abb. 2.6: Ψ und Δ an Grenzflächen wie in Abb. 2.5

Mit zunehmender Absorption wird der Übergang von $\Delta=180^\circ$ nach $\Delta=0^\circ$ beim Brewster-Winkel weniger scharf und der Minimalwert von Ψ steigt an (s. Abb. 2.7).

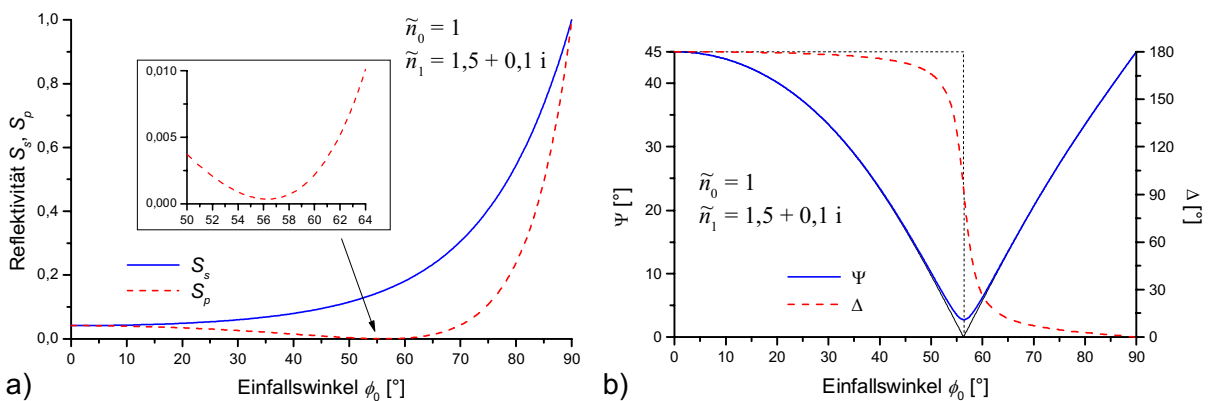


Abb. 2.7: a) Reflexionskoeffizienten S_s und S_p in Abhängigkeit vom Einfallswinkel an einer Grenzfläche zwischen Luft und einem gering absorbierenden Medium mit $n_t=1,5$, $k_t=0,1$; b) Ψ und Δ für die gleiche Grenzfläche, wobei dünn in schwarz nochmals der Fall für $k_t=0$ aus Abb. 2.6 a) eingezeichnet ist.

2.1.3.2 Filme auf einem Substrat

Ist das Substrat von einem oder mehreren Filmen bedeckt, so treten an jeder Grenzfläche Reflexionen auf, die sich überlagern (vgl. Abb. 2.8). Sind die Brechungsindizes und Dicken von Filmen und Substrat sowie die Filmdicken bekannt, so kann man hieraus wieder die effektiven Fresnelschen Reflexionskoeffizienten der Probe berechnen.

Im folgenden wird dies für ein Substrat mit *einem* Film gezeigt. Dabei wird – wie bereits im vorhergehenden Abschnitt – von glatten, isotropen Medien ausgegangen. Sämtliche Überlegungen gelten sowohl für *p*- als auch für *s*-polarisiertes Licht. (Beliebig polarisierte Wellen können wieder als Summe von *p*- und *s*-polarisierten Wellen dargestellt werden.) Die Indizes „*p,s*“ werden daher der Übersicht halber weggelassen.

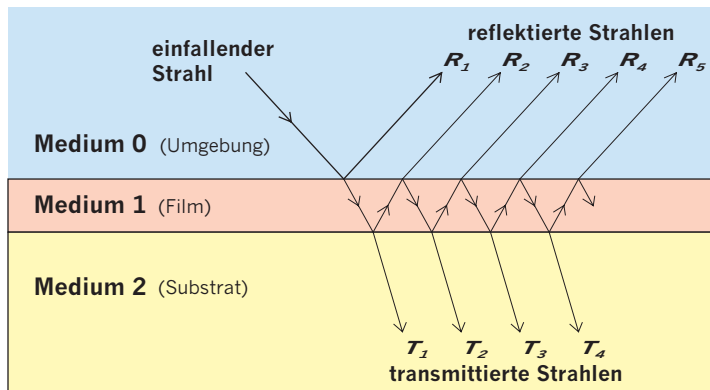


Abb. 2.8: Modell für Substrat mit Film: der einfallende Strahl wird zum Teil an der Grenzfläche Umgebung – Film direkt reflektiert (R_1), ein Teil wird in den Film transmittiert, trifft dort auf die Film-Substrat-Grenzfläche, wo er wieder zum Teil reflektiert und transmittiert (T_1) wird, usw.

Das elektrische Feld des Strahles, der letztlich zum Detektor gelangt, setzt sich aus der Summe der einzelnen mehrfach reflektierten Strahlen zusammen, wie in Abb. 2.8 dargestellt. Dabei wird davon ausgegangen, daß die Dicke des Filmes so klein ist, daß sich sämtliche Strahlen *kohärent* überlagern.

Die im vorigen Abschnitt gemachten Überlegungen zu den Fresnelschen Reflexions- und Transmissionkoeffizienten gelten auch hier an jeder einzelnen Grenzfläche, so daß mit den Gleichungen (2.31) und (2.32) die elektrischen Felder nach den einzelnen Reflexionen bzw. Transmissionen berechnet werden können. Im folgenden werden die Koeffizienten aus diesen Gleichungen mit zwei Indizes bezeichnet, z.B. \tilde{r}_{10} für den Reflexionskoeffizienten bei Übergang von Medium 1 (Film) nach Medium 0 (Umgebung), usw.

Für die Änderung des elektrischen Feldes auf dem gesamten Weg („hin“ + „zurück“) durch den Film der Dicke d zwischen den beiden Grenzflächen gilt, wie man aus (2.6) bzw. (2.29) sehen kann:

$$\tilde{E}_{nach} = \tilde{E}_{vor} \cdot \exp(-2i\beta), \quad (2.36)$$

mit
$$\beta = 2\pi \tilde{n}_1 \frac{d}{\lambda} \cos \tilde{\phi}_1 = 2\pi \frac{d}{\lambda} \sqrt{\tilde{n}_1^2 - \tilde{n}_0^2 \sin^2 \phi_0}, \quad (2.37)$$

(*) nach (2.30), wobei ϕ_0 und $\tilde{\phi}_1$ wieder für Einfall- bzw. Brechungswinkel stehen.

Mit dieser Beziehung erhält man für die elektrischen Felder der in Abb. 2.8 eingezeichneten reflektierten Teilstrahlen R_1, R_2, \dots, R_m :

$$\tilde{E}_1 = \tilde{r}_{01} \tilde{E}_0, \quad (2.38a)$$

$$\tilde{E}_2 = \tilde{t}_{10} \tilde{t}_{01} \tilde{r}_{12} e^{-i2\beta} \tilde{E}_0, \quad (2.38b)$$

$$\text{und für } m \geq 2 \quad \tilde{E}_m = \tilde{t}_{10} \tilde{t}_{01} (\tilde{r}_{10})^{m-2} (\tilde{r}_{12})^{m-1} e^{-i2(m-1)\beta} \tilde{E}_0, \quad (2.38c)$$

wobei \tilde{E}_0 = elektrisches Feld des einfallenden Strahles.

Diese sind zu summieren; benutzt man weiter

$$\tilde{r}_{01} = -\tilde{r}_{10} \quad (2.39)$$

$$\text{und} \quad \tilde{t}_{10} \tilde{t}_{01} = 1 - \tilde{r}_{01}^2, \quad (2.40)$$

was aus (2.31) und (2.32) folgt, so erhält man schließlich

$$\tilde{E}_{ges} = \tilde{R} \cdot \tilde{E}_0 \quad (2.41)$$

$$\text{mit} \quad \tilde{R} = \frac{\tilde{r}_{01} + \tilde{r}_{12} e^{-i2\beta}}{1 + \tilde{r}_{01} \tilde{r}_{12} e^{-i2\beta}}. \quad (2.42)$$

Dies sind die gesuchten effektiven Fresnelschen Reflexionskoeffizienten (für „p“ und „s“!).

Das hier dargestellte Verfahren der Summation der Teilstrahlen stößt bei komplizierteren Proben (Mehrschichtsystemen, Übergittern, etc.) schnell an seine Grenzen. Statt dessen bedient man sich dort anderer komplexerer Methoden; häufig verwendet wird dabei ein Verfahren, bei dem allgemein die verschiedenen Lagen und Strukturen durch „charakteristische Matrizen“ beschrieben werden (s. z.B. [Azz87]).

Gradienten innerhalb eines Filmes (senkrecht zur Oberfläche) werden in der Regel so beschrieben, daß der jeweilige Film in eine hinreichende Anzahl dünnerer „Scheiben“ zerlegt wird, für die die optischen Eigenschaften jeweils als konstant genähert werden.

Wie gesehen geht in die Berechnung der effektiven Fresnelschen Reflexionskoeffizienten – und damit in die Berechnung der theoretischen Ψ - und Δ -Werte bei einem ellipsometrischen Experiment (vgl. Abb. 2.2) – Filmstärke d und Brechungsindex \tilde{n} der jeweiligen Filme auf einem Substrat ein. Sind die Filme hinreichend dick, so können aus einer einzigen ellipsometrischen Messung beide Parameter (durch einen entsprechenden Fit) ermittelt werden. Bei sehr dünnen Filmen ist dies jedoch unmöglich, da man für verschiedene d/\tilde{n} -Kombinationen gleiche Ψ - und Δ -Werte erhält.

In Abb. 2.9 ist dies für einen transparenten Film auf einem Si-Substrat dargestellt: unterhalb von einer Filmdicke von 50 Å ist eine Unterscheidung der Ψ - Δ -Trajektorien und damit eine gleichzeitige Ermittlung von d und \tilde{n} unmöglich. Bei sehr dünnen Filmen muß also entweder d oder \tilde{n} bekannt sein, um wenigstens die andere Größe bestimmen zu können.

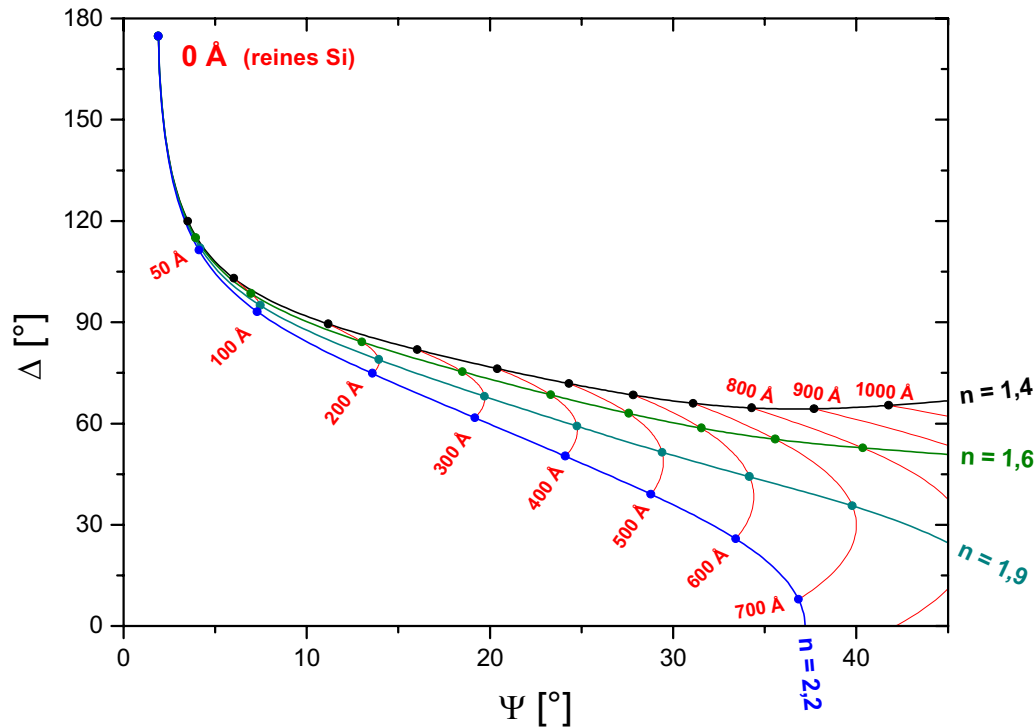


Abb. 2.9: Ψ - Δ -Trajektorien für transparenten Film ($k=0$) wachsender Dicke mit verschiedenen Brechungsindizes n auf Si-Substrat, bei $\lambda = 585,2$ nm, Einfallswinkel 75° .

Soll mittels spektraler Ellipsometrie die *Filmdicke* sehr dünner Filme bestimmt werden, muß also $\tilde{n}(\lambda)$ über den gesamten Spektralbereich vorgegeben werden. Zu beachten ist dabei, daß sich der Brechungsindex von dünnen Filmen generell stark von dem des „Volumen“ der gleichen Substanz unterscheiden kann [Woo98b].

2.1.3.3 Cauchy-Modell

Zur Beschreibung der Dispersion $\tilde{n}(\lambda)$ ist bei vielen dünnen, transparenten Filmen (Dielektrika und Halbleiter, nicht Metalle) die empirische Cauchysche Dispersionsformel über einen weiten Spektralbereich (z.B. im Sichtbaren) gut geeignet [Tom93,Woo98b]:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots, \quad (2.43)$$

wobei A, B, C, \dots geeignete Konstanten („Cauchy-Parameter“) sind⁸.

(2.43) beschreibt den n -Verlauf im sichtbaren Bereich nach einer Absorption, die im UV-Bereich liegt. A und B müssen positiv sein, da $n > 0$ und n zunehmend mit abnehmender Wellenlänge (normale Dispersion, da ja keine weitere Absorption). Über die weiteren Konstanten kann keine allgemeine Aussage gemacht werden^{9,10}.

⁸ In [Ber93] wird (2.43) für $n^2(\lambda)$ angegeben; ferner wird die Ergänzung eines Terms „ $-A' \lambda^2$ “ diskutiert.

⁹ In *WVASE32™* werden die Cauchy-Parameter A_n, B_n, C_n genannt; diese Bezeichnung wird daher auch im experimentellen Teil dieser Arbeit übernommen.

¹⁰ Üblicherweise werden die Parameter dimensionslos für Wellenlänge in μm angegeben.

Auch $k(\lambda)$ wird teilweise durch ähnliche Formeln beschrieben. Im erweiterten „Cauchy-Modell“ der Auswertesoftware *WVASE32*TM zum *M-44*[®] wird $k(\lambda)$ jedoch durch einen exponentiell abfallenden Absorptionsschwanz beschrieben [Woo98b]:

$$k(\lambda) = \alpha e^{\beta \cdot 12400 \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\gamma} \right)}, \quad (2.44)$$

wobei $\alpha = k$ -Amplitude,
 $\beta =$ Exponentialfaktor,
 $\gamma =$ Bandkante.

In dieser Arbeit wird jedoch stets $\alpha=0$ und damit $k(\lambda)\equiv 0$ angenommen (d.h. keine Absorption im untersuchten sichtbaren Spektralbereich), sofern nicht anders gesagt.

Mit Hilfe dieser Modelle läßt sich das Problem, $\tilde{n}(\lambda)$ kennen zu müssen (beim *M-44*[®] sind das immerhin $44 \cdot (n \& k) = 88$ Unbekannte), auf einige wenige Parameter reduzieren; meist genügt hier bereits die Angabe von A und B (alle weiteren Parameter = 0).

2.1.3.4 Sellmeier-Formel

Zur Beschreibung der Dispersion in Gläsern kann in gewissen Bereichen auch die eben diskutierte Cauchysche Dispersionsformel verwendet werden. Eine Formel, mit der die Dispersion jedoch über einen weitaus größeren Bereich sehr exakt beschrieben werden kann (nämlich von der Absorptionskante im UV bis in den IR-Bereich über 2 μm mit einer Genauigkeit von 10^{-5} [Hof92]), ist die Sellmeier-Formel [Scho96]

$$n^2(\lambda) - 1 = B_1 \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + B_2 \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - C_2} + B_3 \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - C_3} (+ \dots), \quad (2.45)$$

mit geeigneten Parametern $B_1, C_1, B_2, C_2, \dots$, wobei $k(\lambda)\equiv 0$ angenommen wird.

Sie läßt sich aus der klassischen Dispersionstheorie motivieren, indem man eine Summe von Oszillatortermen betrachtet. Durch Reduktion auf jedoch nur noch wenige (i.d.R. nicht mehr als drei) Terme verlieren die einzelnen Parameter allerdings ihre anschauliche Bedeutung und entsprechen nicht mehr einzelnen Oszillatoren; vielmehr sind es nur noch „geeignete Fitparameter“, die in ihrer Summe die Dispersion in ausgezeichneter Weise beschreiben [Hof92].

Die Sellmeier-Formel ist in der Glasindustrie weit verbreitet; viele Hersteller geben die entsprechenden Parameter für (2.45) zu ihren Gläsern an¹⁰ [Scho99,Oha02].

2.1.3.5 EMA-Modell

Zur Berechnung eines effektiven Brechungsindex \tilde{n}_{eff} einer „Mischphase“ von zwei (oder mehreren) Medien mit bekannten Brechungsindizes gibt es verschiedene Ansätze, die man als „Effective Medium Approximation“ (EMA) bezeichnet. Die einfachste Möglichkeit einer solchen Näherung besteht darin, die optischen Konstanten linear zu interpolieren:

$$\tilde{n}_{\text{eff}}^2 = f_1 \tilde{n}_1^2 + f_2 \tilde{n}_2^2 + \dots, \quad (2.46)$$

wobei die f_i die Volumenanteile der verschiedenen Komponenten mit Brechungsindizes \tilde{n}_i sind ($\sum f_i = 1$).

Die lineare Interpolation ist jedoch eine relativ grobe Näherung. Bessere EMA-Modelle gehen bei der Berechnung von \tilde{n}_{eff} beispielsweise von kleinen Einschlüssen eines Mediums (oder mehrerer Medien) in einem Host-Medium aus. Bei einigen Modellen (z.B. Lorentz-Lorenz-, Maxwell-Garnett-EMA) wird für das Host-Medium eines der real vorhandenen Medien gewählt; beim Bruggemann-EMA-Modell wird das effektive Medium selbst als Host-Medium betrachtet [Asp79,Asp82]. Nimmt man kleine kugelförmige Einschlüsse, so ergibt sich \tilde{n}_{eff} nach dem Bruggemann-EMA-Modell als eine Lösung der Gleichung [Woo98b,Tom93]

$$f_1 \frac{\tilde{n}_1^2 - \tilde{n}_{eff}^2}{\tilde{n}_1^2 + 2\tilde{n}_{eff}^2} + f_2 \frac{\tilde{n}_2^2 - \tilde{n}_{eff}^2}{\tilde{n}_2^2 + 2\tilde{n}_{eff}^2} + f_3 \frac{\tilde{n}_3^2 - \tilde{n}_{eff}^2}{\tilde{n}_3^2 + 2\tilde{n}_{eff}^2} + \dots = 0. \quad (2.47)$$

Unter den verschiedenen Lösungen dieser komplexen Gleichung muß (gegebenenfalls von der zur Auswertung der Messungen verwendeten Software) die einzige physikalisch sinnvolle ausgewählt werden.

EMA-Modelle können auch dazu verwendet werden, die Rauigkeit an der Grenzfläche zweier Medien oder an der Oberfläche (also Grenzfläche zu Luft) zu beschreiben. Ist die Rauigkeit wesentlich kleiner als die Wellenlänge des für die Messung verwendeten Lichtes, so „sieht“ man anstelle der Grenz-/Oberfläche einen „Film“ mit optischen Eigenschaften, die dem Mittel der angrenzenden Medien entspricht.

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Berechnung solcher effektiven Brechungsindizes stets das o.g. Bruggemann-EMA-Modell verwendet.

2.1.4 Fitprozeß

Wie schon zu Abb. 2.2 erklärt und in den vorangegangenen Abschnitten dargestellt, muß man sich, um aus gemessenen Ψ_{exp} und Δ_{exp} die gesuchten Größen wie z.B. Filmdicke, Brechungsindizes zu erhalten, ein geeignetes Modell seiner Probe „aufbauen“ (z.B. Substrat mit bekanntem $n(\lambda)$ und $k(\lambda)$ + Film, der durch Cauchy-Modell beschrieben wird), Ψ_{th} und Δ_{th} aus diesem Modell berechnen und die gesuchte Größe (z.B. Dicke und Cauchy-Parameter des Films) variieren, um die Abweichung zwischen theoretischen und experimentellen Daten zu minimieren (numerische Regressionsanalyse).

Diese Arbeitsschritte werden in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe der Auswertesoftware *WVASE32*TM zum *M-44*[®] durchgeführt. Um die Qualität (d.h. Übereinstimmung zwischen „Theorie“ und „Experiment“) des jeweiligen Fits beurteilen zu können, muß noch eine entsprechende Größe definiert werden (in der Regressionsanalyse als „Maximum-Likelihood-Schätzer“ bezeichnet). Dazu wird hier der „mean-squared error“ (MSE) verwendet:

$$MSE = \frac{1}{2N - M} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\Psi_i^{th} - \Psi_i^{exp}}{\sigma_{\Psi,i}^{exp}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^{th} - \Delta_i^{exp}}{\sigma_{\Delta,i}^{exp}} \right)^2 \right] = \frac{1}{2N - M} \chi^2, \quad (2.48)$$

wobei N = Anzahl von (Ψ, Δ) -Paaren,
 M = Anzahl von Fitparametern,
 σ = Standardabweichung der jeweiligen experimentellen Werte Ψ bzw. Δ ,
 χ^2 = anderer üblicher Maximum-Likelihood-Schätzer (zum Vergleich).

Beim hier verwendeten $M-44^{\text{®}}$ ist normalerweise $N=44$ (da 44 verschiedene Wellenlängen, wenn der Meß- bzw. Auswertebereich nicht eingeschränkt wird). Wie in (2.48) zu sehen ist, werden die einzelnen Differenzen zwischen Modell und Experiment mit den Standardabweichungen der jeweiligen Meßdaten gewichtet, so daß Datenpunkte mit großem statistischen Fehler kaum beitragen.

Bei hundertprozentiger Übereinstimmung ergäbe sich $MSE=0$; berücksichtigt man jedoch, daß die Meßwerte um die „theoretisch exakten“ Werte statistisch schwanken (mit σ), so gilt $MSE \rightarrow 1$ für einen optimalen Fit.

Beim Fitprozeß wird nun dieser MSE, ausgehend von angegebenen Startwerten für die verschiedenen Fitparameter, durch Finden eines „besseren Parametersatzes“ sukzessive minimiert. Als numerisches Verfahren wird dazu in $WVASE32^{\text{™}}$ der Levenberg-Marquardt-Algorithmus eingesetzt [Num88].

Durch Parameterkorrelationen kann es dazu kommen, daß kein eindeutiges (d.h. kein absolutes) oder gar kein Minimum des MSE gefunden wird, oder daß der Fit je nach Startwerten in verschiedenen (lokalen) Minima (mit verschiedenen Ergebnis-Parametern) endet. In jedem Fall muß immer geprüft werden, welches Ergebnis physikalisch sinnvoll ist.

Zu den Ergebnis-Parametern des Fits werden von $WVASE32^{\text{™}}$ auch Fehlergrenzen angegeben. Diese resultieren aus der Abhängigkeit von Ψ_{th} und Δ_{th} von dem jeweiligen Parameter sowie aus den gemessenen σ von Ψ und Δ . Sie sind ein Maß für die Zuverlässigkeit des Ergebnisses, das man aus dem verwendeten Modell mit den Meßwerten erhalten hat.

Konkret berechnet $WVASE32^{\text{™}}$ zu den jeweiligen Fitparametern eine „Standard-90%-Vertrauensgrenze“ („standard 90% confidence limit“, SCL) und daraus eine „Gütezahl“ („figure of merit“, FOM). Die FOM mit

$$FOM = SCL \cdot \sqrt{MSE} \quad (2.49)$$

wird als Fehlergrenze des entsprechenden Fitparameters ausgegeben und auch entsprechend in dieser Arbeit so verwendet (detailliertere Formeln s. [Bas99, Woo98b]).

2.1.5 Verallgemeinerte Ellipsometrie

Bei der bisherigen Darstellung der Ellipsometrie wurde immer vorausgesetzt, daß die untersuchten Proben (d.h. die Substrate und Filme) homogen und isotrop sind. Lediglich Gradienten im Brechungsindex von Filmen senkrecht zur Oberfläche wurden erwähnt (S. 16 in Abschnitt 2.1.3.2).

Unter diesen Voraussetzungen konnte angenommen werden, daß die Außerdiagonalelemente der Jones-Matrix der Probe \overline{M}_{pr} verschwinden (2.16).

Im Fall anisotroper Proben ist dies im allgemeinen jedoch nicht mehr so¹¹, und die Außerdiagonalelemente der Jones-Matrix müssen bei der Beschreibung berücksichtigt und durch zusätzliche geeignete Messungen bestimmt werden:

¹¹ Bei optisch einachsigen Kristallen können die Außerdiagonalelemente durch geeignete Ausrichtung der optischen Achse in Bezug auf die Meßgeometrie zum Verschwinden gebracht werden [Tho98].

$$\begin{pmatrix} \tilde{E}_{p,refl.} \\ \tilde{E}_{s,refl.} \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} \tilde{R}_{pp} & \tilde{R}_{sp} \\ \tilde{R}_{ps} & \tilde{R}_{ss} \end{pmatrix}}_{\tilde{M}_{Pr.}} \cdot \begin{pmatrix} \tilde{E}_{p,einf.} \\ \tilde{E}_{s,einf.} \end{pmatrix} \quad (2.50)$$

Selbst bei vollständig s - oder p -polarisiertem einfallenden Strahl enthält der reflektierte Strahl also in der Regel s - und p -Komponenten; es tritt eine gewisse Kopplung der p - und s -Moden auf.

In Analogie zur „normalen Ellipsometrie“ (vgl. vorherige Abschnitte) definiert man das übliche ellipsometrische Verhältnis (vgl. (2.1))

$$\tilde{\rho} = \frac{\tilde{R}_{pp}}{\tilde{R}_{ss}} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta}. \quad (2.51)$$

Zusätzlich werden aber weitere zu messende Verhältnisse für die Außerdiagonalelemente der Jones-Matrix definiert, üblicherweise [Elm98, Tho98]

$$\tilde{\rho}_{sp} = \frac{\tilde{R}_{sp}}{\tilde{R}_{ss}} = \tan \Psi_{sp} \cdot e^{i\Delta_{sp}} \quad (2.52)$$

und

$$\tilde{\rho}_{ps} = \frac{\tilde{R}_{ps}}{\tilde{R}_{ss}} = \tan \Psi_{ps} \cdot e^{i\Delta_{ps}}. \quad (2.53)$$

$\tilde{\rho}_{sp}$ und $\tilde{\rho}_{ps}$ werden gemessen, indem vollständig s - bzw. p -polarisiertes Licht auf die Probe eingestrahlt werden (d.h. Eingangspolarisatorstellung $\Theta_p = 90^\circ$ bzw. 0°), $\tilde{\rho}$ wird mit verschiedenen anderen Polarisationszuständen gemessen.

Eine weitergehende Theorie dieser *verallgemeinerten Ellipsometrie* ist beispielsweise in [Schu96] oder mit Anwendungen in [Schu98] zu finden und soll an dieser Stelle nicht weiter vertieft werden.

Um die Anisotropie vollständig charakterisieren zu können (d.h. Orientierung der optischen Achsen, Brechungsindizes entlang dieser Achsen), ist es nötig, die verallgemeinerten ellipsometrischen Parameter unter verschiedenen Einfallswinkeln zu bestimmen (ansonsten hätte man ja mehr Unbekannte als Meßgrößen). Um entscheiden zu können, ob die Differenzen zwischen den Brechungsindizes entlang den verschiedenen Achsen positiv oder negativ sind, ist es darüber hinaus erforderlich, Δ im vollständigen Bereich von 0° - 360° zu bestimmen¹² [Hil98]. Besonders sensitiv auf die Brechungsindexdifferenzen sind (verallgemeinerte) ellipsometrische *Transmissionsmessungen*, eine höhere Sensitivität für die Absolutwerte erreicht man bei ellipsometrischen Reflexionsmessungen [Sas01].

Durch Kombination solcher ellipsometrischen Reflexions- und Transmissionsmessungen und Reflektivitäts- und Transmittivitätsmessungen bei verschiedenen Polarisatorstellungen ist es sogar möglich, *Schichtsysteme* anisotroper Medien vollständig zu charakterisieren. Dies wurde z.B. in [Wag01] eindrucksvoll an gespreiteten LC-Filmen gezeigt: in solchen Filmen kann nicht nur die Doppelbrechung gezielt variiert werden, sondern es kann auch eine z.B. von Unterseite bis Oberseite gezielt variierte Verkippungswinkel- („Tilt“-)Verteilung her-

¹² vgl. auch ¹⁶ auf Seite 23

gestellt werden [Ben00]; diese wurde nebst den übrigen optischen Eigenschaften in der genannten Arbeit präzise vermessen (s. Abb. 2.10).

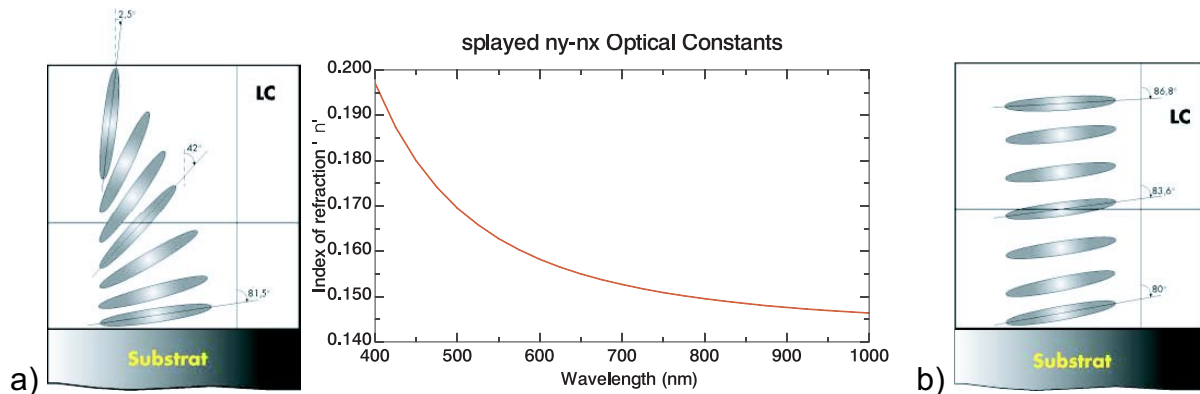


Abb. 2.10: Gemessene Tilt-Verteilung in LC-Film zwischen Substrat und LC-Luft-Grenzfläche bei a) gespreitem LC-Film und b) planarem LC-Film. Bei a) sind auch die gemessenen Brechungsindexdifferenzen (Doppelbrechung) bzgl. der Hauptachsen der LC im gespreiteten LC-Film aufgetragen. (aus [Wag01])

2.1.6 Aufbau des *M-44*[®] von J.A. Woollam Co., Inc.

Das in dieser Arbeit verwendete Ellipsometer *M-44*[®] von J.A. Woollam Co., Inc., ist ein spektrales Ellipsometer mit rotierendem Analysator [Woo98a]: weißes Licht (von einer Xenon-Bogenlampe, durch eine Glasfaser geleitet) trifft durch einen feststehenden Polarisator¹³ auf die Probe; das reflektierte Licht tritt durch einen mit 60 Hz rotierenden Polarisator („Analysator“) in den Detektor (vgl. Abb. 2.11). Dort wird es durch ein Reflexionsgitter¹⁴ spektral zerlegt und bei 44 Wellenlängen im Bereich von 419,5 nm bis 742 nm simultan mit einem Siliziumdiodendetektorarray detektiert.

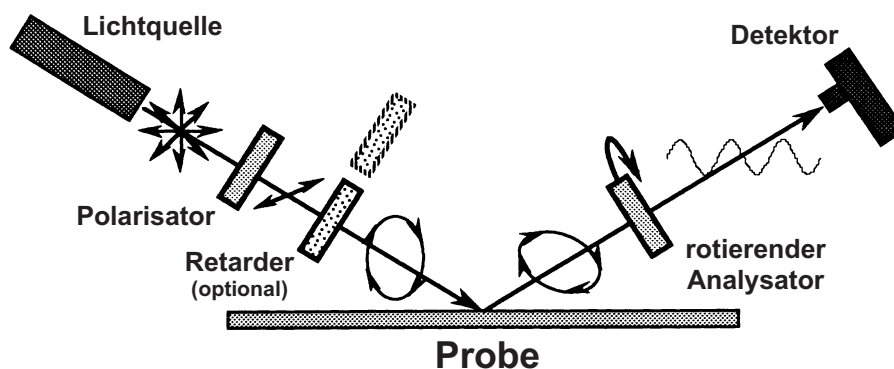


Abb. 2.11: Ellipsometer mit rotierendem Analysator: der Polarisator ist fest, der Analysator dreht sich kontinuierlich um die Strahlachse, ein Retarder (Phasenschieber) kann in den Strahlengang hinter den Polarisator eingesetzt werden, um möglichst zirkular polarisiertes Licht zu erhalten (modifiziert aus [Tom93]).

Ein prinzipielles Problem von Ellipsometern mit rotierendem Analysator ist, daß sie am empfindlichsten sind, wenn zirkular polarisiertes Licht ($\Delta \approx 90^\circ$) auf den Detektor trifft und am

¹³ Calcitkristall in Glan-Taylor-Konfiguration

¹⁴ Gitter mit 600 Strichen/mm

unempfindlichsten bei fast linear polarisiertem Licht ($\Delta \approx 0^\circ, 180^\circ$) [Asp74]. Letzterer Fall tritt beispielsweise dann ein, wenn man ein transparentes Substrat (Glas) verwendet.

Diesem Problem wird beim $M-44^{\text{®}}$ Abhilfe geschaffen, indem ein zusätzlicher Phasenschieber¹⁵ („Retarder“) in den Strahlengang gebracht werden kann, der aus dem zunächst linear polarisierten Licht definiert elliptisch polarisiertes Licht erzeugt und somit Δ wieder in einen für den Detektor empfindlicheren Bereich „verschiebt“.

Ferner ist es bei dieser Art von Ellipsometer nicht möglich, zwischen rechts- und linkszirkular polarisiertem Licht zu unterscheiden, so daß Δ hier nur im Bereich von 0° – 180° (anstatt 0° – 360°) gemessen werden kann (s. S. 10 in Abschnitt 2.1.2)¹⁶.

Abb. 2.12 zeigt eine Skizze des $M-44^{\text{®}}$: das Ellipsometer wird für *ex situ*-Messungen in der Regel auf einer entsprechenden Halterung unter einem Einfallswinkel von 75° verwendet (in der Abb. gezeigt); mit einer entsprechend modifizierten Halterung können jedoch auch *ex situ*-Messungen unter 60° durchgeführt werden (vgl. Abschnitt 3.3.2). Für *in situ*-Messungen besteht neben dieser Halterung auch die Möglichkeit, Lichtquellen- und Detektoreinheit in einen eigenen Versuchsaufbau mit speziellen Halterungen zu integrieren. Hiervon wird insbesondere bei dem experimentellen Aufbau in Kapitel 3 Gebrauch gemacht.

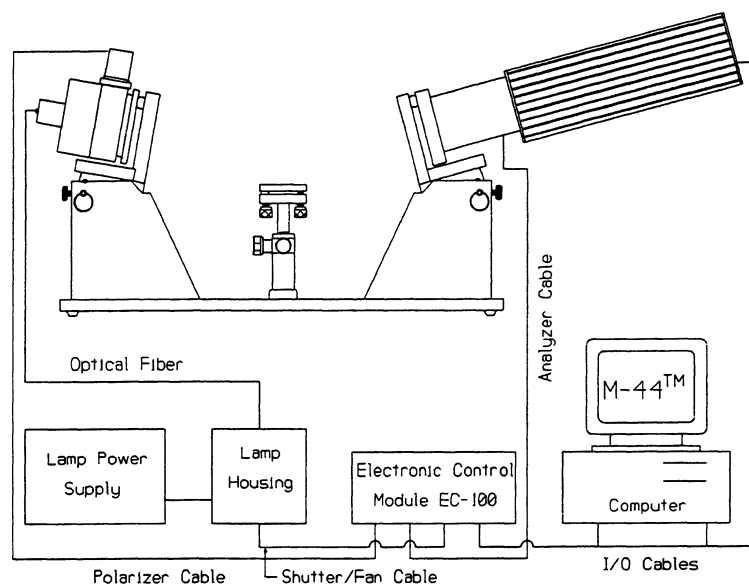


Abb. 2.12: $M-44^{\text{®}}$ -Ellipsometer von J.A. Woollam Co., Inc., auf „*ex situ*-Halteung“ montiert; „Input-Einheit“ (Lichtquelle, Polarisator und optionaler Retarder) hier links, „Output-Einheit“ (rotierender Analysator, Detektoreinheit) rechts (aus [Woo98b])

¹⁵ etwa eine dünne Scheibe eines doppelbrechenden Materials, hier beim $M-44^{\text{®}}$ MgF_2 [Wag99]; bisweilen auch als „Kompensator“ bezeichnet [Ber93]

¹⁶ Abhilfe schaffen kann hier beispielsweise ein variabel einstellbarer Phasenschieber (z.B. der AutoRetarderTM von J.A. Woollam Co., Inc.); hiermit kann durch mehrere Messungen mit verschiedenen Einstellungen letztlich wieder der gesamte Bereich von 0° – 360° erfaßt werden. Das hier zur Verfügung stehende $M-44^{\text{®}}$ ist jedoch nicht mit einem AutoRetarderTM ausgerüstet.

2.2 Optische Frequenzverdopplung (SHG)

Optische Frequenzverdopplung (engl. „second harmonic generation“, SHG) ist eine weitere, sehr oberflächen-/grenzflächensensitive Methode, die auch zur zerstörungsfreien *in situ*-Untersuchung dünner Filme eingesetzt werden kann. Im folgenden sollen die Grundprinzipien dieser nichtlinearen optischen Methode kurz erläutert werden.

In 2.1 wurde vorausgesetzt, daß alle auftretenden elektromagnetischen Felder so klein sind, daß die lineare Elektrodynamik anwendbar ist. Unter diesen Voraussetzungen können sich elektromagnetische Wellen überlagern, ohne sich gegenseitig zu beeinflussen („Superpositionsprinzip“). Ferner bleibt die Frequenz der Wellen erhalten: sie ist innerhalb und außerhalb von Medien die gleiche und wird von Medien nicht beeinflusst, insbesondere entstehen keine neuen Frequenzen.

Bei der Ausbreitung von Licht in Materie induziert das elektrische Feld \vec{E} durch „Auslenkung“ der Elektronen in den Atomen und Molekülen ein Dipolmoment, das mit der gleichen Frequenz oszilliert wie \vec{E} und somit als „Hertzscher Dipol“ wieder ein elektromagnetisches Feld der gleichen Frequenz abstrahlt. Bezeichnet man mit der Polarisation \vec{P} die Summe aller Dipolmomente pro Volumeneinheit, so läuft also mit \vec{E} eine Polarisationswelle \vec{P} mit gleicher Frequenz ω durch das Medium. Im einfachsten Falle (d.h. insbesondere bei kleinen elektrischen Feldern) gilt dabei ein linearer Zusammenhang:

$$\vec{P}(\omega) = \varepsilon_0 \bar{\chi}^{(1)}(\omega) \cdot \vec{E}(\omega), \quad (2.54)$$

wobei ε_0 = Dielektrizitätszahl des Vakuums
 $\bar{\chi}^{(1)}$ = elektrische Suszeptibilität (Matrix).

Bei hohen Feldstärken (z.B. bei denen, die mit Lasern erzeugt werden können), macht sich jedoch die Anharmonizität des Potentials bemerkbar, in dem die Elektronen gebunden sind. Zu dem linearen Term in (2.54) kommen Terme höherer Ordnung hinzu:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \left(\bar{\chi}^{(1)} \cdot \vec{E} + \bar{\chi}^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \bar{\chi}^{(3)} : \vec{E}\vec{E}\vec{E} \right), \quad (2.55)$$

wobei die $\bar{\chi}^{(n)}$ ($n=1,2,3,\dots$) Tensoren ansteigender Stufen sind, also beispielsweise $\bar{\chi}^{(2)}$ ein Tensor 3. Stufe mit $3^3=27$ Tensorelementen.

Bei den in dieser Arbeit angesprochenen SHG-Experimenten sind die auftretenden Felder noch so klein, daß außer dem quadratischen Term alle höheren Terme vernachlässigt werden können. Ferner sind die linear optischen Effekte an dieser Stelle nicht von Interesse, so daß es genügt, sich auf den quadratischen Beitrag zu beschränken [Str01]:

$$\vec{P}^{(2)} = \varepsilon_0 \left(\bar{\chi}^{(2)} : \vec{E}\vec{E} \right), \text{ d.h.} \quad (2.56)$$

$$P_i^{(2)} = \varepsilon_0 \sum_{j,k} \chi_i^{(2)} E_j E_k \quad (2.57)$$

Für eine ebene monochromatische Welle der Form (analog (2.6))

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cos(\vec{k}\vec{r} - \omega t) \quad (2.58)$$

mit dem Wellenvektor \vec{k} kann man (2.56) vereinfachen zu

$$\vec{P}^{(2)} = \frac{\varepsilon_0}{2} \left(\bar{\chi}^{(2)} : \vec{E}_0 \vec{E}_0 + \bar{\chi}^{(2)} : \vec{E}_0 \vec{E}_0 \cos(2\vec{k}\vec{r} - \underline{\underline{2\omega t}}) \right). \quad (2.59)$$

Bei nicht verschwindendem $\bar{\chi}^{(2)}$ entsteht also eine sich ebenfalls ausbreitende Welle mit der *doppelten* Frequenz 2ω .

Für ein inversionssymmetrisches Medium ist ferner $\bar{\chi}^{(2)}$ invariant unter dem Inversionsoperator \mathfrak{I} , also

$$\mathfrak{I}(\bar{\chi}^{(2)}) = \bar{\chi}^{(2)}. \quad (2.60)$$

Mit
$$\mathfrak{I}(\vec{E}) = -\vec{E}, \quad \mathfrak{I}(\vec{P}) = -\vec{P} \quad (2.61)$$

folgt durch Anwendung von \mathfrak{I} auf (2.56)

$$-\vec{P}^{(2)} = \varepsilon_0 \bar{\chi}^{(2)} : (-\vec{E})(-\vec{E}) = \vec{P}^{(2)} \quad (2.62)$$

und damit
$$\bar{\chi}^{(2)} \equiv 0. \quad (2.63)$$

Innerhalb eines inversionssymmetrischen Mediums kann somit keine Frequenzverdopplung stattfinden. Sie tritt also in diesem Fall nur dort auf, wo die Inversionssymmetrie gebrochen ist; dies ist insbesondere an der *Grenzfläche* zu einem anderen Medium der Fall. Hierin liegt (bei entsprechender Wahl der Medien) die extrem hohe Grenzflächensensitivität der Methode.

Obige Überlegungen zeigen jedoch auch, daß man bei der Charakterisierung dünner Filme auch bei einem homogenen, isotropen Substrat bereits von diesem Substrat selbst einen SHG-Beitrag erhält, der zu einem etwaigen Beitrag des Filmes hinzukommt. Dies ist bei der Auswertung entsprechend zu berücksichtigen. Auf die detailliertere Auswertung entsprechender Meßsignale soll in dieser Arbeit jedoch nicht weiter eingegangen werden (s. z.B. [Str01, Fic02]).

2.3 Spannungsdoppelbrechung

Optisch isotrope Materialien wie z.B. Gläser können künstlich anisotrop gemacht werden, indem sie beispielsweise elektrischen Feldern, magnetischen Feldern oder auch mechanischen Spannungen (durch Druck, Zug, Biegung, Temperaturgradienten) ausgesetzt werden. Unter diesen Bedingungen kommt es wie bei anisotropen Kristallen zu einer Doppelbrechung des Lichtes, d.h. der Brechungsindex des Materials hängt von Ausbreitungsrichtung und Polarisation eines sich ausbreitenden Lichtstrahles ab bzw. die Polarisation eines durch das Medium sich ausbreitenden Lichtstrahles wird geändert. Im folgenden soll die durch mechanische Spannungen induzierte Doppelbrechung näher betrachtet werden.

Dieses Phänomen kann leicht sichtbar gemacht werden, wenn man ein Glas zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren betrachtet und es entsprechend beansprucht: ohne Beanspruchung kommt zunächst kein Licht durch die gekreuzten Polarisatoren; übt man jedoch Spannungen auf das Glas aus, so führt die dadurch induzierte Doppelbrechung i.a. zu einer Änderung der Lichtpolarisation beim Durchgang durch das Glas und damit zu einer Aufhellung des Bildes hinter dem zweiten Polarisator. In Abb. 2.13 ist dies für die Biegung eines Glasstabes und ein zwischen zwei Punkten eingespanntes Glasstück zu sehen.

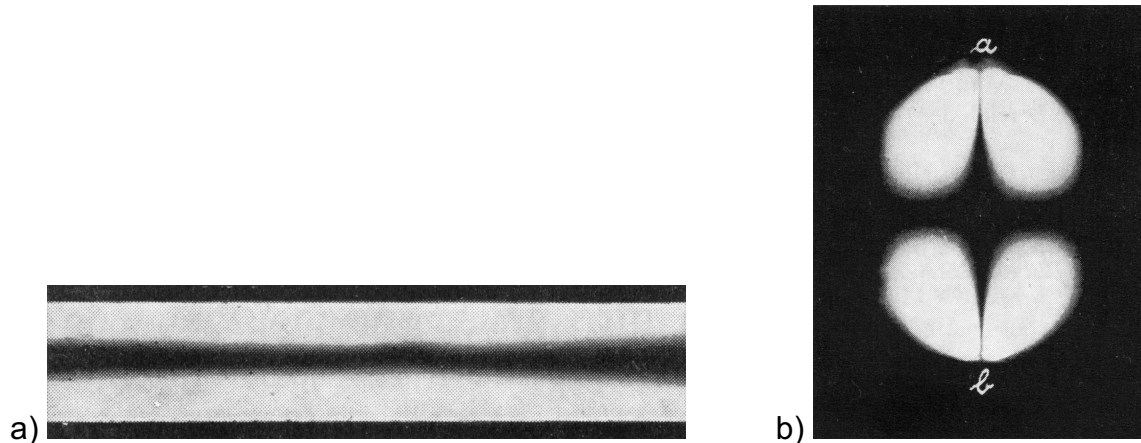


Abb. 2.13: (Isotropes) Glas, das mechanischen Spannungen ausgesetzt ist, durch zwei gekreuzte Polarisatoren betrachtet: a) ein gebogener Glasstab: im oberen Bereich wirkt ein Zug, im unteren ein Druck; in der Mitte gibt es eine *neutrale Faser*, in der keine Spannungen wirken und die deshalb dunkel bleibt; b) ein rechteckiges Glasstück, das zwischen den Punkten „a“ und „b“ eingespannt ist (aus [Ber93]).

Die Entstehung der Spannungsdoppelbrechung wird anschaulich auf atomarer/molekularer Ebene klar: durch ausgeübten Druck werden die Teilchen dichter aneinander gepreßt, die Teilchendichte also in Richtung des Druckes erhöht und damit einhergehend auch der Brechungsindex; ein Zug bewirkt eine Verringerung der Dichte und somit eine Erniedrigung des Brechungsindex.

Für die Brechungsindizes n_{\parallel} und n_{\perp} von parallel bzw. senkrecht zur Richtung der mechanischen Spannung σ polarisiertem Licht kann man schreiben

$$n_{\parallel} = n_0 + \Delta n_{\parallel} \quad (2.64)$$

bzw.
$$n_{\perp} = n_0 + \Delta n_{\perp}, \quad (2.65)$$

wobei n_0 der Brechungsindex des isotropen Glases und $\Delta n_{\parallel,\perp}$ die jeweiligen spannungsinduzierten Änderungen der Brechungsindizes sind. Bei kleinen Spannungen σ gilt

$$\Delta n_{\parallel,\perp} \sim \sigma. \quad (2.66)$$

Die Proportionalitätskonstanten in (2.66) heißen *spannungsoptische Koeffizienten*, die man allgemeiner definiert gemäß

$$K_{\parallel,\perp} = \frac{dn_{\parallel,\perp}}{d\sigma}. \quad (2.67)$$

Die Spannungsdoppelbrechung wird charakterisiert durch die Differenz von K_{\parallel} und K_{\perp} ; für kleine Spannungen σ gilt nach (2.64) bis (2.67):

$$n_{\parallel} - n_{\perp} = \Delta n_{\parallel} - \Delta n_{\perp} = K \cdot \sigma, \quad (2.68)$$

mit $K = K_{\parallel} - K_{\perp}$ (ebenfalls als *spannungsoptischer Koeffizient* bezeichnet [Scho96]).

Abb. 2.14 zeigt Werte für die Brechungsindexänderung bei Druck-/Zugspannung bei zwei verschiedenen Glassorten. So ist beispielsweise bei dem dargestellten Boro-Silikatglas die Spannungsdoppelbrechung $n_{\parallel} - n_{\perp}$ groß, während die absolute Änderung von n vergleichsweise gering ist; beim Alkali-Blei-Silikatglas ist die absolute Änderung groß bei geringer Doppelbrechung.

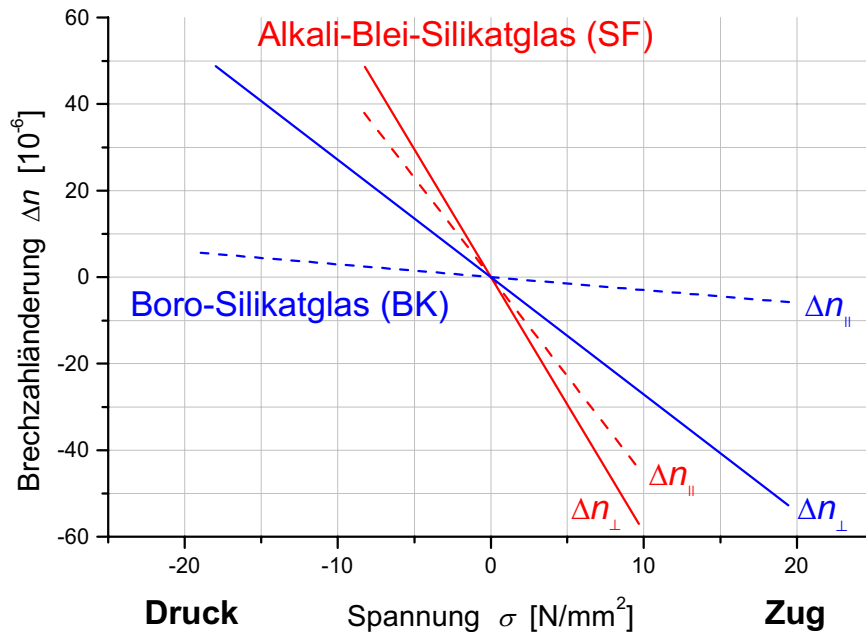


Abb. 2.14: Durch mechanische Spannung induzierte Brechungsindexänderung parallel und senkrecht zur Spannungsrichtung in Boro-Silikatglas und Alkali-Blei-Silikatglas (nach [Scho96])

Typische Werte für den spannungsoptischen Koeffizienten K , insbesondere auch bei den in dieser Arbeit verwendeten Glassorten, sind in Tab. 2.1 angegeben:

	$K [10^{-6} \text{ mm}^2/\text{N}]$
N-BK7	2,77
SF10	1,95
N-LASF31	1,10
SF57	0,02

Tab. 2.1: Spannungsoptische Koeffizienten ausgewählter Schott-Glassorten bei $\lambda = 589,3 \text{ nm}$ [Scho99]

2.4 Polymere

Ein „Polymer“ ist nach den griechischen Worten „poly“=viel und „meros“=Teil ein Molekül aus „vielen Grundbausteinen“. Nach einer Definition von IUPAC (=„International Union of

Pure and Applied Chemistry“, Internationale Union für Reine und Angewandte Chemie) ist ein Polymer „eine Substanz, die aus solchen Molekülen aufgebaut ist, in denen eine Art oder mehrere Arten von Atomen oder Atom-Gruppierungen wiederholt aneinander gereiht sind“ [Röm95]; von Staudinger wurde für solche Moleküle der Begriff „Makromoleküle“ eingeführt [Sta22]. Die sich wiederholenden Atome und Atom-Gruppierungen bezeichnet man als „konstitutionelle Einheiten“; die kleinsten konstitutionellen Einheiten, mit denen sich ein Makromolekül (mit Ausnahme von Anfang und Ende) vollständig beschreiben läßt, werden „konstitutionelle Repetiereinheiten“ genannt.

Polymere bestehen dabei aus so vielen konstitutionellen Einheiten, daß sich ihre Eigenschaften durch Hinzufügen oder Wegnahme weniger solcher Einheiten nicht wesentlich ändern. Ihre Eigenschaften gehen oft kontinuierlich aus den Eigenschaften kurzer Moleküle hervor, quasi als „Grenzfall“ für sehr hohe Molmassen; betrachtet man als einfaches Beispiel die homologe Reihe der Alkane $\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{H}$ ($n=1,2,\dots$; „Methan“, „Ethan“, ...) bis zu sehr großen n („Polymethylen“¹⁷), so nimmt beispielsweise die Siedetemperatur und Schmelzviskosität kontinuierlich mit n zu; die Schmelztemperatur und die Reißfestigkeit werden mit hohem n praktisch konstant, vgl. Abb. 2.15.

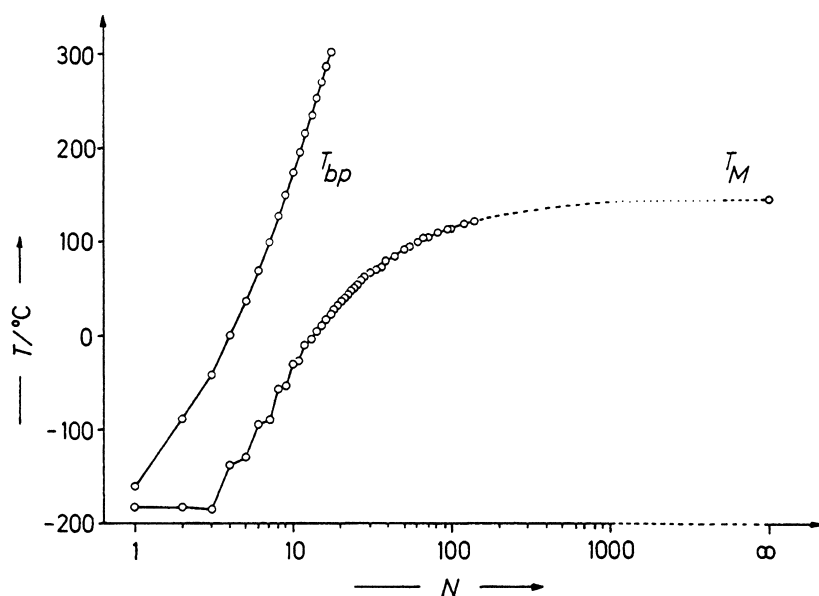


Abb. 2.15: Abhängigkeit der Siedetemperatur T_{bp} und der Schmelztemperatur T_M bei Alkanen $\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{H}$ von n : während T_{bp} kontinuierlich mit n steigt, erreicht T_M einen Grenzwert von $T_{M,\infty} \approx 145$ °C für $n \rightarrow \infty$ (aus [Eli90]).

Ein wesentlicher Unterschied zwischen langen Polymeren und kurzkettigen Molekülen besteht darin, daß die Moleküle bei langer Kettenlänge miteinander *verknäulen* können, was den Zusammenhalt des Polymers drastisch verstärkt. Daraus resultiert einerseits eine erheblich stärkere Zugfestigkeit als bei kurzkettigen Molekülen (im festen Zustand); andererseits führt dies zu einer wesentlichen Erhöhung der Viskosität der Polymerschmelze. [Spe01]

Polymere bestehen herstellungsbedingt stets aus einer Reihe verschieden langer Moleküle; man kennzeichnet sie durch eine *mittlere Masse* und ihre *Massenverteilung*. Die Zusammensetzung dieses „Gemisches“ aus verschiedenen Kettenlängen beeinflusst wesentlich die Eigenschaften des Polymers: so tragen die langkettigen Bestandteile insbesondere zur Zugfestigkeit

¹⁷ „Polyethylen“, wenn als konstitutionelle Einheit $-(\text{CH}_2\text{CH}_2)-$ statt $-(\text{CH}_2)-$ betrachtet wird, also $-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-$

bei und erhöhen die Schmelzeviskosität, während die kurzkettigen das Polymer biegsamer, „weicher“ machen.

Um die Eigenschaften der Polymere hinsichtlich ihrer technologischen Anwendungen gezielt zu verändern, werden ihnen verschiedene Zusatzstoffe (Additive) beigemischt, wie z.B. Füllstoffe, Weichmacher, Farbstoffe, Antioxidantien, Gleitmittel, Entformungsmittel, u.a. Dabei kann der Anteil der Additive (insbesondere bei den Füllstoffen) den Polymeranteil am „fertigen Gemisch“ („Compound“¹⁸) deutlich übersteigen. Die Additive können im Polymer molekular gelöst sein¹⁹ oder in der Matrix des Polymers physikalisch dispergiert. [Eli92]

In das Polymer eingearbeitete Additive befinden sich häufig nicht im thermodynamischen Gleichgewicht mit der umgebenden Matrix des Polymers, so daß das System versucht, sich zu entmischen. Die Additive können dabei an der Oberfläche des Polymers segregieren. Je nach Mischungsverhältnis, Viskosität, Temperatur, Umgebung (Gase, Flüssigkeiten, Festkörper), usw. kann dieser Vorgang schnell vonstatten gehen oder zum Teil auch sehr lange dauern; dabei kann die Segregation erwünscht (z.B. bei Gleitmitteln, Entformungsmitteln) oder unerwünscht sein (z.B. bei Weichmachern).

Chemische und physikalische Eigenschaften des in dieser Arbeit untersuchten Polycarbonats sind detaillierter im Kapitel 3 zu finden, eine Übersicht über die eingesetzten Additive (Entformungsmittel) in Anhang 7.1.

¹⁸ Dies ist der in der Kunststoff-Industrie übliche Begriff; in anderen Branchen werden teilweise andere Bezeichnungen verwendet (z.B. „Formulierung“) [Eli92].

¹⁹ Dies ist bei den in dieser Arbeit (Kapitel 3) untersuchten Entformungsmitteln stets der Fall [Ebe01].

3 *In situ*-Ellipsometrie an Polycarbonat-Schmelzen

Um *in situ* die Vorgänge an der Grenzfläche zwischen einer Polymerschmelze und einer (oxidierten) Metalloberfläche (bzw. zunächst auch Glas) mit optischen Methoden untersuchen zu können, wurde bereits in der Diplomarbeit [Bas99] eine geeignete Versuchsanordnung entwickelt. Sie wurde speziell für ellipsometrische Messungen optimiert.

In der vorliegenden Arbeit wurde diese Apparatur (mit geringen, notwendig gewordenen Modifikationen) für ellipsometrische *in situ*-Messungen an verschiedenen Makrolon[®]-Compounds (Polycarbonat) der Bayer AG, Uerdingen, zur Untersuchung des Segregations- und Entformungsverhaltens eingesetzt.

Dazu wurden zunächst Experimente bei konstanter Schmelztemperatur unter Einfluß von Scherkräften durchgeführt. Um die Empfindlichkeit auf die Segregation eines dünnen Filmes abschätzen zu können, wurde zuvor ein Versuch mit einem definierten Film an der Grenzfläche Schmelze/Glas gemacht.

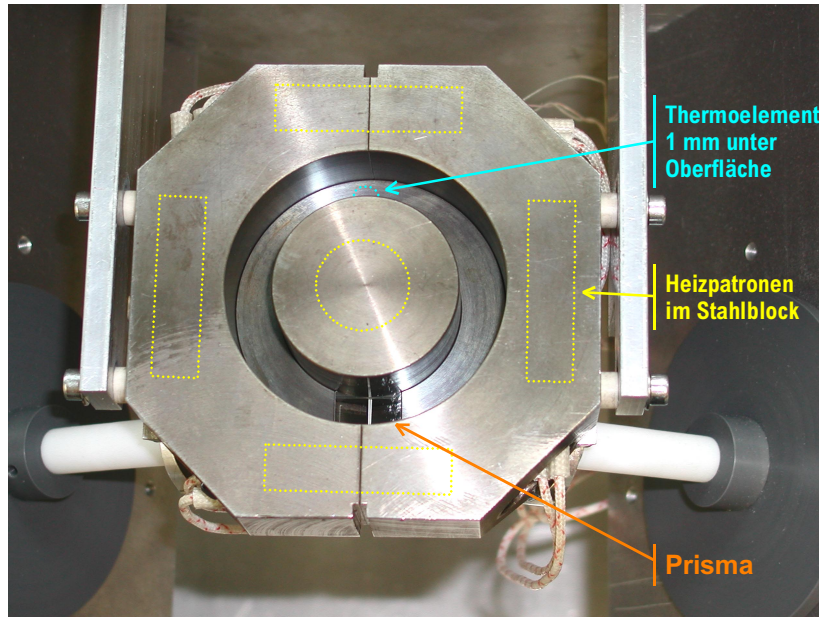
Weiterhin wurden auftretende Phänomene beim Abkühlen der Schmelze bis weit unterhalb der Glasübergangstemperatur untersucht. Insbesondere diese Experimente lieferten interessante Ergebnisse, die zur Entwicklung eines neuen Schnelltestverfahrens für neue Entformungsmittel herangezogen werden können.

3.1 Experimenteller Aufbau

Der grundlegende Aufbau der Meßapparatur ist in [Bas99] ausführlich beschrieben. An dieser Stelle sollen die wichtigsten Merkmale nochmals kurz dargestellt werden: Das Kernstück der Apparatur ist ein Metallblock mit einer „Rinne“, in die das jeweilige Polymer eingefüllt und geschmolzen werden kann (s. Abb. 3.1, S. 31). Im vorderen Bereich der Rinne wird ein 60°-Glasprisma als „Meßfenster“ eingesetzt. Der gesamte Metallblock kann durch Heizpatronen (Typ „Firerod“ von Watlow Electric GmbH, Kronau) auf die jeweils benötigte Temperatur (meist ca. 300 °C) aufgeheizt werden; die Temperaturregelung erfolgt mit einem Temperaturregler (R2400 von Gossen-Metrawatt GmbH, Nürnberg), der über ein Ni/Cr-Ni-Thermoelement im hinteren Bereich der Rinne die Temperatur erfaßt und die Stromversorgung (SM7002-D von Delta Elektronik BV, Zierikzee, Niederlande) der Heizpatronen steuert.

Dieser Hauptteil der Apparatur wird an einem entsprechenden Haltegerüst befestigt, an dem auch Halterungen für Lichtquellen- und Detektionseinheit des Ellipsometers befestigt sind. Die Teile sind so montiert, daß der Lichtstrahl des Ellipsometers senkrecht auf die Seitenfläche des Prismas trifft (und somit unter 60° auf die Grenzfläche Prisma-Schmelze; vgl. Skizze bei Abb. 3.2), um eine Polarisationsänderung bei Ein- und Austritt am Prisma zu verhindern.

Um Scherkräfte auf die Schmelze auszuüben, kann ein Metallring in die Rinne auf die Schmelze gesetzt werden, der über einen entsprechenden Motor gedreht werden kann. Diese „Schereinheit“ wird bei Bedarf über dem Hauptteil montiert und kann bis auf die Schmelze heruntergefahren werden (s. Abb. 3.2). Die Drehzahl des Motors (und damit die in der Schmelze verursachte Schergeschwindigkeit) wird mit einem Tacho erfaßt und kann über einen Linearkontroller eingestellt und konstant gehalten werden (von Faulhaber Motoren, Schönaich). Es können dabei Schergeschwindigkeiten von über 10^2 s^{-1} erreicht werden.^{20 (S. 32)}



wichtigste Daten:

Stahlblock:

Außenmaß (ohne Schrägen)
100 x 100 x 50 mm³,
aus Werkzeugstahl 1.2316

Rinne:

Ø außen 60 mm,
Ø innen 40 mm,
Tiefe 20 mm

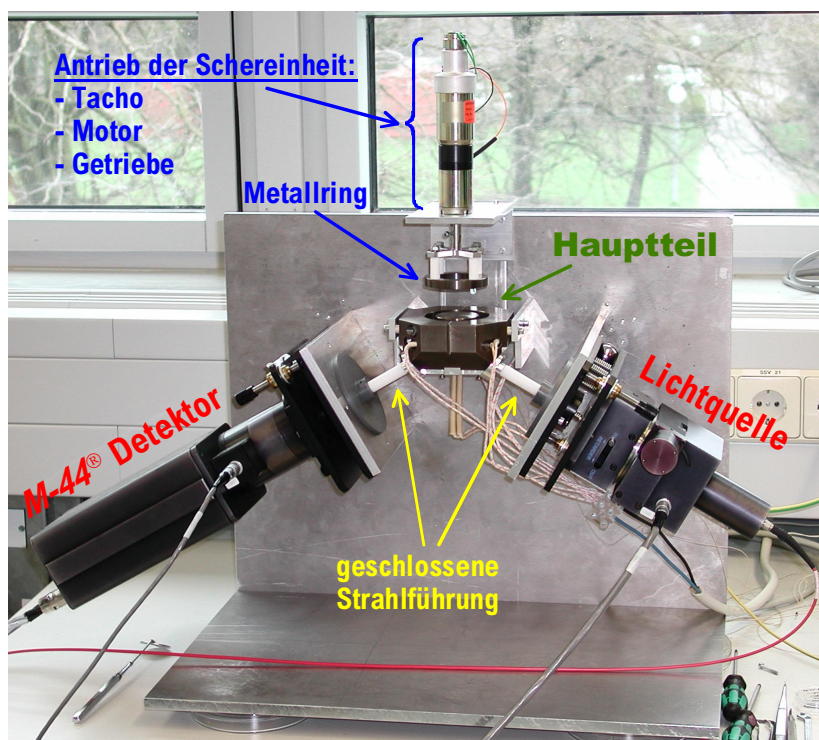
Prisma:

Kantenlänge 15 mm,
Dicke 13 mm

Heizpatronen:

5 x 100 W

Abb. 3.1: Kernstück der Meßapparatur: aufheizbarer Stahlblock mit Rinne für Polymer. Das als Fenster eingesetzte (auswechselbare) 60°-Prisma ist zu sehen; die Positionen von Heizpatronen und Ni/Cr-Ni-Thermoelement sind eingezeichnet. Das Teil ist (v.a. zum Ein- und Ausbau des Prismas) in vier präzise miteinander verschraubbare Einzelteile zerlegbar (zwei äußere Hälften, mittlerer runder Kern und ein geschlitzter Ring, der den Boden der Rinne und gleichzeitig Halterung des Prismas bildet).



wichtigste Daten der Schereinheit:

Motor:

Anhaltmoment: 510 mNm,
Leerlaufdrehzahl: 5300 min⁻¹

Getriebe:

Planetengetriebe 93:1

→ nach Getriebe (bei Ring):

Anhaltmoment: ~ 50 Nm,
Leerlaufdrehzahl: ~ 60 min⁻¹

Strahlengang im Hauptteil:

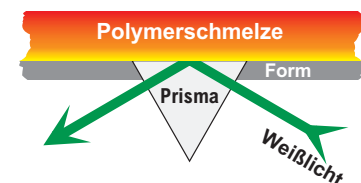


Abb. 3.2: Gesamte Meßapparatur: Lichtquelle und Detektor des M-44®-Ellipsometers sind unter einem Einfallswinkel von 60° zum Hauptteil in der Mitte angeordnet, so daß der Lichtstrahl senkrecht auf das als Fenster dienende Prisma im Hauptteil auftrifft und dadurch keine Veränderung der Polarisierung auftritt. Der Lichtstrahl selbst wird durch Röhren weitestgehend „abgeschlossen“ geführt. Die „Schereinheit“ über dem Hauptteil kann nach unten in die Rinne des Hauptteils gefahren werden, so daß der Metallring dieser Einheit auf der Schmelze gedreht werden kann. Rechts neben dem Foto ist nochmals der Strahlengang im Hauptteil skizziert.

Die wichtigsten experimentellen Parameter (in der Regel Temperatur der Apparatur, momentane Heizspannung, Raumtemperatur) werden stets mit einem x-t-Schreiber (von Siemens) protokolliert. Dabei wird die Heizspannung direkt am Ausgang der Stromversorgung für die Heizpatronen abgegriffen; die Temperaturen werden wieder über Ni/Cr-Ni-Thermoelemente erfaßt, danach jedoch von einer entsprechenden Elektronik in eine der Temperatur (in °C) proportionale Spannung für den x-t-Schreiber umgewandelt (s. Abb. 3.3). Das Thermoelement, mit dem die Temperatur der Apparatur protokolliert wird, sitzt an gleicher Stelle in der Apparatur wie das Thermoelement für den Temperaturregler (s. Abb. 3.1).

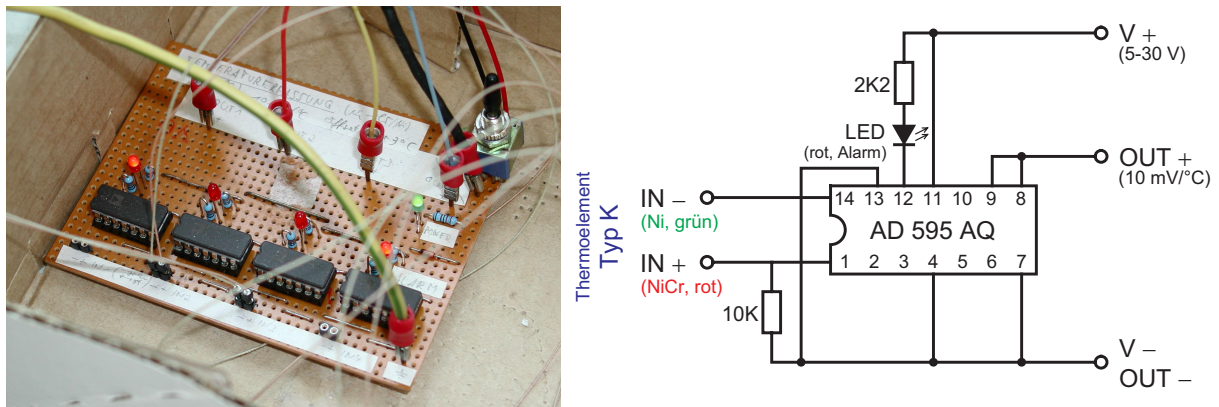


Abb. 3.3: Temperaturerfassung: Der AD 595 AQ (von Analog Devices) wird gemäß nebenstehendem Schaltplan zur Erfassung der Temperatur über ein Ni/Cr-Ni-Thermoelement verwendet [Ele92]. Er besitzt eine 0°-Referenz und eine Schaltung zur Kompensation mit einem voreingestellten Verstärker. Sein Ausgang liefert eine Gleichspannung von 10 mV/°C; die Kalibrierengenauigkeit beträgt $\pm 3^\circ\text{C}$ (konstanter Offset) [Ana97]. In der auf dem Bild zu sehenden Schaltung werden vier solche Einheiten parallel betrieben; somit stehen vier unabhängige Temperatur-Meßstationen zur Verfügung.

Als wesentliche Modifikation gegenüber [Bas99] wurde eine „geschlossene Strahlführung“ ergänzt (vgl. Abb. 3.2): der Lichtstrahl wird auf dem Weg von Lichtquelle zu Prisma sowie vom Prisma zum Detektor durch Röhren geleitet, so daß die Luftkonvektion im Strahlengang in der Umgebung des Hauptteils stark verringert wird; ebenso wird das Hauptteil bei abgenommener Schereinheit mit einer Stahl- oder Glasplatte abgedeckt, um auch die Konvektion oberhalb des Prismas zu reduzieren. Dies ist nötig, da ansonsten die starke Luftkonvektion bei rund 300°C zu einem erheblich stärkeren Rauschen der Meßdaten führen würde. In Abb. 3.4 (S. 33) sind Messungen an der Apparatur mit offener und mit geschlossener Strahlführung sowie mit Abdeckung zu sehen, die den Einfluß der Luftkonvektion deutlich demonstrieren.

Als Glas für das Fenster wird SF10 bzw. N-LASF31²¹ (Schott Glas, Mainz) eingesetzt. Das höher brechende N-LASF31 ($n_d \approx 1,881$ ²² [Scho99]) wird bei allen Messungen eingesetzt, bei denen direkt an der unbeschichteten Glas-Polycarbonat-Grenzfläche gemessen wird, da bei diesem Glas unter dem Einfallswinkel von 60° Totalreflexion an der Grenzfläche auftritt (vgl. Überlegungen zum Auftreten der Totalreflexion in [Bas99]). Eine Messung unter Totalreflexion erwies sich als unabdingbar, da man andernfalls auch von der Polycarbonat-Oberfläche undefinierbare, störende Reflexe erhält, sowohl bei Kontakt zu Luft als auch in Kontakt mit

²⁰ Schergeschwindigkeit = Geschwindigkeitsgradient = $\frac{dv}{dz}$, wobei v = Geschwindigkeit \perp z

²¹ ältere Chargen von Schott als „LaSF N31“ bezeichnet

²² n_d ist der Brechungsindex bei der gelben Heliumlinie mit $\lambda = 587,56$ nm (übliche Angabe von Schott)

der Schereinheit. Selbst starkes Aufrauhen (Sandstrahlen) des Metallrings der Schereinheit genügt nicht, um die Reflexe beim Einsatz der Schereinheit zu unterdrücken; das Polycarbonat fließt offenbar nicht genügend tief in die Mikrostrukturen hinein.

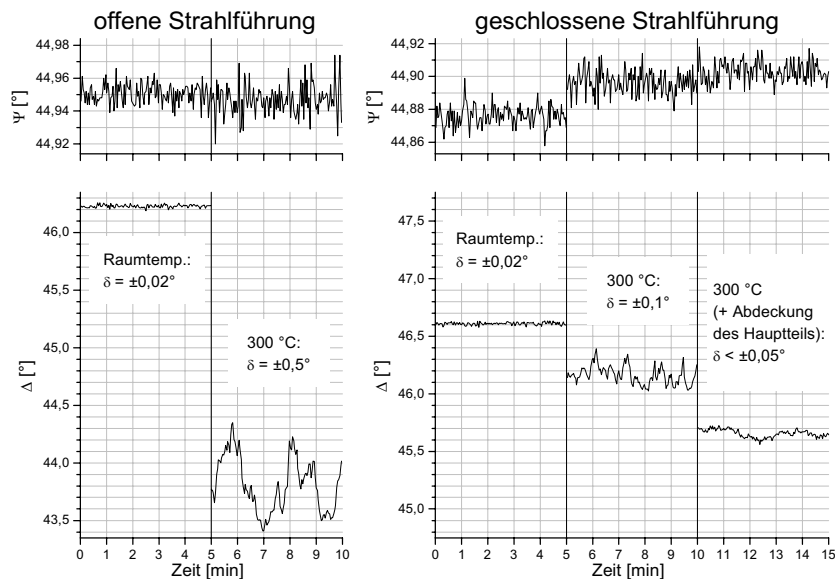


Abb. 3.4: Reduktion des thermischen Rauschens durch „geschlossene Strahlführung“: Messungen an einem SF10-Prisma an Luft (d.h. ohne Polymerschmelze), links ohne und rechts mit „geschlossener Strahlführung“, jeweils bei Raumtemperatur und bei 300 °C. Man erkennt, daß sich (zusammen mit einer Abdeckung des Hauptteils) eine Reduktion des Rauschens bei 300 °C um eine Größenordnung (Faktor 10) erreichen läßt.

Bei Messungen, bei denen das Fenster so dick (mit Metall) beschichtet eingesetzt wird, daß man nicht mehr „direkt hindurch“ sehen kann und somit Oberflächenreflexe des Polycarbonats nicht mehr auftreten können, wird das preisgünstigere SF10 ($n_d \approx 1,728$ [Scho99]) eingesetzt.

3.2 Allgemeine Vorbereitung der Experimente, Meßparameter

In den folgenden Abschnitten werden all diejenigen Vorbereitungen beschrieben, die stets bei allen Experimenten an Polycarbonat-Schmelzen getroffen wurden.

3.2.1 Reinigung und Aufbau der Apparatur

Vor Beginn eines jeden Experimentes muß das (zerlegt gereinigte) Hauptteil der Apparatur wieder zusammengesetzt und in die Halterungen eingebaut werden. Dazu wird es zunächst noch mit Aceton abgewischt, um sicherzustellen, daß insbesondere der innere Teil, mit dem die Schmelze in Berührung kommt, frei von Verunreinigungen ist.

Die beiden äußeren Hälften (s. Abb. 3.1) werden als erstes mit Hilfe von Paßstiften wieder exakt miteinander verschraubt und bereits samt Heizpatronen in die Halterungen eingesetzt. Nach Einlegen und Fixieren des geschlitzten Ringes („Boden der Rinne“ und „Prismenhalterung“) werden die Teile der „geschlossenen Strahlführung“ sowie Lichtquellen- und Detektionseinheit des Ellipsometers angebaut; die Feinausrichtung (Position, Verkippung) der Ein-

heiten des Ellipsometers wird gegebenenfalls korrigiert, um den gewünschten Strahlverlauf sicherzustellen.

Nun wird – mit Hilfe eines geeigneten Waferstückchens – die „Kalibrierung“ des Ellipsometers durchgeführt (vgl. S. 11, Abschnitt 2.1.2) und der Einfallswinkel etc. bestimmt (Näheres dazu s. 3.2.3). Hierzu wird das Waferstückchen „kopfüber“ auf die Prismenhalterung gelegt, so daß die Lage seiner zu messenden Oberfläche genau der Lage der späteren Grenze Prisma-Luft bzw. Prisma-Schmelze entspricht (vgl. Abb. 3.5).

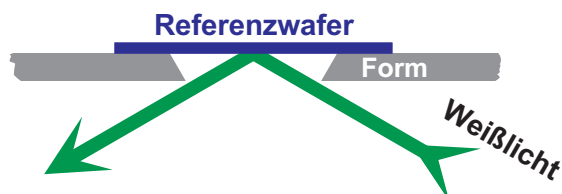


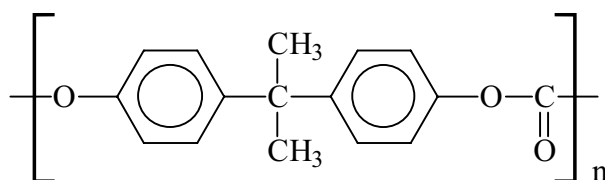
Abb. 3.5: Kalibrierung des Ellipsometers an Versuchsausrüstung mittels „Referenzwafer“ (polierter Si-Wafer mit 20-30 nm SiO₂-Film) auf Prismenhalterung ohne Prisma; Skizze des Strahlenganges (vgl. auch Abb. 3.2).

Zuletzt wird das Prisma als Fenster in den geschlitzten Ring eingesetzt, der mittlere runde Kern montiert und die Temperaturfühler in der Apparatur fixiert. Für jedes Experiment wird stets ein neues Prisma verwendet, das unmittelbar vor dem Einsetzen noch mit Isopropanol p.a. abgewischt wird (lediglich mit Metall beschichtete Prismen werden nicht mehr abgewischt, da sie zuvor bereits ausgiebig gereinigt wurden, s. 3.5.2).

Nach jedem Experiment mit einer Polycarbonat-Schmelze wird das Hauptteil der Apparatur noch in heißem Zustand wieder ausgebaut und zerlegt (in kaltem Zustand „verbacken“ die Teile zu stark miteinander). Die Einzelteile werden in Chloroform eingelegt, bis sich das Polycarbonat vollständig gelöst hat. Danach werden die Teile nochmals mit Chloroform abgewischt.

3.2.2 Vorbereitung des Polycarbonats

Bei Makrolon[®] handelt es sich um ein lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol-A; die überwiegend verwendeten Typen „Makrolon[®] KU 1-1266“ und „Makrolon[®] CD 2005“ werden als „besonders leichtfließend“ eingestuft, der ebenfalls verwendete Typ „Makrolon[®] 2808“ als „mittelviskos“ [Bay94,Bay97a,Bay97b]:



Makrolon[®] (entsprechend auch Makrolon[®]-Mischungen mit verschiedenen Additiven, „Compounds“) nimmt Wasser/Feuchtigkeit auf (unter Normalbedingungen ca. 0,15%, in Wasser bis zu 0,35% [Bay94,Bay97a,Bay97b]). Um das Entstehen von unzähligen störenden Wasserdampfbläschen und Schlieren in der Schmelze zu verhindern, ist es daher notwendig, das Makrolon[®] zu trocknen.

Die verwendeten Compounds (Granulatform; Korngröße typischerweise wenige Millimeter) werden daher in der Regel über Nacht, mindestens jedoch 4 Stunden im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet (gemäß Bayer-Empfehlungen [Bay95]). Den Erfolg der Trocknung, d.h.

den Trockenheitsgrad, kann man leicht mit dem „TVI-Test“ [Bay96] überprüfen: einige Körner des zu testenden Granulats werden zwischen zwei Glasobjektträgern auf eine Heizplatte bei der typischen Verarbeitungstemperatur (270-300 °C) gelegt und durch leichten Druck auf einen Durchmesser von ca. 1 cm gebracht; nach kurzer Verweilzeit entstehen bei nicht genügend getrocknetem Granulat kleine Bläschen (s. Abb. 3.6).

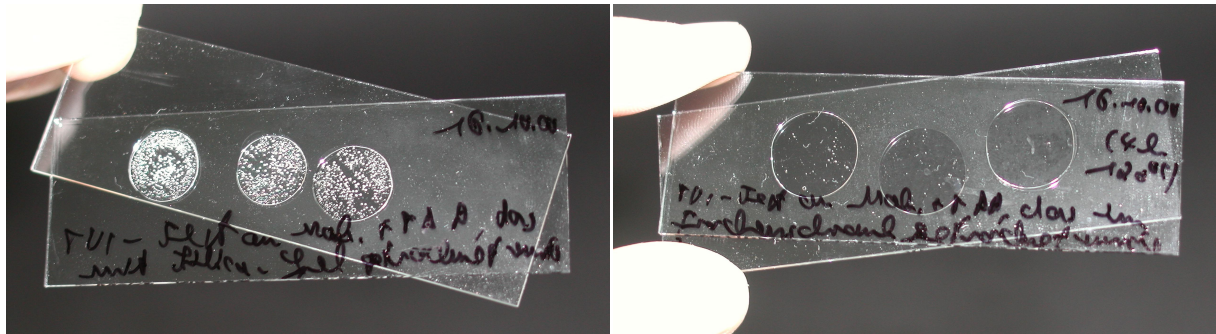


Abb. 3.6: „TVI-Test“: zwischen Glasobjektträgern geschmolzene und flach gedrückte Makrolon[®]-Körner; links: sehr viele Blasen → Granulat ist *feucht* (Ausgangszustand bei Lagerung an Luft²³); rechts: nahezu blasenfrei → Granulat ist *fast vollständig getrocknet* (Zustand nach 4 h bei 120 °C im Trockenschrank).

Das Granulat wird stets erst unmittelbar vor dem Einsatz im Experiment aus dem Trockenschrank genommen, da der Feuchtigkeitsgehalt bereits nach ca. 20 min an Luft sichtbar (TVI-Test) zunimmt.

Zum Experiment werden die Granulatkörner mit einer Pinzette in die bereits aufgeheizte Rinne nebeneinander gelegt (anstatt sie einfach hinein zu schütten), um den Einschluß größerer Luftblasen zwischen schmelzenden Körnern zu vermeiden. Die Füllhöhe in der Rinne beträgt ca. 2 mm. Durch vorheriges Einwiegen des Granulats wird eine entsprechende Reproduzierbarkeit erreicht.

3.2.3 Ellipsometrische Meßparameter

Der Strahldurchmesser wird mit einer Irisblende vor der Lichtquelle so groß eingestellt, daß der im Prisma reflektierte Strahl die Detektoriris gerade abdeckt ($\varnothing \approx 4\text{-}5$ mm). Bei allen Messungen wird mit einem Polarisatorwinkel von 30° gemessen. Es werden 10 „revs/meas“ (= Wiederholungen pro Messung) eingestellt, so daß Ψ und Δ von der Software aus dem Mittelwert von 10 Analysatorumdrehungen bestimmt werden (vgl. S. 11, Abschnitt 2.1.2). Ferner wird „high accuracy mode“ gewählt; in diesem Modus wird zu jeder Messung auch bei einem Polarisatorwinkel von -30° gemessen und gemittelt, wodurch systematische Fehler verringert werden.

Der exakte Einfallswinkel des Lichtstrahls auf die Grenzfläche wird durch eine Messung an einem bekannten Stück „Referenzwafer“ (Si-Wafer mit einer Schicht von 20-30 nm SiO₂; vgl. Abb. 3.5) mit einem Fit bestimmt, bei dem auch dieser Winkel variiert wird. Die Meßdaten hierzu werden bereits bei der Kalibrierung des Ellipsometers (am Referenzwafer) mit erfaßt.

Die Messungen mit *unbeschichteten* Prismen werden stets mit Retarder durchgeführt (vgl. S. 23, Abschnitt 2.1.6), da ansonsten Δ in dem meßtechnisch ungünstigen Bereich sehr kleiner Werte liegen würde. Hierfür wird zunächst noch eine weitere Messung *mit* Retarder am

²³ Eine Lagerung unter Trockenmittel wie z.B. Silicagel bringt keinen Nutzen.

Referenzwafer durchgeführt, um die Verschiebung in Δ zu ermitteln, die durch den Retarder alleine verursacht wird. Bei der Bestimmung dieses Retarder-Einflusses muß jedoch berücksichtigt werden, daß die Meßwerte vom Referenzwafer ohne Retarder beim gewählten Einfallswinkel von 60° bereits um 150° liegen, so daß sie durch den Retarder über 180° verschoben werden würden. Aufgrund des meßtechnisch eingeschränkten Meßwertebereich von 0° - 180° erhält man statt dieser „echten“ Werte $\Delta_{\text{„echt“}} > 180^\circ$ Werte $\Delta_{\text{gemessen}} < 180^\circ$, die den gleichen Kosinus liefern (denn nur dieser wird ja eigentlich gemessen; vgl. (2.26)), also

$$\Delta_{\text{gemessen}} = 180^\circ - \Delta_{\text{„echt“}} . \quad (3.1)$$

Entsprechend müssen zunächst die Werte $\Delta_{\text{„echt“}}$ rekonstruiert werden, um die Retarder-Verschiebung korrekt bestimmen zu können.

Die Retarder-Verschiebung R (in $^\circ$) wird hier wie in *WVASE32*TM parametrisiert in der Form

$$R(\lambda) = \frac{\text{DelOff1} \cdot 0,5}{\lambda} \left(1 + \frac{\text{DelOff2}}{\lambda^2} + \frac{\text{DelOff3}}{\lambda^4} \right), \quad (3.2)$$

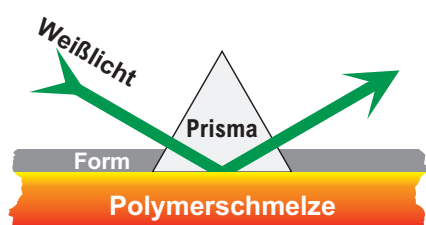
wobei die „ Δ -Offsets“ *DelOff1*, *DelOff2*, *DelOff3* dimensionslos für λ in μm angegeben werden²⁴. Meist genügt bereits die Berechnung von *DelOff1* und *DelOff2* (*DelOff3*=0).

„Dynamische“ Messungen, d.h. Messungen über einen längeren Zeitraum (im Gegensatz zu „Einzelmessungen“), werden in der Regel so schnell wie möglich (mit o.g. Parametern) ausgeführt; in der Praxis bedeutet dies, daß etwa alle 2,0 s ein neuer Datenpunkt erfaßt wird.

3.2.4 Modell für Prisma + Polycarbonat

Für eine quantitative Auswertung von Daten, die durch Messung durch ein Prisma hindurch gewonnen wurden, ist ein entsprechendes ellipsometrisches Modell notwendig. Da bei korrekter Ausrichtung des Prismas senkrecht zum Strahlengang keine Polarisationsänderung bei Eintritt in bzw. Austritt aus dem Prisma auftritt, ist nur die reflektierende Prisma-Probe-Grenzfläche (i.d.R. Prisma-Schmelze) von Bedeutung; als „Umgebungsmedium“ wird anstatt Luft nun das Glas betrachtet, die Schmelze (mit evtl. segregierter Schicht o.ä.) ist die Probe. In Abb. 3.7 ist ein entsprechendes Beispiel dargestellt:

a) Experiment:



b) Modell:



Abb. 3.7: Modell zur ellipsometrischen Auswertung von Messungen durch ein Prisma an der Prisma-Schmelze-Grenzfläche: a) prinzipieller experimenteller Aufbau (vgl. Abb. 3.2), b) Modell: Prisma=„Umgebung“ (statt Luft, wie „normalerweise“ üblich), Schmelze=„Substrat“, dazwischen evtl. ein dünner Film (z.B. segregierte Additive); bei Messung durch das Prisma an Luft ist das „Substrat“ die Luft selbst (d.h. Medium mit $n=1$).

²⁴ Durch den Faktor „0,5“ bei *DelOff1* gibt dieser Parameter bei sehr kleinen Korrekturtermen (d.h. sehr kleinen *DelOff2* und *DelOff3*) gerade die Verschiebung für $\lambda = 500 \text{ nm}$ an.

Zur Berechnung der optischen Konstanten des Glases wird die Sellmeier-Formel verwendet und von den vom Glashersteller Schott angegebenen Sellmeier-Parametern ausgegangen; aus diesen können auch Cauchy-Parameter berechnet werden, mit denen die optischen Konstanten *innerhalb des Meßwellenlängenbereiches* ebenso exakt (jedoch mit weniger Parametern) errechnet werden können (s. Tab. 3.1).

a)	SF10	N-LASF31	b)	SF10	N-LASF31
B_1	1,61625977E+00	1.71317198E+00	A_n	1,6942E+00	1,8495E+00
C_1	1,27534559E-02	8.19172228E-03	B_n	1,0340E-02	1,0336E-02
B_2	2,59229334E-01	7.18575109E-01	C_n	4,8084E-04	1,4536E-04
C_2	5,81983954E-02	2.97801704E-02			
B_3	1,07762317E+00	1.72332470E+00			
C_3	1,16607680E+02	1.38461313E+02			
n	1,7687-1,7145	1,9130-1,8686			

Tab. 3.1: a) Sellmeier-Parameter [Scho96] und b) Cauchy-Parameter zur Berechnung des Brechungsindex von SF10 und N-LASF31. Der Brechungsindex im Meßwellenlängenbereich λ von 419,5 nm bis 742 nm ist ebenfalls angegeben.

Das Polycarbonat selbst wird mit dem Cauchy-Modell beschrieben, wobei als Startwerte für Fits die Cauchy-Parameter $A_n=1,555$, $B_n=0,01$ verwendet werden; diese ergeben im mittleren sichtbaren Bereich die für Makrolon[®] angegebenen Literaturwerte, die je nach Makrolon[®]-Typ bei 1,583-1,586 „nach ISO 489-A“ liegen [Bay97c].

3.3 Nachweis der Empfindlichkeit auf dünne Filme

Zum Nachweis und der Abschätzung der Empfindlichkeit auf die Segregation dünner Filme an der Schmelze-Prisma-Grenzfläche werden *in situ*-Messungen an einer Makrolon[®]-Schmelze auf einem Prisma gemacht, das mit einem dünnen wohldefinierten Film (als „Modell“ für einen segregierten Film) beschichtet ist.

Hierzu wird ein N-LASF31-Prisma mit Aquapel[®], einem sehr temperaturstabilen Alkylsilan (PPG Industries, Inc., USA), beschichtet. Um einen solchen Aquapel[®]-Film ellipsometrisch besser charakterisieren und seine Temperaturstabilität verifizieren zu können, wird zusätzlich ein Stück eines „Referenzwafer“ (vgl. 3.2.3) beschichtet und (*ex situ*) vermessen.

3.3.1 Präparation des Aquapel[®]-Films

Mit Aquapel[®] wird ein N-LASF31-Prisma sowie ein Referenzwaferstück beschichtet. Beim Prisma wird *nur eine* (gekennzeichnete) Seite beschichtet. Für Vergleichszwecke werden vom Referenzwafer zwei Stücke abgeschnitten, die völlig gleich behandelt (gereinigt und später aufgeheizt) werden, von denen jedoch nur eines mit Aquapel[®] beschichtet wird.

Die Proben werden mit Isopropanol p.a. (für erste Kontrollmessungen) vorgereinigt. Für die Beschichtung werden sie zur gründlichen Reinigung in frisch angesetzte Caro'sche Säure²⁵ für mindestens 15 min eingelegt. Anschließend werden sie gründlich mit demineralisiertem H₂O abgespült, mit Stickstoff trocken geblasen und unter Stickstoff aufbewahrt (bis weitere

²⁵ $\frac{1}{3}$ 30%ige H₂O₂ „medizinisch reinst“ + $\frac{2}{3}$ 96%ige H₂SO₄ „reinst“

Messungen erfolgt sind). Als Hilfsmittel für die Beschichtung werden auch Glasobjektträger in gleicher Weise wie die Proben gereinigt.

Zur Beschichtung wird ein Tropfen Aquapel®-Lösung²⁶ auf eines der Referenzwaferstücke gegeben und, da er ansonsten leicht abperlt, mit einem Glasobjektträger flach gedrückt. Ein weiterer Tropfen wird auf den anderen Glasobjektträger gegeben und das Prisma draufgesetzt, um die gekennzeichnete Seite des Prismas zu beschichten, ohne die anderen Seiten zu verunreinigen.

Nach 15 min Kontaktzeit werden die Proben gründlich mit Hexan abgespült und bis zur weiteren Verwendung wieder unter Stickstoff aufbewahrt.

Die Temperaturstabilität des Films wird durch Aufheizen der Referenzwaferstücke auf einer Heizplatte getestet; die Proben werden 10 min bei 300 °C erhitzt und dann bei ausgeschalteter Platte ca. 20 min abkühlen gelassen.

3.3.2 Charakterisierung des Films

Zunächst wird der Aquapel®-Film auf dem Referenzwaferstück charakterisiert und seine Temperaturstabilität dort überprüft; anschließend wird der auf das Prisma aufgebrauchte Film charakterisiert. Zur Beschreibung der optischen Konstanten des Films wird das Cauchy-Modell verwendet (vgl. Abschnitt 2.1.3.3).

3.3.2.1 Film auf Referenzwaferstück

Um eine möglichst exakte Charakterisierung zu ermöglichen, werden in diesem Abschnitt *ex situ*-Messungen unter 75° und unter 60° durchgeführt. Beide so erhaltene Datensätze können dann bei den jeweiligen Fits simultan verwendet werden. Die exakten Einfallswinkel werden auch hier (wie in 3.2.3 beschrieben) jeweils durch einen Fit am (unbeschichteten) Referenzwaferstück bestimmt. Die Waferstücke werden für die Messungen stets exakt an die gleiche Stelle auf dem Probenhalter gelegt (mittels „Anschlägen“), um Meßwertschwankungen durch Inhomogenitäten des SiO₂-Films des Substrates zu verhindern.

Zunächst ist am unbeschichteten Referenzstück festzustellen, daß die Reinigungsprozedur bzw. Temperaturbehandlung erwartungsgemäß praktisch keinen Effekt auf das Substrat hat (vgl. Tab. 3.2). Ein exemplarischer Fit der ersten Messung unter 60° ist in Abb. 3.8 (S. 39) gezeigt.

	Filmdicke [Å]	Einfallswinkel [°]	MSE
vor Reinigung	278,51±0,13	60,110±0,004	2,46
nach Reinigung in Caro'scher Säure	280,48±0,15	60,089±0,004	2,42
nach Abspülen mit Hexan	278,80±0,16	60,105±0,004	0,81
nach 5 min Ultraschall mit Hexan	279,02±0,16	60,087±0,004	0,88
nach Erhitzen auf 300 °C	277,77±0,13	60,091±0,004	2,55

Tab. 3.2: SiO₂-Filmdicken des unbeschichteten Referenzwaferstückes nach den verschiedenen Reinigungs-/Heizbehandlungen (Fit nach Filmdicke und Einfallswinkel; Messungen unter 60°); exemplarische Meßdaten s. Abb. 3.8 (S. 39).

Für das später beschichtete Referenzwaferstück erhält man (nach der Reinigung) eine SiO₂-Filmdicke von 261 Å (vgl. Abb. 3.9). Bei der Analyse des Aquapel®-Films wird diese Dicke

²⁶ vom Hersteller nicht näher bezeichnet

(sowie die Einfallswinkel) konstant gelassen und nur noch nach Parametern des Aquapel[®]-Films gefittet.

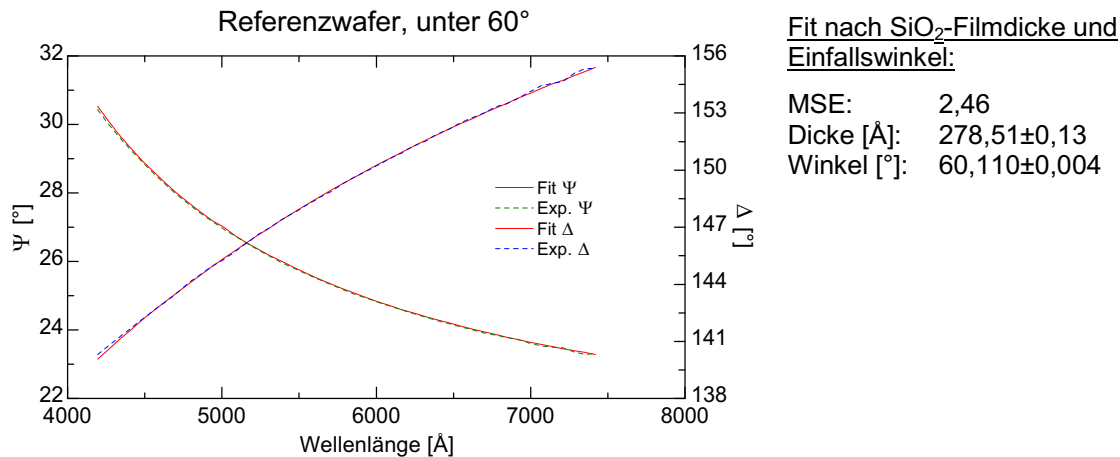


Abb. 3.8: Messung mit Fit an unbeschichtetem Referenzwafer („Vergleichsprobe“) vor Reinigung unter einem Einfallswinkel von 60°

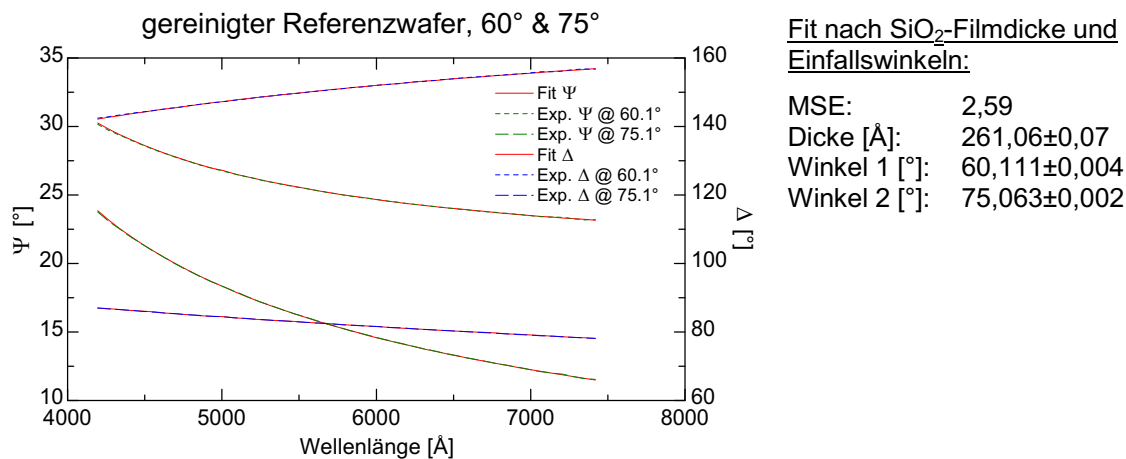


Abb. 3.9: Messung mit Fit an gereinigtem Referenzwafer vor Beschichtung („Probe für Präparation mit Aquapel[®]“), Einfallswinkel 60° und 75°

Zur Untersuchung der Aquapel[®]-Filmstabilität werden zunächst einfache Fits nach der Filmdicke mit „Standard-Parametern“ des Cauchy-Modells für den Film gemacht²⁷. In Tab. 3.3 erkennt man, daß sich die Filmdicke durch Ultraschall-Behandlung nicht wesentlich ändert; durch Hitzebehandlung nimmt die Dicke geringfügig (< 10%) ab.

	Filmdicke [Å]	MSE
nach Filmpräparation	41,71±0,81	4,34
nach 5 min Ultraschall mit Hexan	40,57±0,74	4,35
nach Erhitzen auf 300 °C	37,27±0,59	3,37

Tab. 3.3: Aquapel[®]-Filmdicken auf Referenzwaferstück nach den verschiedenen Behandlungen (Fit nach Dicke mit „Standard-Cauchy-Modell“; Messungen unter 60°); exemplarische Meßdaten s. Abb. 3.10.

²⁷ $A_n=1,45$, $B_n=0,01 \mu\text{m}^2$ ist von *WVASE32*TM standardmäßig vorgegeben und wird auch in ähnlicher Weise in der Literatur bei dünnen organischen Filmen häufig verwendet (z.B. in [Por87,Bai89]; dort wird bei 633 nm gemessen und mit $n=1,45-1,47$ gerechnet; mit den hier genannten A_n und B_n erhält man $n \approx 1,47$).

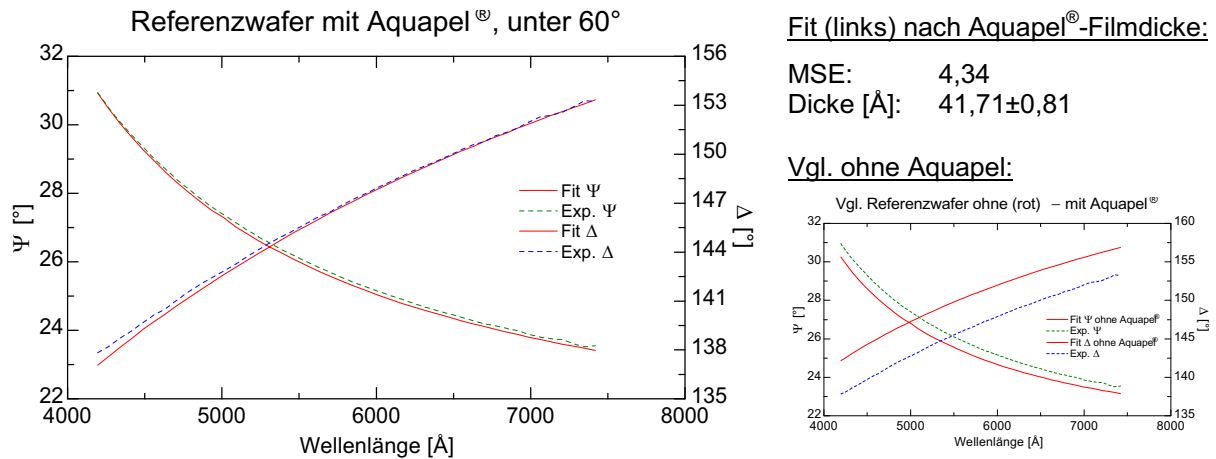


Abb. 3.10: Messung mit Fit (links) an mit Aquapel[®] beschichtetem Referenzwafer nach Filmpräparation sowie mit Fit (rechts) aus Abb. 3.9 zur Verdeutlichung des Effekts durch den Aquapel[®]-Film; Einfallswinkel = 60°

Zunächst ist festzustellen, daß das Aquapel[®] (miteinander vernetzende) Multilagenn bildet (eine Monolage würde etwa 8 Å entsprechen). Eine mögliche Erklärung für die Dickenabnahme durch die Hitzebehandlung sind Lösungsmittelreste, die bei den hohen Temperaturen noch aus dem Film diffundieren²⁸. Im wesentlichen ist der Film jedoch temperaturstabil.

Die im exemplarischen Fit in Abb. 3.10 (links) zu erkennenden Abweichungen zwischen Meßdaten und Fit (und daraus resultierende Unsicherheit in den absoluten Werten der Dicken in Tab. 3.3) war aufgrund der Annahme der „Standard-Cauchy-Parameter“ zu erwarten. Zur besseren Charakterisierung des hitzebehandelten Filmes wird mit den Meßdaten unter 60° und 75° nach Filmdicke und Cauchy-Parametern gleichzeitig gefittet. Da man unter Einbeziehung der Cauchy-Parameter höherer Ordnung (B_n , C_n) das unphysikalische Ergebnis einer anomalen Dispersion des dünnen Films erhält, wird der Fit auf die Filmdicke und den Cauchy-Parameter A_n beschränkt. Das Ergebnis ist in Abb. 3.11 zu sehen: $A_n \approx 1,346$ liefert einen Brechungsindex $n(\lambda)$ von 1,402 bis 1,364 im Sichtbaren; die erhaltene Filmdicke von ca. 44,6 Å ist aufgrund des geringeren Brechungsindex etwas größer im Vergleich zu obigen ersten Fits.

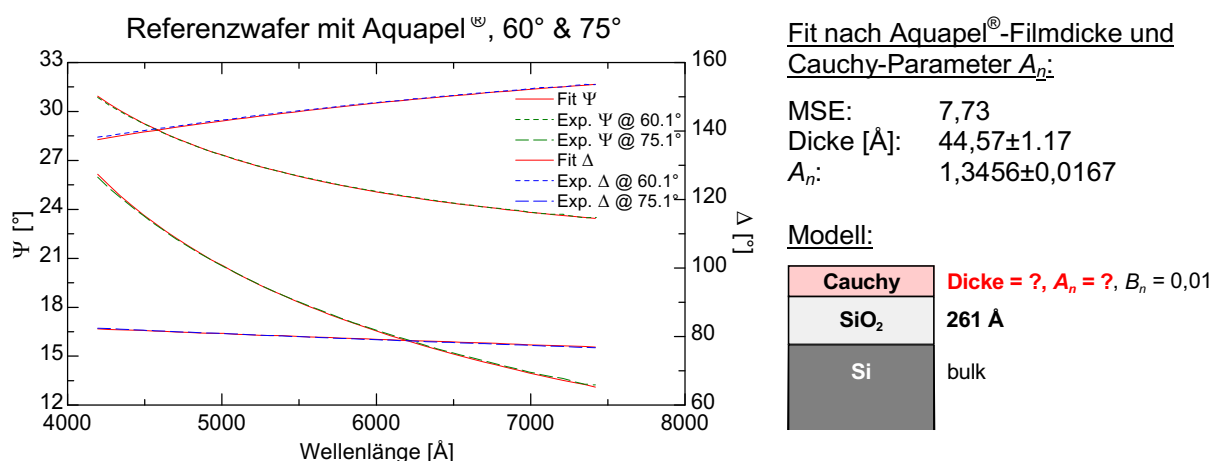


Abb. 3.11: Messung mit Fit an mit Aquapel[®] beschichtetem Referenzwafer nach 10 min Erhitzen auf 300 °C; Einfallswinkel 60° und 75°

²⁸ Eine detaillierte Analyse der Filmstruktur und tiefergehende Klärung der Vorgänge beim Erhitzen ist im Zusammenhang mit den hier beabsichtigten Empfindlichkeitsabschätzungen nicht nötig.

Die eben erhaltenen Fitgraphen beschreiben die Meßdaten deutlich besser als die vorherigen Graphen; somit ist auch das erhaltene Ergebnis plausibler. Zur weiteren Beschreibung von Aquapel[®]-Filmen in den folgenden Abschnitten werden daher stets die soeben erhaltenen optischen Konstanten (Cauchy-Parameter) verwendet.

3.3.2.2 Film auf Prisma

Die Dicke des Films auf dem Prisma wird zunächst mit den eben bestimmten optischen Konstanten durch eine „*ex situ*-Messung“ an Luft auf dem Probenhalter, jedoch prinzipiell in gleicher Geometrie (d.h. Totalreflexion im Prisma) wie bei den folgenden *in situ*-Messungen, bestimmt. Dazu wird ein Einfallswinkel von 60° gewählt (also senkrecht zur Ein- und Austrittsfläche des Prismas) und das Prisma selbst an den Rändern auf Waferstücke gelegt (vgl. Abb. 3.12). So ist einerseits gewährleistet, daß man tatsächlich an der Grenzfläche Prisma-Luft mißt (und nicht Prisma-Probenhalter); andererseits ist die Reflexionsebene und damit der Einfallswinkel exakt wie zuvor bei den Messungen am Referenzwafer.

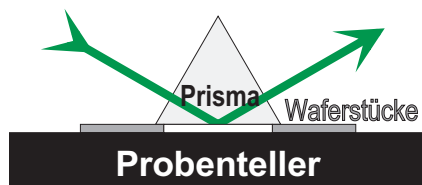


Abb. 3.12: Meßgeometrie für „*ex situ*-Messung“ an Prisma: Prisma liegt an den Rändern auf Waferstückchen.

Für das Prisma werden die optischen Konstanten von Schott (s. Tab. 3.1) verwendet. Man erhält für die Aquapel-Filmstärke $81,5 \pm 1,5 \text{ \AA}$ (s. Abb. 3.13):

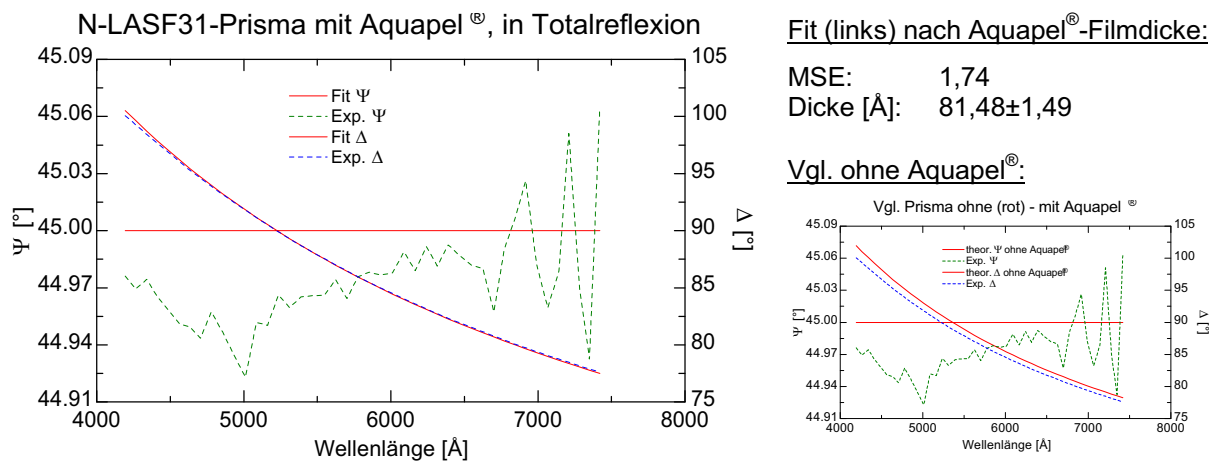


Abb. 3.13: Messung mit Fit²⁹ (links) an mit Aquapel[®] beschichtetem N-LASF31-Prisma an Luft (*ex situ* in „Totalreflexionsgeometrie“), sowie rechts mit theoretischen Daten ohne Aquapel-Film (rot); zuvor mit Referenzwafer bestimmt: exakter Einfallswinkel $60,106 \pm 0,004^\circ$, Retarder-Offsets $DelOff1 = 43,78 \pm 0,41$, $DelOff2 = 0,0016 \pm 0,0025$.

²⁹ Bei der zunächst scheinbar „schlechten Übereinstimmung“ des Fits für Ψ mit den gemessenen Werten ist die Skala für Ψ zu beachten; aufgrund der Totalreflexion ist $|\tilde{R}_p| = |\tilde{R}_s| = 1 = \tan \Psi$ und damit $\Psi \approx 45^\circ$. Die experimentellen Fehler σ in Ψ betragen zwischen $\pm 0,02^\circ$ und $\pm 0,05^\circ$, so daß die Meßwerte zumindest innerhalb 2σ mit den Fitdaten übereinstimmen. Die Differenzen zwischen Meßwerten und Fit liegen damit im „üblichen“ Bereich.

Diese Ergebnis läßt sich auch *in situ* an Luft *in der Versuchsanordnung* reproduzieren, wenn man berücksichtigt, daß dort der Einfallswinkel bedingt durch die Maßtoleranzen der zusammengeschraubten Elemente geringfügig höher ist als *ex situ* auf dem Probenhalter (Abb. 3.14):

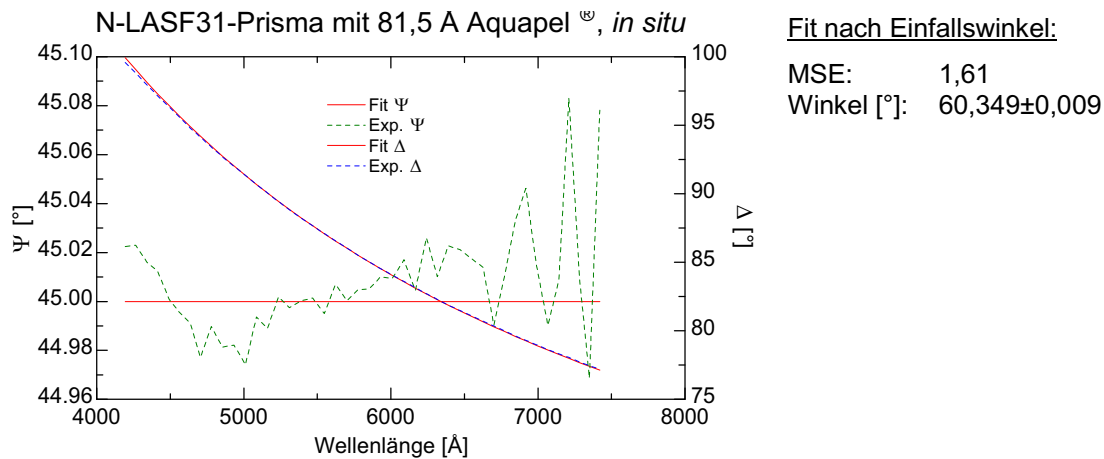


Abb. 3.14: Messung mit Fit an mit Aquapel[®] beschichtetem N-LASF31-Prisma an Luft (*in situ* in Versuchsanordnung); zuvor mit Referenzwafer bestimmte Retarder-Offsets: $DelOff1 = 43,82 \pm 0,33$, $DelOff2 = 0,0006 \pm 0,0020$.

Den beim Fit erhaltenen Einfallswinkel von ca. $60,35^\circ$ erhält man auch bei Messungen mit dem Referenzwafer in der Apparatur (vgl. Abschnitt 3.2.1 und Abb. 3.5), so daß das Ergebnis und der sehr gute Fit plausibel sind.

3.3.3 Abschätzung der Sensitivität

In Abb. 3.15 ist der direkte Vergleich von *in situ*-Messungen an additivfreien Makrolon[®]-Schmelzen bei 300°C auf dem Aquapel[®]-beschichteten Prisma und einem unbeschichteten Prisma gezeigt:

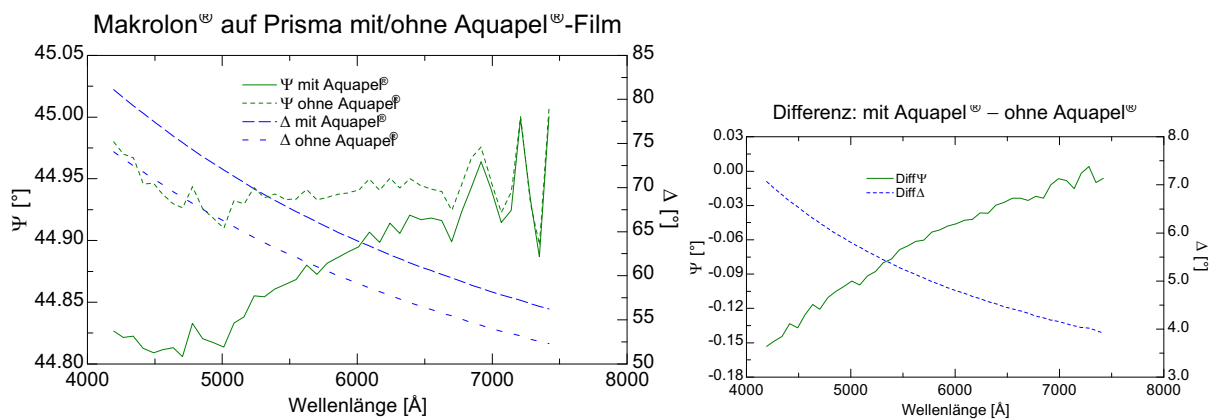


Abb. 3.15: *In situ*-Messungen bei 300°C mit Makrolon[®] KU 1-1266 (ohne Additive³⁰) auf N-LASF31-Prismen: Vergleich zwischen der Messung auf dem mit Aquapel[®] beschichteten Prisma und Messung auf einem unbeschichteten Prisma. Die rechte Grafik zeigt die Differenzen zwischen den in der linken Grafik dargestellten Messungen.

³⁰ Compound-/Chargenbezeichnung von Bayer: EBG 6712-A

Man erkennt sehr deutlich den Effekt des dünnen Aquapel[®]-Films: eine Zunahme in Δ um $\geq 5^\circ$ (genauer: eine Zunahme zwischen $\sim 4^\circ$ bei 742 nm und $\sim 7^\circ$ bei 419,5 nm). Ausgehend von einer mittleren Δ -Zunahme von $5,5^\circ$ ergibt sich mit der in 3.3.2.2 bestimmten Aquapel[®]-Dicke von $81,5 \text{ \AA}$ eine mittlere Δ -Zunahme von 1° pro 15 \AA .

Wie in 3.3.2.1 gesehen, hat der hier präparierte Aquapel[®]-Film einen mittleren Brechungsindex um $\sim 1,38$. Betrachtet man ein typisches Entformungsmittel für Makrolon[®], wie z.B. PETS³¹ mit einem Brechungsindex von $\sim 1,44$ (bei 589 nm [Bei01]), so fällt die Δ -Zunahme etwas geringer aus. Um diese abzuschätzen, werden analog zu den bisherigen Modellen (vgl. 3.2.4) die (theoretischen) Ellipsometriedaten für Makrolon[®] auf N-LASF31-Prisma mit verschiedenen dicken Aquapel[®]-Filmen berechnet und gemäß einem Modell mit einem PETS- statt Aquapel[®]-Film nach der PETS-Filmdicke wieder gefittet. Die optischen Konstanten des PETS werden mit dem Cauchy-Modell mit $A_n = 1,414$ beschrieben, da dies den o.g. Literaturwert für n liefert. In Abb. 3.16 sind exemplarische Daten mit entsprechendem Fit zu sehen.

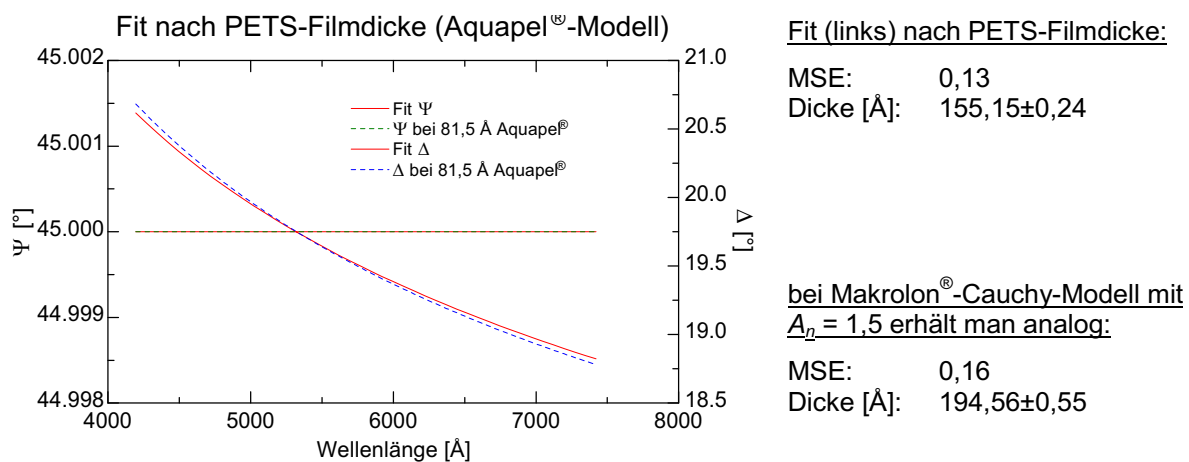


Abb. 3.16: Modelldaten für Makrolon[®] (Cauchy-Modell mit $A_n = 1,555$) auf N-LASF31-Prisma, das mit einem $81,5 \text{ \AA}$ dicken Aquapel[®]-Film beschichtet ist (60° -Einfall, *ohne Retarder*) und Fit mit Modell für Makrolon[®] auf N-LASF31-Prisma mit PETS-Film. Zum Vergleich ist auch das Ergebnis für eine entsprechende Rechnung für Makrolon[®] mit $A_n = 1,5$ angegeben, das dem geringeren Brechungsindex bei höherer Temperatur (Schmelze) Rechnung trägt.

Je nachdem, von welchem A_n man für Makrolon[®] (bzw. die Makrolon[®]-Schmelze) ausgeht, erhält man also eine um den Faktor 1,9 bis knapp 2,4 geringere Δ -Zunahme. Geht man vom ungünstigsten Fall aus, so erhält man folglich: bei typischen Entformern mit einem Brechungsindex um 1,44 beträgt die mittlere Δ -Zunahme 1° pro 35 \AA .

Da eine Δ -Änderung von 1° leicht experimentell zu beobachten ist, sollte man entsprechende Filme (z.B. segregierte Additive) bereits *deutlich unterhalb* dieser Grenze von 35 \AA beobachten können.

³¹ Pentaerythrittetrastearat, s. 7.1.1

3.4 Experimente unter Scherbewegung

Der Einfluß von Scherkräften auf die Segregation eines Makrolon[®]-Entformer-Gemisches soll am Beispiel des in der Praxis häufig eingesetzten Entformers PETS³¹ untersucht werden. Bei diesem sollte eine Segregation – falls vorhanden – aufgrund des Brechungsindexunterschiedes zu Makrolon[®] (~1,44 im Vergleich zu $\geq 1,58$ im mittleren Sichtbaren) deutlich leichter zu beobachten sein als beispielsweise bei TPP³², dessen Brechungsindex mit dem von Makrolon[®] vergleichbar ist.

3.4.1 Durchführung der Experimente

Für die Experimente wird Makrolon[®] KU 1-1266 ohne Additive bzw. mit 1% PETS verwendet³³. Die Versuche werden bei 270 °C mit einem (unbeschichteten) N-LASF31-Prisma als Fenster durchgeführt.

Die Schereinheit wird stets separat auf einer (zuvor gereinigten) Heizplatte auf 270 °C aufgeheizt (d.h. die Schereinheit wird mit dem Metallring zum Aufheizen auf die Heizplatte gestellt), um einen Temperatureffekt beim Aufsetzen auf die Schmelze zu vermeiden. Sie wird erst nach vollständigem Schmelzen des Polycarbonates, wenn sich die Oberfläche geglättet hat, vorsichtig eingesetzt. Der Motor wird jeweils für mehrere Minuten eingeschaltet, wieder ausgeschaltet, eingeschaltet, usw.; dabei wird eine Drehzahl von 42,5-43 min⁻¹ des Ringes eingestellt, woraus sich bei einer Dicke der Schmelzeschicht von ca. 1 mm eine mittlere Schergeschwindigkeit³⁴ von ~ 110 s⁻¹ ergibt. Durch geringfügiges „Einsinken“ der Schereinheit in die Schmelze ergibt sich eine noch etwas höhere Schergeschwindigkeit.

Der typische Meßdatenverlauf ist in Abb. 3.17 a), b) (S. 45) für Δ bei 585,2 nm dargestellt; bei den anderen Wellenlängen ist der Verlauf qualitativ der gleiche. Ψ ist aufgrund der Totalreflexion bis auf das unter Rühren größere Rauschen konstant ($\Psi \approx 45^\circ$; Abb. 3.17 c)).

Einerseits sind deutliche, innerhalb $\frac{1}{2}$ min abklingende „Spikes“ bei jedem Einschalten des Motors zu sehen; andererseits gibt es teilweise deutliche „Sprünge“ beim Ein- und/oder Ausschalten in Δ von $|\delta\Delta| = 0,5^\circ$ bis fast 1° . Beide Merkmale treten sowohl bei den Messungen mit als auch ohne Entformer auf. Weder ihre Stärke noch überhaupt das *Vorzeichen* der Sprünge ist jedoch bei wiederholten Messungen reproduzierbar.

Weitere Messungen mit einer modifizierten Apparatur, bei der das Prisma durch seitlichen Druck über eine Feder + Schraube „festgeklemmt“ wird (s. Abb. 3.18; in der bisherigen Apparatur sitzt es „paßgenau“ mit nur wenigen $\frac{1}{100}$ mm Spielraum), zeigen einerseits keine solchen „Spikes“ mehr, andererseits sind die auftretenden „Sprünge“ seltener, vgl. Abb. 3.19. In den absoluten Δ -Werten tritt nun jedoch insgesamt eine Verschiebung um rund 5° zu kleineren Werten auf, da es aufgrund des seitlichen Drucks auf das Prisma zu starken inhomogenen Spannungen und daraus resultierender inhomogener Spannungsdoppelbrechung im Glas kommt.

³² Triphenylphosphin, s. 7.1.2

³³ Compound-/Chargenbezeichnungen von Bayer: EBG 6712-A bzw. EBG 6712-D

³⁴ s. Fußnote 20 auf S. 32

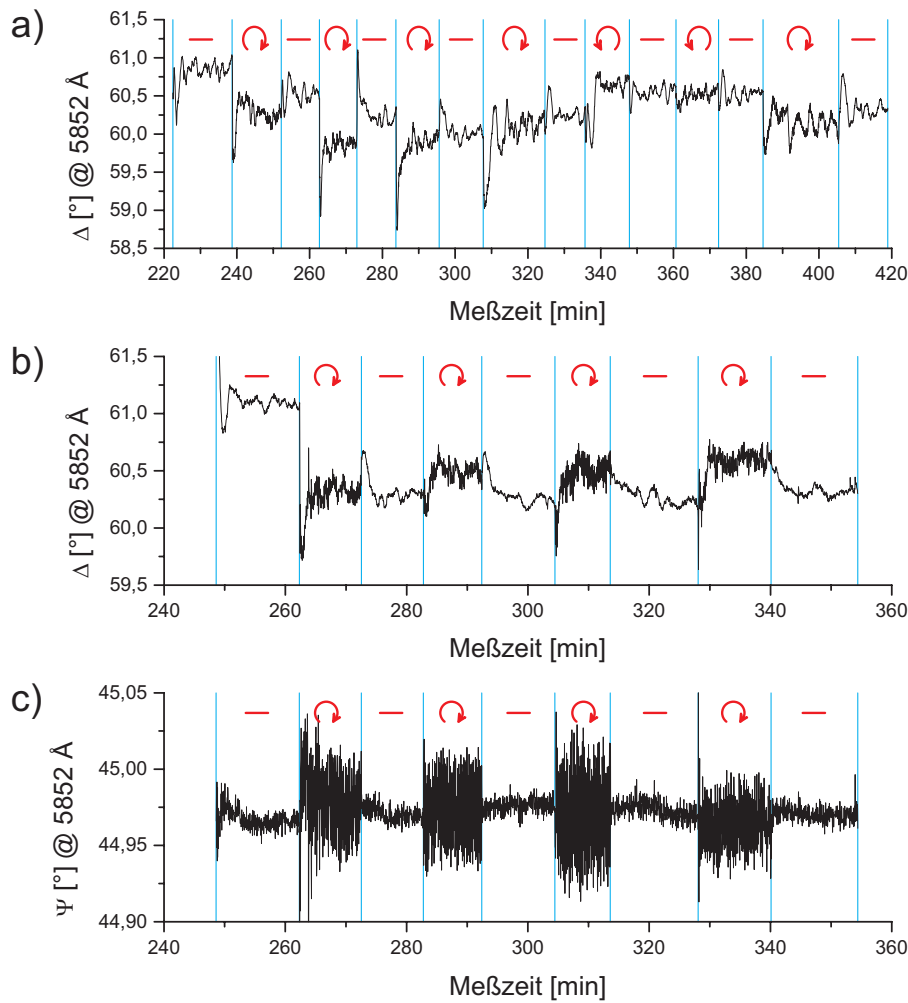


Abb. 3.17: Exemplarische Daten für Messungen unter Scherbewegung für $\lambda = 585,2 \text{ nm}$: a) Makrolon[®] KU 1-1266 ohne Additive, b) und c) Makrolon[®] KU 1-1266 mit 1% PETS (Δ mit zugehörigem Ψ). Richtung der Scherbewegung (\curvearrowright , \curvearrowleft) bzw. „Stillstand“ (—) sind jeweils gekennzeichnet.

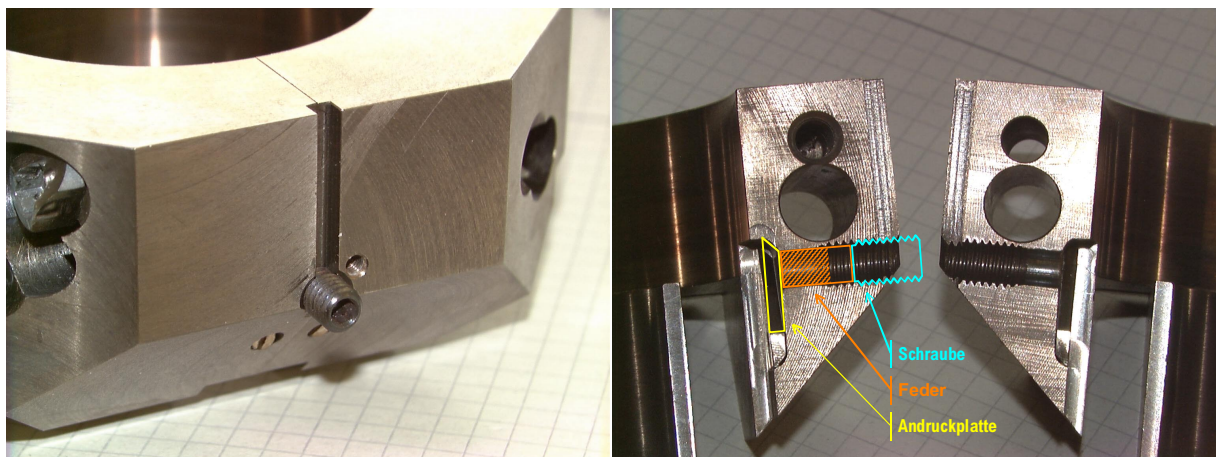


Abb. 3.18: Modifiziertes Hauptteil der Versuchsapparatur: Das Prisma kann über ein dreieckiges Titanplättchen seitlich durch eine Feder gedrückt und somit stärker fixiert werden. Die Feder befindet sich in einer Bohrung und wird durch eine dort hineingedrehte Schraube zusammengedrückt (max. Federkraft > 50 N; Feder „VD-145B“ von Gutekunst Federn, Metzingen).

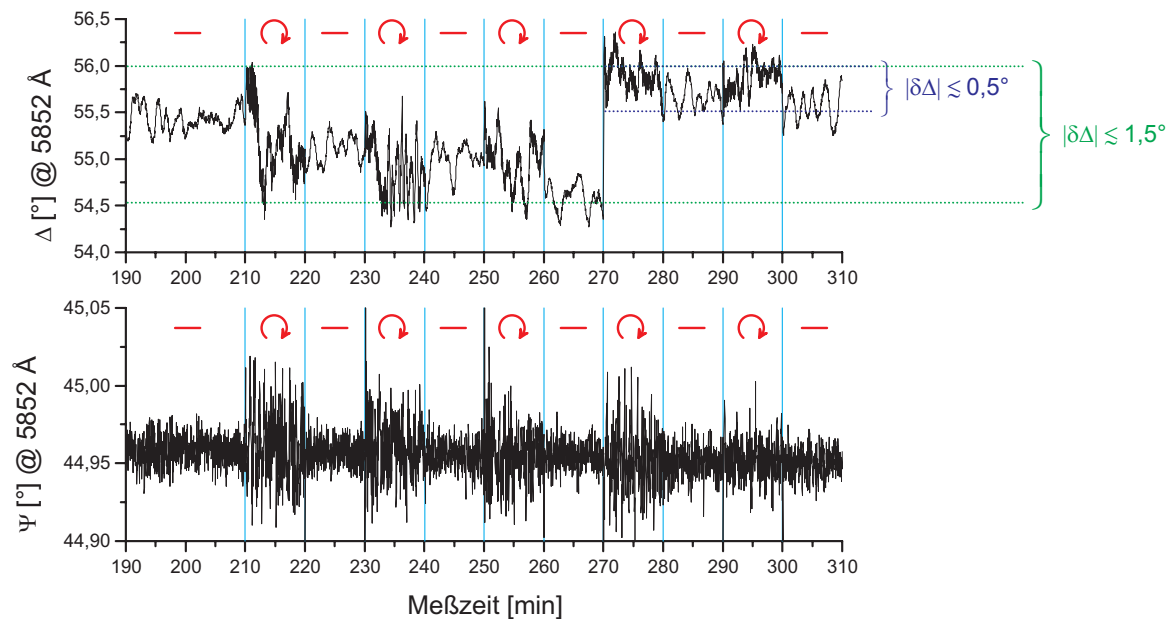


Abb. 3.19: Exemplarische Daten für Messungen unter Scherbewegung in modifizierter Apparatur mit fest eingespanntem Prisma (Andruckkraft ≥ 50 N); Meßdaten für $\lambda = 585,2$ nm am Makrolon[®] KU 1-1266 mit 1% PETS. „Schерung“ und „Stillstand“ sind wieder eingezeichnet.

3.4.2 Ergebnis und Diskussion

Die zunächst ohne Festklemmen des Prismas gefundenen „Spikes“ sind offenbar auf das *mechanische Verhalten* der Versuchsanlage, genauer gesagt des Prismas, zurückzuführen, denn bei fixiertem Prisma treten sie ja nicht mehr auf. Die Ursache hierfür ist wohl eine zwar äußerst geringe, aber dennoch vorhandene Beweglichkeit des Prismas in der Halterung: nach Starten des Motors werden durch Scherung der Schmelze Druck- und Zugkräfte auf das Prisma ausgeübt, die vor allem dazu führen, daß das Prisma sehr ungleichmäßig auf die Auflageflächen des Halterings gedrückt wird (nach entsprechenden Experimenten sind sogar geringe Andruckränder an den Prismen zu erkennen). Dies führt zu Spannungen im Prisma, die von entsprechender Spannungsdoppelbrechung begleitet werden, die sich insbesondere in einer Änderung von Δ äußert.

Bei einer Geschwindigkeitsänderung (Ein- bzw. Ausschalten des Motors) treten jeweils die größten Be- bzw. Entlastungen des Prismas auf, die nach kurzer Zeit (etwa $\frac{1}{2}$ min) in einen Gleichgewichtszustand relaxieren.

Auch für die festgestellten „Sprünge“ in Δ ist die wahrscheinlichste Erklärung wieder das mechanische Verhalten der Apparatur; denn würde es sich um eine beobachtete (gegebenenfalls reversible) PETS-Segregation handeln, so müßte in jedem Fall eine Δ -Änderung zu *höheren* Δ -Werten eintreten (vgl. 3.3.3, Abb. 3.15). In allen Experimenten (mit und ohne Entformer) trat jedoch zunächst immer erst eine Δ -Abnahme auf, bevor im weiteren Verlauf weitere Δ -Zu- und Abnahmen folgten. Ausgeschlossen werden kann ein zusätzlicher (vom mechanischen überlagerter) Effekt durch PETS-Segregation damit jedoch nicht.

Ein solcher mechanischer Effekt kann auch beim festgeklemmten Prisma nicht völlig ausgeschlossen werden, da die auftretenden Scherkräfte sehr stark sind – dies ist eine Erklärung für die dort ebenfalls gesehenen „Sprünge“. Ein noch stärkeres Einspannen des Prismas zur Vermeidung eines solchen Effektes ist jedoch kaum möglich, da es dann zerbrechen würde

(N-LASF31 ist ein vergleichsweise weiches Glas; ein Glas mit gleichen optischen, jedoch besseren mechanischen Eigenschaften existiert nicht).

Eine obere Grenze für eine PETS-Segregation läßt sich aus den beobachteten Meßdaten jedoch abschätzen: so gilt für alle beobachteten Δ -Änderungen $|\delta\Delta| \lesssim 1,5^\circ$ (vgl. Abb. 3.19); nach 3.3.3 bedeutet dies, daß maximal noch eine segregierte PETS-Schicht mit einer Dicke von ca. 50 Å mit den Meßdaten verträglich ist. Bedenkt man jedoch, daß der in Abb. 3.19 noch zu sehende „Sprung“ in Δ eher experimentell bedingt ist, als daß es sich hier um eine nach 80 min plötzlich einsetzende PETS-Segregation handelt, so kann eine mögliche PETS-Segregation nur innerhalb des geringeren Bereiches der Δ -Schwankungen vor bzw. nach diesem Sprung liegen; für diese gilt $|\delta\Delta| \lesssim 0,5^\circ$, womit höchstens noch eine PETS-Dicke von 15-20 Å mit den Meßdaten verträglich wäre, wenn die Schwankungen nur durch PETS verursacht werden würden. Da diese Schwankungen jedoch auch bei additivfreiem Makrolon[®] auftreten, handelt es sich hier hauptsächlich um Rauschen (mechanisch und vor allem thermisch bedingt), so daß ein möglicher „PETS-Effekt“ deutlich kleiner sein müßte, also < 10 Å.

Es wäre natürlich wünschenswert, dieses Rauschen zu verringern, um so eine bessere „Auflösung“ zu erhalten. Dies wurde in weiteren Experimenten versucht; es stellte sich dabei heraus, daß das Rauschen seine Ursache vor allem in thermischen Fluktuationen im Prisma hat, die jedoch aufgrund des notwendigen thermischen Kontaktes zwischen Prisma und übriger Apparatur bzw. insbesondere der Schmelze unvermeidbar sind. Somit ist eine wesentliche Reduktion dieses Rauschens, auch durch irgendeinen Umbau der Apparatur, *nicht möglich*.

Es bleibt noch die Frage zu klären, ob das PETS nicht bereits beim Aufschmelzen des Granulates größtenteils *verdampft* sein könnte und aus diesem Grunde keine stärkere Segregation beobachtet werden konnte; während des Scherexperimentes selbst ist kein weiteres Verdampfen möglich, da die Schmelze ja durch den zur Scherung verwendeten Metallring abgedeckt wird und sich somit in einem nach allen Seiten abgeschlossenen Volumen befindet. Ein solches Verdampfen ist jedoch nicht plausibel, da einerseits das PETS innerhalb des wenige Minuten dauernden Aufschmelzvorgangs aus dem Granulat bzw. der Schmelze an die Oberfläche diffundieren müßte, um zu verdampfen; andererseits konnte in anderen Experimenten nach ähnlichen Aufschmelzvorgängen noch eine entformende Wirkung durch PETS festgestellt (vgl. die Phasenübergangsexperimente an unbeschichteten Prismen, Abschnitt 3.5.3) bzw. PETS selbst nachgewiesen werden (s. Infrarot-Messungen in [Him02b], bei denen polierte Stahlplättchen für kurze Zeit auf eine entsprechende Schmelze gedrückt wurden und dann mittels Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie nach Entformerresten auf den Stahlplättchen gesucht wurde; würde das PETS so leicht verdampfen, so hätte insbesondere die Oberfläche der Schmelze, auf der der Kontakt zu den Stahlplättchen hergestellt wurde, kein PETS mehr enthalten dürfen. PETS wurde jedoch bei den Messungen auf dem Stahl detektiert, so daß also PETS im Oberflächenbereich vorhanden gewesen sein muß.).

Die eben zitierten Phasenübergangsexperimente in 3.5.3 zeigen darüber hinaus auch (wegen der entformenden Wirkung auf Glas), daß es ebenfalls unplausibel wäre anzunehmen, daß das PETS lediglich auf Glas nicht segregieren würde, wohl aber auf Metalloberflächen.

Neben einer Segregation während des Scherexperimentes wäre es noch denkbar, daß bereits *während des Aufschmelzens* eine Segregation stattfindet, die schon vor Beginn der Scherung „abgeschlossen“ ist. Im Rahmen des oben diskutierten Rauschens unterscheiden sich jedoch auch die Δ -Werte bei den verschiedenen Experimenten mit bzw. ohne PETS *vor* einer ersten Scherung nicht; sie liegen alle im gleichen Bereich, so daß auch hier (im Rahmen der oben diskutierten Rauschgrenze) keine Segregation festgestellt werden kann.

Zusammenfassend ist also festzustellen, daß bei den hier durchgeführten Experimenten unter Scherkrafteinfluß keine Segregation direkt beobachtet wurde; mit Hilfe des Meßwertrauschens kann als obere sinnvolle Grenze für eine evtl. dennoch vorhandene segregierte Schicht eine mittlere Dicke von $< 10 \text{ \AA}$ abgeschätzt werden. Ein vorzeitiges Verdampfen des PETS aus der Schmelze kann in Verbindung mit den Phasenübergangsexperimenten in 3.5.3 bzw. Infrarot-Messungen in [Him02b] ausgeschlossen werden.

3.5 Phasenübergangsexperimente

In diesem Abschnitt soll das Verhalten verschiedener Makrolon[®]-Entformer-Gemische bei variabler Temperatur untersucht werden, mit dem Ziel, ein einfach meßbares Kriterium für das Entformungsverhalten solcher Gemische abzuleiten.

Dabei wird besonderes Augenmerk auf das Verhalten am Phasenübergang und nach dem Erstarren der Schmelze gelegt: Da der Ausdehnungskoeffizient des Polycarbonats größer ist als derjenige des Glases, das in Form eines Prismas als Fenster benutzt wird, kommt es beim weiteren Abkühlen einer erstarrten Schmelze zu wachsenden Spannungen an der Polycarbonat-Glas-Grenzfläche, die sich auch in die angrenzenden Medien übertragen. Diese Spannungen induzieren insbesondere im Glas eine Doppelbrechung, wodurch sich die Δ -Meßwerte drastisch ändern. Ein wirksames Entformungsmittel könnte in der Lage sein, diese Spannungen zu reduzieren, und sollte somit anhand des Δ -Verlaufs bei weiterer Abkühlung einer erstarrten Schmelze zu charakterisieren sein.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen anderer Gruppen (z.B. [Ked94,Ked95,See00,Kim01]) wird hier nicht oder nicht nur die Ψ, Δ -Änderung aufgrund des sich insbesondere am Erstarungspunkt (d.h. bei der Glasübergangstemperatur T_g) ändernden Brechungsindex des Polycarbonats betrachtet, sondern es wird ausgenutzt, daß die Ellipsometrie die im Glas erzeugte Spannungsdoppelbrechung sehr sensitiv detektieren kann. Die hohe Sensitivität hierfür beruht darauf, daß die Doppelbrechung *im Volumen* und nicht nur an der reflektierenden Grenzfläche auftritt. Dies wird insbesondere in 3.5.4 und 3.5.5 ausgenutzt, wo das Prisma so „dick“ mit einem Metallfilm beschichtet wird, daß man das Polycarbonat selbst gar nicht mehr sehen kann, sondern nur noch die bei Erstarrung induzierten Spannungen mißt, die sich auch noch durch den Metallfilm hindurch in das Glas übertragen.

In den folgenden Abschnitten wird zunächst anhand von Experimenten an unbeschichteten N-LASF31-Prismen das Prinzip der Messungen und entsprechende Ergebnisse dargestellt; danach werden aber insbesondere auch die Ergebnisse von Messungen an metallbeschichteten Prismen diskutiert, die einerseits zeigen, daß durch entsprechende Beschichtung der Prismen Messungen an nahezu jeder beliebigen Grenzfläche/Oberfläche möglich sind, und andererseits eine Möglichkeit zur gewünschten Charakterisierung des Entformungsverhaltens liefern.

3.5.1 Vorbereitung und Durchführung

Diese Experimente werden mit verschiedenen Makrolon[®]-Additiv-Mischungen („Compounds“) durchgeführt. Um stets das gleiche Füllvolumen und gleiche Füllhöhe zu gewährleisten, werden einerseits stets zwischen 0,60 – 0,61 g des jeweiligen Compounds eingesetzt, andererseits wird das Volumen in der „Rinne“ der Apparatur durch einen entsprechenden Tefloneinsatz begrenzt (vgl. Abb. 3.20). Die Polycarbonatmenge ist gerade so gewählt, daß die Rinne innerhalb des Tefloneinsatzes mit einer Lage Polycarbonat bedeckt werden kann.

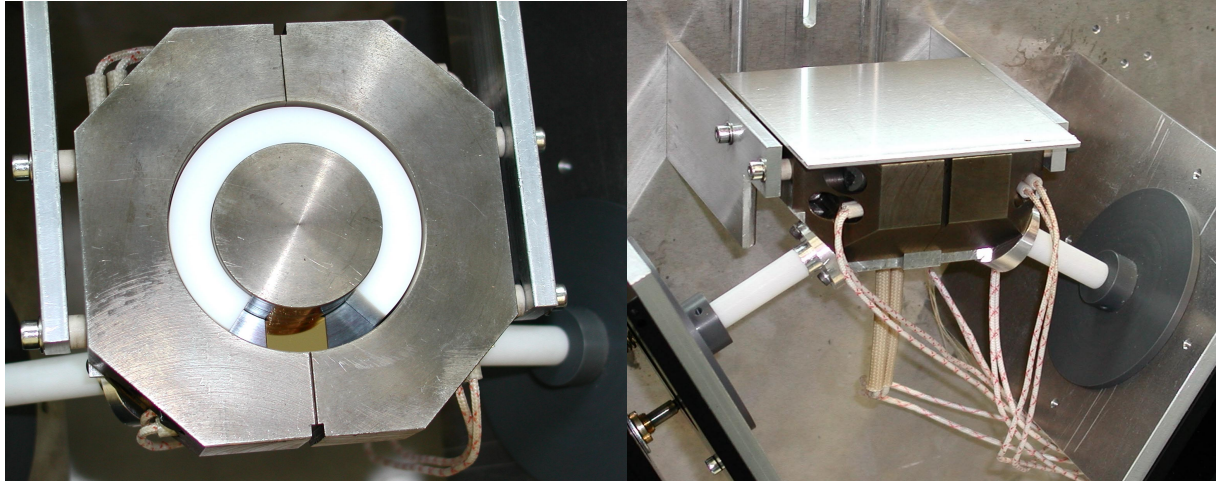


Abb. 3.20: Hauptteil der Apparatur: a) mit Tefloneinsatz zur Begrenzung des Füllvolumens; als „Fenster“ ist ein goldbedampftes Prisma eingesetzt; b) während Messung mit Stahlplatte abgedeckt (vgl. S. 32, Abschnitt 3.1).

Als Fenster werden entweder wieder unbeschichtete N-LASF31-Prismen verwendet (Abschnitt 3.5.3) oder SF10-Prismen, die mit einem Metallfilm beschichtet sind (Gold, Nickel, Stahl, s. 3.5.4, 3.5.5; zur Präparation s. 3.5.2). Die beschichteten Prismen werden in der Apparatur stets bereits über Nacht auf 270 °C aufgeheizt, um die Filme hinreichend zu tempern, damit während des Experimentes keine wesentliche Veränderung mehr im Film oder im Prisma (z.B. durch Diffusion eines Teiles der Beschichtung in das Glas hinein) auftreten kann.

Ausgehend von 270 °C wird, wenn das Polycarbonat vollständig geschmolzen ist (d.h. wenn sich die Oberfläche geglättet hat), die Temperatur mit konstanter Kühlrate bis auf 70 °C gesenkt; der Abkühlprozeß wird durch den Temperaturregler kontrolliert. Als Kühlrate wird, wenn nicht anders gesagt, stets -2 °C/min gewählt; durch die Wahl dieser vergleichsweise geringen Kühlrate soll erreicht werden, daß sich die Apparatur bzw. insbesondere das Prisma und die Schmelze auch während des Kühlprozesses noch so gut wie möglich im thermischen Gleichgewicht befinden. Bei Unterschreiten von ca. 100 °C verringert sich die Kühlrate etwas, da die Apparatur nicht aktiv gekühlt wird und dort die Temperaturdifferenz zur Raumtemperatur nicht mehr für eine hinreichende Kühlung ausreicht.

3.5.2 Metallbeschichtungen

Die Metallbeschichtung der Prismen wird so dick gewählt, daß sie (im Meßwellenlängenbereich) für die Ellipsometrie gerade „undurchsichtig“ ist, d.h. daß durch Reflexion im Prisma am Metallfilm bei verschiedenen Medien auf dem Film keine Unterschiede mehr detektiert werden können. Eine Dicke von 300 nm hat sich hierfür als ausreichend erwiesen, wie auch entsprechende Modellrechnungen bestätigen, vgl. Abb. 3.21 (S. 50).

Diese Dicke reicht aus, da hier im Gegensatz zur Totalreflexion, bei der die Eindringtiefe des total reflektierten Lichtstrahles in das angrenzende Medium in der Größenordnung einiger Wellenlängen liegt, *metallische* Reflexion vorliegt. Bei dieser klingt das elektromagnetische Feld bereits innerhalb eines Bruchteils einer Wellenlänge (wenige nm) fast vollständig ab, vgl. auch Gleichung (2.9) (S. 6) [Goo47, Ren64, Ber93].

Andererseits ist durch diese Dicke aber auch sichergestellt, daß das Metall einen geschlossenen und hinreichend stabilen Film bildet (wenn es auf dem Glas haftet). Um die Haftung des Metallfilmes auf dem Glas zu verbessern, wird gegebenenfalls zuerst eine wenige nm dicke Schicht Titan als Haftvermittler auf das Prisma aufgedampft.

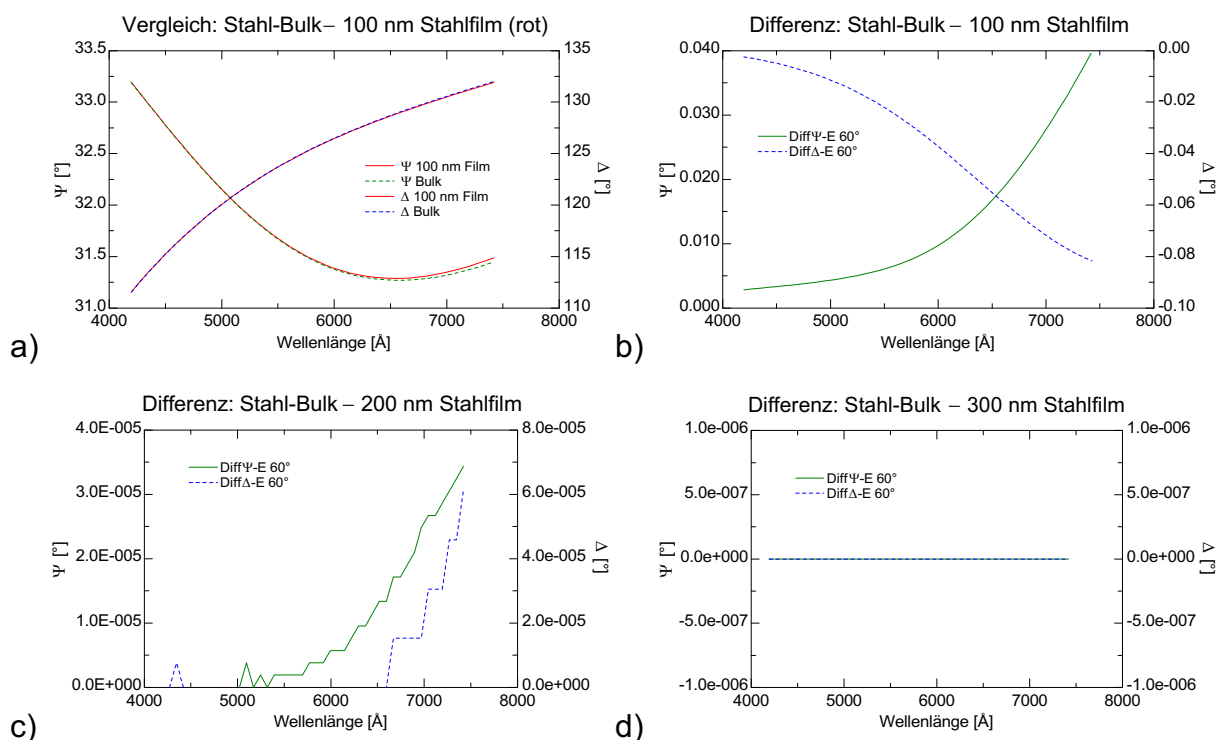


Abb. 3.21: a) Modellrechnung für Reflexion an „rostfreiem Stahl“-Bulk (optische Konstanten von J.A. Woollam Co., Inc.), durch ein SF10-Prisma hindurch gemessen (vgl. Abb. 3.7; hier Stahl statt Polycarbonat+Additive) zusammen mit Modelldaten für einen nur 100 nm dünnen Stahlfilm auf dem Prisma (an Luft), Einfallswinkel 60°; b-d) Differenz solcher Modelle „Prisma mit Stahl-Bulk“ – „Prisma mit Stahlfilm“ für b) 100 nm, c) 200 nm und d) 300 nm dicken Stahlfilm.

Als Glassorte wurde für die Beschichtungen das billigere und härtere SF10 gewählt, da hier wegen der metallischen Reflexion kein hoher Brechungsindex mehr benötigt wird. Die Prismen werden zunächst mit Isopropanol p.a. vorgereinigt; danach werden sie mindestens $\frac{1}{2}$ h in frisch angesetzter Caro'scher Säure³⁵ gereinigt. Nach mehrfachem Spülen mit demineralisiertem H₂O werden sie für mindestens 1 h in Millipore-H₂O eingelegt. Anschließend werden sie mit Argon trocken geblasen und in eigens zum Einbau in die Beschichtungsanlage (Vakuumkammer) konstruierte Halterungen eingesetzt. Diese Halterungen sind so konzipiert, daß tatsächlich nur jeweils *eine* Seite der Prismen bedampft bzw. besputtert wird und die anderen Seiten geschützt sind. Bis zum Einbau in die Anlage werden die gehalterten Prismen unter Argon aufbewahrt.

Die Beschichtungen mit Gold bzw. Nickel erfolgen durch PVD (= „Physical Vapour Deposition“, d.h. Abscheidung aus der Gasphase): das Gold (Reinheit 99,99%) wird dazu mit indirekter Widerstandsheizung („W-Schiffchen“) verdampft und schlägt sich auf dem Prisma nieder; Nickel (Reinheit 99,995%) wird analog mittels Elektronenstrahl verdampft. Zunächst werden mit Widerstandsheizung jedoch noch 5,5 nm (bei Gold) bzw. 3 nm (bei Nickel) Titan als Haftvermittler auf das Glas aufgedampft. Die Schichtdicken der jeweiligen Filme werden durch einen entsprechend kalibrierten Schwingquarz *in situ* während der Beschichtung kontrolliert.

Für die Stahlbeschichtung wird Baustahl (Typ ST37) verwendet. Dieser wird durch ein Argon-Plasma auf die Prismen gesputtert; ein zusätzlicher Haftvermittler ist hier nicht nötig. Die Kontrolle der Stahlfilmdicke erfolgt auch hier durch einen Schwingquarz *in situ* während der

³⁵ $\frac{1}{3}$ 30%ige H₂O₂ „medizinisch reinst“ + $\frac{2}{3}$ 96%ige H₂SO₄ „reinst“

Beschichtung, nach vorheriger Kalibrierung des Sputtersystems. Die Genauigkeit der aufgesputterten Schichtdicke beträgt dabei $\pm 10\%$, die *Reproduzierbarkeit* der eingestellten Schichtdicke jedoch $\pm 3\%$, was für die Vergleichbarkeit von Messungen wesentlich wichtiger ist.

Nach den Beschichtungen werden die Prismen wieder bis zum Einsatz im Experiment unter Argon aufbewahrt.

Da die Stahlbeschichtungen in dieser Arbeit von besonderer Bedeutung sind (s. Abschnitt 3.5.5) und ihre Morphologie unbekannt ist, wurde deren Oberfläche auch mittels Rasterkraft-

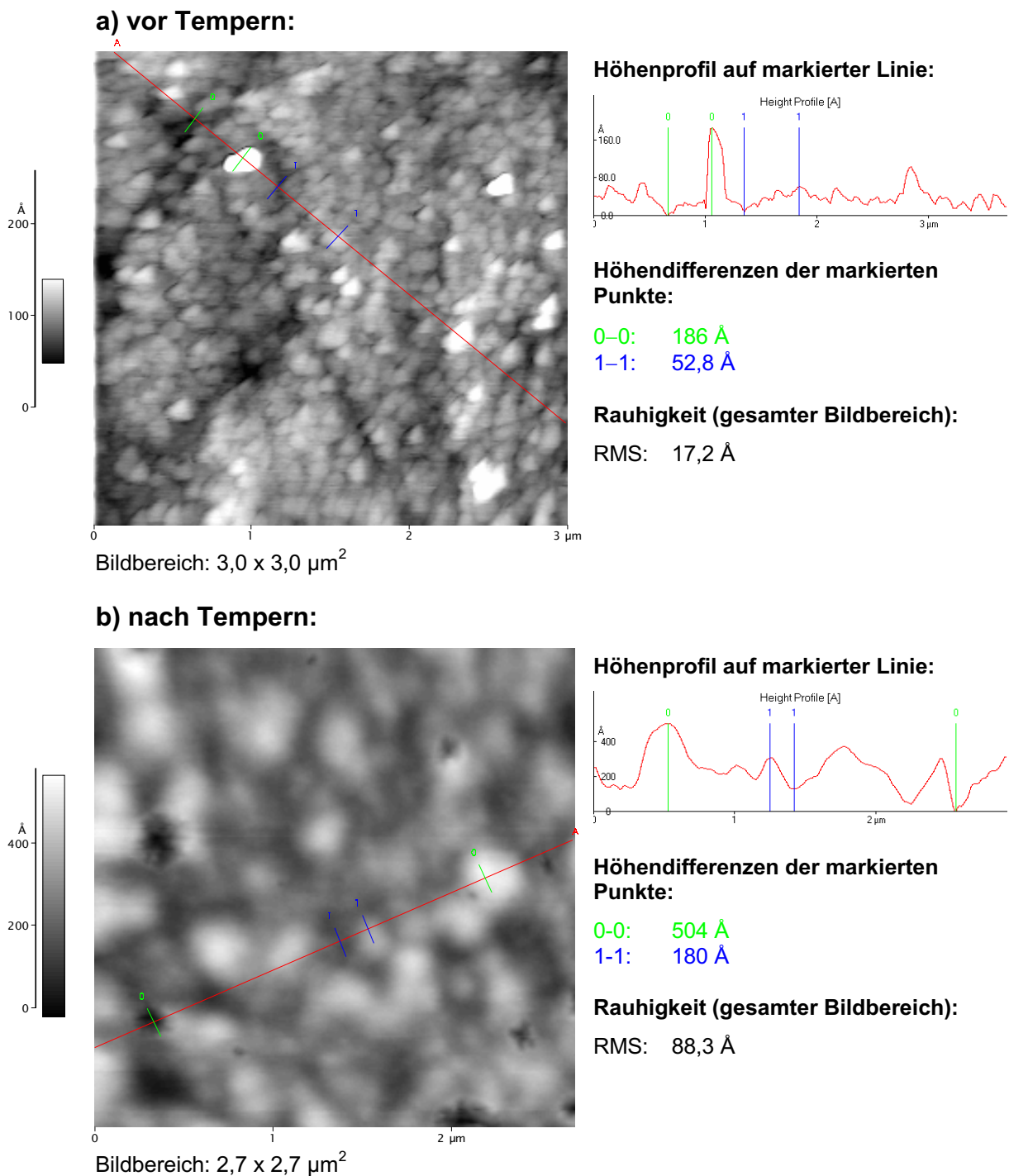


Abb. 3.22: Rasterkraftmikroskop-Aufnahmen der Oberfläche eines SF10-Prismas, das mit 300 nm Stahl vom Typ „ST37“ (Baustahl) besputtert wurde: a) kurz nach der Besputterung, b) nach Tempern über Nacht bei 270 °C in Versuchsapparatur. Höhenverlauf und -differenzen sind exemplarisch angegeben.

mikroskopie („atomic force microscopy“, AFM) charakterisiert³⁶. Dazu wurde die Oberfläche sowohl unmittelbar nach der Präparation des Filmes als auch nach „Tempern“ über Nacht in der Versuchsanlage bei 270 °C (analog zum Vorgehen bei den späteren Experimenten, vgl. 3.5.1) untersucht, s. Abb. 3.22. Beim Aufheizen auf 270 °C oxidiert die Oberfläche, wie im Experiment an einer Verfärbung des Stahls zu sehen ist. Abb. 3.22 zeigt, daß dabei auch die Rauigkeit der Stahloberfläche zunimmt; die zunächst ohne Aufheizen auf der Oberfläche erkennbaren „Körner“ wachsen auf des Zwei- bis Dreifache (in Breite und Höhe), wobei sich ihre Anzahl reduziert. Hierbei könnte es sich um Kristallite handeln, die bei der Temperung umkristallisieren und größere Kristallite bilden. Die mittlere Rauigkeit („RMS-Wert“) der Oberfläche nimmt dabei von 1,7 nm auf 8,8 nm zu. Abb. 3.22 b) stellt die Oberflächenverhältnisse dar, wie sie bei den Experimenten in 3.5.5 vorliegen.

3.5.3 Messung an unbeschichteten Prismen

Im folgenden wird zunächst der prinzipielle Verlauf der Meßkurven aller Phasenübergangsexperimente dargestellt und erklärt. Anschließend werden die im weiteren verwendeten Modelle zur „Quantifizierung“ des Kurvenverlaufs beschrieben und zuletzt die erhaltenen Ergebnisse diskutiert.

3.5.3.1 Prinzipieller Verlauf der Meßkurven

Der prinzipielle Verlauf aller Meßkurven ist in Abb. 3.23 (S. 53) zu sehen. Da der Verlauf in allen Wellenlängen qualitativ identisch ist, wird hier und im folgenden stets nur der Verlauf für die Mitte des Meßwellenlängenbereichs bei $\lambda = 585,2$ nm angegeben. Als Zeitnullpunkt wird der Beginn der jeweiligen Abkühlphasen gewählt. Die Endtemperatur von 70 °C wird bei einer Kühlrate von -2 °C/min nach ca. 110 min erreicht³⁷.

Zu Beginn der Abkühlphasen ist zunächst eine Zunahme in Δ um ca. $1,2^\circ$ festzustellen. Ursache hierfür ist der während der Abkühlung im Prisma herrschende Temperaturgradient (das Prisma hat ja eine gewisse Ausdehnung und gibt die Wärme über seine Oberflächen ab!), der zu einem entsprechenden Brechungsindexprofil im Prisma führt (unter Umständen auch gekoppelt mit zusätzlicher Spannungsdoppelbrechung durch den Temperaturgradienten)³⁸. Verringert oder erhöht man den Temperaturgradienten, indem man die Kühlrate ändert, so verringert bzw. erhöht sich auch diese Δ -Zunahme entsprechend, wie in Abb. 3.24 deutlich zu sehen ist.

Die Kühlrate kann jedoch zur Unterdrückung dieses Phänomens nicht beliebig verringert werden, da sonst einerseits das Polycarbonat etliche Stunden auf sehr hohen Temperaturen gehalten werden würde (mit der Gefahr merklicher chemischer Veränderungen des Makrolon[®] oder der Additive); andererseits würden die gewünschten Spannungen nach Erstarren der

³⁶ Bei der Rasterkraftmikroskopie wird eine extrem feine Spitze an einem sehr empfindlichen Arm so dicht über die Probenoberfläche bewegt, daß sich bereits die atomaren Anziehungskräfte bemerkbar machen; verringert (erhöht) sich der Abstand zwischen Probe und Spitze, so erhöht (verringert) sich die Kraft. Nun kann entweder durch ortsabhängiges Messen dieser Kräfte oder durch stetige (ortsabhängige) Nachregulierung des Probe-Spitze-Abstandes auf eine konstante Kraft ein Oberflächenprofil mit Auflösungen bis fast in den atomaren Bereich aufgezeichnet werden.

³⁷ Man beachte, daß sich die Abkühlung unterhalb von ca. 100 °C etwas verlangsamt, s. 3.5.1.

³⁸ Diese Δ -Zunahme tritt auch auf, wenn man das Experiment mit einem Prisma *ohne Schmelze* (an Luft) durchführt!

Schmelze an der Polycarbonat-Glas-Grenzfläche durch „Tempern“ deutlich relaxieren, womit der Effekt somit nicht mehr nutzbar wäre³⁹.

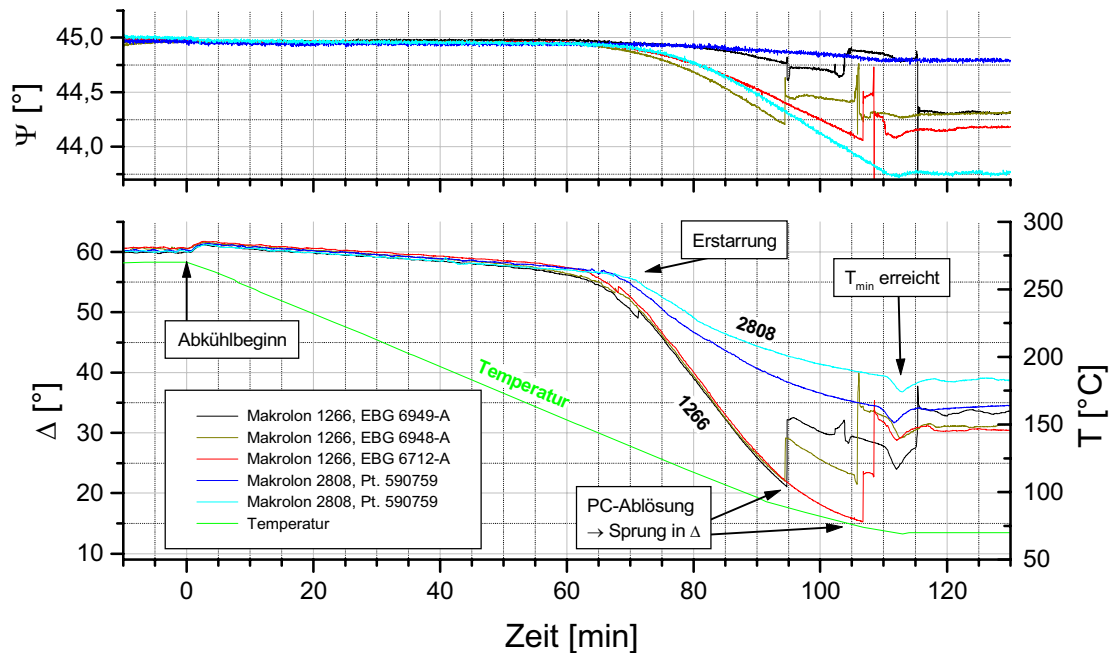


Abb. 3.23: Typisches Abkühlverhalten von Makrolon® KU 1-1266 und 2808 bei Abkühlung von 270 °C auf 70 °C mit einer Kühlrate von -2 °C/min; Ψ & Δ bei 585,2 nm. Der Temperaturverlauf ist mit eingezeichnet (rechte Skala). Details s. Text.

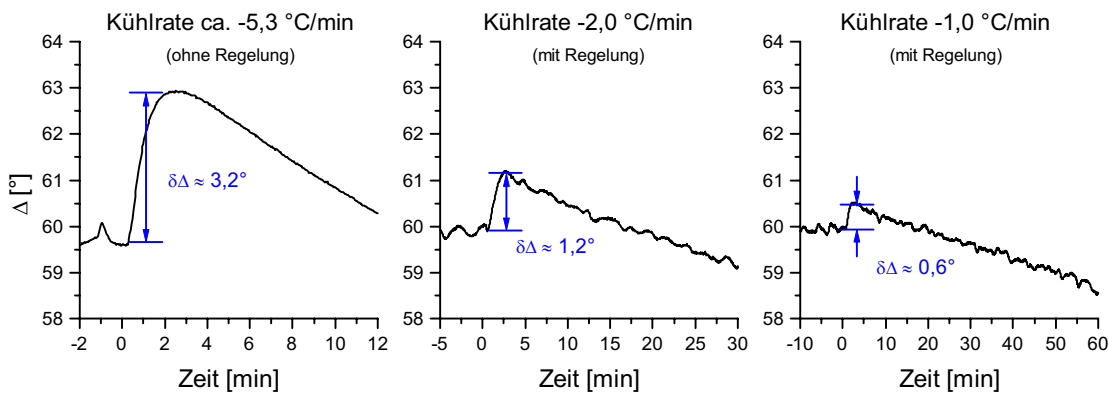


Abb. 3.24: Beginn der Abkühlphasen bei verschiedenen Kühlraten ($-5,3$, -2 und -1 °C/min) ausgehend von 270 °C bei Makrolon KU 1-1266 ohne Additive; Δ bei 585,2 nm. Während des Abkühlens tritt ein zusätzlicher Offset $\delta\Delta$ in Δ auf, der proportional zur Kühlrate ist. Es ist zu beachten, daß es aufgrund der Wärmekapazität der Apparatur eine kurze Zeit ab „Start“ der Abkühlung dauert, bis die gewünschte Kühlrate erreicht ist.

Im weiteren Verlauf der Abkühlung ist in Abb. 3.23 zunächst eine langsame Abnahme von Δ zu sehen, die nach Erstarrung der Schmelze stark zunimmt. Bis zur Erstarrung ändert sich Δ durch die *Brechungsindexänderungen* des Prismas und vor allem der Schmelze; diese Änderungen verschwinden fast ganz, wenn man durch Metallbeschichten des Prismas den Beitrag der Schmelze nicht mehr „sieht“ (s. 3.5.4, 3.5.5). Nach der Erstarrung der Schmelze nimmt der Δ -Abfall drastisch zu: die hier zu sehenden Δ -Änderungen beruhen im wesent-

³⁹ Bereits bei einer Kühlrate von -1 °C/min ist der Effekt merklich geringer ausgeprägt.

lichen auf den im Prisma durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Polycarbonat und Prisma (vgl. Tab. 3.4) verursachten Spannungen und der damit induzierten Spannungsdoppelbrechung. Der Übergang zwischen „langsamer Δ -Abnahme“ vor und „starker Δ -Abnahme“ nach Erstarrung erfolgt kontinuierlich innerhalb eines gewissen Bereiches, da bei der Erstarrung des Polycarbonats zunächst die langkettigen Bestandteile „einfrieren“, kurz-kettige Bestandteile jedoch noch beweglich bleiben, bis schließlich nach weiterer Abkühlung alle Bestandteile „erstarrt“ sind.

	$\alpha [10^{-6} \text{ K}^{-1}]$
Makrolon®	70
N-LASF31	7,7
SF10	8,4

Tab. 3.4: Thermischer Längenausdehnungskoeffizient α für das verwendete Polycarbonat und Glas [Bay97c, Scho99]

Die nach Erstarrung der Schmelze an der Polycarbonat-Prisma-Grenzfläche entstehenden Spannungen führen bisweilen auch zum Ablösen des Polycarbonats von der Prismenoberfläche (insbesondere bei Vorhandensein wirksamer Entformungsmittel, vgl. auch Abb. 3.25) oder bei genügender Haftung sogar zur Beschädigung des Prismas. Da diese Effekte jedoch nicht reproduzierbar auftreten (d.h. falls sie überhaupt auftreten, dann zum Teil bei sehr unterschiedlichen Temperaturen), ist dies allerdings kein geeignetes Kriterium zur Beurteilung der Entformungswirkung beigefügter Additive. Die Stärke der sprunghaften Δ -Änderung bei einer solchen Ablösung hängt ferner davon ab, wie weit sich das Polycarbonat vom Prisma ablöst: bei einer vollständigen Ablösung vom Prisma, bei der einerseits der gesamte Meßfleck auf der Prismenoberfläche wieder frei von Polycarbonat und andererseits das Prisma wieder spannungsfrei ist, „springt“ Δ bis auf die Werte, die man mit dem Prisma an Luft ohne Polycarbonat mißt ($\Delta \approx 86,5^\circ$ bei $\lambda = 585,2 \text{ nm}$). Alle anderen Zwischenwerte sind jedoch möglich.

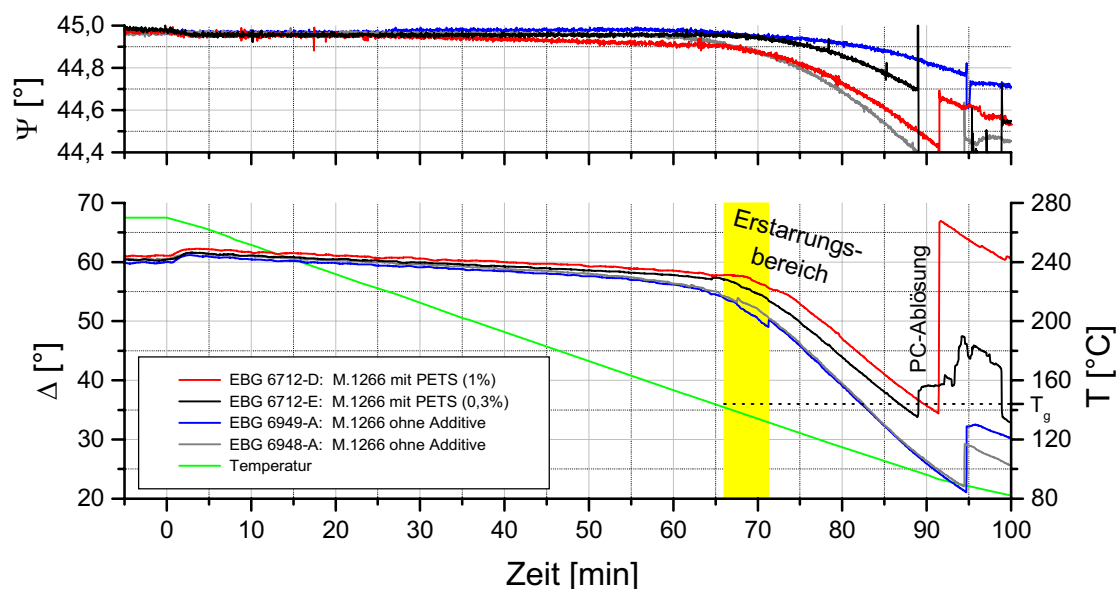


Abb. 3.25: Abkühlverhalten von Makrolon® KU 1-1266 ohne Additive sowie mit 1% bzw. 0,3% PETS als Entformer, Abkühlung ausgehend von 270 °C mit einer Kühlrate von $-2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; Ψ & Δ bei 585,2 nm. Unterhalb von 100 °C setzt eine teilweise Ablösung der PETS-haltigen Compounds ein, unterhalb von 90 °C auch bei additivfreiem Makrolon®. Neben dem Temperaturverlauf ist auch die Glasübergangstemperatur $T_g = 145^\circ\text{C}$ für additivfreies Makrolon® eingezeichnet [Bay97b].

Weiterhin ist in Abb. 3.23 nach Erreichen der Endtemperatur von 70 °C ein kurz andauernder weiterer Abfall in Δ (deutliches Minimum) zu sehen, insbesondere wenn nicht vorher bereits die eben angesprochenen „Sprünge“ durch Ablösen des Polycarbonats eingetreten sind. Die Ursache dieses Minimums ist der „umgekehrte“ Effekt wie beim Δ -Anstieg bei Beginn der Abkühlphase: um den Temperaturabfall bei 70 °C zu stoppen, erhöht der Regler kurzfristig die Heizleistung, um schneller wieder einen Gleichgewichtszustand mit konstanter Temperatur herstellen zu können. Dies führt zu einem kurzen „Wärmeimpuls“, der wieder zu einem entsprechenden Temperaturgradienten (diesmal jedoch mit anderem Vorzeichen) im Prisma führt und den beobachteten Δ -Verlauf verursacht.

Ψ enthält im Gegensatz zu Δ keine wesentlichen Informationen; vor Erstarrung der Schmelze wird wegen der Totalreflexion $\Psi \approx 45^\circ$ erwartet, was auch experimentell meist gut bestätigt wird. Nach Erstarren der Schmelze machen sich spannungsbedingte Effekte auch in Ψ bemerkbar und führen dort zu einer deutlichen Abweichung von 45° . Im Gegensatz zu den Änderungen in Δ sind sie nicht (quantitativ) reproduzierbar. Im folgenden wird daher im wesentlichen Δ diskutiert; Ψ wird aber der Vollständigkeit halber in den Grafiken dennoch gezeigt.

Um zu verifizieren, daß es sich bei dem starken Δ -Abfall nach Erstarrung wirklich um einen Effekt handelt, der von den bei der Abkühlung entstehenden Spannungen generiert wird, ist in Abb. 3.26 (neben weiteren Messungen) eine Messung zu sehen, bei der die doppelte Compound-Menge als sonst eingesetzt wurde. Man erkennt, daß bei dieser Messung der Δ -Abfall deutlich stärker ist als bei Messungen mit dem gleichen Compound bei „normaler“ Menge (vgl. auch Tab. 3.6 und Abb. 3.31 in 3.5.3.3). Eine größere Menge Compound und somit dickere Schicht auf dem Prisma ist in der Lage, beim Abkühlen entsprechend größere Spannungen an der Prisma-Polycarbonat-Grenzfläche zu erzeugen, da sie quasi einer deutlich „härteren Feder“ entspricht. Ein Experiment mit der zehnfachen Menge ist (zumindest ohne gut wirkende Entformer) gar nicht mehr möglich, da das Prisma durch die entstehenden Spannungen schnell beschädigt bzw. zerstört wird.

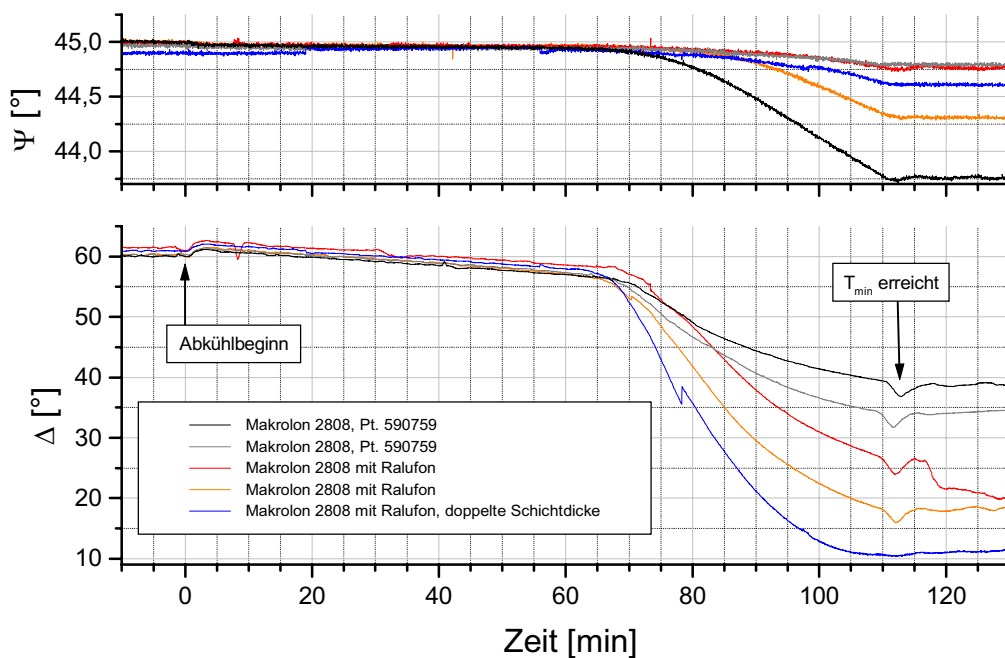


Abb. 3.26: Abkühlverhalten von Makrolon[®] 2808 ohne Additive sowie mit dem Entformungsmittel Ralufon bei Abkühlung von 270 °C auf 70 °C mit einer Kühlrate von -2 °C/min; Ψ & Δ bei 585,2 nm. Bei Messung der blau eingezeichneten Kurve wurde die doppelte Menge an Compound eingesetzt wie sonst üblich (also ca. 1,2 g statt 0,6 g), um somit eine doppelt so dicke Polymerschicht auf dem Prisma zu erhalten.

Bei besonders großen Spannungen tritt gelegentlich eine geringe, sprunghafte Relaxation ein, wie in Abb. 3.26 an der Meßkurve mit der doppelten Polymermenge in Form eines „Zackens“ bei ca. 78 min zu erkennen ist. Hierbei könnte es sich, wie zuvor schon diskutiert, um eine teilweise Ablösung des Polymers vom Prisma handeln (evtl. außerhalb des eigentlichen Meßflecks, so daß lediglich die Spannungen beim Meßfleck reduziert werden); statt dessen ist jedoch auch denkbar, daß es durch die großen Scherspannungen im Grenzflächenbereich zu einem kurzen „Durchrutschen“ und wieder Haften kommt („Stick-Slip-Verhalten“ [Isr92]).

3.5.3.2 Modell zur „quantitativen“ Auswertung

Eine theoretische Berechnung der erhaltenen Meßdaten im Bereich nach der Erstarrung der Schmelze ist ohne eine exakte Kenntnis der im Detail vorliegenden Spannungsverhältnisse und der damit induzierten Doppelbrechung innerhalb des Prismas unmöglich. Der umgekehrte Weg, aus den Meßdaten auf das Brechungsindexprofil und somit auch auf die Spannungen innerhalb des Prismas oder an der Grenzfläche zum Polycarbonat zu schließen, ist im vorliegenden Fall nicht möglich: wie in Kapitel 2.1.5 ausführlich dargestellt, wäre dazu eine weit- aus umfangreiche Charakterisierung des Systems durch weitere Messungen unter verschiedenen Einfallswinkeln und mit verschiedenen Einfallspolarisationen nötig. Dies ist jedoch bei diesem „dynamischen“ System prinzipiell nicht realisierbar (abgesehen davon, daß man bei anderen Einfallswinkeln weitere Probleme durch nicht mehr senkrechten Einfall des Lichtes auf die Prismenoberfläche bei der derzeitigen Meßgeometrie bekäme, usw.).

Um dennoch die Meßgraphen in gewisser Weise „quantitativ“ erfassen und untereinander detaillierter vergleichen zu können, ist es nun das Ziel, die Graphen durch wenige aussagekräftige Parameter zu beschreiben. Hierzu wurden zunächst verschiedene empirische Ansätze gewählt, die den charakteristischen Verlauf der Δ -Meßdaten beschreiben sollten; die mehr oder weniger „erfolgreichsten“ Ansätze mit Fits sind im Anhang 7.2 anhand der in Abb. 3.25 gezeigten Messung an Makrolon[®] KU 1-1266 mit 1% PETS gezeigt. Es stellte sich heraus, daß es nicht möglich ist, den Kurvenverlauf mit einfachen funktionalen Zusammenhängen (*eine* geschlossene Funktion) oberhalb und unterhalb der Erstarrung gleichzeitig mit akzeptabler Genauigkeit zu beschreiben; insbesondere der Übergang bei Erstarrung ließ sich auf eine solche Weise nicht beschreiben.

Daher erschien es zweckmäßiger, den Kurvenverlauf oberhalb und unterhalb der Erstarrung durch zwei separate Funktionen darzustellen, die zusammengesetzt auch am Übergangspunkt stetig sind. Mit einer solchen Aufteilung lassen sich die Teilgraphen bereits sehr gut durch ein Geraden- oder evtl. Parabelstück beschreiben, s. Abb. 3.27 (S. 57).

Die mathematische Beschreibung der Meßgraphen $\Delta(x)$ mit $x = \text{Zeit [min]}$ lautet demnach also im Falle zweier Geradenstücke (= „Modell A“)

$$\Delta(x) = \begin{cases} a - bx, & \text{falls } x < c \\ d - fx, & \text{falls } x \geq c \end{cases} \quad (3.3)$$

wobei a, b, c, d, f passende Konstanten sind und für Stetigkeit an der Stelle c gelten muß

$$d = a - bc + fc. \quad (3.4)$$

Für ein Geraden- und ein Parabelstück lautet die Beschreibung entsprechend (= „Modell B“)

$$\Delta(x) = \begin{cases} a - bx, & \text{falls } x < c \\ d + f(x - g)^2, & \text{falls } x \geq c \end{cases} \quad (3.5)$$

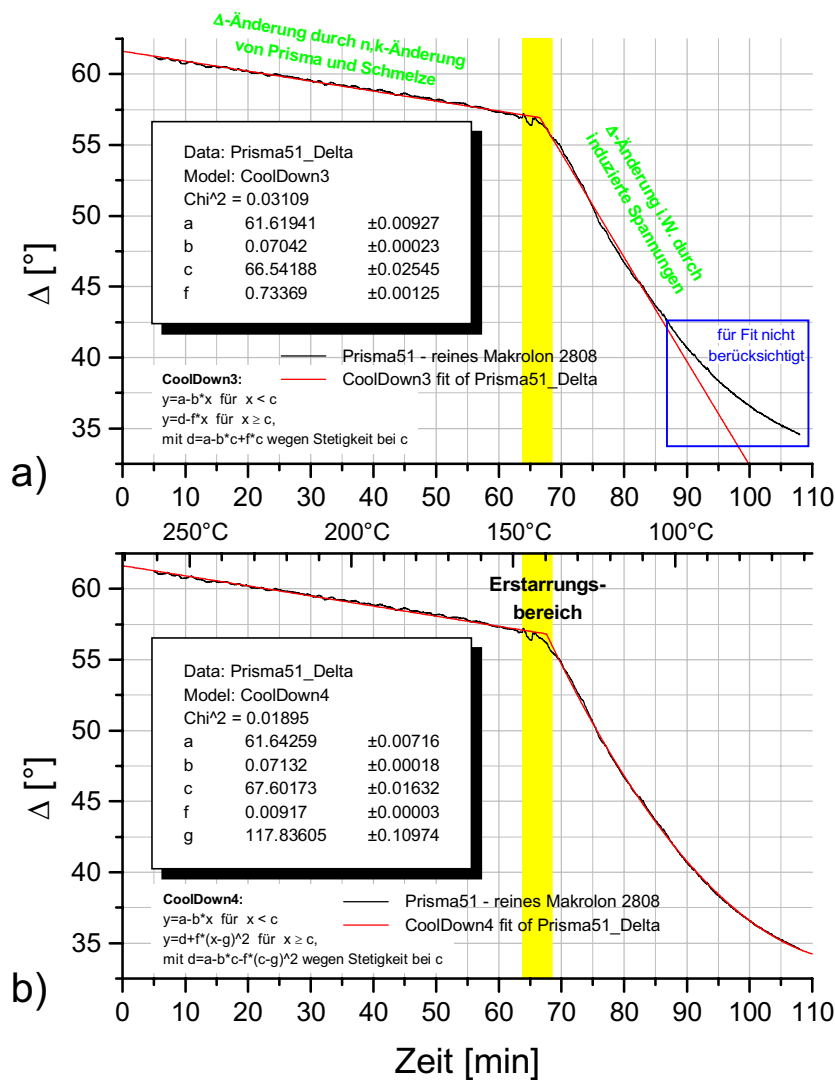


Abb. 3.27: Modelle zur empirischen mathematischen Beschreibung des Kurvenverlaufs der Phasenübergangsexperimente am Beispiel einer bereits in Abb. 3.26 gezeigten Messung an Makrolon[®] 2808 ohne Additive, Abkühlung von 270 °C auf 70 °C mit einer Kühlrate von -2 °C/min, Δ bei 585,2 nm: a) je ein Geradenstück für den „flüssigen“ und den „festen“ Bereich; b) ein Geradenstück für den „flüssigen“ und ein Parabelstück für den „festen“ Bereich. Die Teilstücke gehen jeweils stetig ineinander über.

wobei a, b, c, d, f, g passende Konstanten sind und für Stetigkeit an der Stelle c gelten muß

$$d = a - bc + f(c - g)^2. \quad (3.6)$$

Letzteres Modell B ist jedoch nur für die Fälle geeignet, bei denen nach Erstarrung der Schmelze auch eine merkliche Krümmung der Kurve vorliegt; ansonsten liefert ein Fit nur dann noch ein Ergebnis, wenn beispielsweise für den Scheitelpunkt g der Parabel ein hoher Wert fest vorgegeben wird. Das Ergebnis unterscheidet sich dann allerdings kaum noch vom erstgenannten Modell zweier Geradenstücke.

Die Fits werden jeweils mit Microcal[™] Origin[™] 5.0 und entsprechend benutzerdefinierten Funktionen durchgeführt. Der Fitbereich wird eingeschränkt auf den Bereich ab ca. 5 min nach Beginn des Abkühlvorgangs (um keinen störenden Beitrag des anfänglichen Δ -Anstieges bei Kühlbeginn zu erhalten) bis zu einem deutlichen „Sprung“ (etwa durch Ablösen des Polycarbonats vom Prisma) oder einer deutlichen Abweichung von der Modellkurve im Bereich

nach Erstarren der Schmelze, also beispielsweise im Falle des Modells A bis zu einer deutlichen Krümmung der Kurve.

Eine Alternative zu Modell A ist es, in jeweils linearen Teilbereichen oberhalb und unterhalb des Erstarrungsbereiches zwei getrennte normale lineare Regressionen durchzuführen und deren Schnittpunkt zu berechnen – das Ergebnis kann man auch entsprechend Modell A mit den gleichen Parametern „ a, b, c, d, f “ ausdrücken („Modell A“); im Gegensatz zu Modell A würde dann aber (bei entsprechender Wahl der jeweils linearen Bereiche) der Erstarrungsbereich selbst *keinen* Beitrag mehr zum Ergebnis leisten, die zusammengesetzte „Fitkurve“ paßt aber bei den linearen Abschnitten naturgemäß besser, vgl. Abb. 3.28.

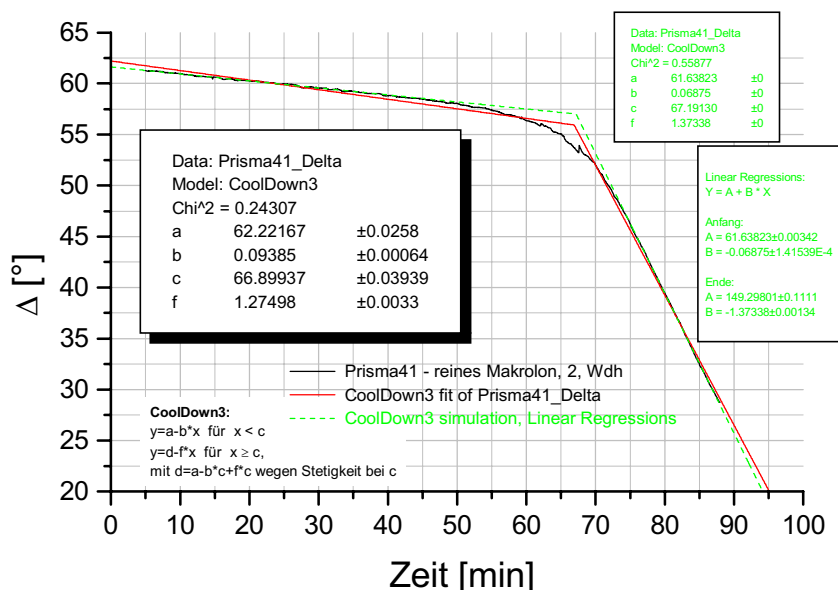


Abb. 3.28: Lineare Fits am Graph einer bereits in Abb. 3.25 gezeigten Messung an Makrolon[®] KU 1-1266 ohne Additive: einerseits ein Fit nach „Modell A“ (rot durchgezogen), andererseits zwei separate lineare Regressionen am Anfangs- und am Endbereich der Meßkurve, die an ihrem Schnittpunkt zusammengesetzt wurden (und somit wieder eine Kurve gemäß „Modell A“ ergeben; grün gestrichelt).

Qualitativ sind die Unterschiede zwischen den Modellen gering. Modell A (gegebenenfalls Modell A') hat sich als zweckmäßiger erwiesen, da es prinzipiell bei allen gemessenen Kurven (nach Einschränkung auf einen sinnvollen Fitbereich) einfach angewandt werden kann; Modell B ist lediglich in den Fällen „schöner“, bei denen tatsächlich eine hinreichend ausgeprägte Krümmung bei tieferen Temperaturen zu sehen ist, da dieses Modell auch diesen weiteren Bereich noch beschreiben kann. Zur folgenden Diskussion der Ergebnisse wird daher Modell A (bzw. A') herangezogen.

Die wichtigsten Parameter dieses Modells (A bzw. A') sind, im Hinblick auf das Ziel, eine Aussage über das Entformungsverhalten des jeweiligen Compounds machen zu können, der (Zeit-)Punkt c , an dem die beiden Geradenstücke ineinander übergehen, sowie die Steigung f der Geraden⁴⁰ im Bereich der erstarrten Schmelze. Um c besser mit charakteristischen Temperaturen der Compounds (wie z.B. der Glasübergangstemperatur) korrelieren zu können, wird im folgenden i.d.R. die Temperatur angegeben, die zum Zeitpunkt c erreicht wurde, also quasi „ c in °C umgerechnet“. Aus einer linearen Regression an den in Abb. 3.23 eingezeichneten Temperaturverlauf (im Bereich des linearen Verlaufs, also ca. 270 bis 100 °C) erhält man hierfür den Zusammenhang

⁴⁰ Genaugenommen ist $-f$ die Geradensteigung; das Vorzeichen wurde so gewählt, damit f selbst positiv ist.

$$T = A + B \cdot t, \quad (3.7)$$

wobei T = Temperatur,
 t = Zeit

mit $A = 270,71 \pm 0,38$ °C,
 $B = -1,9378 \pm 0,0076$ °C/min.

3.5.3.3 Plausibilität des mathematischen Modells

Die diskutierten mathematischen Modelle wurden bislang „empirisch“ begründet. Allerdings läßt sich der näherungsweise lineare Verlauf der gezeigten Kurven in den Bereichen vor und nach der Erstarrung der Schmelze auch physikalisch verstehen, so daß die verwendeten Modelle auch unter diesem Aspekt sinnvoll sind.

Wie bereits gesagt, beruht die Δ -Änderung im Bereich vor Erstarrung im wesentlichen auf der Brechungsindexänderung der Schmelze (vgl. S. 53); Grund hierfür ist, daß sich die Dichte der Schmelze wesentlich stärker mit der Temperatur ändert als die Dichte des Glases (Prisma). Gemäß der Lorentz-Lorenz-Beziehung⁴¹ hängt der Brechungsindex eines Stoffes mit dessen Dichte zusammen [Jac82]:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \sim \rho, \quad (3.8)$$

wobei n = Brechungsindex,
 ρ = Dichte.

Wie in Abb. 3.29 a) zu sehen, ergibt sich hieraus ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Dichte und Brechungsindex; Abweichungen von dieser Linearität machen sich erst

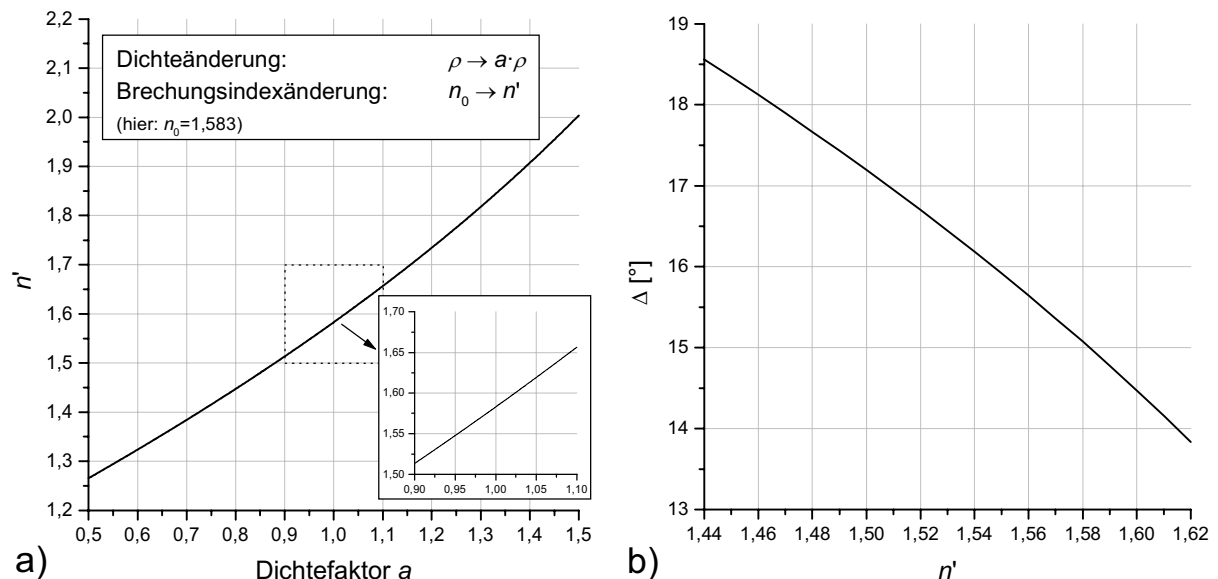


Abb. 3.29: a) Abhängigkeit des Brechungsindex von der Dichte einer Substanz gemäß Lorentz-Lorenz-Beziehung, hier ausgehend von einem Medium mit Brechungsindex 1,583 (Makrolon[®]). b) Abhängigkeit des ellipsometrischen Wertes Δ bei $\lambda = 585$ nm vom Brechungsindex n' eines Mediums („Polymerschmelze“) auf N-LASF31, Modell wie in Abb. 3.7 (hier *ohne* Berücksichtigung eines Retarders berechnet!).

⁴¹ allgemeiner mit der Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon = n^2$ als „Clausius-Mossotti-Beziehung“ bekannt

bemerkbar, wenn sich die Dichte des Stoffes um $\gg 10\%$ ändert. Abb. 3.29 b) zeigt, wie sich mit dem Brechungsindex der Schmelze Δ theoretisch verändert: auch dieser Zusammenhang ist für kleine Brechungsindexänderungen in guter Näherung linear. Betrachtet man den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Schmelze in erster Näherung als temperaturunabhängig, so nimmt die Dichte der Schmelze, ausgehend vom Beginn der Abkühlung bei 270 °C linear zu und damit auch ihr Brechungsindex, was folglich zu einer näherungsweise linearen Abnahme in Δ führt, wie im Experiment gesehen.

Der Verlauf der nach Erstarren der Schmelze hauptsächlich durch Spannungsdoppelbrechung verursachten starken Δ -Abnahme läßt sich in ähnlicher Weise erklären: wenn man auch hier wieder von näherungsweise temperaturunabhängigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei Glas und erstarrtem Polycarbonat ausgeht, die aufgrund ihrer unterschiedlichen Größen ja zu besagten Spannungen führen, so ist zu erwarten, daß die durch das „Schrumpfen“ verursachten Spannungen linear mit fallender Temperatur zunehmen. Die Spannungsdoppelbrechung ist proportional zur mechanischen Spannung (s. Kapitel 2.3), so daß sie folglich linear mit der Temperatur steigt, womit sich auch Δ (bei nicht zu großen Spannungen) linear ändert.

3.5.3.4 Ergebnisse auf Glas

In o.g. Weise werden Messungen mit Compounds von Makrolon[®] KU 1-1266 / CD 2005⁴² ohne Additive sowie mit den Entformern PETS, GMS⁴³ und Squalan durchgeführt, ebenso mit Makrolon[®] 2808 ohne Additive und mit dem Entformer Ralufon (nähere Angaben zu den Entformern s. Anhang 7.1).

Die Ergebnisse der Fits für c und f gemäß obigen Modellen A bzw. A' sind in Tab. 3.5 und Tab. 3.6 zu finden bzw. in Abb. 3.30 und Abb. 3.31 grafisch dargestellt. Alle Einzelfits sind in Anhang 7.3.1 aufgeführt.

Prisma Nr.	Additiv	Chargen-Bez.	Modell A		Modell A'	
			c [°C]	f [°/min]	c [°C]	f [°/min]
37	ohne	EBG 6949-A	143,37	1,189	140,99	1,347
41	ohne	EBG 6948-A	141,07	1,275	140,51	1,373
45	ohne	EBG 6712-A	141,78	1,270	140,20	1,381
55	ohne	EBG 7125-A	139,43	1,390	139,81	1,415
47	PETS, 1%	EBG 6712-D	134,37	1,123	134,23	1,161
48	PETS, 0,3%	EBG 6712-E	138,93	1,116	138,18	1,171
35	GMS, 0,1%	EBG 6949-C	140,87	1,330	139,23	1,429
36	GMS, 0,1%	EBG 6949-C	142,69	1,321	140,02	1,460
54	Squalan, 1%	EBG 7125-L	134,29	1,365	133,47	1,450

Tab. 3.5: Fits an Messungen mit Makrolon[®] KU 1-1266 / CD 2005 ohne Additive sowie mit den Entformern PETS, GMS und Squalan; Abkühlung von 270 °C auf 70 °C mit einer Kühlrate von -2 °C/min. Der sich aus dem Fit ergebende Fehler in c beträgt jeweils 0,05-0,07 °C, der in f 0,002-0,003 °C/min.

⁴² Laut [Ebe01] sind die Makrolon[®]-Typen KU 1-1266 und CD 2005 nahezu identisch (CD 2005 hat ein geringfügig höheres Molekulargewicht ~ 20.000 im Vergleich zu KU 1-1266 mit ca. 19.300-19.500); da in den Experimenten in der Tat kein Unterschied zwischen diesen beiden Typen festgestellt werden konnte, werden hier und im folgenden nicht extra zwischen ihnen unterschieden. CD 2005 wurde bei allen Compoundierungs-Chargen mit den Bezeichnungen „EBG 7125-...“ verwendet, KU 1-1266 bei allen übrigen Chargen.

⁴³ Pentaerythrittetrastearat; Glyzerinmonostearat

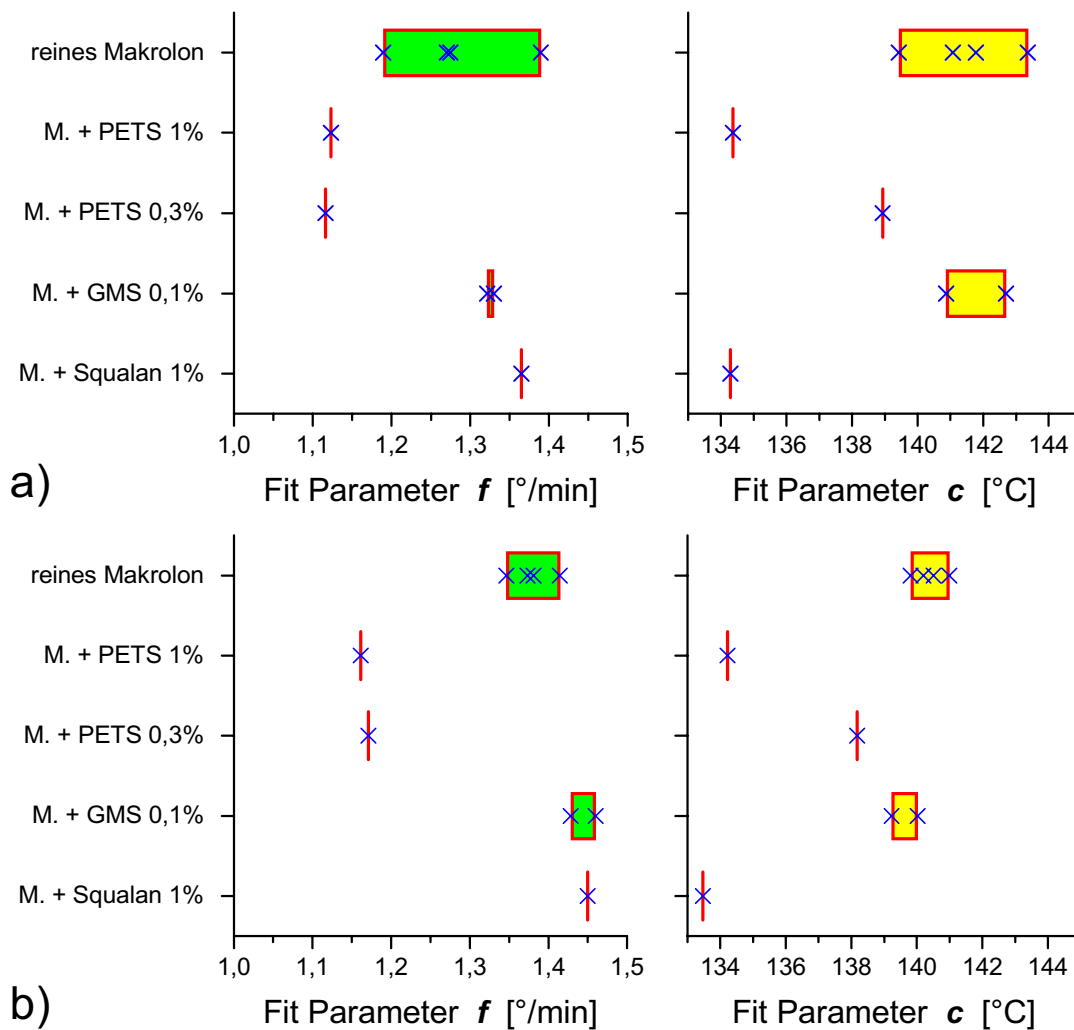


Abb. 3.30: Fitergebnisse aus Tab. 3.5, a) Modell A, b) Modell A'. Die Einzelergebnisse sind durch Kreuze gekennzeichnet; der Bereich, in dem alle Ergebnisse jeweils liegen, ist farbig hinterlegt.

Prisma Nr.	Additiv	Chargen-Bez.	c [°C]	f [°/min]
51	ohne	Pt. 590759	141,77	0,734
53	ohne	Pt. 590759	136,86	0,639
49	Ralufon	S-haltig	138,42	1,250
50	Ralufon	S-haltig	134,73	1,005
52*	Ralufon	S-haltig	140,27	1,878

* doppelte Einwaage an Compound, somit doppelte Schichtdicke

Tab. 3.6: Fits nach Modell A an Messungen mit Makrolon[®] 2808 ohne Additive sowie mit dem Entformer Ralufon⁴⁴, letzteres Compound auch in doppelter Menge (vgl. Abb. 3.26); Abkühlung von 270 °C auf 70 °C mit einer Kühlrate von -2 °C/min. Fehler wie in Tab. 3.5.

⁴⁴ Hier liegt keine Konzentrationsangabe vor; typisch für solche Entformer ist 0,2-0,3 % [Ebe01].

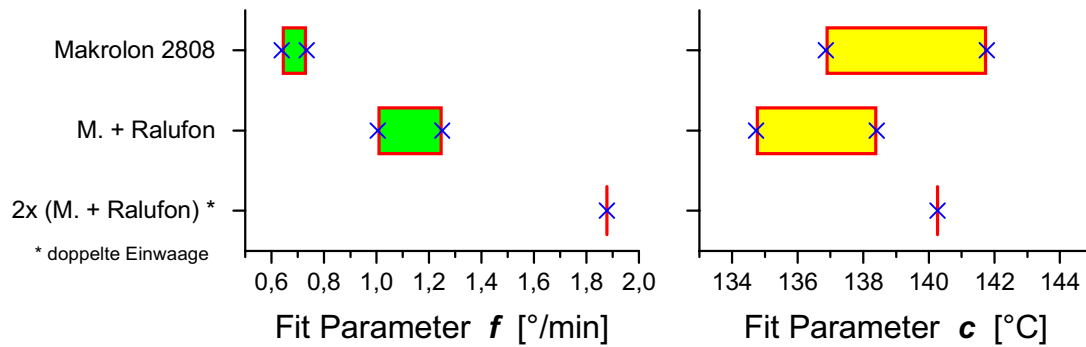


Abb. 3.31: Fitergebnisse aus Tab. 3.6. Die Einzelergebnisse sind durch Kreuze gekennzeichnet; der Bereich, in dem alle Ergebnisse jeweils liegen, ist farbig hinterlegt.

Qualitativ liefern die beiden Modelle A und A' in Abb. 3.30 die gleichen Aussagen, die im folgenden ausführlich diskutiert werden; quantitativ ist festzustellen, daß die Ergebnisse nach Modell A in diesem Fall etwas weiter streuen als nach Modell A'. Die Ursache hiervon liegt vermutlich darin, daß bei Modell A' nur die annähernd linearen Bereiche des Abkühlverlaufes beitragen, bei Modell A jedoch der gesamte Verlauf, insbesondere auch der Bereich um die Erstarrung. Schwankungen in diesem Bereich zwischen verschiedenen Experimenten wirken sich somit in den beiden Modellen unterschiedlich stark aus. Bei der Diskussion der Ergebnisse wird im folgenden nicht speziell zwischen beiden Modellen unterschieden, sondern vielmehr das „Gesamtbild“ betrachtet.

Zunächst ist in Abb. 3.30 deutlich zu erkennen, daß der Übergangspunkt c , an dem der Fitgraph seinen „Knick“ zwischen den beiden Bereichen macht, für die beiden Compounds mit 1% Entformer (PETS und Squalan) bei deutlich niedrigeren Temperaturen auftritt als ohne Entformer (vgl. Tab. 3.7, S. 62). Diese „Verschiebung“ zu niedrigeren Temperaturen beträgt im Mittel zwischen 6-7 °C, je nach Modell. Auch bei 0,3% PETS ist eine solche Verschiebung noch deutlich zu erkennen, jedoch nur noch um 2,2-2,5 °C. Erst bei der noch niedrigeren Entformerkonzentration vom 0,1% GMS ist keine signifikante Differenz mehr festzustellen.

	Differenz nach Modell A [°C]	Differenz nach Modell A' [°C]
PETS, 1%	7,0±1,6	6,2±0,5
PETS, 0,3 %	2,5±1,6	2,2±0,5
GMS, 0,1%	-0,4±2,1	0,75±0,75
Squalan, 1%	7,1±1,6	6,9±0,5

Tab. 3.7: Differenzen in c zwischen den Mittelwerten für additivfreies Makrolon[®] und solches mit Additiven gemäß Tab. 3.5/Abb. 3.30.

Das Beimischen von Additiven führt zu einer Reduzierung der Glasübergangstemperatur T_g des Makrolon[®], die von der jeweiligen Additivkonzentration abhängt; alle beobachteten Differenzen stimmen mit den Unterschieden in den Glasübergangstemperaturen der verschiedenen Compounds gut überein (vgl. Tab. 3.8). Der Zusammenhang zwischen c -Verschiebung und T_g -Erniedrigung ist auch plausibel: eine Schmelze, die erst bei niedrigerer Temperatur erstarrt, vermag auch erst ab dieser Temperatur die mit der Erstarrung verbundenen Effekte (Spannungsdoppelbrechung, etc.) zu erzeugen.

Additiv	T_g [°C]	ΔT_g [°C]
ohne	145,9-146,5	---
PETS, 1%	139,0-140,0	6,7±0,8
PETS, 0,3 %	144,0-144,5	1,9±0,6
GMS, 0,1%	146,0	0,2±0,4
Squalan, 1%	139,4	6,8±0,4

Tab. 3.8: Glasübergangstemperaturen T_g (nach [Itt01,Bir02]) und Differenzen ΔT_g (bzgl. der jeweiligen Mittelwerte) zwischen „additivfrei“ und „additivhaltig“ für die verwendeten Compounds in Tab. 3.5/Abb. 3.30.

Weiterhin ist in Abb. 3.30 bezüglich der Geradensteigung f im Bereich der erstarrten Schmelze festzustellen, daß der Abfall mit dem Entformer PETS deutlich flacher ist als ohne Entformer, d.h. daß die induzierten Spannungen geringer sind. Dies entspricht der erwarteten Wirkung des Entformers. Allerdings ist bei den Messungen mit GMS und Squalan keine solche Abnahme von f festzustellen, sondern allenfalls eine geringfügige *Zunahme* (gemäß den Fits nach Modell A'). Das Ergebnis der Messungen mit dem laut [Ebe01] sehr guten Entformer Ralufon in Abb. 3.31 ist noch viel deutlicher: hier nimmt die Steigung und somit die beim Abkühlen auftretenden Spannungen drastisch zu.

Es ist somit also festzustellen, daß neben dem „Knickpunkt“ c auch die Steigung f vom verwendeten Additiv abhängt. Allerdings kann anhand der bisherigen Messungen (noch) nicht auf einen Zusammenhang zwischen f und einer entformenden Wirkung der Additive in der Praxis (d.h. im Spritzguß) geschlossen werden, da es bei den hier durchgeführten Messungen auf unbeschichtetem Glas je nach Entformer zu einer Abnahme oder Zunahme von f kommt. Es ist also zunächst nicht auszuschließen, daß es sich hierbei um einen Volumeneffekt handelt (z.B. durch das Additiv beeinflusste mechanische/elastische Eigenschaften des Compounds).

3.5.4 Testmessungen an Au-/Ni-beschichteten Prismen

Um das Prinzip von Messungen auf anderen Oberflächen, insbesondere Metallen, zu testen, werden zunächst Messungen auf Gold gemacht, da die Präparation von Goldfilmen vergleichsweise weniger aufwendig ist. Da Goldoberflächen bislang jedoch keinen praktischen Nutzen im Spritzgußbereich haben, werden hier nur einige exemplarische Messungen gemacht, um die prinzipielle Durchführbarkeit von Messungen auf beliebigen Oberflächen mit Hilfe solcher beschichteter Prismen zu demonstrieren.

Abb. 3.32 (S. 64) zeigt den typischen Verlauf von Messungen auf solchen goldbeschichteten Prismen: der Verlauf ist prinzipiell der gleiche, wie bereits in 3.5.3.1 an den Messungen mit unbeschichteten Prismen erklärt. In der Phase der Abkühlung der Schmelze vor der Erstarrung fällt lediglich auf, daß dort Δ nahezu konstant bleibt. Im Gegensatz zu den Messungen mit unbeschichtetem Prisma werden hier keine Veränderungen (insbesondere im Brechungsindex) der Schmelze mehr gemessen; die Brechungsindizes von Prisma und Metallfilm ändern sich jedoch nur vergleichsweise wenig in diesem Temperaturbereich, was in dem beobachteten Verlauf resultiert.

Insbesondere ist also festzustellen, daß sich auch durch den dünnen Metallfilm hindurch die beim Abkühlen der erstarrten Schmelze entstehenden Spannungen zwischen Polycarbonat und Prisma in das Prisma übertragen und in gleicher Weise detektiert werden können wie ohne Metallfilm.

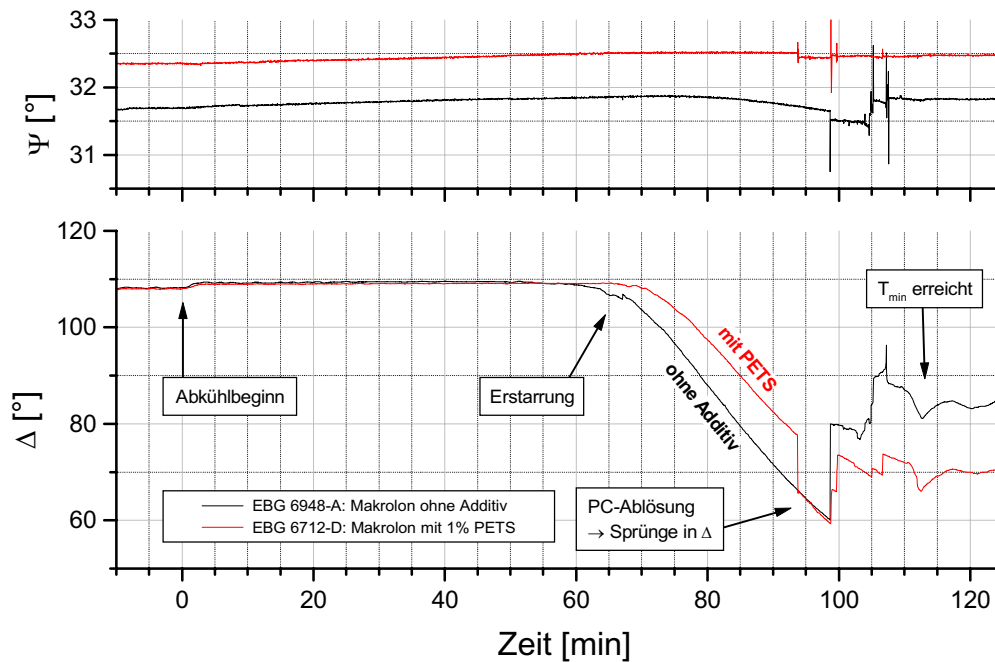


Abb. 3.32: Abkühlverhalten von Makrolon® KU 1-1266 ohne Additive sowie mit dem Entformungsmittel PETS auf einem mit 300 nm Gold beschichteten Prisma bei Abkühlung von 270 °C auf 70 °C mit einer Kühlrate von -2 °C/min; Ψ & Δ bei 585,2 nm.

Bei genauer Betrachtung fällt eine Besonderheit bei den gemachten Messungen mit dem Entformer PETS auf: hier kommt es in dem Bereich, in dem das Polycarbonat beginnt, sich „abzulösen“, zunächst zu „ Δ -Sprüngen“ zu *kleineren* Werten, was ja *größeren* Spannungen – zunächst im Widerspruch zum „Ablösen“ – entspricht. Die Ursache dieses Verhaltens liegt jedoch vermutlich darin, daß sich das Polycarbonat in der Apparatur zuerst von dem an das Prisma angrenzenden Metallring bzw. der Rinne (beides Stahl) löst, bevor es sich vom Gold löst – dadurch kann sich das Polycarbonat bis zur Ablösung vom Gold wie eine Feder noch etwas stärker auf dem Prisma kontrahieren und größere Spannungen erzeugen⁴⁵.

Die Auswertung der Meßdaten erfolgt analog zu den Messungen auf unbeschichteten Prismen. Die Ergebnisse der Beispielmessungen auf Gold sind in Tab. 3.9 und Abb. 3.33 zu sehen (einzelne Fits s. Anhang 7.3.2). Sie unterscheiden sich qualitativ nicht von denen auf unbeschichteten Prismen: auch hier erkennt man die mit T_g korrelierende Abnahme von c sowie die Abnahme der Steigung f durch den Entformer.

Prisma Nr.	Additiv	Chargen-Bez.	c [°C]	f [°/min]
13Au	ohne	EBG 6948-A	140,39	1,686
14Au	PETS, 1%	EBG 6712-D	132,17	1,412
18Au	PETS, 1%	EBG 6712-D*	131,66	1,417

* gemahlene Compound

Tab. 3.9: Fits nach Modell A an Messungen mit Makrolon® KU 1-1266 ohne Additive sowie mit dem Entformer PETS, letzteres Compound auch als gemahlene Compound (statt Granulatkörner); Abkühlung von 270 °C auf 70 °C mit einer Kühlrate von -2 °C/min.

⁴⁵ Auch hier ist mit „Ablösung“ (wie bisher) stets auch eine evtl. nur teilweise Ablösung von der Oberfläche gemeint, nicht zwangsläufig eine vollständige Ablösung.

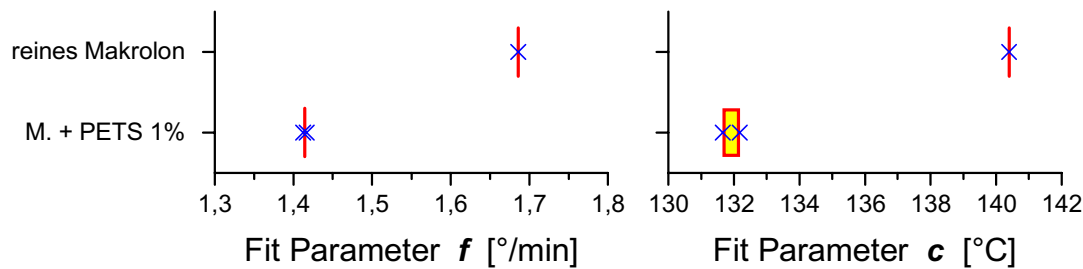


Abb. 3.33: Fitergebnisse aus Tab. 3.9. Die Einzelergebnisse sind durch Kreuze gekennzeichnet; der Bereich, in dem alle Ergebnisse jeweils liegen, ist farbig hinterlegt.

Für die Praxis interessanter als Gold ist z.B. eine Nickeloberfläche, da hier TPP durch einen besonderen Reaktionsmechanismus mit dem Nickel als Entformer wirken kann [Per99]; daher wurden auch nickelbeschichtete Prismen testweise eingesetzt; diese Experimente sollen der Vollständigkeit halber an dieser Stelle noch erwähnt werden. Allerdings war es nicht möglich, Nickelfilme mit genügender Stabilität auf dem Prisma herzustellen: so wurden die Filme, soweit sie überhaupt das Aufheizen auf 270 °C überstanden, spätestens beim Abkühlen und Erstarren der Schmelze völlig zerstört (s. Abb. 3.34). Eine Auswertung der Meßdaten war somit nicht möglich, auch die Voraussetzung „undurchsichtiger Film“ war ja nicht mehr gegeben.

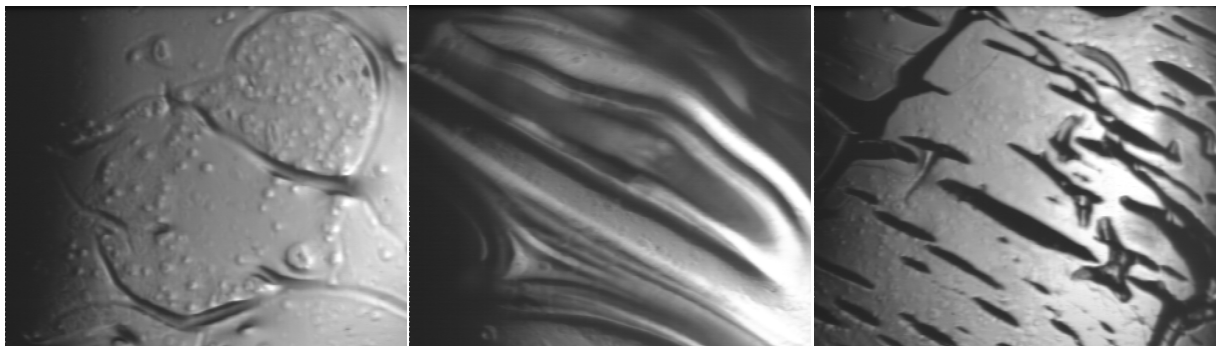


Abb. 3.34: Beschädigter Nickelfilm auf Prisma nach Phasenübergangsexperiment; Mikroskopieaufnahmen, Bildbereich jeweils 1,16 x 1,6 mm². Es sind deutliche Risse und Wellen zu sehen, die durch „Zusammenschieben“ des Films beim Abkühlen des Polycarbonats entstanden sind.

Im folgenden Abschnitt werden statt dessen die in der Praxis erheblich bedeutsameren Stahloberflächen eingehend untersucht.

3.5.5 Messung an stahlbeschichteten Prismen

Für die Messungen in diesem Abschnitt wird wieder Makrolon[®] KU 1-1266 / CD 2005⁴⁶ eingesetzt; neben Makrolon[®] ohne Additive werden Compounds mit den bereits in 3.5.3 verwendeten Additiven PETS, GMS und Ralufon gemessen (nähere Angaben zu den Entformern s. Anhang 7.1).

Zunächst wird anhand von Messungen mit vergleichsweise hohen Entformerkonzentrationen das prinzipielle Verhalten dieser Compounds auf Stahl untersucht. Nach Bestätigung eines

⁴⁶ vgl. auch Fußnote 42 auf S. 59

Kriteriums für das Entformungsverhalten soll die Sensitivität dieses Kriteriums für geringere Entformerkonzentrationen abgeschätzt werden.

3.5.5.1 Kriterium für Entformung

Der prinzipielle Verlauf der Meßdaten ist am Beispiel von Makrolon[®] ohne Entformer bzw. mit 1% PETS und 1% Ralufon in Abb. 3.35 dargestellt. Qualitativ erhält man auch hier den gleichen Verlauf wie zuvor bereits bei den unbeschichteten bzw. mit Gold beschichteten Prismen; wie bereits bei den mit Gold beschichteten Prismen festgestellt, sind jedoch (aus den gleichen Gründen, vgl. 3.5.4) die Δ -Änderungen im Bereich vor Erstarrung der Schmelze sehr gering.

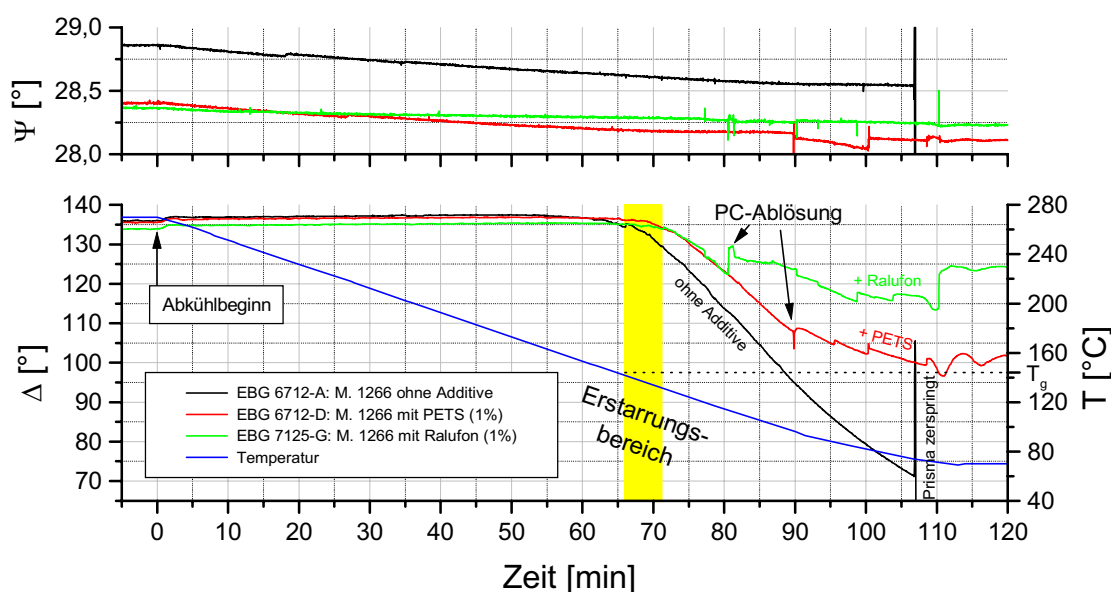


Abb. 3.35: Abkühlverhalten von Makrolon[®] KU 1-1266 ohne Additive sowie mit den Entformungsmitteln PETS und Ralufon auf einem mit 300 nm Baustahl (Typ ST37) beschichteten Prisma bei Abkühlung von 270 °C auf 70 °C mit einer Kühlrate von -2 °C/min; Ψ & Δ bei 585,2 nm. Ohne Additive kommt es noch vor Ende der Abkühlphase zur Zerstörung des Prismas durch auftretende Spannungen, mit Ralufon hingegen löst sich das Polycarbonat bereits kurz nach Erstarren der Schmelze vom Prisma.

Auffällig ist, daß es nach Erstarren der Schmelze bei Makrolon[®] mit Ralufon – im Gegensatz zu den Messungen auf unbeschichtetem Glas – bereits sehr früh zu „Sprüngen“ durch Ablösen des Polycarbonats vom Prisma kommt. Die aus der Spritzgußpraxis nach [Ebe01] bekannten gut entformenden Eigenschaften von Ralufon werden damit auf Stahl bereits durch dieses Verhalten bestätigt.

In Abb. 3.36 (S. 67) sind die Ergebnisse aller Messungen ohne bzw. mit 1% Entformer dargestellt. Die numerischen Ergebnisse sind in Tab. 3.12 im nächsten Abschnitt 3.5.5.2 mit enthalten, Einzelfits im Anhang 7.3.3.

Es ist bei allen Entformern ganz klar zu erkennen, daß die Steigung f im Bereich nach Erstarrung gegenüber additivfreiem Makrolon[®] deutlich reduziert ist. Somit werden die Spannungen an der Grenzfläche Polycarbonat-Metall von allen Entformern reduziert.

Würde es sich bei diesem Effekt um einen Volumeneffekt (verursacht durch die elastischen Eigenschaften des Compounds) handeln, so müßte dieser Effekt auch hier vergleichbar sein mit dem auf unbeschichteten Prismen beobachteten Effekt (s. 3.5.3.3). Da er hier jedoch sowohl bei GMS deutlich ausgeprägter ist, aber insbesondere bei Ralufon ein völlig gegen-

sätzliches Verhalten zu den Messungen auf Glas zeigt, muß es sich um einen Effekt handeln, der auf dem Grenzflächenverhalten der Compounds basiert. Ein Volumenbeitrag wird damit zwar nicht völlig ausgeschlossen, jedoch muß er (falls vorhanden) sehr klein sein.

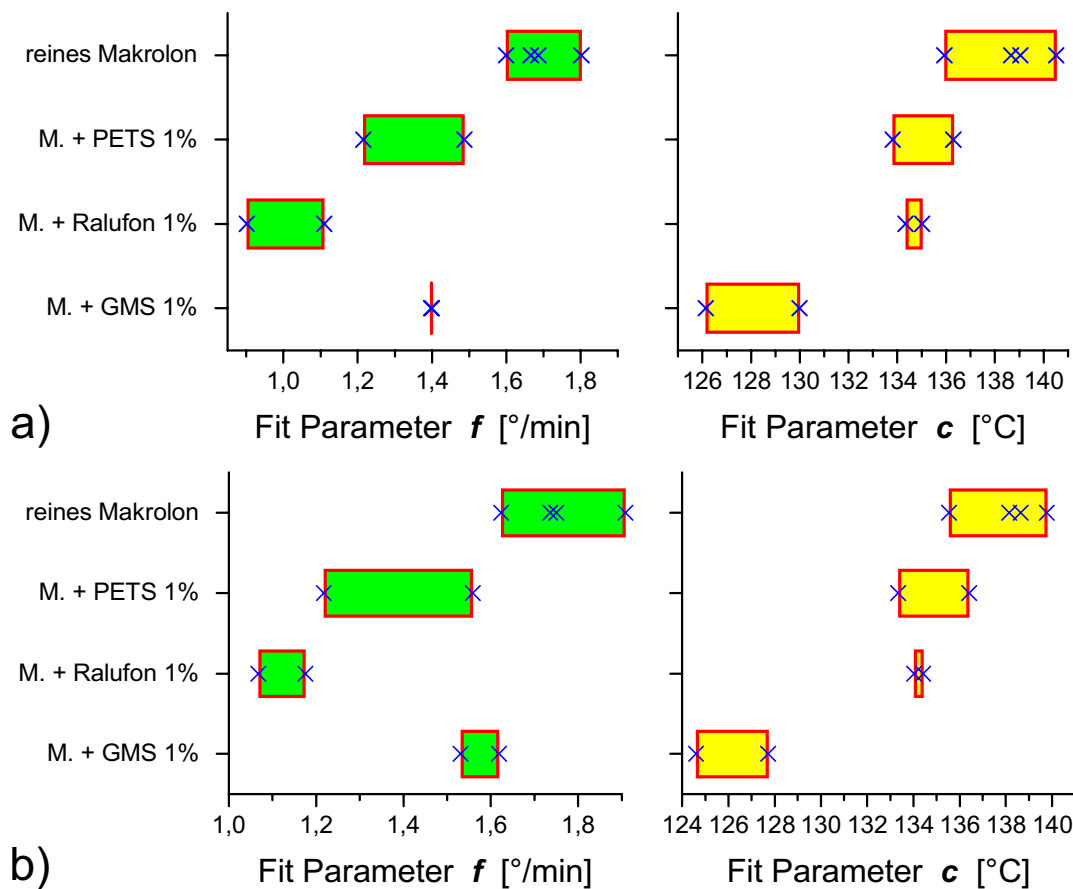


Abb. 3.36: Fitergebnisse a) nach Modell A, b) nach Modell A' für Messungen mit Makrolon[®] KU 1-1266 / CD 2005 ohne Additive sowie mit den Entformern PETS, Ralufon und GMS (Konzentration jeweils 1%) auf stahlbeschichteten Prismen; Abkühlung von 270 °C auf 70 °C mit einer Kühlrate von -2 °C/min. Die Einzelergebnisse sind durch Kreuze gekennzeichnet; der Bereich, in dem alle Ergebnisse jeweils liegen, ist farbig hinterlegt.

Für GMS, dessen Entformungseigenschaften in der Praxis zwischen denen von PETS und Ralufon liegen, wäre entsprechend eine etwas größere f -Verminderung zu erwarten gewesen. Eine Analyse des eingesetzten Compounds zeigte jedoch, daß anstatt der nominellen „1%“ lediglich 0,2% GMS enthalten waren, statt dessen jedoch noch ca. 0,65% GMSC⁴⁷, einem Abbauprodukt des GMS, das deutlich schlechtere Entformungseigenschaften besitzt [Ebe01]. Damit wird der geringere Effekt verständlich.

Es ist damit also festzustellen, daß die Geradensteigung f im Bereich des erstarrten Polycarbonats in der Tat ein geeignetes Kriterium für die Wirksamkeit eines Entformungsmittels darstellt.

Für den Punkt c , an dem die Fitgeraden der beiden Meßbereiche ineinander übergehen, ist zunächst festzustellen, daß hier die Korrelation zur Glasübergangstemperatur T_g weniger ausgeprägt scheint als bei den Messungen auf unbeschichtetem Glas: während bei GMS die

⁴⁷ Glycerinmonostearat-Carbonat, s. Anhang 7.1.4

Verschiebung in c noch der T_g -Differenz von Makrolon[®] und GMS-Compound entspricht, ist sie bei PETS und Ralufon ca. 3 °C geringer (s. Tab. 3.10, Tab. 3.11).

	Differenz nach Modell A [°C]	Differenz nach Modell A' [°C]
PETS, 1%	3,5±2,6	3,1±2,8
Ralufon, 1%	3,9±2,0	3,8±1,8
GMS, 1%	10,5±3,3	11,9±2,8

Tab. 3.10: Differenzen in c zwischen den Mittelwerten für additivfreies Makrolon[®] und solches mit Additiven gemäß Abb. 3.36.

Additiv	T_g [°C]	ΔT_g [°C]
ohne	145,9-146,5	---
PETS, 1%	139,0-140,0	6,7±0,8
Ralufon, 1%	138,8	7,4±0,4
GMS, 1%	134,8	11,4±0,4

Tab. 3.11: Glasübergangstemperaturen T_g (nach [Itt01,Bir02]) und Differenzen ΔT_g (bzgl. der jeweiligen Mittelwerte) zwischen „additivfrei“ und „additivhaltig“ für die verwendeten Compounds in Abb. 3.36.

Diese Beobachtung läßt sich jedoch erklären: dadurch, daß die Meßkurven nach Erstarrung der Schmelze mit PETS und Ralufon deutlich flacher abfallen als sie dies ohne die entformende Wirkung tun würden, verschiebt sich der mathematische Schnittpunkt c der Geraden vor und nach der Erstarrung zu etwas früheren Zeiten und somit zu etwas höheren Temperaturen. Bei GMS war die entformende Wirkung geringer (wie insbesondere an den Fitergebnissen nach Modell A' zu sehen ist), und damit auch dieser Effekt.

Bezüglich der Absolutwerte von f fällt bei den Messungen an Makrolon[®] ohne Additiv auf, daß diese im Vergleich zu den Messungen auf unbeschichteten Prismen deutlich größer sind ($\sim 1,7$ °/min anstatt $\sim 1,3-1,4$ °/min, vgl. Abb. 3.30), d.h. daß die spannungsbedingte Δ -Änderung bei den stahlbespütteten Prismen größer ist als bei den unbeschichteten. Ursache hierfür könnte ein Unterschied im Haftungsverhalten auf diesen unterschiedlichen Oberflächen sein (Stahl \leftrightarrow Glas). Allerdings betrug f bei den Testmessungen auf goldbedampften Prismen ebenfalls $\sim 1,7$ °/min (vgl. Abb. 3.33), obwohl zum einen *a priori* nicht zu erwarten ist, daß das Haftungsverhalten auf Gold und auf Stahl gleich ist und sich zum anderen das elastische Verhalten des „spannungsübertragenden“ Metallfilmes bei Gold und Stahl unterscheiden dürfte. Die Hauptursache für diesen Unterschied dürfte daher im unterschiedlichen spannungsoptischen Koeffizienten der Glassorten liegen: dieser ist bei den Prismen aus SF10, die bei den Metallbeschichtungen eingesetzt wurden, fast doppelt so groß wie bei N-LASF31, das bei den unbeschichteten Prismen verwendet wurde, wodurch gleich große Spannungen zu deutlich größeren Δ -Änderungen (und somit größerem f) führen, selbst wenn die Spannungen zwischen Polycarbonat und Prisma durch ein elastisches Verhalten des Metallfilmes noch etwas reduziert werden.

Bei Betrachtung der in Tab. 2.1 (S. 27) aufgelisteten spannungsoptischen Koeffizienten liegt es nahe, zur Steigerung der Sensitivität für weitere Experimente die Glassorte N-BK7 mit dem nochmals höheren Wert zu verwenden. Dies würde jedoch nur eine „leere Vergrößerung“ bedeuten, da die Schwankungen der „Meßwerte“ für f von Probe zu Probe mit der derzeit verwendeten Glassorte bereits deutlich aufgelöst werden können und somit keine wirkliche Verbesserung erreicht werden kann. Aus diesen Grunde wurde die Glassorte nicht gewechselt.

3.5.5.2 Grenze für Empfindlichkeit

Nachdem soeben demonstriert wurde, daß es mit der vorgestellten Methode prinzipiell möglich ist, das Entformungsverhalten von Additiven zu testen, soll nun anhand von Messungen mit verschiedenen geringeren Additivkonzentrationen abgeschätzt werden, bis zu welcher Konzentration die Entformung auf diese Weise „gemessen“ werden kann.

Dazu wurden das gleiche Makrolon[®] und die gleichen Additive eingesetzt wie in 3.5.5.1, jedoch zusätzlich in den Konzentrationen 0,3% und 0,1%. Die Ergebnisse der entsprechenden Messungen (zusammen mit den bereits in 3.5.5.1 gemachten Messungen) sind in Tab. 3.12 und Abb. 3.37 (S. 70) zu finden, die einzelnen Fits auch in Anhang 7.3.3.

Prisma Nr.	Additiv	Chargen-Bez.	Modell A		Modell A'	
			c [°C]	f [°/min]	c [°C]	f [°/min]
28St	ohne	EBG 6712-A	140,52	1,802	139,77	1,908
30St	ohne	EBG 6712-A	135,93	1,599	135,53	1,624
33St	ohne	EBG 7125-A	139,05	1,666	138,64	1,736
34St	ohne	EBG 7125-A	138,67	1,686	138,15	1,750
27St	PETS, 1%	EBG 6712-D	136,30	1,215	136,41	1,218
29St	PETS, 1%	EBG 6712-D	133,81	1,487	133,34	1,558
38St	PETS, 0,3%	EBG 6712-E	135,20	1,654	134,55	1,736
45St	PETS, 0,3%	EBG 6712-E	134,97	1,546	134,55	1,584
41 St	PETS, 0,1%	EBG 6712-G	131,13	1,263	129,66	1,370
31 St	Ralufon, 1%	EBG 7125-G	135,02	0,901	134,03	1,068
32St	Ralufon, 1%	EBG 7125-G	134,34	1,109	134,42	1,175
37St	Ralufon, 0,3%	EBG 7125-F	132,66	1,509	132,26	1,559
44St	Ralufon, 0,3%	EBG 7125-F	132,59	1,388	130,65	1,538
40St	Ralufon, 0,1%	EBG 7125-E	135,31	1,658	134,14	1,732
35St	GMS, 1%	EBG 7125-C	129,99	1,399	127,72	1,619
43St	GMS, 1%	EBG 7125-C	126,14	1,398	124,60	1,531
39St	GMS, 0,3%	EBG 7125-B	134,48	1,597	133,23	1,726
42St	GMS, 0,1%	EBG 6949-C	136,16	1,399	135,64	1,469

Tab. 3.12: Fits an Messungen mit Makrolon[®] KU 1-1266 / CD 2005 ohne Additive sowie mit den Entformern PETS, GMS und Ralufon auf stahlbeschichteten Prismen; Abkühlung von 270 °C auf 70 °C mit einer Kühlrate von -2 °C/min. Der sich aus dem Fit ergebende Fehler in c beträgt jeweils 0,04-0,06 °C, der Fehler in f jeweils 0,002-0,004 °C/min.

Generell ist festzustellen, daß auch bei den 0,3%igen Entformer-Compounds noch eine Verringerung von f zu erkennen ist. Diese ist bei Ralufon, dem in der Praxis „besten“ der hier eingesetzten Entformer, noch deutlich ausgeprägt; bei PETS und insbesondere bei GMS ist sie jedoch nur schwach ausgeprägt (vgl. Ergebnisse nach Modell A). Bei GMS zeigte aber eine Analyse des eingesetzten Compounds auch hier (wie in 3.5.5.1 bereits bei dem 1%igen Compound), daß statt der nominellen „0,3%“ nur 0,12% GMS enthalten waren, statt dessen jedoch 0,1% GMSC, dem Abbauprodukt von GMS.

Die Korrelation zwischen Punkt c und T_g ist hier wieder besser zu sehen als bei den besonders gut entformenden 1%igen Compounds, vgl. Tab. 3.13 und Tab. 3.14 (S. 71).

Bei den 0,1%igen Compounds ist jedoch nur bei Ralufon die erwartete Tendenz in f zu sehen: dort ist f deutlich größer als bei 0,3% Ralufon und liegt bereits im Bereich von Makrolon[®] ohne Additive, so daß eine Entformungswirkung nicht mehr zu erkennen ist; nur c ist noch geringfügig niedriger als ohne Additiv.

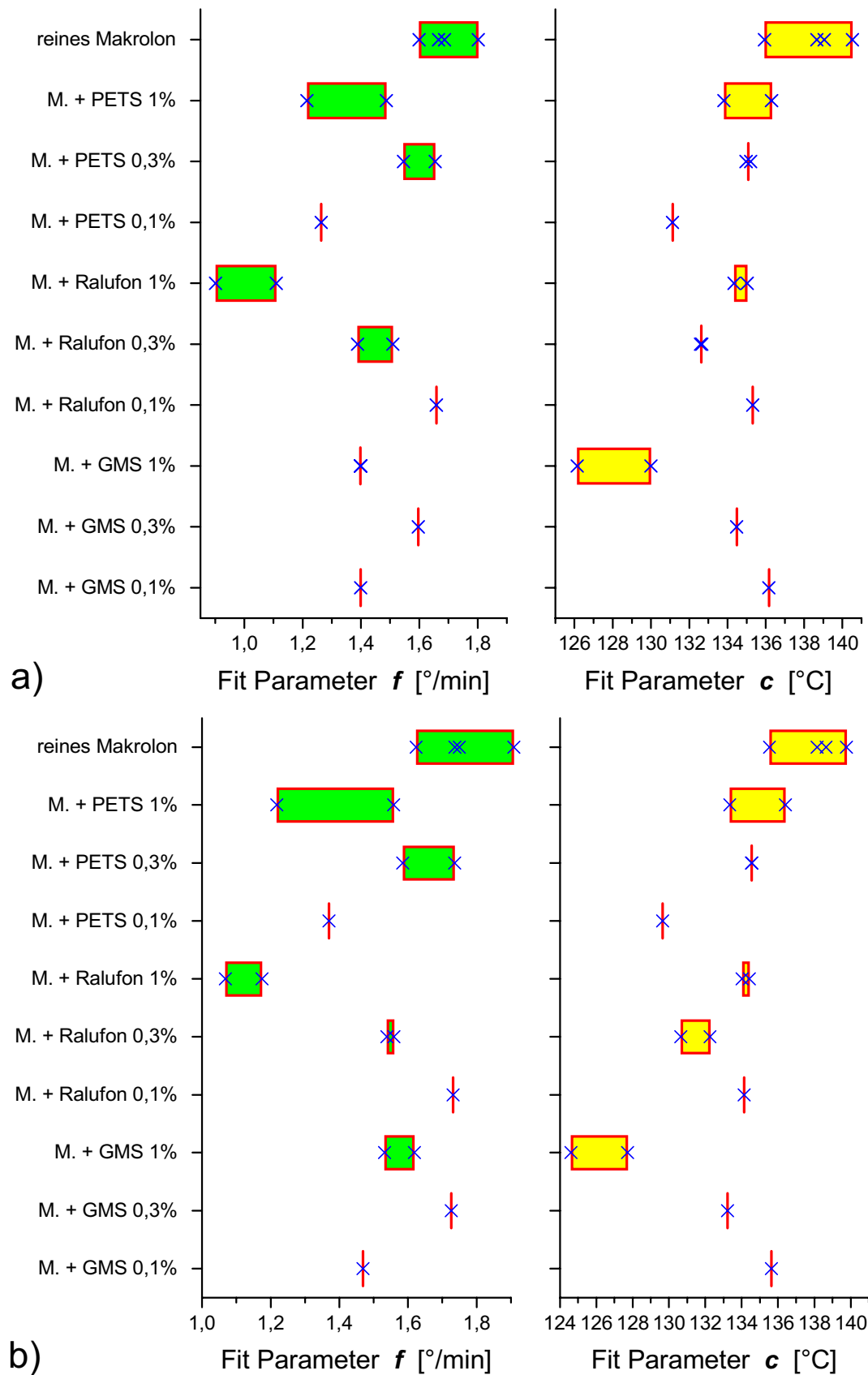


Abb. 3.37: Fitergebnisse aus Tab. 3.12, a) Modell A, b) Modell A'. Die Einzelergebnisse sind durch Kreuze gekennzeichnet; der Bereich, in dem alle Ergebnisse jeweils liegen, ist farbig hinterlegt.

	Differenz nach Modell A [°C]	Differenz nach Modell A' [°C]
PETS, 1%	3,5±2,6	3,1±2,8
PETS, 0,3%	3,5±1,9	3,5±1,8
PETS, 0,1%	7,4±1,9	8,4±1,8
Ralufon, 1%	3,9±2,0	3,8±1,8
Ralufon, 0,3%	5,9±1,9	6,6±2,1
Ralufon, 0,1%	3,2±1,9	3,9±1,8
GMS, 1%	10,5±3,3	11,9±2,8
GMS, 0,3%	4,1±1,9	4,8±1,8
GMS, 0,1%	2,4±1,9	2,4±1,8

Tab. 3.13: Differenzen in c zwischen den Mittelwerten für additivfreies Makrolon[®] und solches mit Additiven gemäß Tab. 3.12/Abb. 3.37.

Additiv	T_g [°C]	ΔT_g [°C]
ohne	145,9-146,5	---
PETS, 1%	139,0-140,0	6,7±0,8
PETS, 0,3%	144,0-144,5	1,9±0,6
PETS, 0,1%	145,5-146,0	0,4±0,6
Ralufon, 1%	138,8	7,4±0,4
Ralufon, 0,3%	142,2	4,0±0,4
Ralufon, 0,1%	146,4	-0,2±0,4
GMS, 1%	134,8	11,4±0,4
GMS, 0,3%	142,1	4,1±0,4
GMS, 0,1%	146,0	0,2±0,4

Tab. 3.14: Glasübergangstemperaturen T_g (nach [Itt01,Bir02]) und Differenzen ΔT_g (bzgl. der jeweiligen Mittelwerte) zwischen „additivfrei“ und „additivhaltig“ für die verwendeten Compounds in Tab. 3.12/Abb. 3.37.

Sowohl bei 0,1% PETS als auch bei GMS liegt f im Bereich der zuvor gemessenen 1%igen Compounds und zeigt somit eine unerwartet hohe Entformungswirkung. Da diese Stearate jedoch nicht leicht mit Polycarbonat mischbar sind, ist es denkbar, daß insbesondere bei diesen geringen Konzentrationen eine homogene Vermischung bei der Herstellung des Compounds erschwert wird, was zu entsprechenden Konzentrationsschwankungen innerhalb der hergestellten Menge führen könnte. Größenordnungsmäßig wurden jeweils ca. 10 kg der verschiedenen Compounds hergestellt; in den hier diskutierten Experimenten eingesetzt wurde jedoch jeweils nur weniger als 1 g davon, so daß selbst Mahlen der Compounds zur Homogenisierung nicht ausreichen kann⁴⁸.

Eine sinnvolle Abschätzung der Grenze für die Zuverlässigkeit dieser Methode liegt somit bei Additiv-Konzentrationen um bzw. etwas oberhalb von 0,3%, da auch die bei 0,3% beobachteten Effekte zum Teil relativ gering waren.

3.5.6 Resümee und Diskussion

Die Phasenübergangsexperimente an stahlbeschichteten Prismen haben gezeigt, daß man mit Hilfe der dargestellten Parametrisierung der Meßkurven in Form von Geradenstücken ein

⁴⁸ Bei anderen Experimenten wurden gemahlene Compounds eingesetzt – es konnte jedoch kein Unterschied zu den üblichen granularen Compounds festgestellt werden; lediglich der experimentelle Umgang (insbesondere das Einwiegen und Einsetzen einer wohl definierten Menge) wurde durch die elektrostatisch sehr leicht beeinflussbaren „Krümel“ deutlich erschwert.

geeignetes Kriterium für das Entformungsverhalten von Additiven erhält, nämlich die Steigung der Fitgeraden im Bereich der erstarrten Schmelze.

Daß es sich bei dem Kurvenverlauf in diesem Bereich tatsächlich um das gesuchte Grenzflächenphänomen und nicht um einen weniger interessanten Volumeneffekt handelt, zeigt der Vergleich zu den zuvor durchgeführten Messungen an unbeschichteten Prismen ganz deutlich: dort zeigte der jeweilige Kurvenverlauf keine Korrelation zu dem aus der Praxis bekannten Entformungsverhalten, sondern es kam sogar (beim Entformer Ralufon) zu erheblich größeren Spannungen *mit* dem Entformer als ohne. Dies steht auch nicht im Widerspruch zur bekannten Entformung, da diese stets nur auf Metallen (normalerweise Stahl) untersucht wird; das jeweilige Verhalten auf Glas kann sich davon durchaus grundlegend unterscheiden, wie im gesehenen Beispiel.

Die Korrelation zwischen dem „Knickpunkt“ (bzw. Geradenschnittpunkt) der Fitkurve und der Glasübergangstemperatur T_g ist bei den Messungen direkt auf Glas am deutlichsten; auf Metall, insbesondere dem verwendeten Stahl, wird die Korrelation offenbar durch die entformende Wirkung der Additive beeinflusst. Somit ist diese Methode zur „ T_g -Bestimmung“ sicher nicht geeignet – dies war jedoch auch nicht das Ziel der gemachten Untersuchungen, da es hier ja bereits sehr präzise Methoden (basierend auf Kalorimetrie) gibt.

Prinzipiell ist diese Methode zur Charakterisierung des Entformungsverhaltens auf beliebigen Oberflächen geeignet, sofern man entsprechende Beschichtungen auf dem Prisma verwendet; dies haben auch die Testmessungen auf Gold gezeigt. So wären beispielsweise neben einer chemischen Veränderung der Oberfläche auch Messungen an unterschiedlichen Morphologien denkbar, usw.

Wie die Messungen mit verschiedenen Konzentrationen der Additive gezeigt haben, sollten für zuverlässige Ergebnisse keine zu geringen Konzentrationen gewählt werden; Konzentrationen über 0,3% erscheinen empfehlenswert. Bei den Konzentrationen von 1% waren die Effekte deutlich ausgeprägt.

Abschließend ist damit festzustellen, daß hier eine neue Methode zur Charakterisierung des Entformungsverhaltens von Additiven für Polymere auf prinzipiell beliebigen Oberflächen gefunden wurde. Diese Methode erscheint insbesondere auch für den Einsatz als „Schnelltestverfahren“ auf der Suche nach neuen Entformungsmitteln sehr interessant, da hier – im Gegensatz zu bisherigen Methoden – bereits mit sehr geringen Labormengen an Additiv bzw. Compound Tests vergleichsweise schnell durchgeführt werden können: bei den bisher üblichen Tests müssen i.d.R. erst rund 10 kg Compound hergestellt werden, die dann sehr zeitaufwendig im Spritzguß an Probeteilen getestet werden. Das hier vorgestellte Verfahren würde somit eine Reduktion des Zeitaufwandes um einen Faktor 10 und des Materialaufwandes um einen Faktor 10^4 (!) bedeuten.

3.6 Zusammenfassung

Zunächst wurde durch ein Experiment mit einem wohldefinierten dünnen organischen Film (Alkylsilan) auf einem N-LASF31-Prisma experimentell bewiesen, daß die Ellipsometrie in der vorgegebenen Versuchsanordnung in der Lage ist, *in situ* an heißen Polycarbonatschmelzen dünne Filme (die sich natürlich in den optischen Eigenschaften von der Schmelze unterscheiden müssen) zu detektieren. Insbesondere wurde damit gezeigt, daß die Segregation eines Additivs aus einem Polycarbonat-Additiv-Gemisch heraus an die Grenzfläche nachgewiesen werden kann, sofern sich der Brechungsindex der Additive von dem des Polycarbo-

nats entsprechend unterscheidet. Gemäß der gemachten Abschätzung sind derartig segregierte Filme bei Additiven mit einem mittleren Brechungsindex von $n \approx 1,44$ bereits unterhalb einer Filmdicke von 35 Å deutlich zu erkennen.

Bei weiteren Experimenten wurde ein Polycarbonat-Additiv-Gemisch (hier Makrolon[®] mit PETS⁴⁹) Scherkräften ausgesetzt, um festzustellen, ob der Scherkräfteinfluß zu einer Segregation des Additivs führt. Die jeweils für mehrere Minuten eingestellten Scherkräfte betragen dabei bis über 10^2 s^{-1} , die Konzentration von PETS 1%. Eine Segregation konnte nicht beobachtet werden, jedoch aufgrund der begrenzten Meßempfindlichkeit auch nicht völlig ausgeschlossen werden; mit den experimentellen Gegebenheiten konnte als obere Grenze für einen segregierten PETS-Film eine Dicke von $\sim 1 \text{ nm}$ abgeschätzt werden.

Zuletzt wurde das Verhalten von Polycarbonat-Additiv-Gemischen bei langsamer Abkühlung vom geschmolzenen Zustand bis nach dem Erstarren untersucht; als Additive wurden bekannte Entformungsmittel gewählt, um insbesondere ein Kriterium für das Entformungsverhalten zu finden. Als Temperaturbereich wurde 270 °C bis hinunter zu 70 °C gewählt, mit einer Kühlrate von -2 °C/min . Durch geeignetes Beschichten des Fensters (Prismas) war es möglich, Messungen auch an anderen als der Polycarbonat-Glas-Grenzfläche zu machen, nämlich hier konkret an der Grenzfläche Polycarbonat-Metall.

Wesentliches Merkmal der Meßkurven (auch bei Beschichtung des Prismas mit einem optisch „undurchsichtigen“ 300 nm dicken Metallfilm) bei Abkühlen unterhalb des Erstarrungspunktes der Schmelze sind die dabei entstehenden Spannungen zwischen Polycarbonat und Prisma aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten. Durch geeignete (empirische) mathematische Beschreibung dieses Meßkurvenverlaufes konnte einerseits eine Korrelation zwischen dem Verlauf und der Glasübergangstemperatur T_g des Polycarbonat-Additiv-Gemisches hergestellt werden. Darüber hinaus konnte eine „Meßgröße“ gefunden werden, mit der die Entformungswirkung der dem Polycarbonat beigemischten Additive charakterisiert werden konnte.

Es zeigte sich, daß die Korrelation zur Glasübergangstemperatur auch von der Entformungswirkung beeinflußt wird und somit nicht immer (insbesondere bei den untersuchten Stahloberflächen) eine eindeutige Aussage über T_g anhand des Kurvenverlaufes möglich ist. Wesentlich bedeutender ist jedoch, daß mit dieser Methode die bekannten Entformungseigenschaften der untersuchten Entformungsmittel auf Stahl bestätigt werden konnten; hierfür erwies es sich von Vorteil, wenn eine nicht zu niedrige Konzentration des Entformers (über 0,3%) gewählt wird.

Diese Methode hat damit das Potential, als ein neuer „Schnelltest“ auf der Suche nach neuen Entformungsmitteln eingesetzt zu werden.

⁴⁹ Pentaerythrittetraacetat, s. 7.1.1

4 *In situ*-Untersuchung von Adsorptionskinetiken

Zur *in situ*-Untersuchung der Adsorption von Molekülen aus einer Lösung mittels spektroskopischer Ellipsometrie mußte zunächst eine spezielle Meßzelle konstruiert werden, mit der die Messungen an der entsprechenden Oberfläche *in situ* möglichst ohne Veränderung der Ellipsometriewerte (durch die Zelle) durchgeführt werden können.

Nach der Beschreibung dieses Aufbaus wird im folgenden die prinzipielle Durchführung und insbesondere die Auswertung der ellipsometrischen *in situ*-Messungen erklärt. Die damit gewonnenen Ergebnisse für die Adsorption von Oktadekanthiol und „PEG2000-SH“ auf Gold werden sodann diskutiert.

4.1 Experimenteller Aufbau

Aus verschiedenen Gründen ist es praktisch unmöglich, spektroskopisch-ellipsometrische Messungen in Lösung durchzuführen, indem einfach eine Petrischale o.ä. mit der jeweiligen Probe in Lösung auf die *ex situ*-Halterung (s. Abb. 2.12) gestellt wird: die Oberfläche der Lösung ist bereits durch Luftbewegung und Schwingungen des Experimentiertisches derart in Bewegung, daß der reflektierte Strahl sehr stark und zeitlich schwankend verzerrt wird; falls er überhaupt noch zu detektieren ist, schwanken natürlich die Meßwerte entsprechend, da ja bei variablem Einfallswinkel auf die stets unterschiedlich gekrümmte Flüssigkeitsoberfläche auch die Polarisierung des Strahles geändert wird. Aber selbst wenn man das gesamte System vollständig schwingungsdämpfen würde und auch die Luftbewegung durch geeignete Abdeckungen genügend reduzieren könnte, wären solche Messungen äußerst schwierig, da man durch den schrägen Einfall auf die Flüssigkeitsoberfläche zunächst die Polarisation des Strahles ändert, und man außerdem in der Lösung eine Dispersion und damit eine gewisse Winkelverteilung der Wellenlängen des auf die Probe einfallenden Strahles erzeugt.

Aus diesen Gründen wurde eine Meßzelle konstruiert, bei der keine derartigen Probleme auftreten können. In Abb. 4.1 ist diese Zelle schematisch dargestellt: durch polierte Quarzfenster tritt der Meßstrahl direkt in die Lösung ein bzw. wieder aus; die Fenster stehen senkrecht zum Strahl, so daß keine Polarisationsänderung durch die Fenster auftreten kann⁵⁰.

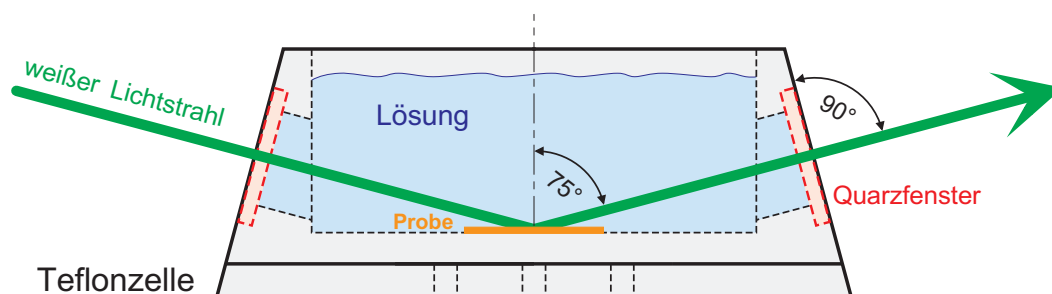


Abb. 4.1: Meßstabsgerechte Skizze der Meßanordnung mit der *in situ*-Ellipsometrie-Zelle (Originalgröße: die Unterkante ist 91,5 mm lang, Höhe 36 mm; Füllvolumen ca. 25 ml).

⁵⁰ Vorausgesetzt, die Fenster sind spannungsfrei fixiert, vgl. 4.2.1.

Um eine hohe chemische Beständigkeit zu gewährleisten, wurde die Zelle aus Teflon gefertigt. Die Quarzglasfenster („Suprasil“, Qualität „SUP 1“ von Heraeus Quarzglas, Hanau) werden mit O-Ringen (Viton[®] der Härte 70 °Shore oder PTFE (=„Teflon“), von C. Otto Gehrckens, Pinneberg) nach innen abgedichtet; befestigt werden die Fenster, indem von außen ein entsprechender Metallrahmen aufgeschraubt wird; dieser liegt über einen weiteren O-Ring auf dem Fenster, um einen gleichmäßigeren Andruck des Fensters zu gewährleisten. In der Zelle kann die Probe mit zwei „Haltearmen“ aus Teflon fixiert werden; diese werden mit Schrauben (aus Edelstahl oder Nylon) festgezogen. Mit einem Teflondeckel wird die Zelle während Messungen abgedeckt, um eine Bewegung der Lösung durch Luftströmungen zu verhindern. Eine Abdichtung des Deckels durch einen O-Ring ist ebenfalls möglich. Die gesamte Zelle wird auf der „*ex situ*-Halteung“ des Ellipsometers festgeschraubt; gemessen wird unter einem Einfallswinkel von 75°. Abb. 4.2 zeigt entsprechende Fotos dieser Meßzelle.

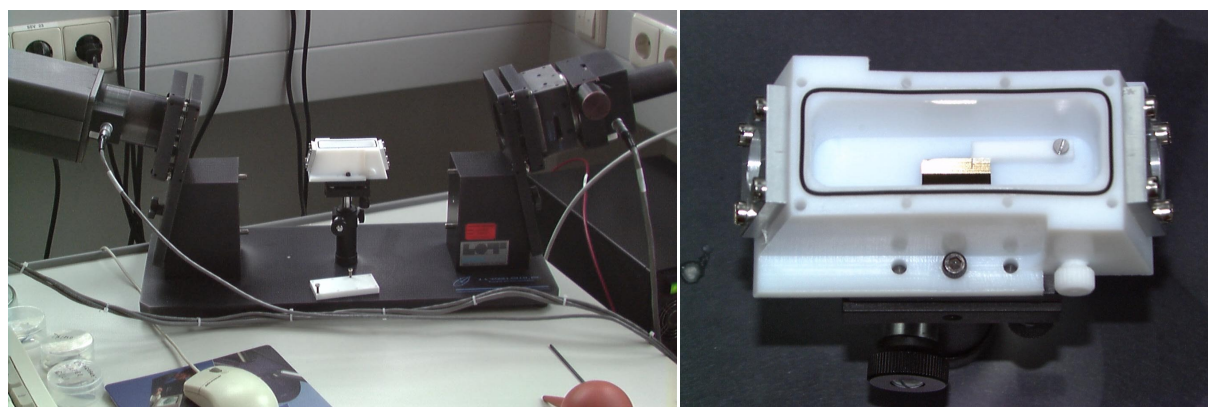


Abb. 4.2: Meßzelle für *in situ*-Ellipsometrie, auf der „*ex situ*-Halteung“ des *M-44*[®]-Ellipsometers montiert; im linken Bild ist links der Detektor, rechts die Lichtquelleneinheit zu sehen. Im rechten Bild sieht man in der Lösung in der Zelle eine montierte Probe (Goldwaferstück). Auf den hier nicht weiter beschriebenen (da nicht verwendeten) Schlauchanschluß vorne rechts (sowie hinten links) ist ein Blindstopfen aufgeschraubt.

Für simultane *in situ*-Messungen mit spektroskopischer Ellipsometrie *und* SHG wurde eine auf der soeben vorgestellten Zelle basierende weitere Zelle entwickelt, s. Abb. 4.3. Diese besitzt zwei weitere Fenster, die es erlauben, um 90° zu der Ellipsometrie-Ebene versetzt an der gleichen Probe SHG-Messungen durchzuführen. Die Fenster für diese „SHG-Richtung“

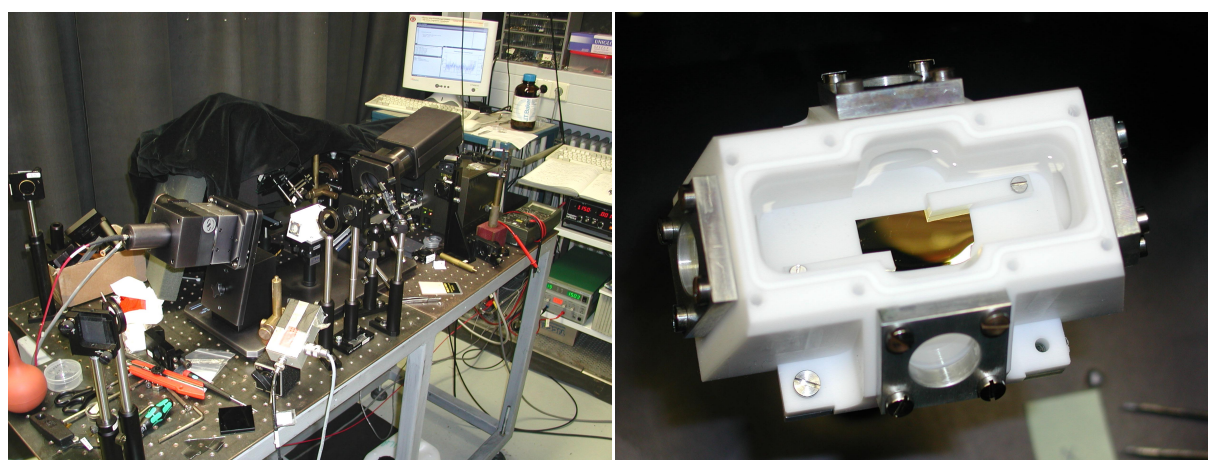


Abb. 4.3: Aufbau und Meßzelle für simultane *in situ*-Ellipsometrie- und SHG-Experimente. Im linken Bild ist in der Mitte das Ellipsometer mit der auf die „*ex situ*-Halteung“ montierten Zelle analog zu Abb. 4.2 zu sehen; in Strahlrichtung senkrecht dazu ist der SHG-Aufbau angeordnet. Rechts ist eine Großaufnahme der Zelle mit einer montierten Probe in Lösung (Füllvolumen ca. 30 ml).

sind senkrecht für einen unter 60° einfallenden Strahl angeordnet; im übrigen ist der Querschnitt der Zelle in diese Richtung der gleiche wie in Abb. 4.1 bereits dargestellt. Somit ist es auch möglich, die Zelle um 90° zu drehen, um Ellipsometrie-Messungen unter 60° und SHG-Messungen durch die „ 75° -Fenster“ zu machen.

Der SHG-Aufbau selbst soll an dieser Stelle nicht näher besprochen werden, da er Bestandteil einer anderen Arbeit ist [Fic02] und hier die jeweiligen Ellipsometrie-Experimente im Vordergrund stehen.

4.2 Durchführung und Auswertung der Messungen

Im folgenden wird die prinzipielle Vorgehensweise für *in situ*-Ellipsometrie-Experimente beschrieben; sie kann so im Prinzip auch auf andere als die hier untersuchten Systeme angewandt werden.

4.2.1 Reinigung und Zusammenbau der Zellen

Zur Reinigung vor den Experimenten wurden die Zellen mit den Probenhalterungen, Fenstern und Deckeln sowie gegebenenfalls den Teflon-O-Ringen mehrere Stunden in frisch ange-setzte Caro'sche Säure⁵¹ eingelegt; die Schrauben (Nylon bzw. Edelstahl) für die Probenhalterungen und gegebenenfalls die Viton-O-Ringe wurden entsprechend in 30%iger H_2O_2 („medizinisch reinst“) gereinigt. Anschließend werden alle Teile mehrmals gründlich mit demineralisiertem H_2O gespült und über Nacht in frischem demineralisiertem H_2O aufbewahrt. Vor dem Experiment werden die Teile aus dem Wasser genommen, mit Ethanol p.a. abgespült und mit Stickstoff trocken geblasen; die Fenster werden nach dem Spülen in Ethanol p.a. zum Trocknen mit Ethanol p.a. abgewischt, da beim Trockenblasen sonst leicht Flecke durch Rückstände im Ethanol entstehen können.

Das für die Kalibrierung des Ellipsometers u.a. später auch *in situ* verwendete Stück „Referenzwafer“ (Si-Wafer mit einer Schicht von 20-30 nm SiO_2 ; vgl. auch 4.2.3.2) wird 5-10 min im Ultraschallbad im jeweiligen späteren Lösungsmittel gereinigt und mit Stickstoff trocken geblasen (das in DMF gebadete Stück wird zunächst noch mit Ethanol p.a. abgespült, um die DMF-Reste nicht zu „zerstäuben“).

Bei Verwendung der Ellipsometrie/SHG-Zelle werden zunächst die SHG-Fenster eingesetzt, (d.h. O-Ringe innen, dann das Fenster, O-Ring + Metallrahmen außen, um Fenster festzuschrauben). Außen wurden dafür stets Viton-O-Ringe verwendet, da diese deutlich weicher sind als die Teflon-O-Ringe und so für einen gleichmäßigeren Andruck besser geeignet; mit der Lösung kommen diese O-Ringe nicht in Kontakt.

Vor dem Einsetzen der Ellipsometrie-Fenster wird die Zelle auf der *ex situ*-Halterung montiert und das gereinigte Referenzwaferstückchen in der Zelle befestigt. Mit diesem wird die Verkippung und insbesondere die Höhe des Probentellers korrekt eingestellt. Ferner wird die „Kalibrierung“ des Ellipsometers durchgeführt (vgl. S. 11, Abschnitt 2.1.2) und der Einfallswinkel bestimmt (Näheres dazu s. 4.2.2 bzw. 3.2.3).

⁵¹ $\frac{1}{3}$ 30%ige H_2O_2 „medizinisch reinst“ + $\frac{2}{3}$ 96%ige H_2SO_4 „reinst“. Vor einigen Experimenten wurde die eingesetzte Zelle auch nur in solcher 30%igen H_2O_2 gereinigt, um sicherzugehen, daß keine „Schwefelverunreinigungen“ von der H_2SO_4 in der Zelle haften bleiben. Es konnte jedoch kein Unterschied in den jeweiligen Ergebnissen festgestellt werden.

Beim Einsatz von Viton-O-Ringen (innen) wird nun eine dynamische Ellipsometrie-Messung gestartet, um die Ellipsometriewerte Ψ und Δ während des Fenstereinbaus zu kontrollieren: sind die Fenster senkrecht zum Strahlengang und spannungsfrei montiert, so daß keine Doppelbrechung im Fenster auftreten kann, so werden Ψ und Δ durch die Fenster nicht verändert⁵². Beim Festschrauben der Fensterhalterungen muß daher darauf geachtet werden, daß die ursprünglichen Werte (ohne Fenster) unverändert erhalten bleiben.

Bei Verwendung der harten Teflon-O-Ringe ist es jedoch in der Regel nicht möglich, die Fenster so gleichmäßig festzuschrauben, daß sie einerseits genügend abgedichtet sind, andererseits aber Ψ und Δ unverändert bleiben. Ψ bleibt zwar auch hier unverändert, wenn das Fenster senkrecht zum Strahl steht, jedoch wird durch unvermeidliche Spannungen im Fenster eine inhomogene Doppelbrechung induziert, die zur Veränderung der Polarisierung und damit zu einer Änderung in Δ führt. Um dies bei der späteren Auswertung berücksichtigen zu können (vgl. 4.2.4), wird am Referenzwafer nach Fenstereinbau noch eine Messung ohne Lösungsmittel gemacht.

Während allen Messungen (auch bereits hier beim Einbau der Fenster, insbesondere aber bei den späteren *in situ*-Messungen) wird der Teflondeckel auf die Zelle gelegt, um einerseits zu vermeiden, daß Staub ins Innere der Zelle fällt, andererseits aber auch, um bei den *in situ*-Messungen die Bewegung der Lösung durch Luftströmungen zu minimieren (wie schon in 4.1 erwähnt). Durch diese Abdeckung wird das Rauschen der *in situ*-Meßdaten in der Tat deutlich reduziert.

4.2.2 Meßparameter und Durchführung

Die wesentlichen ellipsometrischen Meßparameter (Strahldurchmesser, „high accuracy mode“, Polarisatorwinkel) sind hier die gleichen wie bereits bei den *in situ*-Messungen an den Polycarbonat-Schmelzen in Abschnitt 3.2.3 ausführlich dargestellt. Auch die Kalibrierung des Ellipsometers und die exakte Bestimmung des Einfallswinkels erfolgen anhand des Referenzwafer-Stückchens in der Zelle (noch vor Einbau der Ellipsometrie-Fenster) wie dort geschildert. Für die hier durchgeführten Messungen wird *kein* Retarder benötigt.

Die beim Einsatz von Teflon-O-Ringen durch Spannungsdoppelbrechung auftretenden „Verschiebungen“ in Δ werden durch eine Messung am Referenzwafer in der Zelle *nach* Fenstereinbau bestimmt: sie werden als „ Δ -Offsets“ analog zur Δ -Verschiebung beim Einsatz des Retarders nach Gleichung 3.2 beschrieben, wobei die Bestimmung der ersten beiden Parameter *DelOff1* und *DelOff2* genügt (*DelOff3*=0). Die Δ -Verschiebung liegt typischerweise in der Größenordnung von 0,3-0,5° (kann positiv oder negativ sein).

Die dynamischen Messungen werden auch hier „schnellstmöglich“ ausgeführt, d.h. es wird etwa alle 2,0 s ein neuer Datenpunkt erfaßt. Lediglich bei Messungen sehr langsamer Kinetiken über Nacht wird die Meßfrequenz auf eine Messung alle 10 s reduziert.

Die Parameter der SHG-Messungen sollen hier nur kurz erwähnt werden (Näheres s. [Fic02]): die Messungen werden bei einer Anregungswellenlänge von 1250 nm bei Pulsenergien von etwa 200 μ J mit einer Pulsdauer von rund 100 fs und einer Wiederholungsrate von 1 kHz durchgeführt; für jeden erfaßten Datenpunkt wird über 300 Pulse gemittelt, Datenpunkte

⁵² Gleiches gilt natürlich auch für den Spezialfall, daß auftretende Spannungen rotationssymmetrisch um den einfallenden Strahl sind, d.h. wenn die „optische Achse“ der induzierten Doppelbrechung hier senkrecht zum Fenster ist. Für die späteren Messungen ist es nur von Bedeutung, daß Ψ und Δ durch etwaige Spannungen nicht verändert werden.

werden etwa alle 3 s ausgelesen. Als Einfallswinkel wird ca. 58° gewählt, so daß ein etwaiges vom Fenster generiertes Signal räumlich getrennt werden kann und nicht detektiert wird.

Als Substrate für die Adsorptionen werden stets polykristalline „Goldwafer“ eingesetzt (= mit Ti als Haftvermittler und dann mit Au bedampfter polierter Si-(100)-Wafer; i.d.R. 5 nm Ti + 100 nm Au, teilweise aber auch 3,5 nm Ti + 70 nm Au); das „Bedampfen“ der Si-Wafer erfolgt dabei durch PVD, wie bereits auf S. 50 (Abschnitt 3.5.2) beschrieben. Aufbewahrt werden die Substrate stets unter Argon.

Alle Messungen werden bei Raumtemperatur (20°C) durchgeführt; insbesondere haben auch die eingesetzten Lösungen stets Raumtemperatur. Wenn nicht anders gesagt, wird stets zunächst ein Goldwaferstück in der leeren Zelle montiert, das jeweilige reine Lösungsmittel eingefüllt, die Justierung des Strahlenganges überprüft und eine dynamische Messung gestartet, um zu verifizieren, daß das Meßsignal im reinen Lösungsmittel konstant bleibt. Nach einigen Minuten wird (bei fortwährender dynamischer Messung) das Lösungsmittel gegen die jeweilige Lösung ausgetauscht. Nach Beendigung der Kinetikmessung wird die Lösung nochmals gegen das reine Lösungsmittel ausgetauscht, um die Probe quasi noch *in situ* mit dem Lösungsmittel „abzuspülen“ und gegebenenfalls die erhaltenen Endwerte für den adsorbierten Film auch im reinen Lösungsmittel zu bestätigen.

Der Wechsel der Flüssigkeiten in der Zelle wird dabei möglichst schnell ausgeführt: aus der Zelle wird die Flüssigkeit mit einer Kanüle/Spritze abgesaugt (Dauer $< 0,5$ min) und entsorgt, die neue (frische) Flüssigkeit wird schnell in die Zelle hineingegossen (Lösung aus einem Becherglas bzw. reines Lösungsmittel direkt aus der Flasche; Dauer < 2 s). Für die spätere Datenanalyse (Auswertung der Kinetik-Daten) wird als Zeitnullpunkt der Beginn des Eingießens der Lösung in die Zelle gewählt, da die Probe ab diesem Zeitpunkt mit der Lösung in Kontakt ist.

Nach dem Ende der Messung (zuletzt ja wieder in reinem Lösungsmittel) wird die Probe noch 5-10 min im jeweiligen Lösungsmittel im Ultraschallbad gereinigt, mit Stickstoff abgeblasen und unter Argon aufbewahrt (Proben aus DMF werden vor dem Abblasen noch mit Aceton p.a. abgespült, um DMF-Reste zu beseitigen).

Bevor innerhalb einer Meßserie die nächste *in situ*-Messung begonnen wird, wird die Zelle noch mindestens zweimal mit reinem Lösungsmittel gespült (wobei das Lösungsmittel bei jedem „Spülschritt“ mehrere Minuten in der Zelle verbleibt); damit wird die Zelle nach dem Absaugen der Lösung also insgesamt mindestens dreimal mit Lösungsmittel gespült. Nach dieser Spülprozedur kann die Zelle als hinreichend sauber betrachtet werden, da etwaige nach dem jeweiligen Absaugen noch in der Zelle verbleibende Reste der Lösung ($\ll 1$ ml) mit jeweils ca. 25 ml Lösungsmittel verdünnt werden, was insgesamt eine Verdünnung um einen Faktor $\gg 10^4$ bedeutet⁵³.

Am Ende einer Meßserie werden sämtliche Proben noch „normal“ *ex situ* (d.h. nach Abbau der Meßzelle und neuer Justierung/Kalibrierung des Ellipsometers) ellipsometrisch gemessen.

⁵³ Auf ein Ausspülen der Zelle innerhalb einer Versuchsreihe mit H_2O_2 o.ä. wurde bewußt verzichtet, da das Risiko verbleibender H_2O_2 -Rückstände größer schien als die Wahrscheinlichkeit noch verbleibender Reste der Lösung in der Zelle. Nach der oben beschriebenen Spülprozedur erhielt man bei der nächsten *in situ*-Messung, die ja zunächst wieder in (frischem) reinem Lösungsmittel begonnen wurde, genauso konstante Meßwerte wie bei der ersten Messung in der (nach kompletter Reinigung oder „fabrikneu“) neu zusammengesetzten Zelle. Eine Adsorption irgendwelcher früheren Lösungsüberreste konnte nicht festgestellt werden.

4.2.3 Optische Konstanten

Um die Meßdaten der ellipsometrischen Messungen theoretisch beschreiben (und quantitativ auswerten) zu können, müssen – wie in Abschnitt 2.1.3 gesehen – die optischen Konstanten der beteiligten Medien bekannt sein. Dies gilt im Besonderen für das verwendete Substrat („Goldwafer“) und das das Substrat umgebende Medium, d.h. bei den *in situ*-Messungen z.B. das Lösungsmittel. Für diese genügen im Gegensatz zu „dünnen Filmen“ keine vereinfachenden Annahmen wie beispielsweise ein Cauchy-Modell mit „geschätzten“ Parametern.

4.2.3.1 Goldsubstrat

Für die optischen Konstanten des Goldsubstrates können, wie schon in [Bas99] festgestellt, keine Literaturwerte verwendet werden, da sie merklich von den spezifischen Gegebenheiten der Präparation (Aufdampfung) des Filmes abhängen und beispielsweise deutlich von Werten aus Standardwerken wie [Pal85] abweichen. Sie werden daher für jedes neue Substrat, d.h. jeden neuen Goldwafer, neu bestimmt: dazu wird der jeweilige Wafer unmittelbar nach Beendigung der Herstellung in der Bedampfungskammer entnommen, unter Argon schnellstmöglich zum Ellipsometer transportiert und sofort ellipsometrisch gemessen (*ex situ* an Luft; Zeitdauer von Herstellungsende bis Messung ca. 5 min). Aus den Meßdaten wird $n(\lambda)$ und $k(\lambda)$ durch einen entsprechenden Fit ermittelt (vgl. Abb. 4.4).

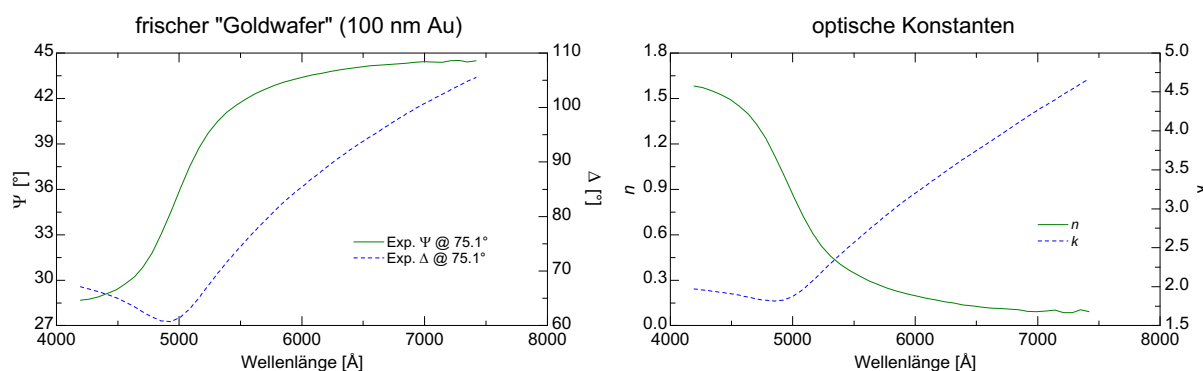


Abb. 4.4: Ψ und Δ , gemessen an neuem Goldwafer (Si-Wafer mit 5 nm Ti + 100 nm Au) kurz nach Ende seiner Herstellung, sowie die daraus ermittelten optischen Konstanten n und k .

Für den Fit wird das Gold als „Bulk“ betrachtet und keine weiteren Schichten berücksichtigt. Wegen der äußerst geringen Eindringtiefe sichtbaren Lichtes in Metalle ist dies bei 100 nm Goldfilm durchaus gerechtfertigt – die darunter liegenden Schichten (5 nm Titan und der Si-Wafer mit ca. 1,5 nm natürlichem SiO_2) sind praktisch nicht mehr zu sehen.

Für dünnere Goldsubstrate ist diese Argumentation so jedoch nicht mehr haltbar. So ist bei den ebenfalls verwendeten Goldsubstraten mit nur 70 nm Gold bereits ein Einfluß der unter dem Gold liegenden Schichten zu messen; man sieht sogar mit dem bloßen Auge, daß ein solcher Goldwafer etwas „blasser“ aussieht als Goldwafer mit 100 nm oder mehr Gold. In Abb. 4.5 sind die Ψ - und Δ -Werte für Goldwafer mit verschiedenen typischen Filmdicken zu sehen: Man erkennt deutlich, daß einerseits die Daten für 100 nm Goldfilm mit denen für 300 nm Goldfilm praktisch übereinstimmen, aber daß andererseits die Daten für 70 nm Gold bereits sichtbar davon abweichen.

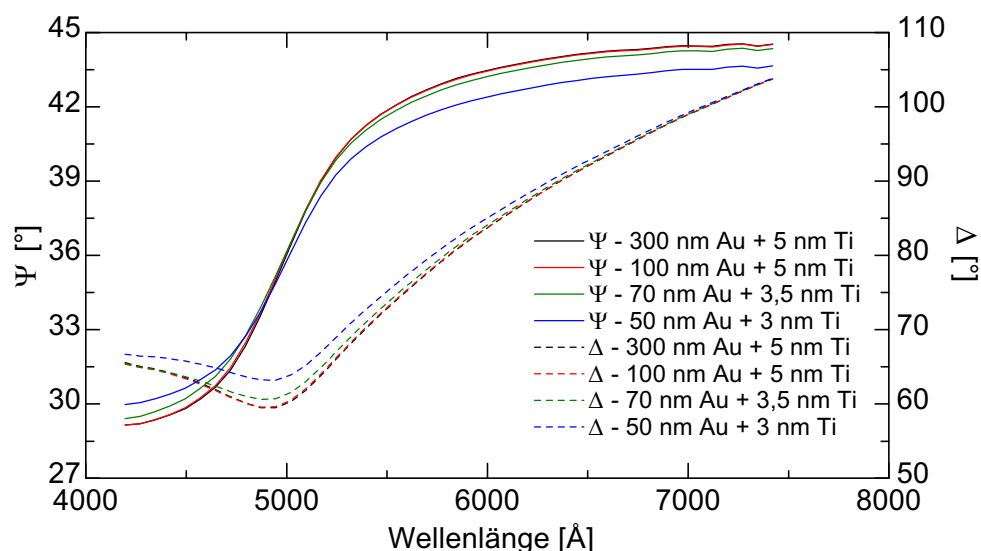


Abb. 4.5: Modellrechnung für „Goldwafer verschiedener Dicke“, d.h. Systeme bestehend aus einem Si-Substrat mit 1,5 nm (natürlichem) SiO₂, einem 3-5 nm dicken Film Ti (Haftvermittler) und 50, 70, 100 oder 300 nm Au. Die optischen Konstanten für Si, SiO₂ und Ti wurden der Datenbank zu *WVASE32*TM entnommen; für Au wurden die Daten verwendet, die aus einer Messung an einem mit 300 nm Au bedampften Wafer berechnet wurden. Näheres s. Text. (Der Vergleich wurde hier anhand von Modelldaten statt „echten“ Meßdaten gemacht, um sicherzustellen, daß die gezeigten Differenzen nicht auf präparativen Unterschieden bei der Herstellung der Proben beruhen können.)

Folglich dürften Goldwafer mit < 100 nm Goldfilm nicht mehr als „Bulk“ betrachtet werden, sondern es müßte vielmehr der korrekte Schichtaufbau berücksichtigt werden. Allerdings sind neben den zu bestimmenden optischen Konstanten des Goldes auch diejenigen des hier vorliegenden polykristallinen Titanfilmes unbekannt. Letztere sind weder in einer Messung gleichzeitig mit denen des Goldes (zu viele Unbekannte) noch durch spezielle Präparation eines „Titanwafers“ meßbar, da dieser an Luft sofort oxidieren würde; darüber hinaus ist auch die exakte Morphologie (Rauigkeiten, Übergänge) der SiO₂-Titan-Gold-Grenzflächen unbekannt. Insgesamt erscheint also die exakte Bestimmung des Schichtaufbaus dieser „dünnere“ Goldwafer praktisch unmöglich.

Daher wird im folgenden auch bei den dünneren Goldwafern der gesamte Wafer als „Bulk“ betrachtet. Der Fehler, den man hierbei macht, führt bei der Betrachtung von Filmen auf diesen Wafern prinzipiell zu etwas schlechteren Fits sowie einem Fehler in der absoluten Dicke der Filme; der Fehler wächst mit der Dicke der Filme auf dem Wafer. Wie Modellrechnungen für die Goldwafer jedoch zeigen (s. Abb. 4.6, S. 81), ist der so erhaltene Fehler in der Schichtdicke selbst bei 250 Å dicken Filmen < 1 Å; bei Golddicken von 70 nm und Filmdicken < 150 Å ist der Fehler sogar stets < 0,1 Å. Die Fitgraphen selbst weichen von den „richtigen“ Daten nur marginal ab, vgl. Abb. 4.7. Somit ist die vereinfachende „Bulk“-Beschreibung des Goldwafers gerechtfertigt und der Fehler in jedem Fall vernachlässigbar⁵⁴.

Abschließend sei noch angemerkt, daß es tatsächlich von Bedeutung ist, neue Goldsubstrate *schnellstmöglich* zur Bestimmung der optischen Konstanten ellipsometrisch zu messen, da an Luft bereits innerhalb von zehn Minuten eine meßbare Adsorbatschicht aufwächst [Bas99]. Werden diese Verunreinigungen zur Bestimmung des Gold-Brechungsindex mitgemessen, so

⁵⁴ Es soll nochmals darauf hingewiesen werden, daß die hier gemachten Überlegungen speziell für die genannten Systeme (Goldsubstrat + dünner „Cauchy“-Film) gelten. Bei anderen Systemen (anderen Substraten, anderen Filmen) können bei solch vereinfachenden Beschreibungen erheblich größere Fehler entstehen!

führt dies zu fehlerbehafteten Werten, die bei späteren Schichtdickenbestimmungen von Filmen auf dem Substrat zu einer fälschlichen Verringerung in der Größenordnung der ursprünglich mitgemessenen Adsorbatschicht führen (Details abhängig vom jeweils untersuchten System)⁵⁵.

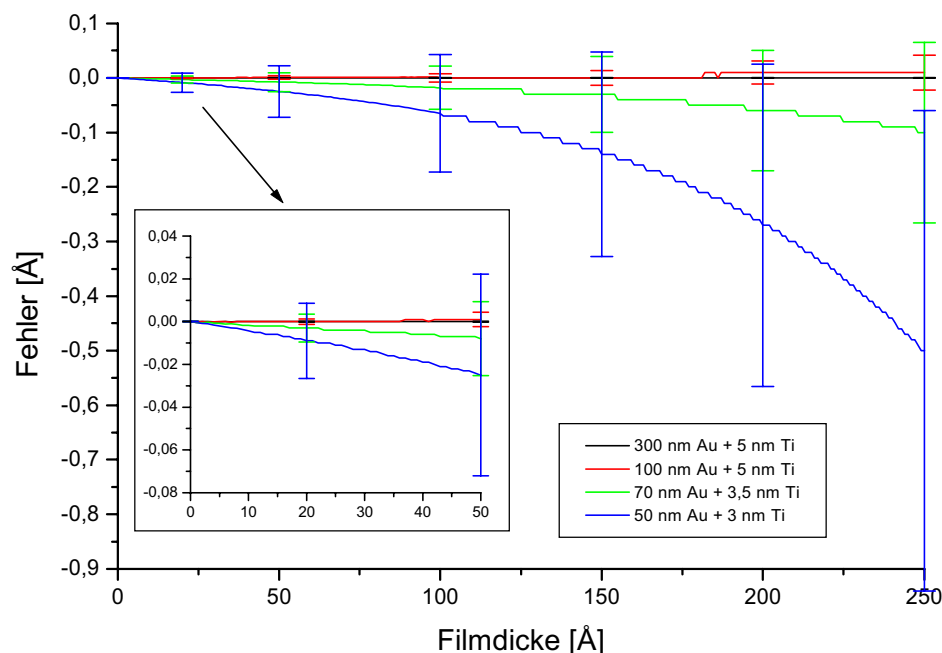


Abb. 4.6: Modellrechnung: Fehler, der entsteht, wenn man zur Berechnung der Dicke eines Filmes auf einem Goldwafer vorgegebener Dicke (Goldwafer wie in Abb. 4.5) den Goldwafer als „Bulk“ betrachtet anstatt den korrekten Schichtaufbau des Goldwafers zu berücksichtigen. Der angegebene „Fehler“ ist die Differenz zwischen der so erhaltenen und der tatsächlichen Filmdicke (aufgetragen gegen die tatsächliche Filmdicke); zur Beschreibung des Films wurde das Cauchy-Modell mit $A_n=1,45$, $B_n=0,01$ verwendet. (Die exemplarisch eingezeichneten Fehlerbalken sind die mit den jeweiligen Fits angegebenen Unsicherheiten.) Die bereits bei 100 nm Gold zu sehende Differenz liegt in der Größenordnung der Rechengenauigkeit von *WVASE32™* und ist somit vermutlich nur ein Rundungsfehler.

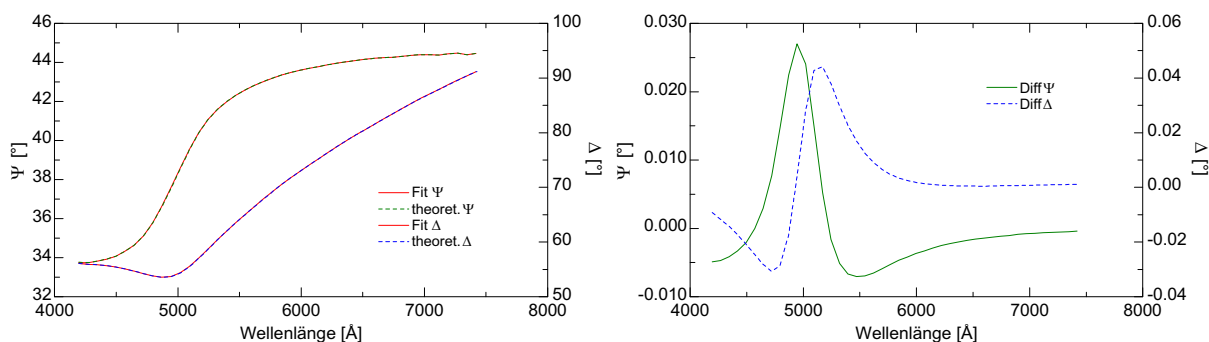


Abb. 4.7: Exemplarischer Fit zur Modellrechnung in Abb. 4.6 für einen 120 Å dicken Film auf einem „70 nm-Goldwafer“ sowie die entsprechende Differenz zwischen dem Fitergebnis mit dem vereinfachten „Bulk“-Modell und den tatsächlichen Werten. Der Fit lieferte als Ergebnis für die Filmdicke den Wert $119,98 \pm 0,05$ Å und $MSE = 0,27$ (bei exakter Übereinstimmung sollte hier $MSE = 0$ sein, da die Modelldaten ja nicht „rauschen“).

⁵⁵ Die Aufbewahrung unter Argon verhindert die Adsorption von Verunreinigungen aus der Luft nicht, da die Wafer aus der Herstellungskammer nicht direkt in 100% Argon überführt werden können, sondern an Luft in eine Petrischale gelegt werden, die dann mit Argon befüllt wird (und folglich auch noch Luftreste samt Verunreinigungen enthält).

4.2.3.2 Lösungsmittel

Die Bestimmung der optischen Konstanten von Flüssigkeiten ist schwieriger als bei Feststoffen, denn wie bereits in der Einleitung von 4.1 erklärt, ist es aufgrund der Bewegung der Flüssigkeitsoberfläche nicht ohne weiteres möglich, an der Luft/Flüssigkeits-Grenzfläche zu messen.

Aus diesem Grunde wurde hier versucht, die optischen Konstanten der verwendeten Lösungsmittels durch eine Messung an dem bereits zuvor zur Kalibrierung des Ellipsometers verwendeten Referenzwaferstück zu bestimmen. Dieses blieb dazu nach dem Zusammenbau der Zelle unverändert in der Zelle montiert, das jeweilige Lösungsmittel wurde eingefüllt, die Justierung der Zelle überprüft und korrigiert und eine dynamische Messung gestartet, um zu überprüfen, daß man zeitlich konstante Meßwerte erhält. Mit diesen Meßwerten (und den aus der Kalibrierungsmessung bekannten Daten des Referenzwafers) konnte dann nach den optischen Konstanten des Lösungsmittels gefittet werden.

Es stellte sich jedoch heraus, daß die so bestimmten optischen Konstanten um ca. 0,015-0,018 signifikant niedriger waren als entsprechende Literaturwerte (vgl. Abb. 4.9, S. 83)⁵⁶, und daß mit ihnen eine Beschreibung der Meßwerte von Goldsubstraten im Lösungsmittel nur unter der Annahme möglich ist, daß sich der Einfallswinkel um ca. $0,2^\circ$ erhöht hat, was aufgrund der Kontrolle der Justierung unplausibel ist. Mit den (im Meßbereich) inter- bzw. extrapolierten Literaturwerten ist eine sehr gute Beschreibung der Goldsubstrate ohne weitere Annahmen möglich, jedoch gibt es deutliche Abweichungen beim Referenzwafer, wie in Abb. 4.8 zu sehen:

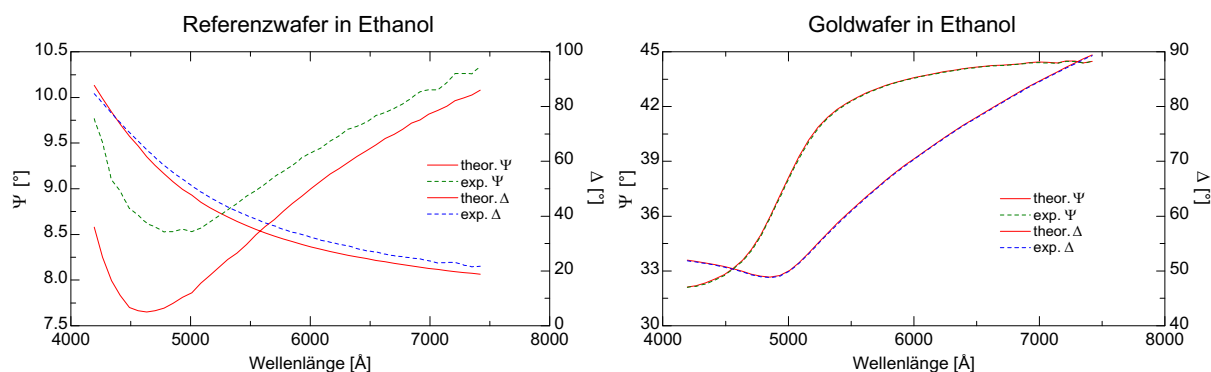


Abb. 4.8: Experimentelle und theoretische Daten für Referenzwafer (Si-Wafer mit ca. 270 \AA SiO_2) bzw. Goldwafer (mit 5 nm $\text{Ti} + 100 \text{ nm}$ Au bedampfter Si-Wafer) in Ethanol p.a. Die „theoretischen“ Daten wurden mit inter- bzw. extrapolierten Literaturwerten für die optischen Konstanten des Ethanols berechnet. Man erkennt einerseits die deutlichen Unterschiede beim Referenzwafer, andererseits die gute Übereinstimmung beim Goldwafer.

Dieser Effekt wurde in gleicher Weise bei allen untersuchten Lösungsmitteln (Ethanol, Wasser, DMF, Hexan, Toluol) beobachtet; die Meßdaten am Referenzwafer lassen sich nur beschreiben, wenn man auf dem Referenzwafer noch eine „dünne Schicht“ (je nach verwendetem Brechungsindex $< 3 \text{ nm}$) mit einem Brechungsindex annimmt, der höher ist als der des Lösungsmittels. Eine physikalische Erklärung für dieses Phänomen könnte eine an der SiO_2 -Oberfläche vorhandene Flächenladung sein, die sich an der Grenzfläche zum Lösungsmittel einstellt und somit aufgrund lokal höherer Elektronendichte einen höheren Brechungsindex liefert; die Annahme einer *Dichtezunahme* des Lösungsmittels an der (polaren) Oberfläche

⁵⁶ Zum gleichen Ergebnis gelangt man auch, wenn der Referenzwafer zuvor zusätzlich noch mit Caro'scher Säure gereinigt wurde.

wäre zwar im Falle polarer Lösungsmittel denkbar (vgl. [Che01,Hay02,Lee94]), jedoch ergäbe sich selbst unter Annahme einer Dichtezunahme um 10 % noch eine Dicke dieser Schicht von 3-5 nm, was einerseits sehr groß erscheint und andererseits auch das Phänomen bei den unpolaren Lösungsmitteln nicht erklärt.

Die Bestimmung der optischen Konstanten der Lösungsmittel aus den Meßdaten an den Goldsubstraten wäre zwar auch denkbar⁵⁷; da zuvor jedoch zunächst die optischen Konstanten des Goldsubstrates selbst bestimmt werden mußten, wurde dieser Weg zur Vermeidung von sich addierenden Fehlern nicht gewählt.

Statt dessen werden (wie bereits oben erwähnt) Literaturwerte für die Brechungsindizes der Lösungsmittel verwendet; da diese allerdings nicht den gesamten Meßwellenlängenbereich abdecken, müssen sie entsprechend inter- bzw. extrapoliert werden. Da die Lösungsmittel im Sichtbaren praktisch nicht absorbieren, kann zur Beschreibung der Dispersion $n(\lambda)$ das Cauchy-Modell mit $k=0$ verwendet werden. Die Cauchy-Parameter A_n , B_n und C_n werden durch einen entsprechenden Fit bestimmt. Die so erhaltenen und im weiteren verwendeten Daten sind in Abb. 4.9 dargestellt.

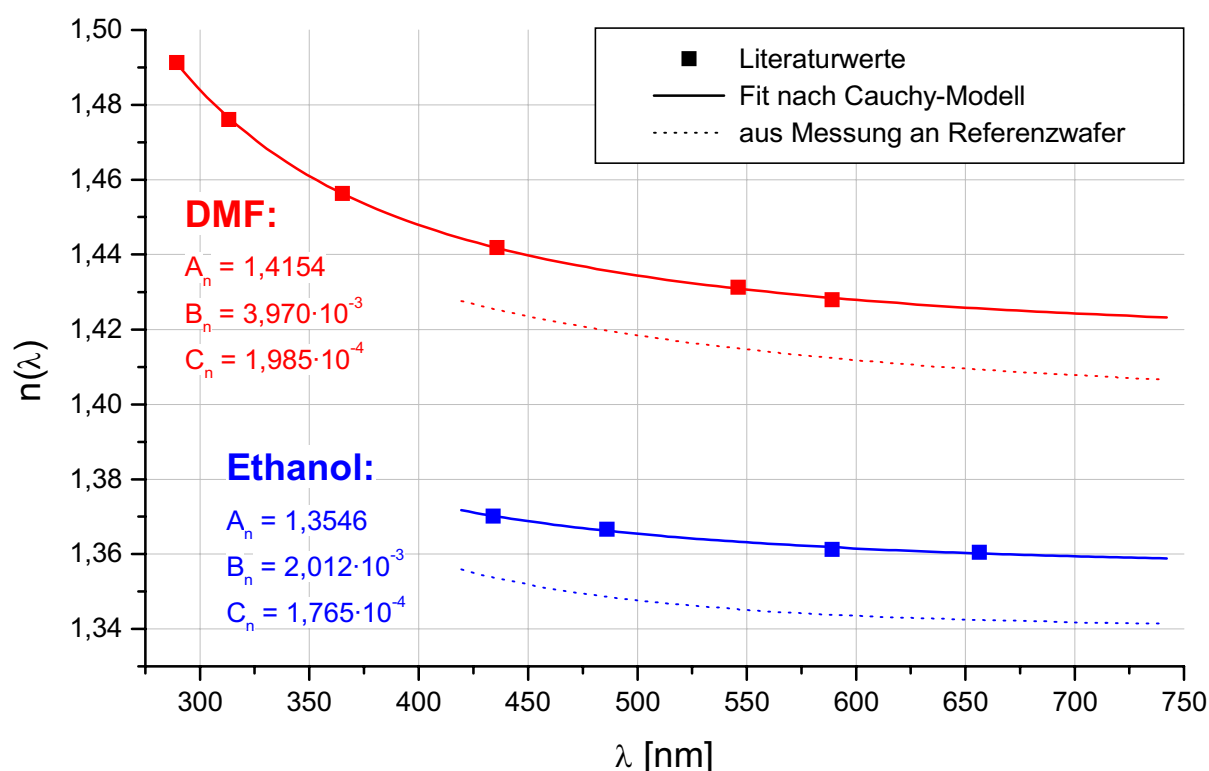


Abb. 4.9: Brechungsindizes von Ethanol und DMF: Literaturwerte mit Fit nach Cauchy-Modell sowie zum Vergleich die aus Messungen am Referenzwafer im jeweiligen Lösungsmittel berechneten Brechnungsindizes. Die Literaturwerte für 589 nm sind Mittelwerte aus über 40 bzw. über 20 in [Bei01] angegebenen Werten; die übrigen Werte für Ethanol wurden aus [Lan64] entnommen, diejenigen für DMF aus [Fos64]. (Für DMF wurden Literaturwerte für 25 °C genommen, da diese über einen weiteren spektralen Bereich verfügbar waren als Werte bei 20 °C; sie sind etwa 1 %o niedriger als diejenigen bei 20 °C, was hier vernachlässigbar ist.)

⁵⁷ Die optischen Konstanten, die man auf diese Weise erhalten würde, weichen deutlich weniger von den Literaturwerten ab als die mit dem Referenzwafer bestimmten; so sind sie beispielsweise bei Ethanol im Mittel nur ca. 0,002 niedriger als die Literaturwerte. Diese Abweichung läßt sich mit einer geringfügigen Änderung des Einfallswinkels auf das Goldstück um ca. 0,015° erklären, was noch denkbar wäre.

4.2.4 Ellipsometrische Modelle

Zur theoretischen Beschreibung der ellipsometrischen Meßdaten und Fits z.B. zur Bestimmung der Schichtdicke eines adsorbierten Filmes wird (wenn nicht anders gesagt) stets das in Abb. 4.10 dargestellte Modell verwendet (mit Berücksichtigung evtl. Fenstereffekte, s. 4.2.2):

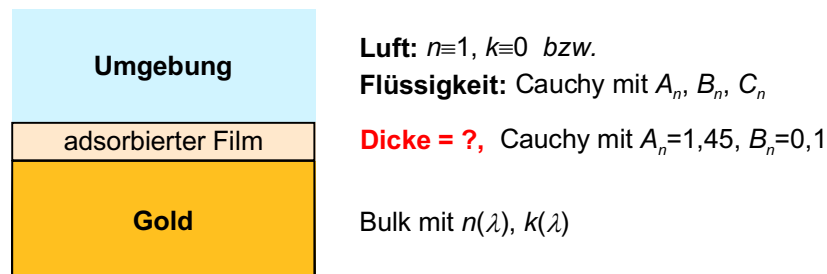


Abb. 4.10: Ellipsometrisches Modell für die Probe: ein homogenes, isotropes Goldsubstrat mit bekannter (zuvor bestimmter) Dispersion; der adsorbierte Film wird durch ein Cauchy-Modell mit vorgegebenem A_n und B_n beschrieben ($C_n=0$); Umgebung der Probe ist entweder (*ex situ*) Luft oder (*in situ*) eine Flüssigkeit, die ebenfalls durch ein Cauchy-Modell mit bekannten Parametern A_n, B_n und C_n beschrieben wird.

Wie bereits in [Bas99] festgestellt, könnte man zum Teil geringfügig bessere Fits erhalten, wenn man zwischen der Cauchy-Schicht für den Film und dem Goldsubstrat noch eine dünne „Zwischenschicht“ mit mittleren optischen Konstanten (d.h. Mittelung von Cauchy-Film und Gold gemäß EMA-Modell) erlauben würde. Bei gleichzeitigem Fit nach deren Schichtdicke und der Filmdicke erhält man jedoch stets eine Gesamtdicke, die gegenüber der Cauchy-Filmdicke nach dem Modell in Abb. 4.10 um einen *konstanten Wert* von ca. 1 Å größer ist (und etwa um diesen Betrag die mit anderen Methoden gemessene Filmdicke übersteigt). Daher wird in dieser Arbeit das auch sonst in der Literatur übliche obige Modell verwendet.

Die optischen Konstanten des Goldsubstrates und der Lösungsmittel sind nach 4.2.3 bekannt. Für die verwendeten Lösungen werden die gleichen optischen Konstanten wie für das jeweilige Lösungsmittel verwendet, da die gelösten Stoffe optisch nicht „aktiv“ sind und ihre Konzentration so gering ist ($\leq 0,1$ mM), daß eine Veränderung des Brechungsindex vernachlässigt werden kann⁵⁸.

Die optischen Konstanten der in dieser Arbeit betrachteten adsorbierten Filme werden wie bereits der Aquapel[®]-Film in Abschnitt 3.3.2.1 mit dem Cauchy-Modell mit $A_n = 1,45$ und $B_n = 0,1$ beschrieben⁵⁹ (soweit nicht anders gesagt). Da die Filme im Sichtbaren keine merkliche Absorption aufweisen, kann $k \equiv 0$ angenommen werden.

Nach obigem Modell berechnet man insbesondere bei den Kinetik-Analysen in Lösung bei einem Film mit einem Bedeckungsgrad < 1 mit dem Brechungsindex des Filmes eine „mittlere“ Schichtdicke der adsorbierten Schicht (Abb. 4.11a), aus der dann der Bedeckungsgrad (bei bekannter „Enddicke“) errechnet werden kann. Genaugenommen wäre es u.U. sinnvoller, einen gemäß dem Bedeckungsgrad gemittelten Brechungsindex aus demjenigen des Filmes

⁵⁸ Einerseits kann man beispielsweise mit dem EMA-Modell abschätzen, daß 1 % (Volumen-)Anteil eines Materials mit $n_a=1,5$ in einem Material mit $n_b=1,35$ dessen Brechungsindex um $< 0,2$ % erhöht – die hier tatsächlich eingesetzten Mengen an gelöstem Stoff sind jedoch wesentlich geringer und auch die Brechungsindexunterschiede zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel kleiner. Andererseits zeigt auch das Experiment, daß beim Austausch des Lösungsmittels gegen die Lösung zunächst (bis zum Einsetzen einer Filmadsorption) die Meßdaten unverändert bleiben.

⁵⁹ vgl. auch ²⁷ auf Seite 39

und der Lösung zu berechnen (Abb. 4.11b), um mit diesem dann die Filmdicke zu bestimmen – oder umgekehrt bei bekannter Filmdicke den „Brechungsindexanteil“ von Film und Lösung und somit den Bedeckungsgrad zu bestimmen. Die Mittelung des Brechungsindex könnte nach dem EMA-Modell erfolgen.

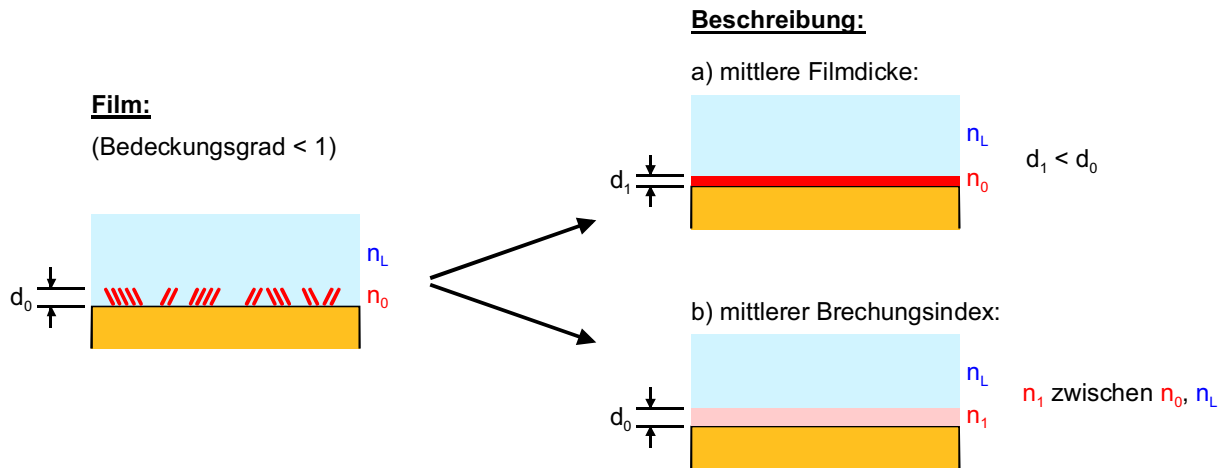


Abb. 4.11: Möglichkeiten, einen lückenhaften Film auf einem Substrat zu beschreiben: a) mit dem Brechungsindex des Filmes und einer „mittleren“ Filmdicke, b) mit der „vollen“ Dicke des Filmes, aber einem aus Film und Lösung gemittelten Brechungsindex.

Die Unterschiede, die sich bei diesen beiden Beschreibungen des Filmes ergeben, sind jedoch sehr gering und hängen vom jeweiligen Bedeckungsgrad und der Filmdicke ab. Die Qualität eines Fits an experimentelle Daten ist bei beiden Modellen identisch, lediglich die erhaltene mittlere Dicke bzw. der Bedeckungsgrad weichen minimal voneinander ab. Ein entsprechender Vergleich ist in Abb. 4.12 dargestellt: die Unterschiede sind jeweils bei einem Bedeckungsgrad von 50 % bzw. „halber Enddicke“ am größten; sie sind bei insgesamt dünneren

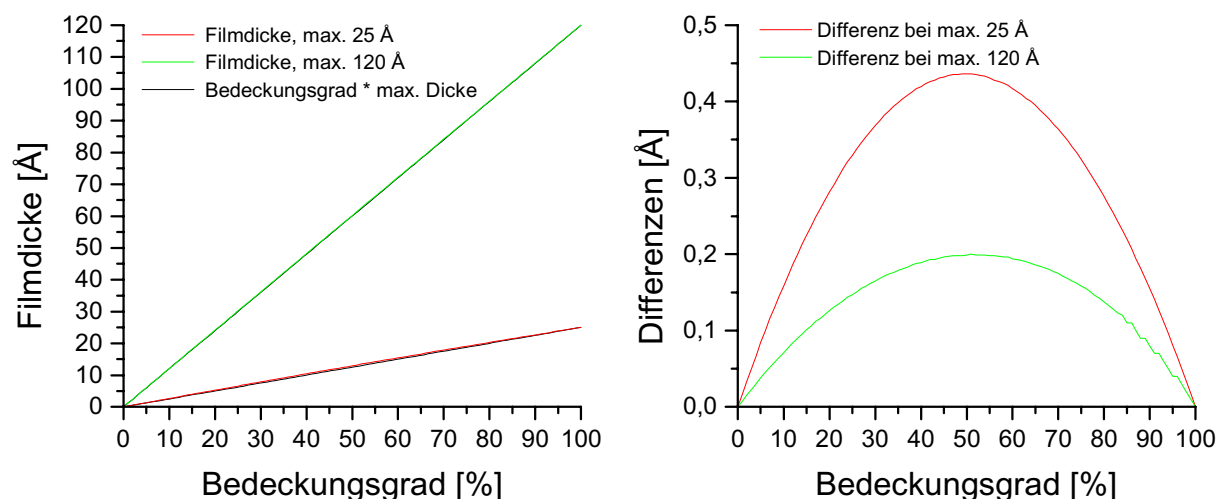


Abb. 4.12: Vergleich der Filmbeschreibung mit „mittlerer Schichtdicke“ statt mit „mittlerem Brechungsindex“: zunächst wurden Ψ und Δ für einen 25 Å bzw. 120 Å dicken Film in Ethanol auf Gold mit einem Bedeckungsgrad von 0 bis 100 % berechnet, wobei bei dem jeweiligen Bedeckungsgrad ein mittlerer Brechungsindex gemäß Bruggemann-EMA für den Film verwendet wurde (der Film selbst wird mit dem Cauchy-Modell mit den beispielsweise in Abb. 4.10 genannten Parametern beschrieben). Dann werden diese Daten verwendet, um eine jeweilige „mittlere Filmdicke“ mit dem Brechungsindex des Filmes zu berechnen. Die so erhaltene neue Filmdicke wird gegen den Bedeckungsgrad aufgetragen (linke Grafik) – im Idealfall sollte die Filmdicke = Bedeckungsgrad · maximaler Dicke (25 Å bzw. 120 Å) sein. Die Differenz zwischen berechneter Filmdicke und diesem „Idealfall“ ist in der rechten Grafik aufgetragen.

Filmen größer als bei dickeren Filmen. Bei einem 25 Å dicken Film ist der Unterschied stets $\leq 0,4$ Å, bei einem 120 Å dicken Film etwa die Hälfte davon. Damit liegen die Unterschiede zwischen diesen beiden Beschreibungen im Bereich des Rauschens der Meßdaten: die mittleren Schwankungen der Meßdaten betragen typischerweise um $\pm 0,3$ Å („dünne“ Filme) bis $\pm 0,5$ Å („dicke“ Filme).

Die Berechnung eines „mittleren Brechungsindex“ für einen Teilfilm macht jedoch nur Sinn, wenn tatsächlich „Lücken“ im Film vorhanden sind. Wenn bei einer geringeren Bedeckung die Moleküle des Filmes beispielsweise flach auf dem Substrat liegen, ist es fraglich, ob eine solche Berechnung gerechtfertigt ist⁶⁰. Aus diesem Grunde und dem ohnehin sehr geringen Unterschied wird im folgenden ein „mittlerer Brechungsindex“ nicht weiter betrachtet, sondern ausschließlich nach dem zuvor in Abb. 4.10 dargestellten Modell eine (mittlere) Schichtdicke berechnet.

4.3 Oktadekanthiol auf Gold

Zum Studium der Kinetik der Adsorption organischer Moleküle auf eine Oberfläche aus Lösung wird zunächst ein in der Literatur bereits vergleichsweise gut charakterisiertes Modellsystem herangezogen, um die Fähigkeiten der hier verwendeten *in situ*-Methode zu bestätigen. Als System wurden langkettige *n*-Alkanthiole auf Gold gewählt, da sie in Lösung selbstorganisierende Monolagen („self assembling monolayers“, SAMs) auf der Goldoberfläche bilden, vgl. Abb. 4.13 [Bai89,Ulm96,Schr00].

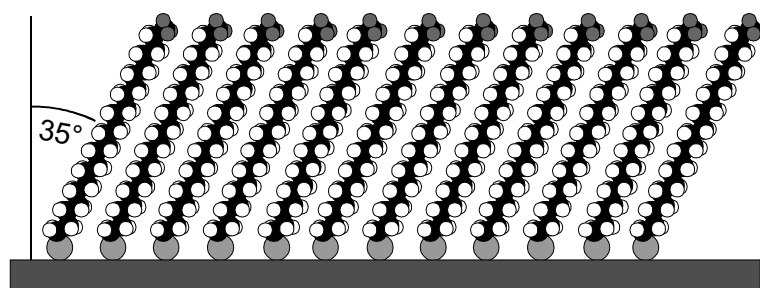


Abb. 4.13: Schematische Darstellung einer Dokosanthiol-Monolage auf einem Goldsubstrat (aus [Zol97]).

Die Alkanthiol-Filmbildung aus Lösung wurde in der Vergangenheit bereits mit den verschiedensten Methoden sowohl *ex situ* als auch *in situ* studiert wie (Einwellenlängen-)Ellipsometrie und Kontaktwinkel-Messungen [Bai89], Infrarot-Spektroskopie [Ben97], Oberflächenplasmonen-Resonanz („surface plasmon resonance“, SPR) [DeB96,Pet96,Jun00], SHG [Dan99,Jun98,Buc92], Summenfrequenzerzeugung/-spektroskopie („sum frequency generation“, SFG) [Him00], Röntgenphotoelektronenspektroskopie („x-ray photoelectron spectroscopy“, XPS) [Buc92,Jun98], Quarzkristall-Mikrowaage („quartz crystal microbalance“, QCM) [Fru95], Kapazitäts-Ebenenendarstellung („capacitance plane plot“, CPP) [Guo00], Rasterkraftmikroskopie („atomic force microscopy“, AFM) [Tam97,Xu98], Rastertunnelmikroskopie („scanning tunneling microscopy“, STM) [Kon99,Yam98], u.a.

⁶⁰ Man könnte natürlich noch darüber spekulieren, ob sich der Brechungsindex eines solchen „flachen“ Filmes nicht etwas von dem eines „vollen“ Filmes unterscheidet. Aber auch in diesem Falle würde sich der Unterschied allenfalls geringfügig am Ergebnis bemerkbar machen.

Dabei wird die Kinetik der Filmbildung aus Lösung zum Teil sehr kontrovers diskutiert: einerseits besteht zwar weitestgehend Einigkeit darüber, daß die Filmbildung in (mindestens) zwei Stadien abläuft [Schr00,Yam98,Him00]: zunächst einer relativ schnellen Anfangsphase, bei der die Moleküle aus der Lösung zufällig adsorbieren; bei länger-kettigen Alkanthiolen wird in dieser Phase bereits ein Bedeckungsgrad von > 80-90 % erreicht. Die Kinetik dieser Phase wird von den meisten Gruppen übereinstimmend als Langmuir'sche Kinetik 1. Ordnung beschrieben, nach der für den Bedeckungsgrad $\theta(t)$ gilt⁶¹ [Dan99]:

$$\theta(t) = 1 - e^{-k_L t}, \quad (4.1)$$

wobei c = Konzentration des Thiols,
 k_L = Adsorptionsrate.

Daran anschließend wird eine langsamere Umordnung des Filmes beobachtet.

Andererseits existieren aber große Diskrepanzen über die jeweiligen Zeitskalen [Schw01]: so dauert bei [Fru95] die anfängliche Phase bei einer 100 μM Oktadekanlösung ~ 2 min, gemessen mit *in situ* QCM; dagegen finden [Pet96] mit *in situ* SPR einen wesentlich langsameren Anfangsteil mit ~ 25 min bei einer 1 mM Lösung⁶², während [Buc92] mit *in situ* SHG eine sehr schnelle Zeitskala (z.B. < 1 min bei einer 4,5 μM Lösung) sehen.

In der vorliegenden Arbeit wird die Filmbildung (am Beispiel von Oktadekanthiol) erstmalig mit spektraler Ellipsometrie *in situ* verfolgt. Darüber hinaus wurde – ebenfalls zum ersten Mal – die Möglichkeit geschaffen, simultan zu diesen Ellipsometrie-Messungen SHG-Messungen an der gleichen Probe durchzuführen und so durch die Korrelation dieser beiden prinzipiell unterschiedlichen Methoden wertvolle neue Erkenntnisse zu gewinnen.

Der Einsatz *spektraler* Ellipsometrie (im Gegensatz zu Einwellenlängen-Ellipsometrie) liefert bei den hier vorliegenden sehr dünnen Filmen zwar zunächst keine weiteren Informationen über den Film selbst, da Brechungsindex und Filmdicke zu stark miteinander korrelieren (vgl. Abschnitt 2.1.3.2 und Abb. 2.9, S. 17); allerdings ist man zusätzlich sensitiv auf Winkeländerungen sowie auftretende Fenstereffekte, die sich in systematischen Fehlern bei den jeweiligen Fits äußern würden. Dadurch ist sichergestellt, daß ein Auftreten systembedingter Fehler erkannt und von „echten“ Effekten am beobachteten Film unterschieden werden kann.

Bei den folgenden Untersuchungen wird der Schwerpunkt auf dem ersten, schnelleren Stadium der Thiol-Filmbildung liegen, da die langsamere Umorientierung im Film wegen der nur noch sehr geringen Dickenänderung nur schwer mit Ellipsometrie zu verfolgen ist.

4.3.1 Experimentelle Bedingungen

Für die Experimente wurde neues Oktadekanthiol von Fluka ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SH}$; Reinheit > 95%) sowie Ethanol p.a. von Riedel-de-Haën bzw. J.T. Baker verwendet. Für jede Meßserie wurde eine frische 1 mM Stammlösung angesetzt; für jeden Versuch wurde mit dieser Lösung die jeweils benötigte Konzentration hergestellt.

⁶¹ Diese Beziehung folgt aus der Annahme, daß die Zahl der adsorbierenden Moleküle proportional zur Anzahl der noch freien Adsorptionsplätze und zur Konzentration ist; wegen der Stärke der S-Au-Bindung kann hier die Desorption vernachlässigt werden. Also, durch θ ausgedrückt: $\frac{d\theta}{dt} = k_L(1 - \theta)c$.

⁶² Die Ergebnisse von [Pet96] konnten jedoch von keiner anderen Gruppe nachvollzogen werden, und werden kritisch diskutiert (s. z.B. [Dan99]); alle hier genannten Kinetik-Resultate sind als Beispiele für die „gesamte Bandbreite“ in der Literatur zu verstehen.

Experimente, die ausgehend von einer 0,1 mM Stammlösung durchgeführt wurden, zeigten keinen prinzipiellen Unterschied; gleiches gilt auch für Experimente, bei denen (entgegen der in 4.2.2 geschilderten üblichen Vorgehensweise) das Goldsubstrat nicht zunächst im reinen Lösungsmittel gemessen wurde, sondern bei denen die Thiollösung direkt auf das neu montierte Goldsubstrat gegeben wurde⁶³. Diese Experimente werden daher hier nicht gesondert besprochen.

Die Größe der eingesetzten Goldsubstrate betrug ca. 9 x 20 mm² bei der *in situ*-Ellipsometrie-Zelle bzw. ca. 12 x 20 mm² bei der *in situ*-Ellipsometrie/SHG-Zelle. Für die im folgenden dokumentierten Messungen wurden in den *in situ*-Zellen ausschließlich Teflon-O-Ringe eingesetzt.

4.3.2 Ellipsometrie-Ergebnisse

In Abb. 4.14 oben (S. 89) ist der typische Verlauf von Ψ und Δ während eines Experimentes zu sehen⁶⁴: Im reinen Lösungsmittel sind die Werte (bis auf statistische Schwankungen) konstant. Nach dem Austausch gegen die Lösung setzt eine deutliche Änderung durch die Filmbildung ein; das Rauschen der Meßwerte ist zunächst nach dem Lösungswechsel etwas größer, bedingt durch die starke Bewegung innerhalb der Lösung. Nach kurzer Zeit reduziert sich das Rauschen jedoch wieder auf das übliche Maß. Nach Erreichen annähernd konstanter Ψ - und Δ -Werte wird die Lösung wieder gegen frisches Lösungsmittel ausgetauscht; nach neuem anfänglichen Rauschen bleiben die Werte weiterhin konstant, bei den zuletzt auch in der Lösung gemessenen Werten.

Abb. 4.15 zeigt exemplarische Fits nach der Filmdicke (gemäß dem in 4.2.4 beschriebenen Modell) an die Daten des ersten und letzten Meßzeitpunktes aus Abb. 4.14 oben. In Abb. 4.14 unten sind entsprechend die Filmdicken gegen die Zeit aufgetragen. Man erkennt deutlich, daß die Filmdicke in reinem Lösungsmittel jeweils (bis auf das Rauschen) konstant bleibt: zu Beginn der Messung 0 Å, am Ende der Messung 31,56±0,22 Å. Im folgenden wird daher nur noch die Zeit betrachtet, während der sich das Substrat in der Lösung befindet.

Zur Beschreibung des Dickenverlaufs wird zunächst eine einfache Langmuir-Kinetik gemäß (4.1) verwendet; mit Hilfe der (mittleren) Filmdicke $D(t)$ ausgedrückt ergibt sich

$$D(t) = a \cdot \theta(t) = a \cdot (1 - e^{-bt}), \quad (4.2)$$

wobei a = Enddicke des Filmes,
 $b = c \cdot k_L$, mit den bereits in (4.1) eingeführten Bezeichnungen.

Einige Meßdaten werden mit diesem Ansatz bereits äußerst gut beschrieben, vgl. Abb. 4.16 (S. 90). Bei anderen Messungen (unabhängig von der Konzentration) treten jedoch Abweichungen auf, wie beim Fit an die in Abb. 4.14 gezeigten Daten, s. Abb. 4.17 (roter Fit). Um diese Daten beschreiben zu können, werden weitere in der Literatur in diesem Zusammenhang diskutierte Modelle herangezogen [Schr00,Dan99]:

Zunächst ein diffusionslimitiertes Langmuir-Modell, da nicht völlig auszuschließen ist, daß Diffusion bei der Kinetik eine Rolle spielen könnte, mit

⁶³ Diese Vorgehensweise brachte durch die durchzuführende Nachjustierung der gefüllten Zelle (vgl. 4.2.2) jedoch größere Schwankungen während der ersten Meßzeitpunkte mit sich.

⁶⁴ Exemplarische Darstellung für die Daten bei 742 nm, da bei dieser Wellenlänge die Änderungen mit wachsender Schicht am größten sind; qualitativ erhält man bei allen Wellenlängen im Meßbereich den gleichen Verlauf.

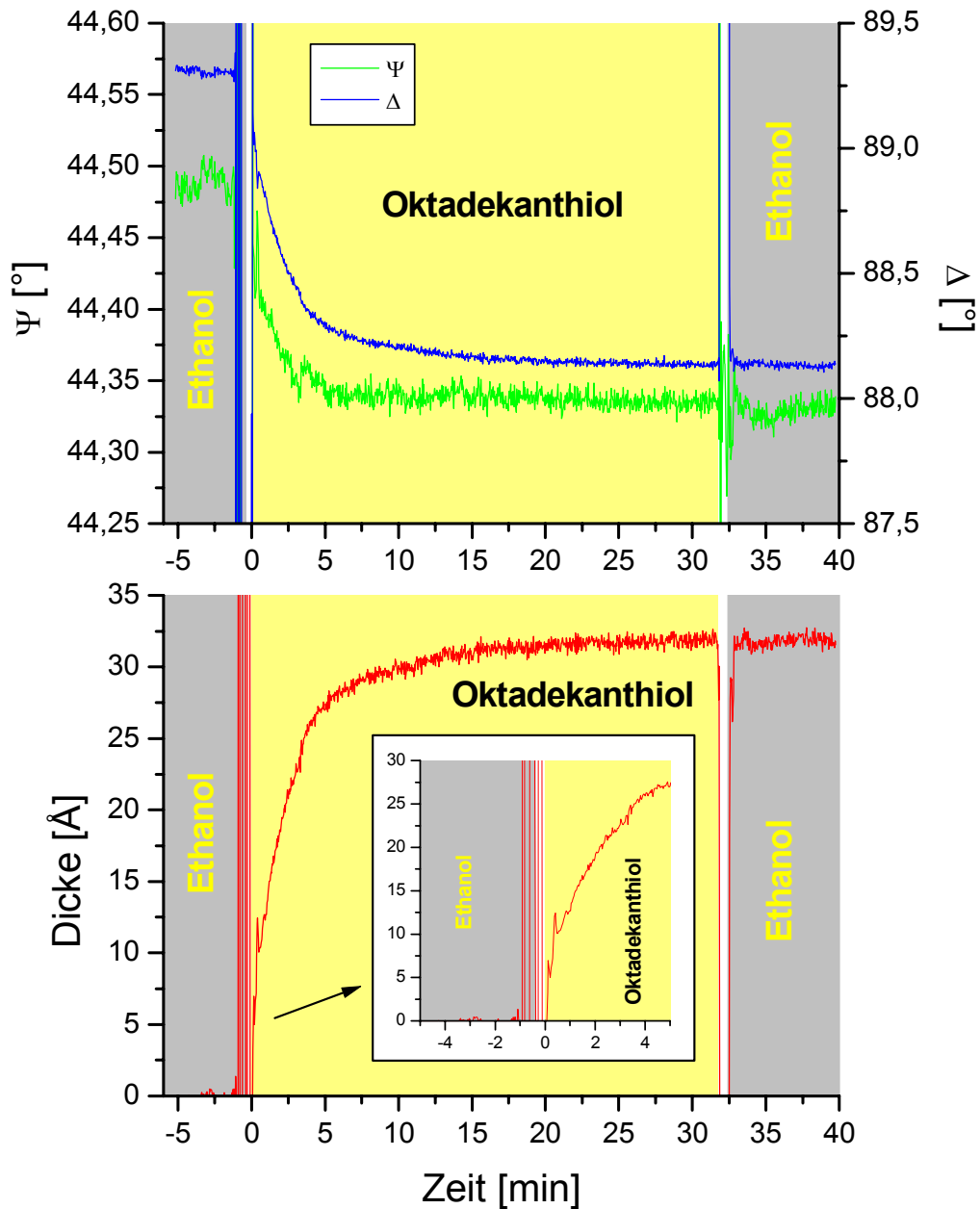


Abb. 4.14: Typischer Verlauf der *in situ*-Meßkurven am Beispiel eines 100 nm Goldsubstrates in 10 μ M ethanolischer Oktadecanethiol-Lösung. Oben: Ψ und Δ exemplarisch bei 742 nm; unten: aus allen Meßdaten berechnete zeitabhängige Filmdicke auf dem Gold. Die Thiollösung wurde zum Zeitpunkt „0“ in die Meßzelle gegossen. (Während des Lösungswechsels kommt es zu undefinierten Meßwerten durch unkontrollierbare Reflexe.)

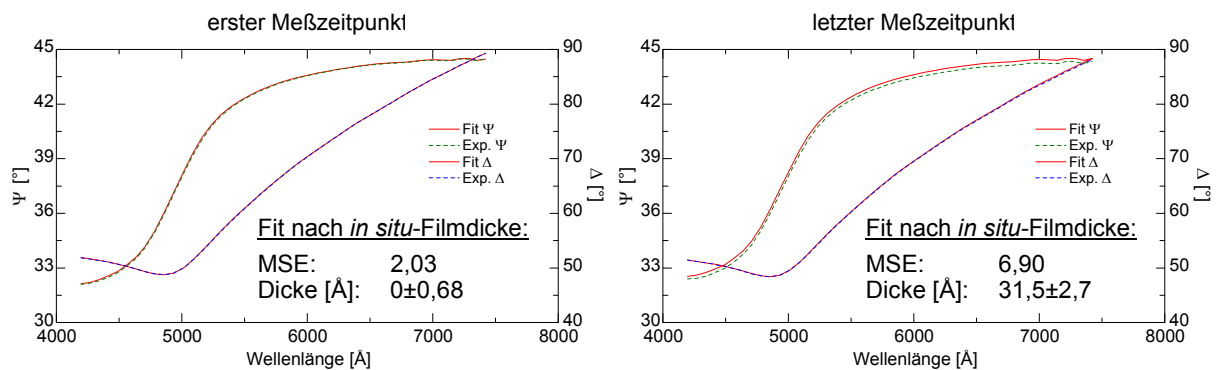


Abb. 4.15: Fit nach Filmdicken zum ersten und letzten Meßzeitpunkt der in Abb. 4.14 dargestellten Messung.

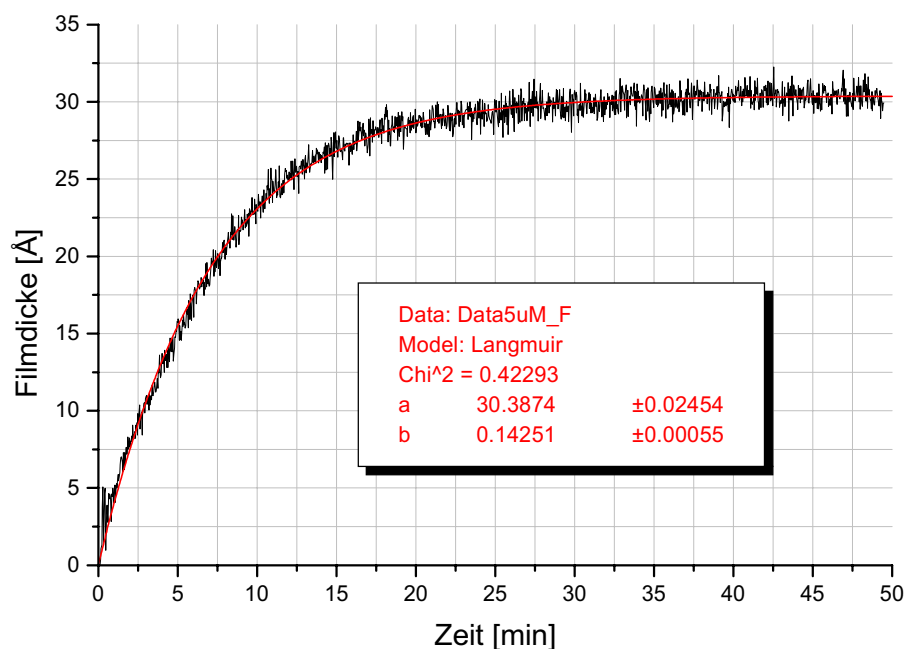


Abb. 4.16: Filmwachstum auf Gold in 5 μM Oktadecanethiol-Lösung, Fit mit Langmuir-Kinetik 1. Ordnung.

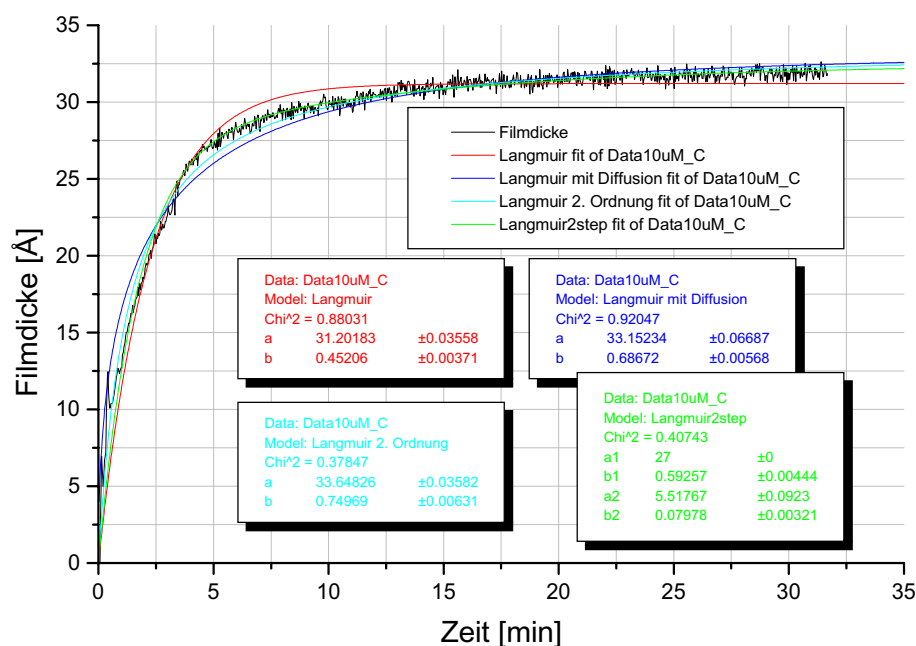


Abb. 4.17: Filmwachstum auf Gold in 10 μM Oktadecanethiol-Lösung, Daten aus Abb. 4.14; Fit mit verschiedenen Kinetik-Modellen: Langmuir 1. Ordnung, Langmuir diffusionsbegrenzt, Kinetik 2. Ordnung und 2-stufige Langmuir-Kinetik 1. Ordnung (Erläuterungen s. Text).

$$D(t) = a \cdot \left(1 - e^{-b\sqrt{t}}\right), \quad (4.3)$$

sowie ein Kinetik-Modell 2. Ordnung (ohne Diffusion) gemäß

$$D(t) = a \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + bt}\right), \quad (4.4)$$

wobei in beiden Fällen a wieder die Enddicke und b eine geeignete Adsorptionskonstante ist.

Wie in Abb. 4.17 (blaue Fits) jedoch zu sehen ist, beschreiben die beiden letztgenannten Modelle die Kinetik auch nicht besser als einfache Langmuir-Kinetik 1. Ordnung – die Abweichungen gehen lediglich „in die andere Richtung“. Diese beiden Modelle werden daher im folgenden nicht weiter betrachtet.

Eine Erklärung für die Unzulänglichkeit aller bisher diskutierten Modelle könnte darin liegen, daß nach anfänglicher Adsorption, die sich gemäß einfacher Langmuir-Kinetik beschreiben läßt, auch ein zweiter, langsamerer Adsorptionsschritt beobachtet wird. Beschreibt man auch diesen durch eine Langmuir-Kinetik (mit entsprechend kleinerer Adsorptionsrate), und betrachtet sie der Einfachheit halber als unabhängige, addierbare Schritte, so kann man für die Filmdicke schreiben [DeB96]

$$D(t) = a_1 \cdot (1 - e^{-b_1 t}) + a_2 \cdot (1 - e^{-b_2 t}), \quad (4.5)$$

wobei a_1 = „Enddicke“ des 1. Adsorptionsschrittes,
 a_2 = „Enddickenzuwachs“ im 2. Adsorptionsschritt,
 $b_i = c \cdot k_{L,i}$, mit c = Konzentration, $k_{L,i}$ = Adsorptionsraten in den Schritten $i = 1, 2$;
dabei ist $a_2 < a_1$ und $b_2 < b_1$.

Ein entsprechender Fit nach den vier Konstanten a_1, a_2, b_1, b_2 liefert zunächst wegen Korrelation der Parameter, insbesondere a_1 und a_2 , kein eindeutiges Ergebnis. Daher wird a_1 festgelassen und nur nach den übrigen Parametern gefittet; es wird $a_1 := 27 \text{ \AA}$ gewählt, da dies in obiger Abb. 4.17 der Punkt ist, an dem die Meßkurve einen „leichten Knick“ zu haben scheint bzw. die Abweichungen von der einfachen Langmuir-Kinetik am deutlichsten werden und somit ein 2. Adsorptionsschritt zum Tragen kommen könnte. Mit diesem festen Wert gelingt der Fit und liefert das in der Grafik mit eingezeichnete Ergebnis (grün): dieser Fit beschreibt die Meßdaten sehr gut. Die Adsorptionsrate des 2. Schrittes ist etwa eine Größenordnung kleiner als die des 1. Schrittes, was auch plausibel ist.

Einige Messungen mit sehr geringen Thiol-Konzentrationen lassen sich allerdings auch mit dem letztgenannten Modell nicht besser beschreiben als mit einfacher Langmuir-Kinetik, und es sind systematische Abweichungen zwischen Meßdaten und Fits zu erkennen, s. Abb. 4.18 (S. 92). Prinzipiell ist dies nicht verwunderlich, da aus AFM/STM-Messungen bekannt ist, daß Thiofilme „inselförmig“ wachsen [Tam97, Xu98, Yam98] und somit nahelegt, daß die Adsorption von Thiol-Molekülen am Rande bereits vorhandener „Inseln“ gegenüber der Adsorption auf „freien Flächen“ begünstigt ist – solche Betrachtungen bleiben im einfachen Langmuir-Modell unberücksichtigt. Insofern ist es schon eher erstaunlich, daß die phänomenologische Beschreibung der Adsorption mit dem Langmuir-Modell dennoch (wie gezeigt) gut möglich ist. In [Dan99] wurde zur Berücksichtigung des Einflusses der verschiedenen Adsorptionswahrscheinlichkeiten ein „modifiziertes Kisliuk-Modell“ (nach [Kre95, Aru91]) diskutiert; nach diesem Modell ändert sich der Bedeckungsgrad $\theta(t)$ gemäß

$$\frac{d\theta}{dt} = ck_L(1 - \theta)(1 + k_E\theta), \quad (4.6)$$

mit c = Thiolkonzentration,
 k_L, k_E = Adsorptionskonstanten,

wobei $k_E\theta$ die Abweichung von der Langmuir-Kinetik aufgrund der bereits adsorbierten Thiol-Moleküle beschreibt (vgl. (4.1) bzw. Fußnote 61 auf S. 87). Für die (mittlere) Filmdicke $D(t)$ ergibt sich hieraus

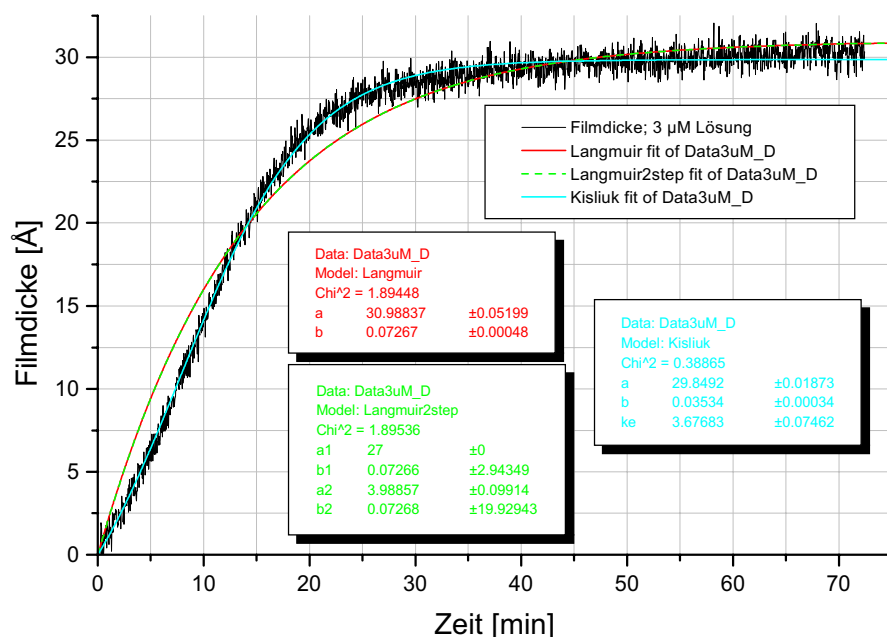


Abb. 4.18: Filmwachstum auf Gold in 3 μM Oktadecanethiol-Lösung; Fit mit verschiedenen Kinetik-Modellen: Langmuir 1. Ordnung, 2-stufige Langmuir-Kinetik 1. Ordnung und modifiziertes Kisluk-Modell (Erläuterungen s. Text).

$$D(t) = a \frac{e^{(1+k_E)b't} - 1}{e^{(1+k_E)b't} + k_E}, \quad (4.7)$$

wobei a = Enddicke des Filmes,
 $b' = c \cdot k_L$, mit c = Konzentration und den Adsorptionsraten k_L , k_E wie eben⁶⁵.

Mit diesem Modell lassen sich die genannten Meßdaten deutlich besser beschreiben, wie in Abb. 4.18 zu sehen ist. Es sind jedoch auch hier noch Abweichungen zu erkennen; insbesondere ist bei den Meßdaten noch eine geringe Filmdickenzunahme auf längerer Zeitskala zu sehen, die von diesem Modell nicht beschrieben wird und wieder als „weiterer, langsamerer Adsorptionsschritt“ interpretiert werden kann.

Bei den Messungen mit Thiol-Konzentrationen ab 10 μM liefern Fits mit diesem modifizierten Kisluk-Modell aber unphysikalische negative Werte für k_E , so daß es zur Beschreibung jener Daten nur mit fixem $k_E \geq 0$ geeignet wäre, was aber entweder „einfachem Langmuir“ ($k_E \equiv 0$) entsprechen würde, oder aber eine schlechtere Beschreibung der Meßdaten liefern würde ($k_E > 0$). Abgesehen davon stellten Dannenberger et al. fest, daß das Verhältnis zwischen den Adsorptionskonstanten nach dem einfachen Langmuir-Modell und dem „besser passenden“ modifizierten Kisluk-Modell konstant ist, so daß zur Untersuchung der Abhängigkeit der Adsorptionsrate von den experimentellen Bedingungen durchaus das Langmuir-Modell statt des Kisluk-Modells gewählt werden kann. Im folgenden wird dieses modifizierte Kisluk-Modell daher, um eine einheitliche Beschreibung aller Meßdaten zu gewährleisten, nicht mehr weiter diskutiert.

Zur Auswertung der Kinetik-Messungen in der vorliegenden Arbeit wird aus den dargelegten Gründen nun einerseits das Modell einfacher Langmuir-Kinetik, andererseits aber auch das

⁶⁵ Es ist zu beachten, daß k_L (bzw. b') nicht mit k_L (bzw. b) des einfachen Langmuir-Modells 1. Ordnung übereinstimmt, da hier ja auch k_E einen Beitrag zur Adsorption beschreibt.

beschriebene Modell mit zwei Langmuir-Adsorptionsschritten verwendet. Die Ergebnisse der entsprechenden Fits sind in Tab. 4.1 und Tab. 4.2 (S. 94) zusammengefasst und in Abb. 4.19 und Abb. 4.20 (S. 95) grafisch dargestellt; für die einzelnen Fitgraphen s. Anhang 7.4.

Konz. c [μM]	a [\AA]	b [min^{-1}]
1	$35,64 \pm 0,02$	$0,0218 \pm 0,0001$
3 *	$30,99 \pm 0,05$	$0,0727 \pm 0,0005$
3 *	$29,43 \pm 0,03$	$0,0775 \pm 0,0004$
5 *	$30,39 \pm 0,02$	$0,1425 \pm 0,0006$
10	$31,20 \pm 0,04$	$0,4521 \pm 0,0037$
10	$31,56 \pm 0,03$	$0,3891 \pm 0,0027$
10	$31,68 \pm 0,03$	$0,2675 \pm 0,0012$
10 *	$28,08 \pm 0,04$	$0,2129 \pm 0,0012$
30 *	$31,65 \pm 0,05$	$0,9261 \pm 0,0128$
30 *	$30,18 \pm 0,06$	$0,8072 \pm 0,0097$
100	$30,44 \pm 0,07$	$2,377 \pm 0,054$
100	$31,16 \pm 0,06$	$2,268 \pm 0,034$
100	$29,83 \pm 0,12$	$2,518 \pm 0,085$
100	$30,42 \pm 0,08$	$2,488 \pm 0,048$

Tab. 4.1: Fitparameter a und b aus Fits nach einfacher Langmuir-Kinetik an das Filmdickenwachstum bei den durchgeführten Messungen mit Gold in ethanolischer Oktadekanthiollösung verschiedener Konzentrationen; Fitgraphen s. Anhang 7.4. Bei den mit * gekennzeichneten Messungen wurden simultan auch SHG-Messungen durchgeführt (s. 4.3.4).

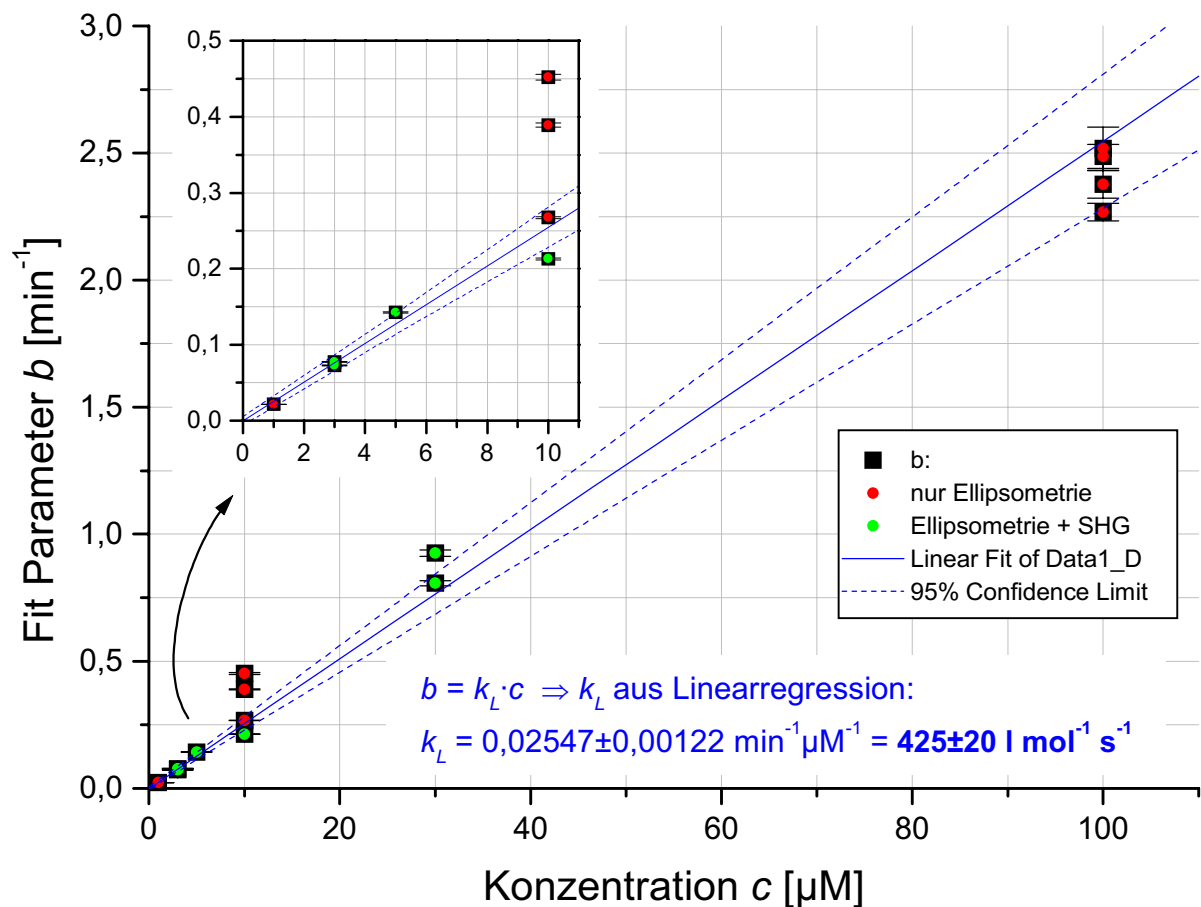


Abb. 4.19: Grafische Darstellung von Fitparameter b aus Tab. 4.1 mit linearer Regression durch den Ursprung zur Bestimmung der Adsorptionsrate k_L (Gewichtung der Datenpunkte gemäß Fehlerbalken). Die farbigen Markierungen der Datenpunkte zeigen an, ob bei der jeweiligen Ellipsometrie-Messung auch eine SHG-Messung (simultan) durchgeführt wurde (s. 4.3.4).

Konz. c [μM]	b_1 [min^{-1}]	a_2 [\AA]	b_2 [min^{-1}]
1	$0,0218 \pm 0,0367$	$8,64 \pm 0,02$	$0,0218 \pm 0,1142$
3 *	$0,0727 \pm 2,9435$	$3,99 \pm 0,10$	$0,0727 \pm 19,929$
3 *	$0,0775 \pm 0,4983$	$2,43 \pm 0,05$	$0,0774 \pm 5,5277$
5 *	$0,1425 \pm 0,8734$	$3,39 \pm 0,04$	$0,1424 \pm 6,9551$
10	$0,5926 \pm 0,0044$	$5,52 \pm 0,09$	$0,0798 \pm 0,0032$
10	$0,5158 \pm 0,0024$	$6,36 \pm 0,08$	$0,0657 \pm 0,0018$
10	$0,3050 \pm 0,0027$	$4,99 \pm 0,05$	$0,1240 \pm 0,0061$
10 *	$0,2251 \pm 0,0015$	$12,84 \pm 47,12$	$0,0038 \pm 0,0145$
30 *	$1,2538 \pm 0,0193$	$5,45 \pm 0,10$	$0,1996 \pm 0,0116$
30 *	$0,9798 \pm 0,0129$	$4,43 \pm 0,25$	$0,1401 \pm 0,0166$
100	$3,065 \pm 0,065$	$5,17 \pm 0,25$	$0,1957 \pm 0,0204$
100	$2,896 \pm 0,045$	$4,90 \pm 0,09$	$0,4391 \pm 0,0274$
100	$3,083 \pm 0,112$	$5,73 \pm 1,37$	$0,1517 \pm 0,0568$
100	$2,957 \pm 0,072$	$3,94 \pm 0,16$	$0,5983 \pm 0,0821$

Tab. 4.2: Fitparameter b_1 , a_2 und b_2 aus Fits nach Modell mit zwei Langmuir-Adsorptionsschritten ($a_1 = 27 \text{ \AA}$ konstant, vgl. Text) an das Filmdickenwachstum auf Gold in Oktadecanhiollösung; Fitgraphen s. Anhang 7.4. Erklärung von * s. Tab. 4.1.

Wegen $b = c \cdot k_L$ (s. (4.2)) sollte die Auftragung von Fitparameter b gegen die Konzentration c bei konzentrationsunabhängiger Adsorptionsrate k_L eine Gerade mit der Steigung k_L ergeben⁶⁶ (entsprechend bei b_1 , b_2 für $k_{L,1}$, $k_{L,2}$). Wie in Abb. 4.19 (bzw. Abb. 4.20) zu sehen, ist dies für b bzw. b_1 in der Tat der Fall (im Rahmen der Meßwertschwankungen); auch durch die Werte für b_2 läßt sich noch sinnvoll eine Gerade legen, jedoch schwanken die Meßwerte wesentlich stärker. Die Ergebnisse entsprechender linearer Regressionen zur Bestimmung der k_L sind in den Grafiken mit angegeben und eingezeichnet.

Der Mittelwert der *in situ* erreichten End-Filmdicken beträgt $31,95 \pm 0,69 \text{ \AA}$; der Mittelwert der anschließend an diesen Proben durchgeführten *ex situ*-Messungen beträgt $22,34 \pm 0,62 \text{ \AA}$.

4.3.3 Diskussion

Zunächst ist festzustellen, daß die auf den Proben nach den Experimenten *ex situ* bestimmten Filmdicken mit bereits früher gemachten Messungen übereinstimmen [Bas99] und in dem in der Literatur angegebenen Bereich von 22-25 \AA liegen [Bai89]. Daß die hier gemessenen Werte am „unteren Ende“ der bekannten Bereiche liegen, verwundert nicht, wenn man bedenkt, daß hier relativ geringe Konzentrationen ($\ll 1 \text{ mM}$) bei vergleichsweise kurzen „Präparationszeiten“ (meist $\lesssim 1 \text{ h}$) realisiert wurden; somit ist davon auszugehen, daß die Filmbildung bei Beenden der jeweiligen Kinetikmessungen noch nicht vollständig abgeschlossen war.

Auffällig ist jedoch, daß die noch *in situ* gemessenen Dicken der Filme wesentlich – nämlich über 40 % – über den *ex situ*-Werten liegen⁶⁷. Würde man zur Beschreibung des Brechungsindex der Thiole nach dem Cauchy-Modell $A_n=1,51$ *in situ* anstatt $A_n=1,45$ (wie *ex situ*) verwenden und somit annehmen, daß der Brechungsindex in Ethanol um 0,06 höher ist als an

⁶⁶ Hätte man in (4.1) bzw. (4.2) die Thiol-Desorption vom Gold nicht vernachlässigt, so erhielte man $b = c \cdot k_L + k_D$ mit k_D = Desorptionsrate: der Ordinatenabschnitt der Gerade gibt also die Desorptionsrate an. Dieser ist hier (im Rahmen der Fehlerbalken) in der Tat 0, so daß die Vernachlässigung auch von diesem Standpunkt aus gerechtfertigt war.

⁶⁷ Morphologieeffekte (Oberflächenrauigkeit des Substrates, etc.) können dieses Phänomen nicht erklären, wie auch entsprechende Simulationen belegen.

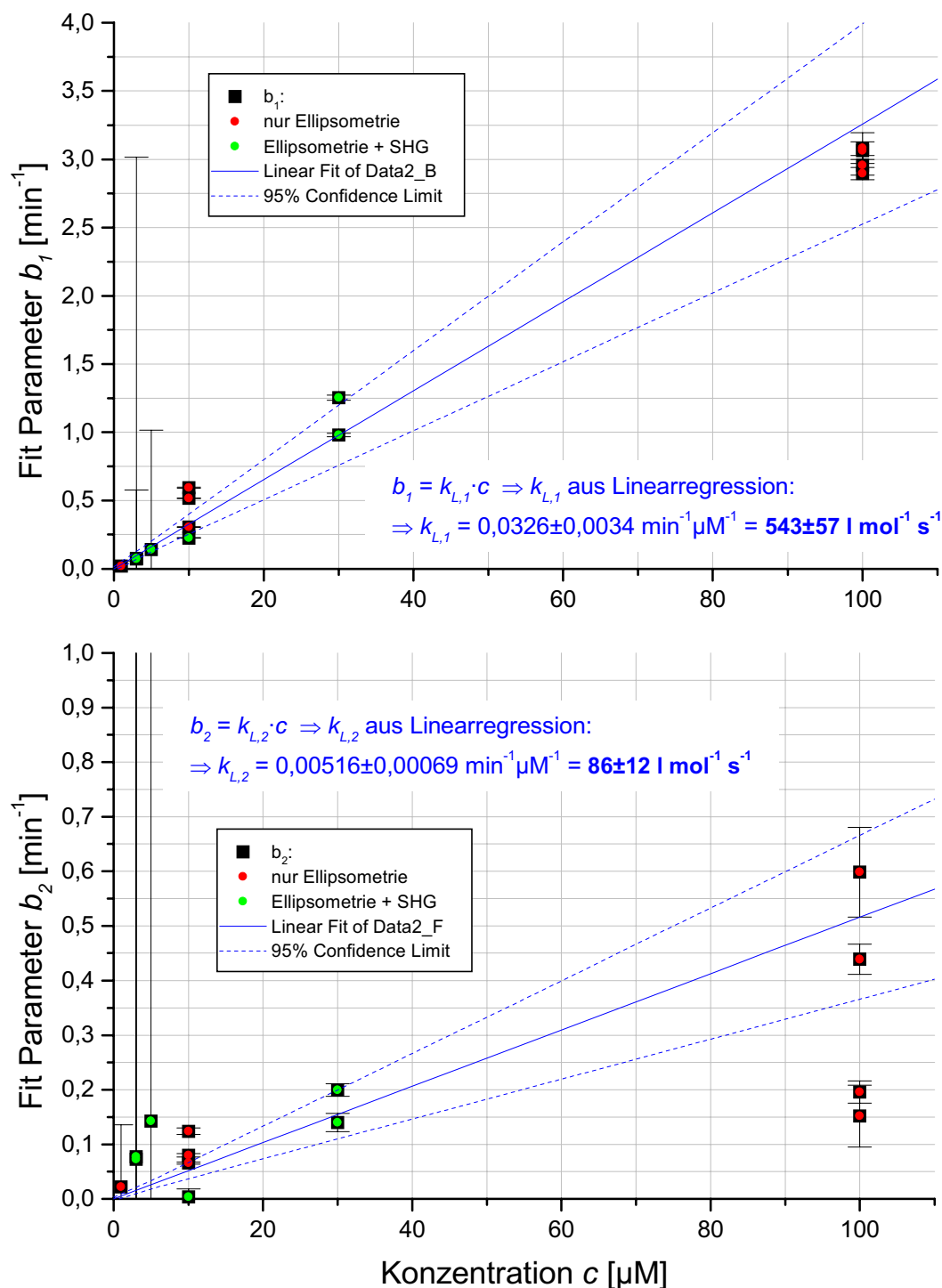


Abb. 4.20: Grafische Darstellung der Fitparameter b_1 und b_2 aus Tab. 4.2 mit linearer Regression durch den Ursprung zur Bestimmung der Adsorptionsraten $k_{L,1}$ und $k_{L,2}$ (Gewichtung der Datenpunkte gemäß Fehlerbalken). Farbige Markierungen wie bei Abb. 4.19.

Luft (also um $n \approx 1,54$), so würde man *in situ* die gleichen Filmdicken berechnen können wie *ex situ*. Allerdings scheint eine solch große Differenz zwischen „*in situ*- und *ex situ*-Brechungsindex“ nicht plausibel, und auch der absolute Wert wäre vergleichsweise hoch.

Eine Thiol-Multilagenbildung als Ursache für eine *in situ* größere Dicke erscheint sehr unwahrscheinlich; zwar wurde in ethanolischer Oktadekanlösung auf Gold in der Vergangenheit bereits Multilagenbildung beobachtet, allerdings selbst in 1 mM Lösung erst nach > 3 h, lange

nachdem bereits keine Veränderung der zunächst gebildeten Monolage mehr festgestellt werden konnte [Kim93]. Eine Physisorbatschicht ist auch nicht plausibler, da man erwarten würde, daß eine solche nach Wechsel der Lösung und Eingießen von frischem Ethanol in die Zelle (direkt auf die Probe, wobei die Probe zunächst auch abgespült wird) verschwinden bzw. dünner werden sollte. Ein solcher Effekt wurde jedoch bei keiner Messung beobachtet. Es ist sogar festzustellen, daß auch bei Proben, die nach Entnahme aus der Lösung bzw. dem Ethanol nicht im Ultraschallbad gereinigt, sondern direkt mit Stickstoff trocken geblasen oder an Luft trocknen gelassen wurden, diese Diskrepanz auftritt; es sieht also so aus, als ob der Film *unmittelbar bei Entnahme* aus dem Ethanol „dünner“ wird (aber eben auch erst *bei Entnahme* und nicht vorher, quasi *durch* die Entnahme).

Mikroskopische Luftbläschen („Nano-Bubbles“) auf der Probenoberfläche, wie sie in der Literatur beispielsweise bei hydrophoben Oberflächen in Wasser beschrieben werden [Ish00, Tyr01], können den Effekt nicht erklären, da sie lokal zu einem *geringeren* Brechungsindex führen würden – bei Berücksichtigung einer solchen „Luftschicht“ würde sich für den Film selbst eine noch wesentlich größere Filmdicke ergeben (z.B. rund die doppelte Filmdicke bei nur 5 Å mittlerer „Luftschichtdicke“), was physikalisch keinen Sinn macht.

Auch in der Literatur wird berichtet, daß bei *in situ*-SPR-Messungen an *n*-Oktadekanthiol in Ethanol eine Dicke von 31,3 Å [Pet96] bzw. bei *n*-Hexadekanthiol in Ethanol 30±3 Å [DeB96] gemessen wurde. Peterlinz et al. berichten, daß sich diese Dicke durch mehrere Spülschritte mit jeweils Ethanol, Methanol, Wasser und Heptan auf die spätere *ex situ*-Dicke reduzieren ließ, ohne jedoch eine Erklärung dafür zu liefern, *was* sie dabei reduzierten (Teile einer Multilage? Physisorbate? Verunreinigungen?). Sie stellten fest, daß die Dicke beim Spülen mit Ethanol und Methanol bei jedem Spülschritt nur langsam abnahm, während bereits ein einziger Spülschritt mit Heptan ausreichte, um die erwartete (*ex situ*-) Dicke einer Monolage zu erreichen. DeBono et al. vermuten, daß die *in situ* größer erscheinende Dicke von einer geordneten Schicht von Lösungsmittelmolekülen zwischen Thiol-Monolage und Bulk-Lösungsmittel herrührt.

In der Tat erscheint die zuletzt genannte Erklärung durchaus plausibel und steht im Einklang mit den weiteren o.g. eigenen Beobachtungen. Diese Erklärung widerspricht auch nicht dem Resultat von Peterlinz et al., daß sich die Dicke beim Waschen mit Heptan verringert: da Heptan im Gegensatz zu Ethanol unpolare ist, ist bei diesem Lösungsmittel nicht unbedingt eine geordnete Lösungsmittelschicht zu erwarten; Überreste von Heptan könnten auch bei nochmaligem Befüllen mit Ethanol die Bildung einer solchen Schicht stören. Es stellt sich allerdings die Frage, ob man dann nicht die Heptanreste statt der Lösungsmittelschicht detektieren müßte, da der Brechungsindex von Heptan ca. 0,01 größer ist als der von Ethanol. In [Pet96] fehlt jedoch die Angabe, ob sich die Probe zwischen den Spülschritten an Luft befand (und gegebenenfalls „trocknen“ konnte) oder ob sie unter Luftabschluß gespült wurde. Daher können aus jenen Resultaten an dieser Stelle keine weiteren Schlüsse gezogen werden.

Um zu klären, ob man wirklich eine geordnete Lösungsmittelschicht sieht oder ob der Effekt andere Ursachen hat, könnte man z.B. weitere *in situ*-Adsorptionsexperimente mit anderen Lösungsmitteln (insbesondere unpolare) machen und die Resultate vergleichen. Unter Umständen könnten auch andere Meßmethoden wie beispielsweise Neutronenstreuung am „fertigen“ Film (noch *in situ*) Aufschluß darüber geben, ob man nur eine (dicker erscheinende) Thiolschicht oder eine weitere geordnete Lösungsmittelschicht sieht.

Erinnert man sich aber an die in 4.2.3.2 kurz angesprochene Beobachtung, daß man auf einem Si/SiO₂-Wafer (Referenzwafer) in sehr verschiedenen Lösungsmitteln eine Schicht sieht, die wegen ihrer Größe nur noch schwer durch eine Dichtezunahme oder Ordnung des Lösungsmittels in Grenzflächennähe zu erklären ist, so stellt sich die Frage, ob das hier bei Alkanthio-

len gesehene Phänomen nicht die gleiche Ursache hat⁶⁸. Dies läßt sich an dieser Stelle jedoch nicht endgültig klären.

Bezüglich der Adsoptionskinetik ist zunächst festzustellen, daß sich ein Großteil der gemessenen Filmdickenverläufe nur unter der Annahme befriedigend beschreiben läßt, daß neben einer anfänglichen Adsorption mit hoher Rate noch ein zweiter Adsorptionsschritt mit deutlich niedrigerer Rate beobachtet wird. Wie eingangs (vgl. S. 87) bereits dargestellt, steht dies im Einklang mit den aus der Literatur bekannten Resultaten.

Die Schwankungen bei der Bestimmung der Adsorptionsrate des zweiten Adsorptionsschrittes sind relativ groß, wie insbesondere an den enormen Fehlerbalken in Tab. 4.2/Abb. 4.20 bei einigen Messungen mit niedrigen Konzentrationen zu erkennen ist. Grund hierfür ist, daß die entsprechenden Einzelmessungen etwas von der Langmuir-Kinetik abweichen; die dort vorliegenden Abweichungen ließen sich auch mit dem zweistufigen Langmuir-Modell nicht besser beschreiben⁶⁹, wodurch ein entsprechender Fit stets $b_2=b_1$ mit großem Fehlerbalken lieferte. Das gleiche gilt auch für die Fälle, in denen die Messungen *keine* Abweichungen von einfacher Langmuir-Kinetik zeigten – dort lieferte ein entsprechender „zweistufiger Fit“ das logische Ergebnis $b_2=b_1$. Trotz alledem läßt sich in der Gesamtheit der durchgeführten Messungen die Kinetik dieses zweiten Adsorptionsschrittes abschätzen (vgl. Abb. 4.20).

Quantitativ erhält man für die Adsorptionsrate des ersten, schnelleren Schrittes $k_{L,1} = 543 \pm 57 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, für den langsameren zweiten Schritt $k_{L,2} = 86 \pm 12 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, also rund eine Größenordnung weniger; der als End-Dickenwert für den ersten Schritt verwendete und (wegen guter Fits) offenbar sinnvolle Wert von $a_1 = 27 \text{ \AA}$ entspricht ca. 85 % der zuletzt *in situ* gemessenen Filmdicke. Betrachtet man die Kinetiken nur als einfache Langmuir-Kinetik, so erhält man für die Adsorptionsrate (quasi als „Mittelung“ aus dem überwiegenden schnelleren Schritt und der langsameren „Filmkorrektur“) die im Vergleich zu $k_{L,1}$ etwas niedrigere Adsorptionsrate von $k_L = 425 \pm 20 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Diese Ergebnisse (insbesondere unter Beachtung der zwei Adsorptionsstadien) stehen im Einklang mit den Ergebnissen von DeBono et al., die bei Hexadecanthiol in 95% Ethanol auf Gold unter „statischen Bedingungen“ (d.h. kein Lösungsfluß in der Zelle) Adsorptionskonstanten von $k_{L,1} = 900 \pm 300 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_{L,2} = 25 \pm 30 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmten; die End-Filmdicke im ersten Adsorptionsschritt wurde zu 80% der Gesamt-Enddicke bestimmt [DeB96]. Für Oktadecanthiol ist aufgrund der etwas größeren Kettenlänge eine *etwas geringere* Adsorptionsrate zu erwarten (vgl. auch die konzentrationsabhängigen Messungen von [Dan99]).

Im Vergleich zu den Messungen von Dannenberger et al. bzw. Himmelhaus et al. sind diese Werte jedoch deutlich niedriger (wie auch die Werte von DeBono et al.), und zwar um einen Faktor 4-5. Dannenberger et al. beobachteten nur den ersten Adsorptionsschritt und beschrieben diesen mit einer Adsorptionsrate von $k_L = 2636 \pm 234 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ im Falle von Dodecanthiol in Ethanol bzw. $k_L = 2337 \pm 187 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ im Falle von Dokosanthiol [Dan99]. Himmelhaus et al. unterschieden in Langzeitmessungen *drei* verschieden schnelle Stufen in der Kinetik, wobei sie für den ersten schnellen Adsorptionsschritt bei Dokosanthiol in Ethanol $k_L = 2500\text{-}3000 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angaben, der zweite sei um einen Faktor 3-4 langsamer, der dritte um einen Faktor 35-70 [Him00]. Es ist jedoch *a priori* nicht zu erwarten, daß man mit der Ellipsometrie noch zwischen diesen beiden langsameren Schritten unterscheiden kann, da hier nach [Him00] verschiedene Phasen der Umorientierung und Ausrichtung der Moleküle im Film

⁶⁸ Allerdings ist der hier bei Alkanthiolen gesehene Effekt kleiner als der beim „Referenzwafer“.

⁶⁹ Die in 4.3.2 diskutierten anderen Kinetik-Modelle (vgl. Abb. 4.17) beschreiben die Daten noch schlechter als die einfache Langmuir-Kinetik.

stattfinden, während der nur noch wenige weitere Moleküle adsorbieren; nur soweit mit der Umorientierung eine wesentliche Änderung der optischen Eigenschaften des Filmes verbunden ist und/oder weitere Moleküle adsorbieren können, kann diese Phase prinzipiell noch mit der Ellipsometrie „gesehen“ werden. Die o.g. Ellipsometrie-Ergebnisse für den beobachteten *einen* langsameren Adsorptionsschritt stehen insofern nicht im Widerspruch zu [Him00].

Somit bestätigen die hier vorgestellten Ergebnisse einerseits qualitativ und in gewissem Maße quantitativ die Ergebnisse der SPR-Messungen von DeBono et al., andererseits aber auch die Diskrepanz zu den SHG/SFG-Messungen von Dannenberger et al. bzw. Himmelhaus et al.

Wie sich durch die bei einigen Messungen aber simultan an der gleichen Probe durchgeführten SHG-Messungen zeigt, sind gleichzeitig zu den besprochenen Ellipsometrie-Ergebnissen mit SHG auch die schnellen Adsorptionsraten aus den SHG/SFG-Experimenten reproduzierbar. Dies soll im folgenden Abschnitt kurz dargestellt werden.

4.3.4 SHG-Ergebnisse und Ausblick

Die Ergebnisse von simultanen Ellipsometrie- und SHG-Kinetik-Messungen werden Gegenstand einer eigenen Arbeit sein [Fic02]; hier sollen aber dennoch die Resultate der ersten Messungen dieser Art erwähnt werden, da sie zusammen mit den hier vorgestellten Ellipsometriemessungen an *n*-Oktadecanthiolen in Ethanol auf Gold gemacht wurden. Auf die Details der SHG-Auswertung, insbesondere die Ermittlung des Bedeckungsgrades aus dem SHG-Signal, wird hier jedoch nicht eingegangen.

Abb. 4.21 zeigt die Bedeckungsgrade $\theta(t)$ zweier typischer SHG-Messungen mit den entsprechenden ellipsometrisch bestimmten Filmdicken $D(t)$. Es ist deutlich zu erkennen, daß $\theta(t)$ erheblich schneller ansteigt als $D(t)$. Entsprechende Fits mit Langmuir-Kinetik nach (4.1) liefern bei den gemachten Messungen im Mittel $k_L = 3320 \pm 590 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert stimmt im Rahmen der Fehlergrenzen in etwa mit den bereits o.g. Werte aus [Dan99,Him00] überein. Die mit SHG beobachtete Kinetik ist also etwa um einen Faktor 7 schneller als die mit Ellipsometrie beobachtete.

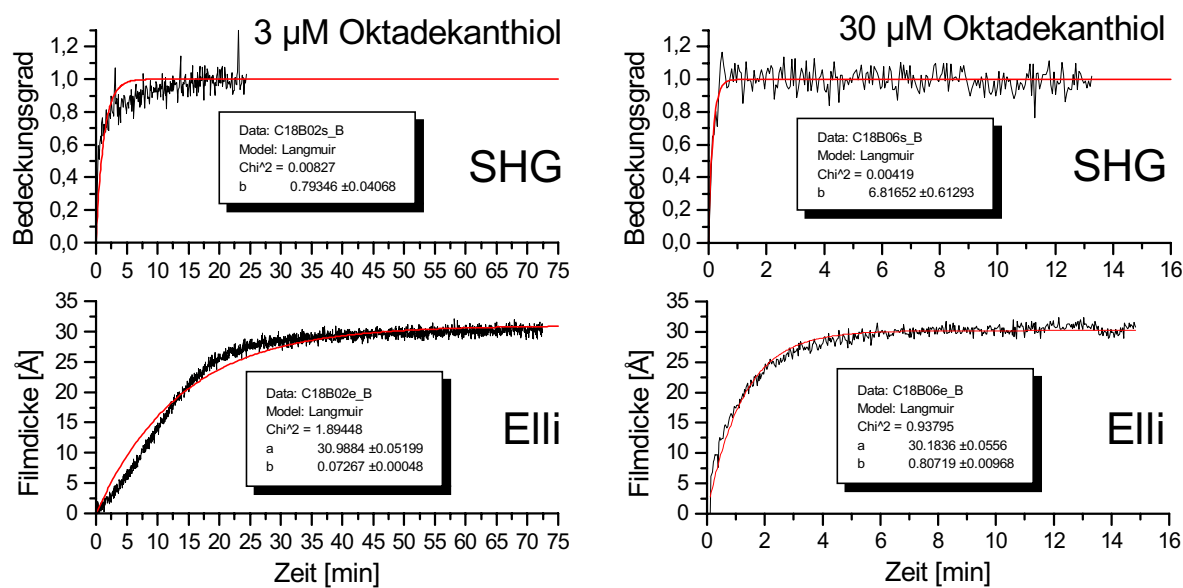


Abb. 4.21: Simultane *in situ*-Ellipsometrie/SHG-Messungen an Oktadecanthal in Ethanol: Vergleich SHG-/Ellipsometrie-Ergebnisse am Beispiel zweier typischer Messungen. Es ist deutlich zu erkennen, daß der per SHG ermittelte Bedeckungsgrad wesentlich schneller ansteigt als die mit Ellipsometrie ermittelte Filmdicke. Fits nach einfacher Langmuir-Kinetik sind ebenfalls eingezeichnet.

Dies wird besonders deutlich, wenn man $\theta(t)$ aus SHG gegen $D(t)$ aus Ellipsometrie aufträgt: für eine solche Auftragung wurde jedem $\theta(t_i)$ für jeden SHG-Meßzeitpunkt t_i die entsprechende Ellipsometriedicke $D(t_i)$ zugeordnet, welche anhand der real gemessenen Dicken vor und nach t_i interpoliert wurde⁷⁰. Abb. 4.22 zeigt eine solche Auftragung, in der alle Meßpunkte aller Messungen enthalten sind.

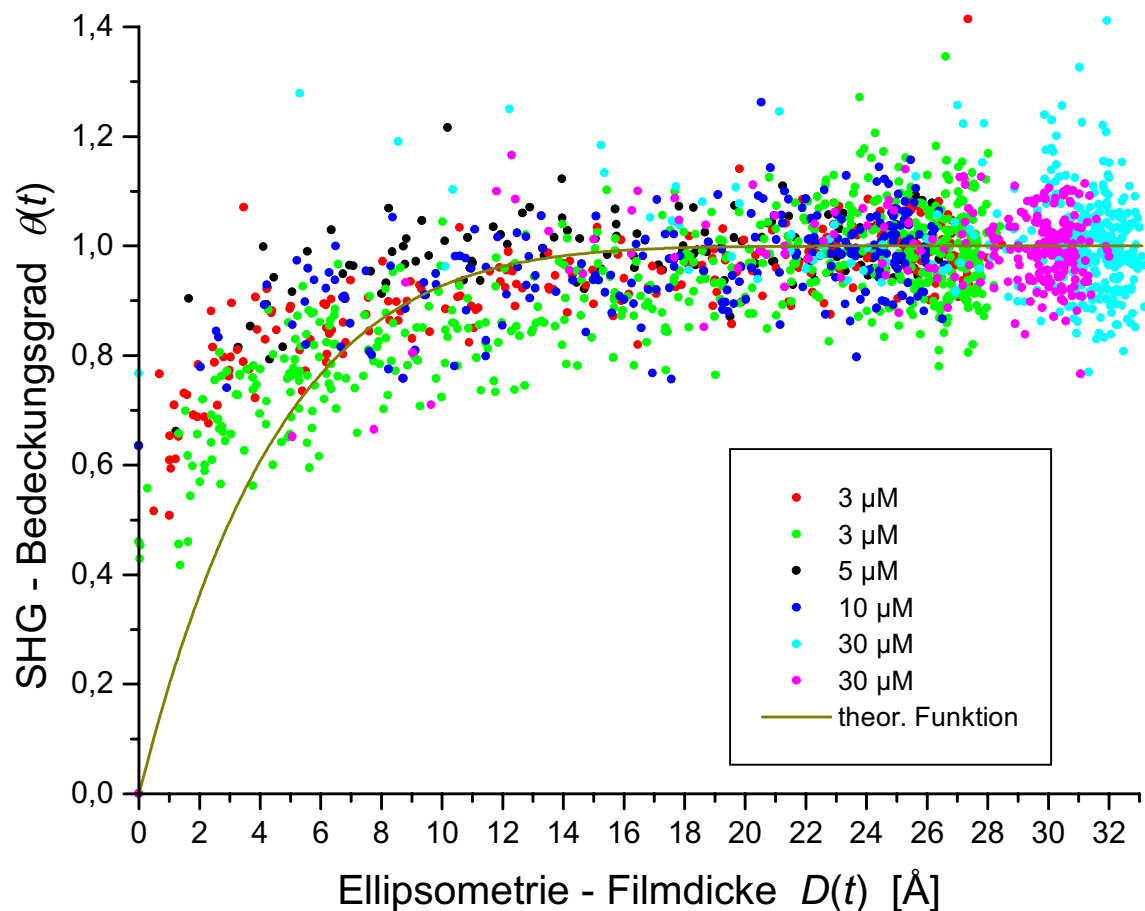


Abb. 4.22: Auftragung von Bedeckungsgrad $\theta(t)$ aus SHG gegen Filmdicke $D(t)$ aus Ellipsometrie bei simultaner *in situ*-Messung an Gold in ethanolischer Oktadecanlösung verschiedener Konzentrationen. Zusätzlich aufgetragen ist die theoretisch zu erwartende Kurve, die sich nach Gleichung (4.10a) ergibt, wenn sowohl $\theta(t)$ als auch $D(t)$ einfacher Langmuir-Kinetik folgen, und die zur Beschreibung notwendige Adsorptionsrate bei $\theta(t)$ – in diesem Falle – 7mal so groß ist wie die bei $D(t)$.

Beschreibt man die jeweiligen Kinetiken (SHG und Ellipsometrie) als einfache Langmuir-Kinetik (vgl. (4.1), (4.2)), also

$$\theta(t) = 1 - e^{-b_{\theta}t} \quad (4.8)$$

bzw.
$$D(t) = a_D \cdot (1 - e^{-b_D t}) \quad (4.9)$$

mit $a_D = \text{Enddicke des Filmes,}$
 $b_j = c \cdot k_{L,j},$

⁷⁰ Eine solche Interpolation ist notwendig, da die Meßdaten ja nicht synchron erfaßt wurden. Sie hat den günstigen „Nebeneffekt“, daß dadurch immer auf mehr oder weniger gemittelte und damit etwas geglättete Ellipsometriewerte zurückgegriffen wird.

wobei c = Konzentration,
 $k_{L,j}$ = Adsorptionsraten bei SHG bzw. Ellipsometrie ($j = \theta$ bzw. D),

so erhält man hieraus durch Eliminieren von t

$$\theta(D) = 1 - \left(1 - \frac{D}{a_D}\right)^{\frac{b_\theta}{b_D}} \quad (4.10a)$$

bzw.

$$D(\theta) = a_D \left(1 - (1 - \theta)^{\frac{b_D}{b_\theta}}\right). \quad (4.10b)$$

Die jeweiligen Verhältnisse der b_j im Exponenten können natürlich auch durch die entsprechenden Verhältnisse der $k_{L,j}$ ausgedrückt werden, da ja offensichtlich

$$\frac{b_\theta}{b_D} = \frac{k_{L,\theta}}{k_{L,D}}. \quad (4.11)$$

In Abb. 4.22 ist auch $\theta(D)$ nach (4.10a) eingezeichnet für $a_D = 32 \text{ \AA}$ und $\frac{k_{L,\theta}}{k_{L,D}} = 7$. Man sieht zunächst, daß die theoretische Funktion für $\theta(D)$ den tatsächlichen Verlauf im Prinzip gut wiedergibt. Bei genauerer Betrachtung erkennt man jedoch Abweichungen, insbesondere bei kleinen D . Dies war auch zu erwarten, da ja, wie in 4.3.3 gesehen, die mit Ellipsometrie gemessene Adsorptionskinetik etwas von einer einfachen Langmuir-Kinetik abweicht und sich besser mit einer „zweistufigen“ Langmuir-Kinetik beschreiben läßt.

Neben dieser phänomenologischen Betrachtung stellt sich natürlich die Frage nach der Ursache dieser unterschiedlichen Ergebnisse zwischen Ellipsometrie- und SHG-Messungen. Dazu ist zunächst festzustellen, daß es sich hier um prinzipiell völlig unterschiedliche Methoden handelt, die auf völlig unterschiedliche Meßgrößen sensitiv sind: so detektiert SHG die Veränderungen der elektronischen Eigenschaften der Goldoberfläche, die durch Thiolatbildung bei der Chemisorption des Thioles auf dem Gold eintritt; SHG ist somit in der Lage, den Bedeckungsgrad zu quantifizieren. Die Ellipsometrie sieht die Veränderungen der optischen Eigenschaften der Medien an der reflektierenden Grenzfläche, insbesondere die Änderung der Dicke und gegebenenfalls des Brechungsindex eines Filmes auf der Grenzfläche, unabhängig von einer chemischen Bindung (solange durch die Bindung nicht der Brechungsindex oder die Filmdicke beeinflusst wird). Somit würde man mit der Ellipsometrie auch Physisorbate an der Grenzfläche detektieren können, die für SHG unsichtbar wären.

Dies erklärt jedoch noch nicht die gemachte Beobachtung, denn nach den SHG-Messungen ist die Goldoberfläche bereits zu einem wesentlichen Teil mit Thiolen bedeckt, ohne daß mit der Ellipsometrie ein entsprechender Film detektiert wird – und nicht umgekehrt. Man kann darüber spekulieren, ob sich der Brechungsindex des Thiofilms⁷¹ derart ändern kann, daß dies die Beobachtung erklären kann. Betrachtet man dazu in Abb. 4.22 $\theta = 1/2$, so sieht man, daß bei diesem Wert eine Filmdicke von $D \approx 2 \text{ \AA}$ berechnet wird. Um statt dessen eine

⁷¹ Achtung: der hier genannte Brechungsindex des Thiofilms darf nicht mit dem in Abschnitt 4.2.4 beschriebenen *mittleren* Brechungsindex des Filmes („ n_1 “ in Abb. 4.11) verwechselt werden; hier ist der *reale* Brechungsindex des Filmes an den Stellen gemeint, an denen tatsächlich „Film“ (im Extremfall einzelne Moleküle) vorhanden ist („ n_0 “ in Abb. 4.11). Bei den nur teilweise ausgebildeten Filmen müßte zusätzlich gemäß der Beschreibung in 4.2.4 eine mittlere Schichtdicke oder ein mit dem realen (evtl. niedrigen) Brechungsindex gemittelter Brechungsindex berechnet werden.

Filmdicke von $\frac{1}{2} \cdot 32 \text{ \AA} = 16 \text{ \AA}$ zu erhalten, müßte man im Cauchy-Modell für den Thiofilm statt $A_n=1,45$ den Wert $A_n=1,347$ wählen, wodurch sich ein Brechungsindex ergäbe, der gerade noch um ca. 0,015 höher wäre als der des Lösungsmittels. Bei $\theta = 0,9$ werden Werte um $D \approx 10 \text{ \AA}$ berechnet; um hier $0,9 \cdot 32 \text{ \AA} = 28,8 \text{ \AA}$ zu erhalten, müßte für die Thiole $A_n=1,368$ gewählt werden. In jedem Falle würde dies bedeuten, daß auch bei einer Bedeckung von rund 90% der Brechungsindex des unvollständigen Thiofilmes noch wesentlich – nämlich um $> 0,08$ – unter demjenigen des vollständigen Thiofilmes liegt. Während es bei sehr kleinen Bedeckungsgraden noch vorstellbar erscheint, daß einzelne Moleküle durch ihre Umgebung (d.h. insbesondere durch das polare Lösungsmittel Ethanol) so stark beeinflußt werden, daß sich ihr nach außen erscheinender Brechungsindex deutlich verringert, so ist dies bei einem bereits fast vollständigen Film nicht mehr plausibel, die Differenzen sind dazu wesentlich zu groß.

Eine andere Erklärung wäre, daß der Unterschied von der Berechnung des SHG-Bedeckungsgrades herrührt: in dieser (hier nicht dargestellten) Berechnung wird ein linearer Zusammenhang zwischen der Quelle des SHG-Signals und dem Bedeckungsgrad angenommen; wenn dieser Zusammenhang jedoch nichtlinear wäre, so würde dies die Unterschiede erklären. Allerdings wurde die Linearität bereits in früheren Arbeiten überprüft und bestätigt [Buc92].

Eine elegante Möglichkeit, die hier aufgeworfenen Fragen zu klären, wäre die Kombination der Experimente mit *in situ*-QCM-Messungen, bei denen die tatsächliche Massenbelegung auf der Goldoberfläche gemessen werden könnte: die eingangs bereits erwähnten QCM-Messungen von [Fru95], die bei einer 100 μM Oktadekanthiollösung in ethanolischen Elektrolyten einen Abschluß des ersten Adsorptionsschrittes innerhalb von 2 min sahen, stimmen mit den in 4.3.2 vorgestellten Ellipsometrie-Ergebnissen überein (vgl. auch die entsprechenden Meßgraphen in Anhang 7.4). Um jedoch eine endgültige Klärung zu erhalten, wäre es sinnvoll, entsprechende Messungen an wirklich *identischen* Systemen – am besten simultan an der gleichen Probe – durchzuführen.

Ausblick: Über die hier vorgestellten Messungen hinaus ist es natürlich auch möglich, die konstruierte „*in situ*-Kombi-Meßzelle“ anstatt mit SHG auch für simultane Ellipsometrie/SFG-Messungen einzusetzen⁷². Diese Methode würde ein erheblich größeres Informationsspektrum liefern, da man durch die nichtlineare Schwingungsspektroskopie zusätzlich noch strukturelle Informationen erhalten könnte [Him00]. Mit geringen Modifikationen an der Zelle für elektrochemische Experimente ließen sich die jeweiligen Messungen auch noch unter gleichzeitiger Potentialkontrolle durchführen, etc.

Die vorgestellte Methode bietet also weitreichende Möglichkeiten, auf deren weitere Ergebnisse man gespannt sein darf.

4.4 PEG2000-SH auf Gold

Das Wachstum einer „Polymerbürste“ (engl. „polymer brush“) eines Alkanthiol-terminierten Poly(ethylenglykol)-Polymers aus Lösung in DMF auf Gold wurde in dieser Arbeit erstmalig systematisch *in situ* untersucht. Mit den Ergebnissen konnte eine von Kreuzer et al. entwickelte statistisch-mechanische Theorie bestätigt werden, die alle Details des beobachteten Wachstums beschreibt. [Him02a]

⁷² Bei SFG-Experimenten muß jedoch eine mögliche Absorption des Lösungsmittels im Infraroten beachtet werden!

Ähnlich wie schon bei den Alkanthiolen in 4.3 geschildert, wurden auch zur Untersuchung der Adsorptionskinetik von Polymeren in der Vergangenheit bereits die unterschiedlichsten Methoden eingesetzt, wie z.B. (Einwellenlängen-)Ellipsometrie [Mot91,Schi97,Awa97], Oberflächenplasmonen-Resonanz [Tas89], Dynamische Lichtstreuung [OuY91], Totalreflexionsinterferometrie [Mun90], Radiolabeling [Hug91], Winkelscan-Reflektometrie [Lee91] und Oberflächenkraftmessungen [Schi97,Pe197].

In dieser Arbeit wurde als Untersuchungsmethode wieder die bereits in 4.3 eingesetzte spektrale Ellipsometrie gewählt, da einerseits die Ellipsometrie empfindlich genug ist, die Brechungsindex- bzw. Filmdickenänderungen bei der Adsorption der Polymere quantitativ im Ångströmbereich zu verfolgen und andererseits die spektrale Auflösung Rückschlüsse auf weitere Faktoren wie Oberflächenrauigkeiten oder gegebenenfalls systematische Änderungen (z.B. Einfallswinkel) zuläßt.

Das untersuchte Polymer ist ein Undekanthiol-terminiertes Poly(ethylenglykol) („PEG“); das mittlere Molekulargewicht beträgt 2000 Dalton (daher die im folgenden verwendete Abkürzung „PEG2000-SH“), woraus sich für die Untereinheit (OCH_2CH_2) (=„EG“) eine mittlere Anzahl von 45 ergibt, also insgesamt $\text{PEG2000-SH} \approx \text{CH}_3-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{45}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{SH}$ („im Mittel“). Seine Länge ist 161 Å in *all-trans*-Konformation bzw. 126 Å in helikaler Konformation der PEG-Kette; die Bindung an das Substrat erfolgt über die Thiol-Kopfgruppe.

4.4.1 Experimentelle Bedingungen

Das eingesetzte PEG2000-SH wurde nach einem allgemeinen Verfahren nach Prime und Whitesides synthetisiert [Pri93,Her02,Tok02] und in einem Kolben unter reinem Stickstoff im Kühlschrank aufbewahrt. Als Lösungsmittel wurde in den Experimenten Dimethylformamid (DMF; Reinheit > 99%, „zur Synthese“) von Riedel-de-Haën verwendet; als Goldsubstrat werden hier stets Goldwafer mit 70 nm Goldfilm genommen.

Vor jeder Versuchsreihe wird frische 50 µM PEG2000-SH-Lösung in DMF angesetzt, von der einerseits ein Teil direkt in den Experimenten eingesetzt wird, die aber andererseits auch als „Stammlösung“ zur Herstellung niedrigerer Konzentrationen (durch entsprechende Verdünnungen) verwendet wird. Die frisch angesetzte Lösung wird zunächst noch „getestet“, indem in eine daraus hergestellte 5 µM Lösung ein Goldwaferstück über Nacht bzw. übers Wochenende eingelegt wird und die Dicke des darauf gewachsenen Filmes ellipsometrisch gemessen wird. Bei den im folgenden beschriebenen Experimenten wurde bei diesen „Tests“ stets die zu erwartende Dicke von ≥ 120 Å erreicht.⁷³

Die Größe der eingesetzten Goldsubstrate betrug ca. 10 x 20 mm². In der für die Messungen eingesetzten *in situ*-Ellipsometrie-Zelle wurden stets Teflon-O-Ringe eingesetzt.

4.4.2 Ergebnisse

Abb. 4.23 oben zeigt den typischen Verlauf von Ψ und Δ am Beispiel von $\lambda = 742$ nm bei einer Messung in 50 µM Lösung: wie bereits bei Oktadekanthiol in 4.3.2 gesehen, bleiben auch hier die Meßwerte in reinem Lösungsmittel (bis auf das Rauschen) zu Beginn und am Ende des Experimentes konstant. In Lösung ändern sich die Meßwerte sofort durch die einsetzende Filmbildung; bereits in den Meßdaten sind deutlich zwei Bereiche zu unterscheiden: das Signal ändert sich zunächst relativ schnell auf Werte, die sich dann einige Minuten lang

⁷³ Bisweilen kam es dazu, daß sich in einer Lösung kein solcher Film bildete [Fic01].

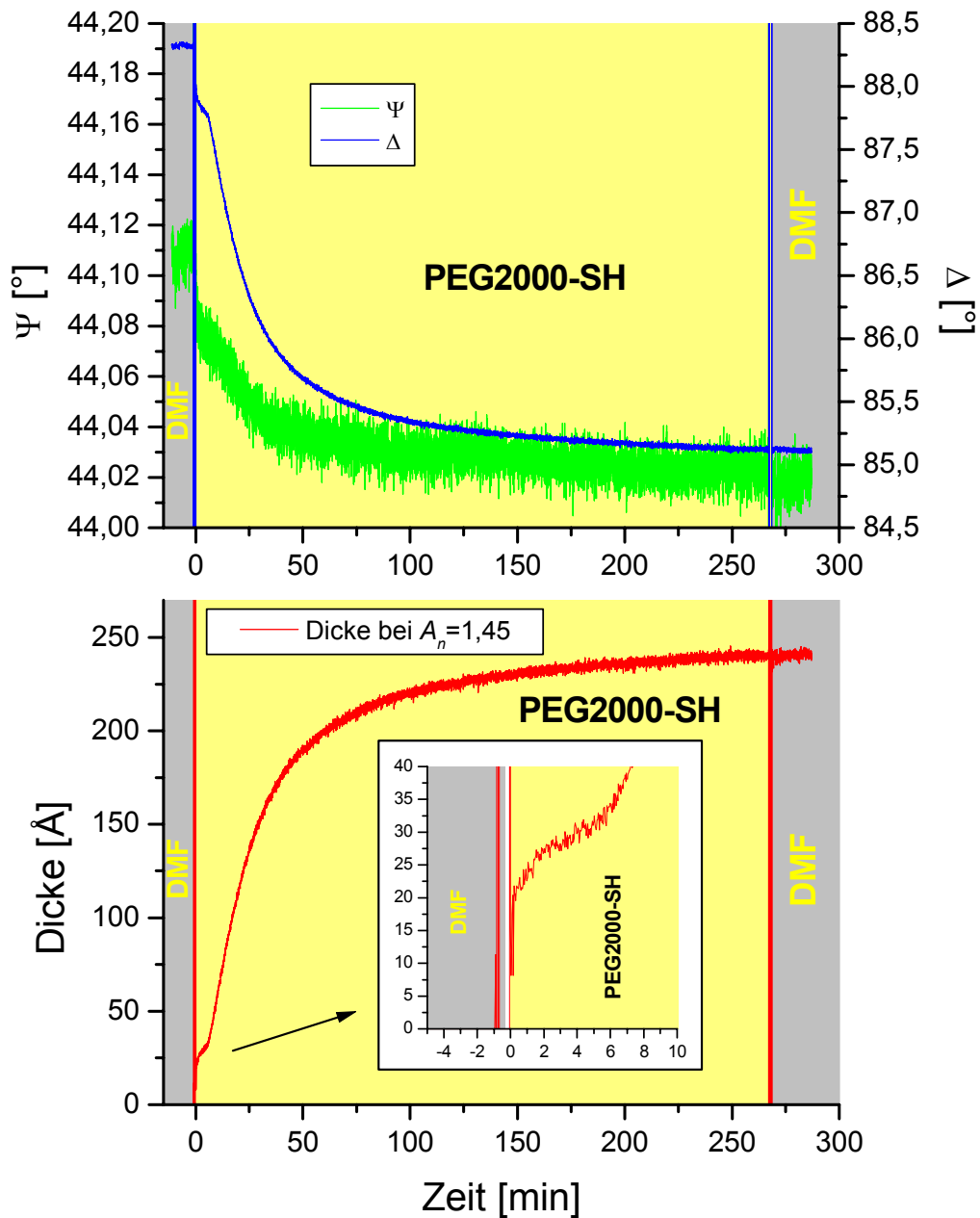


Abb. 4.23: Typischer Verlauf der *in situ*-Meßkurven am Beispiel von Gold in 50 μM PEG2000-SH-Lösung. Oben: Ψ und Δ exemplarisch bei 742 nm; unten: aus allen Meßdaten berechnete zeitabhängige Filmdicke auf dem Gold; zur Beschreibung des Polymer-Filmes wurde hier das Cauchy-Modell mit den Standard-Werten $A_n=1,45$, $B_n=0,01$ verwendet. Die Lösung wurde zum Zeitpunkt „0“ in die Meßzelle gegossen.

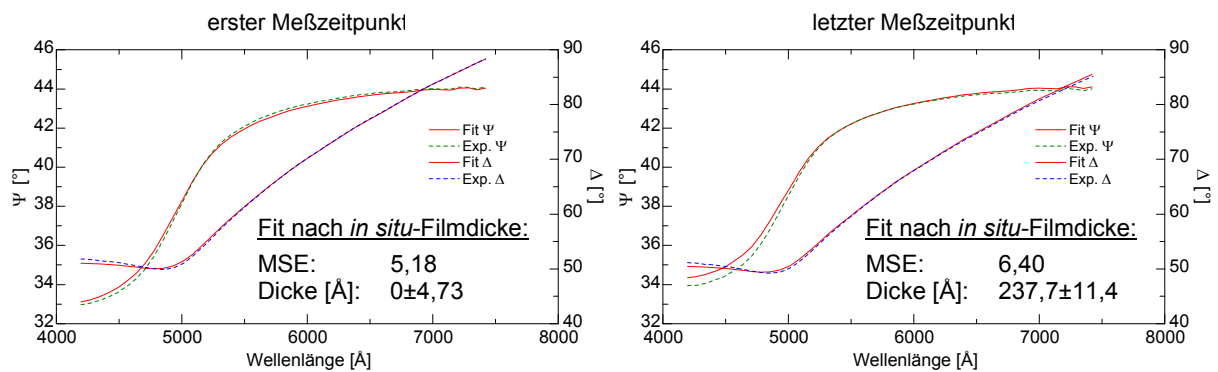


Abb. 4.24: Fit nach Filmdicken zum ersten und letzten Meßzeitpunkt der in Abb. 4.23 dargestellten Messung.

langsamer ändern; kurz darauf setzt im zweiten Bereich wieder eine stärkere Änderung ein. Die Details werden im folgenden anhand der berechneten Filmdicke besprochen.

In Abb. 4.23 unten ist die aus diesen Meßdaten mit den „Standard-Cauchy-Parameten“ $A_n=1,45$ und $B_n=0,01$ für den Film berechnete *in situ*-Filmdicke aufgetragen; Abb. 4.24 zeigt die entsprechenden Fits zum ersten und letzten Meßzeitpunkt des Experimentes. Es fällt auf, daß die auf diese Weise berechnete *in situ*-Filmdicke am Ende etwa doppelt so groß ist wie erwartet. Die spätere *ex situ*-Messung an dem hier *in situ* präparierten Film liefert (ebenfalls mit $A_n=1,45$, $B_n=0,01$) $119,01\pm 0,79$ Å, was den Erwartungen entspricht.

Die Hauptursache für diesen *in situ* wesentlich zu dick erscheinenden Film liegt vermutlich in den verwendeten Cauchy-Parametern: da der Brechungsindex des DMF deutlich höher ist als beispielsweise der vom in 4.3 verwendeten Ethanol (im Sichtbaren: DMF $\sim 1,44$ - $1,42$, Ethanol $\sim 1,37$ - $1,36$, vgl. Abb. 4.9) und somit der Unterschied zum verwendeten Brechungsindex des Filmes ($\sim 1,50$ - $1,47$)⁷⁴ erheblich geringer ist, machen sich geringe Änderungen bei den verwendeten Cauchy-Parametern in einer stark variierenden Filmdicke bemerkbar. So liefert schon die Berechnung mit $A_n=1,49$ statt $A_n=1,45$ *in situ* eine Enddicke von $126,0\pm 4,7$ Å statt $237,7\pm 11,4$ Å; verwendet man dieses A_n auch bei der *ex situ*-Berechnung, so reduziert sich dort die Dicke lediglich um ca. 5 % auf $112,61\pm 0,78$ Å. Ein simultaner Fit an die letzten *in situ*- und die *ex situ*-Meßwerte nach der Filmdicke und A_n liefert, wenn diese Parameter *in situ* und *ex situ* als gleich angenommen werden, die Werte $111,0\pm 1,1$ Å und $A_n = 1,501\pm 0,004$ (s. Abb. 4.25). Verwendet man zur Beschreibung der Systeme jeweils ein Modell, das zwischen Gold und Polymerfilm noch eine „Zwischenschicht“ mit mittleren optischen Konstanten erlaubt, aber ebenso *in situ* und *ex situ* die gleiche Dicke haben soll, so erhält man eine Gesamtdicke (Film + Zwischenschicht) von $114,17\pm 0,96$ Å und $A_n = 1,4843\pm 0,0044$, wie in Abb. 4.26 zu sehen. Die Dicke der „Zwischenschicht“ selbst liegt mit $\sim 3,2$ Å in der Größenordnung, wie bereits bei ähnlichen Modellen (*ex situ*) bei Alkanthiolen auf Gold bekannt; physikalisch läßt sich die Annahme einer solchen Schicht durch einen Rauigkeitseffekt an der Grenzfläche zwischen Gold und Film oder durch andere optische Eigenschaften des Polymerendes im Bereich der S-Au-Bindung erklären [Bas99].

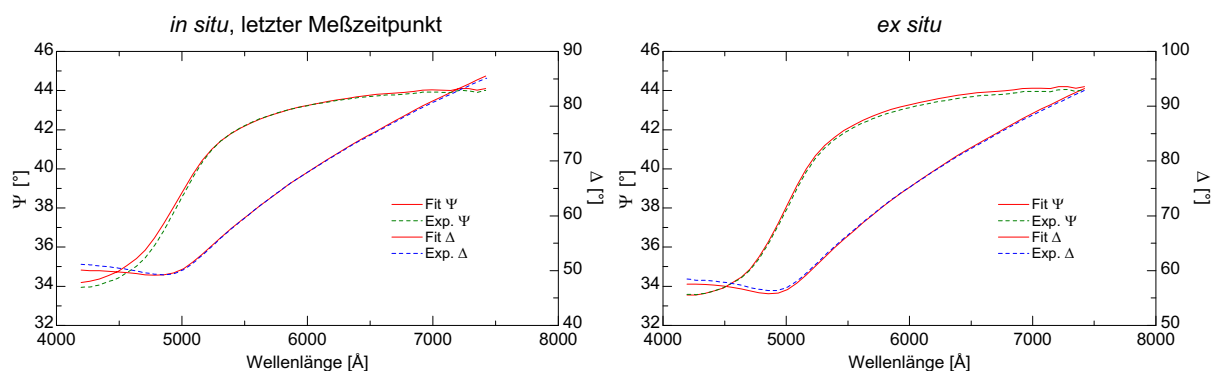


Abb. 4.25: Simultaner Fit bei den Meßdaten des letzten Meßzeitpunktes der in Abb. 4.23 dargestellten *in situ*-Messung und der späteren *ex situ*-Messung an der gleichen Probe nach der Filmdicke und Cauchy-Parameter A_n ; die Fitparameter wurden bei beiden Messungen als *gleich* angenommen. Ergebnis: Dicke = $110,98\pm 1,06$ Å, $A_n = 1,5013\pm 0,0044$ (MSE = 6,05).

⁷⁴ Dies dürfte in etwa auch dem Brechungsindex von „PEG-Bulk“ entsprechen; der Brechungsindex eines solch dünnen Filmes kann jedoch von dem des Bulk wesentlich abweichen, wie schon in 2.1.3.2 betont wurde. Literaturwerte für „PEG-Bulk“ sind für kürzerkettige PEG verfügbar, so z.B. (jeweils bei 589 nm) $n(\text{PEG}200) = 1,460$, $n(\text{PEG}400) = 1,467$, $n(\text{PEG}600) = 1,469$ [Sig02].

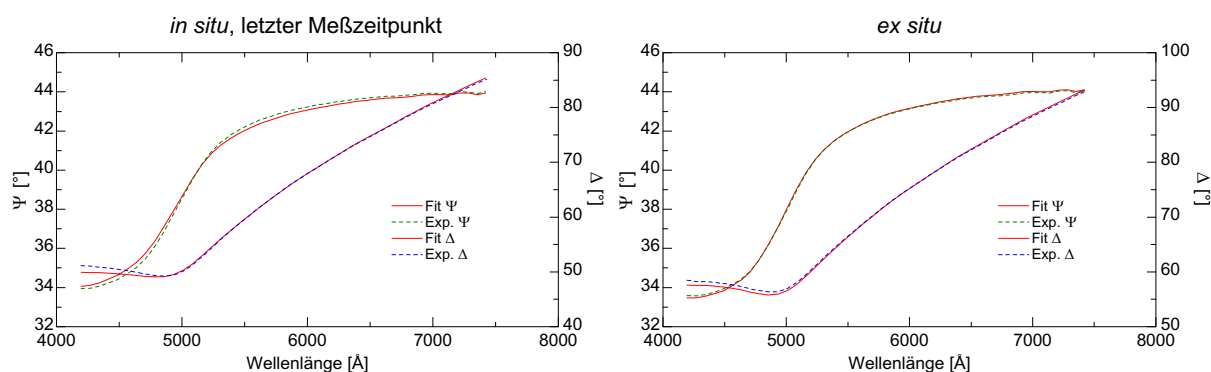


Abb. 4.26: Simultaner Fit wie in Abb. 4.25, jedoch mit einem Modell mit einer weiteren „Zwischenschicht“ zwischen Gold und Film; Fit nach der Filmdicke, Zwischenschichtdicke und Cauchy-Parameter A_n ; alle Fitparameter wurden bei beiden Messungen als *gleich* angenommen. Ergebnis: Filmdicke = $110,95 \pm 0,82 \text{ \AA}$, Zwischenschichtdicke = $3,22 \pm 0,50 \text{ \AA}$, $A_n = 1,4843 \pm 0,0044$ (MSE = 4,71).

Somit lassen sich die *ex situ*- und *in situ*-Meßwerte durch Annahme eines etwas höheren Brechungsindex des Filmes mit gleichen Filmdicken beschreiben, die überdies auch in einem sinnvollen Bereich liegen.

Dennoch stellt sich die Frage, ob die gemachten Annahmen gerechtfertigt sind: einerseits zeigen die auch beim letztgenannten Modell noch vorhandenen systematischen Abweichungen zwischen Meßgraphen und Fits in Abb. 4.26, daß auch dieses Modell noch nicht 100% korrekt ist. Andererseits ist es in der Tat denkbar, daß der PEG2000-Film *in situ* dicker ist als *ex situ* und bei Entnahme aus dem Lösungsmittel teilweise „schrumpft“, da er weniger dicht gepackt ist, als z.B. die zuvor untersuchten langkettigen Alkanthiol-SAMs.⁷⁵ Ebenso plausibel ist aber auch ein *in situ* etwas höherer Film-Brechungsindex als *ex situ* durch im Film vorhandene und mit dem Film wechselwirkende Lösungsmittelmoleküle. Zwar ist nicht zu erwarten, daß der Film in Lösung wirklich doppelt so dick ist wie an Luft, aber eine *gleichzeitige* Bestimmung von *in situ*-Filmdicke und Brechungsindex (mittels *in situ*-Datensatz, *unabhängig* von den *ex situ*-Werten) ist wegen der noch relativ geringen Dicke nicht sinnvoll möglich.

Für die weitere Betrachtung erscheint es daher am sinnvollsten, *ex situ* mit den bisher üblichen optischen Konstanten für den Film (d.h. insbesondere $A_n=1,45$) weiter zu rechnen; wie gesehen, führt eine Änderung der Brechungsindizes bei der Berechnung der Filmdicken an Luft ohnehin nur zu relativ kleinen Änderungen, und der Fehler ist sicherlich $< 5\%$. Um *in situ* sinnvoller erscheinende absolute Werte für die Filmdicke zu erhalten, wird *in situ* ein höherer Brechungsindex, d.h. ein größeres A_n angenommen, was ja, wie soeben begründet, durchaus plausibel ist. Geht man davon aus, daß der Film *in situ* nicht *wesentlich* dicker ist als *ex situ*, so kann man, um einen sinnvollen Wert für A_n zu erhalten, ausgehend von der *ex situ*-Dicke eines Filmes anhand der letzten *in situ*-Meßdaten nach dem „*in situ*- A_n “ fitten. Im folgenden wird für die *in situ*-Berechnung der Filmdicken der Mittelwert der so erhaltenen „*in situ*- A_n “ verwendet. In den Fällen, bei denen der Einzelwert unter dem Mittelwert liegt, kommt es dadurch zwar zu einer *in situ* kleineren Enddicke als *ex situ*, allerdings erscheint ein einheitlicher Wert für A_n sinnvoller als ein für jede Probe neu berechneter Wert (obwohl auch denkbar wäre, daß sich der Brechungsindex zwischen den jeweiligen Proben geringfügig unterscheidet, je nach tatsächlich vorliegender Filmstruktur).

⁷⁵ Bei einem solchen „Schrumpfen“ würde sich durch Erhöhung der Dichte des Filmes zwar der Brechungsindex geringfügig erhöhen, jedoch nicht im gleichen Maße wie die Dichte, wie sich etwa mit der Lorentz-Lorenz-Beziehung abschätzen läßt (vgl. Abb. 3.29a) in Kapitel 3.5.3.3), so daß sich die Effekte nicht völlig kompensieren würden und ein „Schrumpfen“ tatsächlich noch zu beobachten wäre.

In Tab. 4.3 sind die *ex situ* bestimmten Filmdicken der *in situ* präparierten Proben mit dem jeweils daraus bestimmten „*in situ*- A_n “ aufgelistet.

Konzentration [μM]	<i>ex situ</i> -Dicke [\AA]	<i>in situ</i> - A_n
50	116,64 \pm 1,22	1,5026 \pm 0,0045
50	119,01 \pm 0,79	1,4957 \pm 0,0035
10	114,22 \pm 0,10	1,4924 \pm 0,0033
5	122,56 \pm 0,76	1,5065 \pm 0,0034
5	120,48 \pm 0,98	1,4999 \pm 0,0037
2,5	108,61 \pm 0,56	1,4948 \pm 0,0030
Mittelwert	116,9 \pm 5,0	1,4987 \pm 0,0053

Tab. 4.3: *Ex situ* nach den Experimenten bestimmte Filmdicken der mit den angegebenen Konzentrationen *in situ* präparierten Proben; mit Hilfe dieser Filmdicken wurden die angegebenen „*in situ*- A_n “ berechnet, indem anhand der Meßdaten des letzten *in situ*-Meßpunktes unter Vorgabe der *ex situ*-Dicke nach dem Cauchy-Parameter A_n des adsorbierten Filmes gefittet wurde.

Zu den Fits an die *ex situ*-Messungen soll noch eine weitere Anmerkung gemacht werden: wie bereits im Zusammenhang mit den simultanen *in situ*- und *ex situ*-Fits gesehen (und ja von Meßdaten an anderen dünnen Filmen bekannt, vgl. Bemerkungen unter 4.2.4), erhält man bessere Fits, wenn man ein Modell mit „Zwischenschicht“ verwendet. Im Gegensatz zu den sehr dünnen und homogenen Alkanthiofilmen auf Gold, die sich mit einem solchen Modell bereits sehr exakt beschreiben lassen, erkennt man hier bei den PEG2000-SH-Filmen noch deutliche Abweichungen, auch wenn der Fit besser ist als im Modell ohne Zwischenschicht, vgl. Abb. 4.27. Diese Abweichungen lassen sich jedoch auch noch beschreiben, indem man eine weitere Schicht *auf* dem bisherigen Film annimmt, die eine Oberflächenrauigkeit durch „Mischung“ der Brechungsindizes des Cauchy-Filmes mit Luft beschreibt, s. Abb. 4.28.⁷⁶

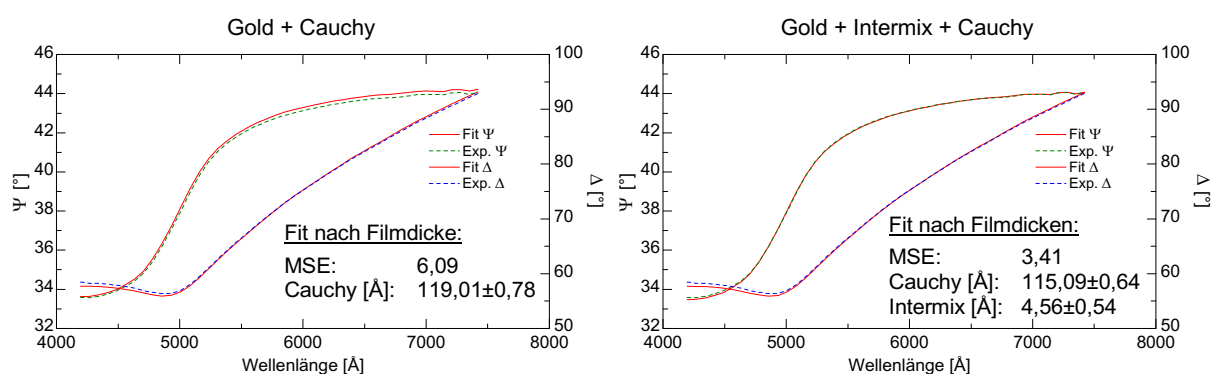


Abb. 4.27: Beschreibung der *ex situ* gemessenen Daten von PEG2000-SH auf Gold mit verschiedenen Modellen: links das übliche Modell „Gold + Cauchy-Film“, rechts mit einer zusätzlichen Zwischenschicht „Intermix“ zwischen Gold und Cauchy-Film; die optischen Konstanten dieser Schicht werden aus denen der darunter- und darüberliegenden Schicht (d.h. Gold und Cauchy-Film) durch EMA-Mittelung (je 50%-Anteil) berechnet. Die Fitqualität ist mit Zwischenschicht deutlich besser (MSE sinkt von 6,09 auf 3,41); quantitativ liefern die beiden Modelle jedoch praktisch keinen Unterschied (Filmdicke 119,01 \AA bzw. [insgesamt] 119,65 \AA).

⁷⁶ Es wäre zwar auch denkbar, daß sich auf dem Film noch eine dünne Adsorbatschicht (z.B. Wasser) befindet; die Berücksichtigung einer solchen Schicht in den Fits liefert jedoch kein besseres Ergebnis bzw. kein sinnvolles Ergebnis (z.B. „fast kein Film, nur Adsorbat“).

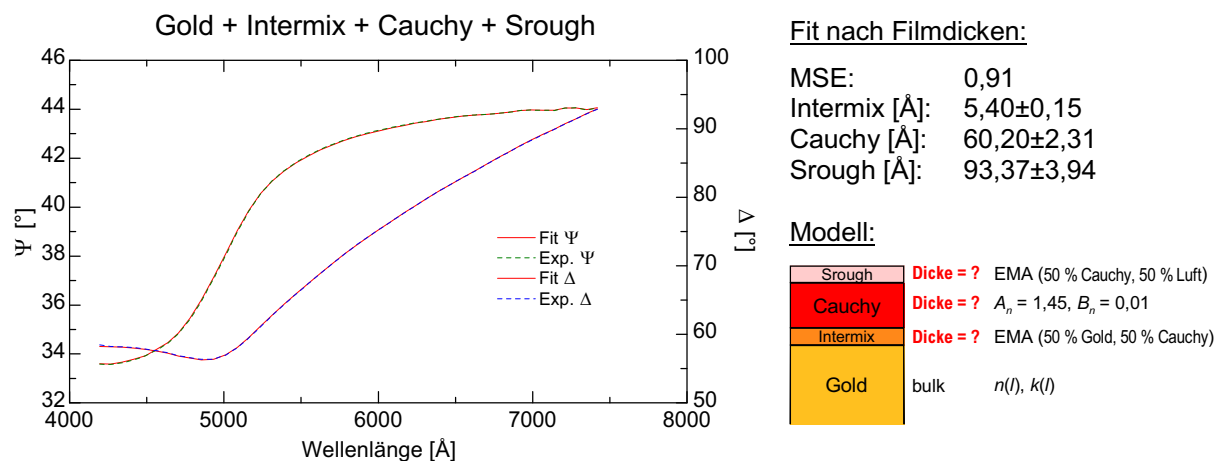


Abb. 4.28: Gleiche Daten wie in Abb. 4.27, jedoch mit weiterem Modell beschrieben, das zusätzlich zum Modell in Abb. 4.27 rechts noch eine weitere Schicht zur Beschreibung von Oberflächenrauhigkeit „Srough“ besitzt; die optischen Konstanten dieser Schicht werden als EMA-Mittelwert zu je 50 % aus der darunter liegenden Schicht (hier Cauchy) und Luft (d.h. $n \equiv 1$) berechnet. Der Fit ist gegenüber Abb. 4.27 rechts nochmal wesentlich verbessert (MSE \approx 1). Es stellt sich jedoch die Frage, was als „Filmdicke“ des PEG2000-SH zu betrachten ist.

Zur Berechnung der „mittleren Filmdicke“ sollte in diesem Falle die *mittlere* Dicke der rauhen Oberflächenschicht (46,7 Å) herangezogen werden, so daß sich eine Gesamtdicke von 112,3 Å ergibt, was geringfügig (\sim 5%) kleiner ist als bei den beiden zuletzt angesprochenen Fits. Aufgrund der vorhandenen Kettenlängenverteilung des PEG2000-SH ist eine gewisse „Rauhigkeit“ der Oberfläche zu erwarten. Allerdings erscheint der hier beobachtete Wert, der im Mittel $>$ 40% der Gesamtdicke beträgt, sehr hoch. Aus Neutronenreflektometriemessungen an ähnlichen Goldsubstraten mit PEG2000-SH-Filmen in Wasser ist bekannt, daß diese eine Oberflächenrauhigkeit von 23 ± 3 Å haben [Fic01]. Darüber hinaus lassen sich die Fits an die hier *in situ* gemessenen Daten durch Beschreibung mit entsprechenden Rauheitsmodellen nicht verbessern; ein Fit nach der Dicke einer rauhen Oberflächenschicht liefert *in situ* stets das Ergebnis 0, was aber auch mit einer Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel bzw. der geringen Brechungsindexdifferenz zwischen Film und Lösungsmittel zusammenhängen könnte.

Es bleibt somit festzustellen, daß die Rauigkeit des PEG2000-SH-Filmes zumindest bei den *ex situ*-Messungen einen sichtbaren Einfluß hat; die Quantifizierung der Rauigkeit aus diesen Messungen erscheint jedoch schwierig, da die Ergebnisse bei „exzellentem Fit“ physikalisch/chemisch fraglich sind. Obige Überlegungen zeigen aber, daß die tatsächliche mittlere Filmdicke aufgrund des Effektes durch die Rauigkeit bis zu 5% kleiner sein könnte als nach dem einfachen Modell „Gold + Cauchy“ berechnet.

Die Ergebnisse des *in situ* beobachteten Filmwachstums sind in Abb. 4.29 (S. 108) dargestellt. Da die Filme zum Teil etwas unterschiedliche Enddicken erreicht haben, wurden die Daten zur besseren Vergleichbarkeit der Kinetik auch nochmal relativ bezogen auf die jeweils erreichte Enddicke aufgetragen; letztere wurden auf logarithmischer Zeitskala dargestellt, da in dieser Darstellung die Entwicklung zu Beginn der Adsorption sowie die „Skalierung“ der Kinetik mit der Konzentration besonders deutlich wird.

4.4.3 Diskussion der Kinetik

In Abb. 4.29 ist zu sehen, daß sich zunächst relativ schnell ein dünner Film mit einer mittleren Dicke von rund 10 % des späteren Endwertes ausbildet. Daran schließt sich ein weiterer langsamerer Prozeß an, in dem der Film schließlich bis auf seine Enddicke anwächst.

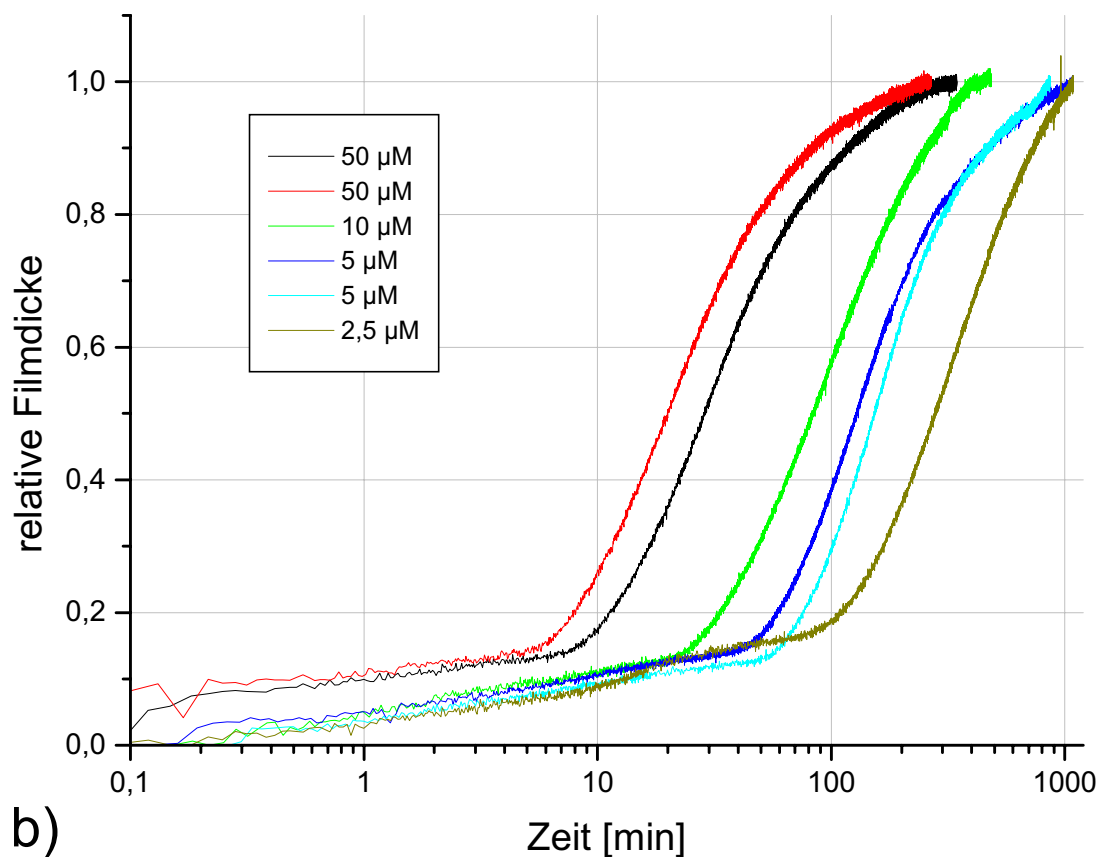
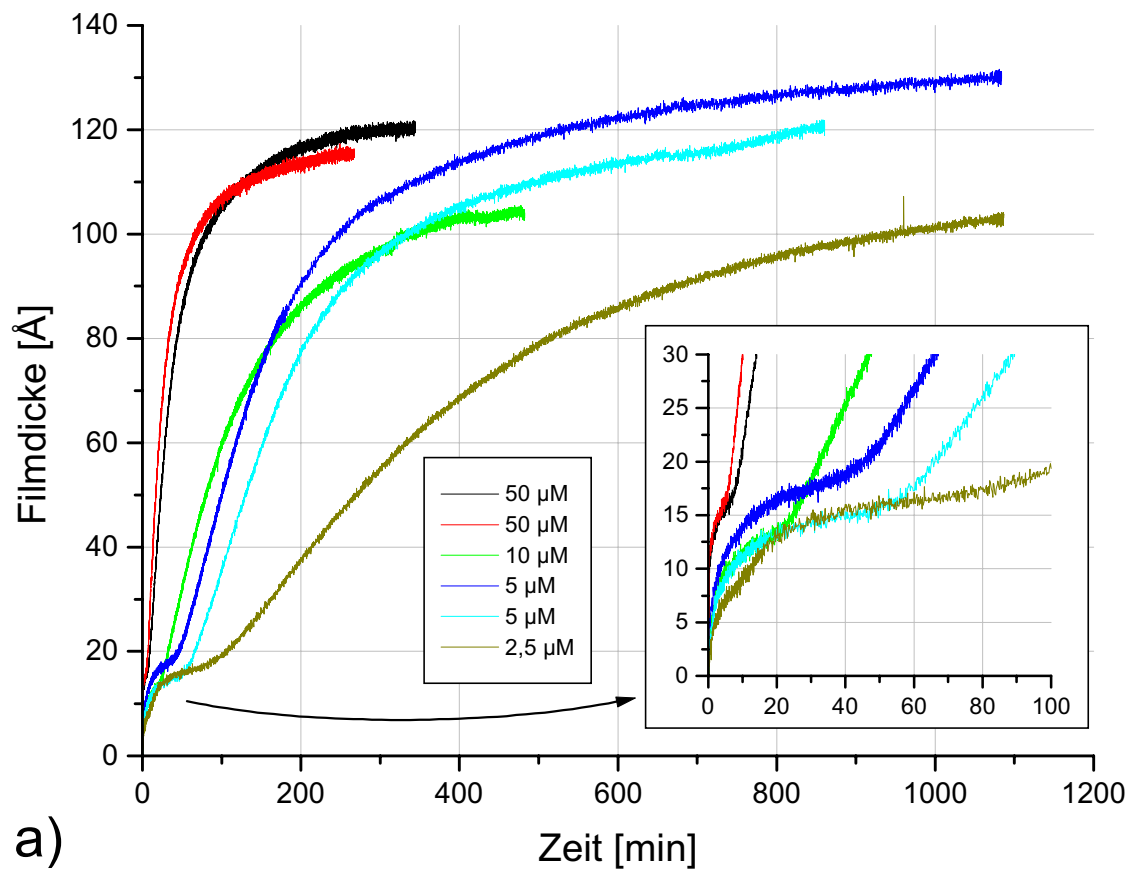


Abb. 4.29: Filmwachstum aus PEG2000-SH-Lösungen verschiedener Konzentrationen in DMF auf Gold. *In situ*-Filmdicken a) absolut berechnet, auf linearer Zeitskala aufgetragen, b) relativ bezogen auf die in a) erreichte Enddicke, auf logarithmischer Zeitskala aufgetragen.

Messungen mit Infrarot-Absorptionsspektroskopie haben gezeigt, daß sich in diesem Stadium eine geordnete „Bürstenstruktur“ ausbildet, bei der das PEG überwiegend in helikaler Konformation vorliegt [Tok02].

Diese Beobachtung kann man erklären, wenn man annimmt, daß das PEG2000-SH zunächst in einer pilzartigen Form auf die Oberfläche adsorbiert: es bindet mit dem Thiol-Ende an das Gold, darüber/darauf liegt noch relativ „verknäult“ das PEG2000; die Dicke des Filmes ist in etwa durch den Gyrationradius⁷⁷ des PEG2000 (evtl. zuzüglich der Kettenlänge des Undekanthiols) gegeben (jeweils ~ 10 Å). Die Zeitskala entspricht derjenigen von molekularer Adsorption aus Lösung und skaliert mit der Konzentration der Lösung.

Im weiteren Stadium (bei praktisch bedeckter Oberfläche) können neue Moleküle nur noch adsorbieren, wenn wieder ein möglicher Adsorptionsplatz frei wird, etwa durch Bewegung der „Pilze“, die entweder durch Fluktuationen oder durch Stoß mit neu ankommenden Molekülen ausgelöst wird. Bindet auf diese Weise ein weiteres Molekül, so muß sowohl das neu bindende als auch das bereits vorhandene mangels Platz eine gestreckte Konformation einnehmen: die Bürsten richten sich so nach und nach auf. Aus diesem „Stoßmechanismus“ resultiert auch in dieser Phase eine Abhängigkeit (Skalierung) mit der Konzentration der Lösung, ähnlich wie in der Anfangsphase.

Zur Beschreibung eines solchen Polymerbürstenwachstums aus Lösung wurde von Kreuzer et al. eine neue statistisch-mechanische Theorie vorgestellt, die alle Details des hier beobachteten Filmdickenwachstums beschreibt [Liv02], und aus der, zusammen mit den hier vorgestellten Meßdaten, neue Erkenntnisse bezüglich der hier vorliegenden Strukturen gewonnen werden können. Kreuzer et al. begründen zunächst, daß die Diffusion eines adsorbieren Moleküls zwischen verschiedenen möglichen Adsorptionsplätzen um Größenordnungen schneller vonstatten geht als die hier beobachtete Adsorption selbst, so daß in der Theorie die Moleküle an der Oberfläche als im Gleichgewicht betrachtet werden können und zur Beschreibung geeignete Dichtevariablen genügen. Vereinfacht wird das System mit der Dichte der pilzartigen Adsorbate und der Dichte aller übrigen (gestreckten) Spezies beschrieben. Gemäß den vorliegenden experimentellen Bedingungen wird zur Berechnung der Adsorptions-/Wachstumsrate die direkte Adsorption in den gestreckten Zustand, die Desorption und die Rückumwandlung vom gestreckten in den pilzartigen Zustand vernachlässigt. In die Beschreibung der Übergangsrate vom pilzartigen in den gestreckten Zustand geht zunächst u.a. auch der Entropieverlust ΔS beim entsprechenden Übergang (Faktor $e^{\Delta S/k_b T}$) ein. Um aus den jeweiligen Raten das Wachstumsgesetz des Polymerfilms aus Lösung abzuleiten, wird die Abhängigkeit der Dichte von der Polymerbürstenhöhe und von der Änderung der Konformationsentropie bei Umwandlung pilzartig \rightarrow gestreckt berechnet. Die entsprechende Rechnung ist in [Liv02] nachzulesen. Im folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse, die mit dieser Theorie aus den hier durchgeführten Experimenten folgen, dargestellt.

In Abb. 4.30 sind die Meßdaten für die 10 μM und die 2,5 μM Lösung zusammen mit Fits gemäß Kreuzers Theorie dargestellt: in Abb. 4.30 a) wurde dabei die Länge des Undekanthiols mit in der Rechnung berücksichtigt, in b) nicht. In b) ist eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und theoretischer Vorhersage zu erkennen⁷⁸; die in a) berechneten theoretischen Werte sind im Bereich der Anfangsphase jedoch zu hoch. Die Folgerung hieraus ist, daß das Alkanthiolende in der Anfangsphase noch auf der Goldoberfläche liegen

⁷⁷ Stellt man sich das PEG in einem guten Lösungsmittel „zufällig verknäult“ vor, so ist der Gyrationradius (nach [Flo53]) gerade der Radius eines solchen Knäuels.

⁷⁸ Das in der Theorie-Kurve deutlich zu erkennende Plateau in der Anfangsphase der Adsorption erscheint im Experiment – vermutlich durch Inhomogenitäten der Probe – etwas „ausgeschmiert“.

muß; dies ist konsistent mit anderen Untersuchungen der Alkanthioladsorption aus Lösung auf Gold: bei niedrigen Bedeckungsgraden liegen die Alkanthiole flach auf dem Substrat; erst mit zunehmendem Bedeckungsgrad setzt eine Aufrichtung ein [Him00].

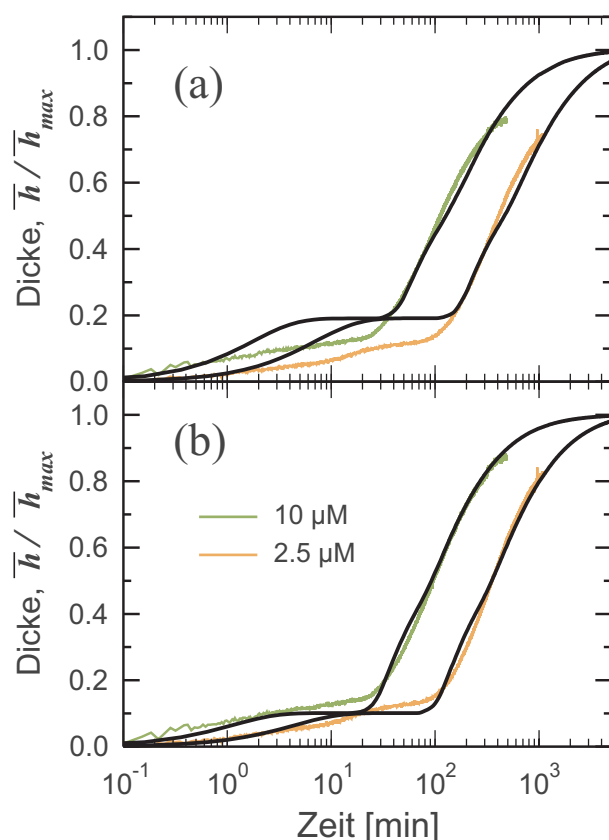


Abb. 4.30: Vergleich Theorie (schwarz) und Experiment (farbig) anhand der Filmdicken (relativ bzgl. erwarteter Enddicke) für 10 μM und 2,5 μM Lösung. a) Rechnung inklusive Alkanthiollänge, b) ohne Alkanthiollänge. (aus [Him02a])

Ferner läßt sich die zeitliche „Verschiebung“ der in Abb. 4.30 dargestellten Kurven quantitativ erklären, wenn man annimmt, daß sowohl die Adsorptionsrate aus Lösung in die pilzartige Form als auch die Umwandlungsrate von dieser in die gestreckte Konformation linear von der Konzentration abhängen. Geht man jedoch zu noch höheren Konzentrationen (50 μM), so sind jedoch Abweichungen von diesem linearen Zusammenhang festzustellen: die entsprechenden Raten sind etwas geringer, als aus einer Linearität zu erwarten wäre. Mögliche Ursache hierfür könnte sein, daß sich bei diesen Konzentrationen bereits verstärkt Micellen bilden, die sich bei der Adsorption erst „auflösen“ müssen.

Zuletzt mußte, um die dargestellte, an die Meßdaten angepaßte theoretische Kurve zu erhalten, der oben erwähnte Exponentialfaktor mit der Entropieänderung ΔS in der Umwandlungsrate pilzartig \rightarrow gestreckt weggelassen werden; hieraus kann gefolgert werden, daß die Entropieänderung bei der entsprechenden Umwandlung ohne wesentliche Bedeutung ist und die Umwandlung somit alleine durch Stöße ausgelöst wird.

4.5 Zusammenfassung

Die hier vorgestellten Messungen zur *in situ*-Untersuchungen von Adsorptionskinetiken mit spektraler Ellipsometrie an Oktadekanthiol in Ethanol und PEG2000-SH in DMF auf Gold haben interessante neue Erkenntnisse geliefert:

Zunächst haben die durchgeführten *in situ*-Messungen bei beiden Systemen deutlich größere (End-)Filmdicken ergeben als spätere *ex situ*-Messungen an den gleichen Proben; bei Oktadekanthiol stimmen die hier gesehenen Unterschiede mit Berichten von SPR-Ergebnissen in der Literatur quantitativ überein (PEG2000-SH wurde in dieser Hinsicht bislang noch nicht untersucht). Während sich die Differenzen bei Oktadekanthiol am plausibelsten durch eine geordnete Lösungsmittelschicht auf dem SAM erklären lassen, ist eine Erklärung in dieser Form bei PEG2000-SH nicht mehr möglich, da hier die vorliegenden Differenzen dazu viel zu groß sind. Statt dessen muß beim PEG2000-SH davon ausgegangen werden, daß die für die Filmdickenberechnungen anfangs verwendeten (geschätzten) Brechungsindizes zu niedrig gewählt wurden. Darüber hinaus sind bei den PEG2000-Filmen weitere Lösungsmittelleffekte *in situ* bzw. Unterschiede in den Morphologien *in situ* bzw. *ex situ* denkbar. Bei den PEG2000-Filmen zeigte sich *ex situ* außerdem ein deutlicher Einfluß der „Oberflächenrauigkeit“ auf die ellipsometrischen Meßwerte. Eine Vernachlässigung dieses Einflusses und zugleich zu niedrig angenommene Brechungsindizes könnten – wie entsprechende Abschätzungen zeigten – im ungünstigsten Fall zu einer bis zu 10 % zu groß berechneten Filmdicke führen.

Bei der Oktadekanthiol-Kinetik konnten – wie aus der Literatur bekannt – zwei unterschiedliche Adsorptionsphasen gesehen werden: eine anfängliche schnelle Adsorption und eine weitere, um etwa eine Größenordnung langsamere Phase; beide lassen sich durch einfache Langmuir-Kinetik beschreiben. Quantitativ sind die Ergebnisse im Einklang mit SPR-Messungen von DeBono et al. bzw. QCM-Messungen von Fruböse und Doblhofer. Die beobachteten Kinetiken sind jedoch signifikant langsamer als die mit SHG beobachtete von Dannenberger et al. Erste simultane *in situ* Ellipsometrie- und SHG-Messungen zeigten jedoch, daß sich gleichzeitig neben den Ellipsometrieergebnissen auch die SHG-Ergebnisse von Dannenberger et al. im wesentlichen reproduzieren ließen. Die somit erstmalig durch gleichzeitige Messungen an der gleichen Probe bestätigte, aus der Literatur bekannte Diskrepanz zwischen verschiedenen Methoden konnte jedoch noch nicht endgültig erklärt werden. Hier ist auf die Ergebnisse einer weiteren Arbeit zu warten.

Bei der Adsorption des Polymers PEG2000-SH konnten ebenfalls zwei Adsorptionsphasen deutlich voneinander unterschieden werden: eine erste Phase, in der die Moleküle in einer pilzartigen Konformation relativ schnell die Goldoberfläche bedecken, und eine zweite, sich daran anschließende, wesentlich langsamere Phase, in der eine Umwandlung von dieser pilzartigen Konformation zu einer gestreckten Konformation bei gleichzeitiger Adsorption weiterer Moleküle vonstatten geht. Mit Hilfe von theoretischen Berechnungen aus der statistischen Mechanik von Kreuzer et al. konnten aus den experimentellen Daten weitere Details des Adsorptionsprozesses gefolgert werden, nämlich daß das Thiol-Ende des PEG2000-SH in der Anfangsphase noch flach auf der Goldoberfläche liegen muß, daß die Konformationsänderung in der zweiten Phase ausschließlich durch Stöße zwischen den Molekülen verursacht wird, sowie weitere Aussagen über die Konzentrationsabhängigkeit der Prozesse in den beiden Phasen.

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Grenzflächenphänomene zwischen Polymeren und Oberflächen von Festkörpern wie Glas und Metallen *in situ* (im wesentlichen mit spektraler Ellipsometrie) untersucht. Als erstes System wurden Vorgänge an der Grenzfläche zwischen einer flüssigen bzw. erstarrenden Polymerschmelze und Glas bzw. Metallen (insbesondere Stahl) betrachtet. Dabei stand insbesondere die Frage nach einer Segregation von Entformungsmitteln in Polycarbonat an der Grenzfläche zum Metall bzw. einem neuen Maß für die entformende Wirkung im Vordergrund.

Zunächst wurde mittels einem wohldefinierten dünnen organischen Film (Alkylsilan) an der Grenzfläche zwischen flüssigem Polycarbonat und Glas nachgewiesen, daß man mit der gewählten experimentellen Anordnung in der Tat auf sehr dünne segregierte Filme typischer Entformungsmittel im Nanometerbereich sensitiv ist. Anhand eines Polycarbonat/Entformer-Gemisches in hoher Konzentration (Makrolon[®] + 1% PETS⁷⁹) wurde die Segregation des Entformungsmittels unter dem Einfluß von Scherkräften untersucht; eine Segregation konnte jedoch nicht beobachtet werden, womit die Dicke einer möglicherweise dennoch vorhandenen segregierten Schicht auf maximal ~1 nm abgeschätzt werden konnte.

Durch Betrachtung der Grenzfläche während Abkühlung der Polymerschmelze und Phasenübergang flüssig→fest konnte eine Meßgröße, basierend auf den an der Grenzfläche nach Erstarren der Schmelze entstehenden Spannungen, gefunden werden, die es erlaubt, die entformende Wirkung von Additiven zu beurteilen; anhand der vorliegenden Makrolon[®]/Entformer-Systeme wurde gezeigt, daß die vorgestellte Methode als neuer „Schnelltest“ bei der Suche nach neuen Entformungsmitteln eingesetzt werden kann. Weitere Details zu den Untersuchungen an den Polymerschmelzen sind in der Zusammenfassung 3.6 zu finden.

Als zweites System wurde die Polymer-Adsorption aus Lösung auf eine Goldoberfläche untersucht; dabei stand die Kinetik der Adsorptionsprozesse selbstorganisierender Monolagen („SAM“) im Vordergrund. Nachdem zunächst als Modellsystem die Adsorption von Oktadecanthiol aus ethanolischer Lösung auf Gold beobachtet wurde, wurde das Wachstum einer „Polymerbürste“ eines Alkanthiol-terminierten Poly(ethylenglykol)-Polymers („PEG2000-SH“) aus DMF untersucht.

In beiden Fällen wurden *in situ* größere Filmdicken „gemessen“ als später an den gleichen Proben *ex situ*. Bei Oktadecanthiol läßt sich dieser Effekt unter Umständen durch eine „geordnete Lösungsmittelschicht“ auf dem SAM erklären, beim PEG2000-SH jedoch nur damit, daß die üblicherweise verwendeten Brechungsindizes für den Polymerfilm zu niedrig sind.

Die Kinetik der Oktadecanthiol-Adsorption läßt sich am besten mit zwei unterschiedlich schnellen Langmuir-Adsorptionsschritten beschreiben (wie aus der Literatur bekannt). Simultan zu den Ellipsometrie-Messungen an den gleichen Proben durchgeführte SHG-Messungen zeigten eine wesentlich schnellere Kinetik als die Ellipsometrie-Messungen und bestätigten damit die in der Literatur zu findende Diskrepanz der Ergebnisse, die in den verschiedenen Quellen mit verschiedenen Methoden erhalten wurden; mögliche Ursachen für diese Beobachtung wurden diskutiert.

Bei der Adsorption des PEG2000-SH konnten ebenfalls zwei Adsorptionsschritte beobachtet werden: ein erster Schritt, in dem das Polymer relativ schnell die Goldoberfläche in einer

⁷⁹ Pentaerythrittetraacetat, s. 7.1.1

„pilzartigen“ Konformation bedeckt, sowie ein zweiter Schritt, in dem ein Übergang zu einer gestreckten Konformation verbunden mit weiterem Filmdickenwachstum bei Adsorption weiterer Moleküle stattfindet. Einzelheiten des beobachteten Adsorptionsprozesses konnten mit einer statistisch-mechanischen Theorie von Kreuzer et al. interpretiert werden.

Weitere Einzelheiten zu den Polymer-Adsorptionen sind in Zusammenfassung 4.5 zu lesen.

6 Literaturverzeichnis

- [Ale77] S. Alexander: „Adsorption of Chain Molecules with a Polar Head – A Scaling Description“, *J. Phys. (Paris)*, **38**, 983-987 (1977)
- [Ana97] Analog Devices: „Monolithic Thermocouple Amplifiers with Cold Junction Compensation, AD594/AD595“, <http://www.analog.com>, Norwood, MA, USA (1997)
- [Aru91] C.R. Arumainayagam, J.A. Stinnett, M.C. McMaster, R.J. Madix: „Adsorbate-assisted adsorption: Trapping dynamics of Xe on Pt(111) at nonzero coverages“, *J. Chem. Phys.*, **95**, 5437-5443 (1991)
- [Asp74] D.E. Aspnes: „Optimizing precision of rotating-analyzer ellipsometers“, *J. Opt. Soc. Am.*, **64**, 639-646 (1974)
- [Asp79] D.E. Aspnes, J.B. Theeten, F. Hottier: „Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry“, *Phys. Rev. B*, **20**, 3292-3302 (1979)
- [Asp82] D.E. Aspnes: „Optical properties of thin films“, *Thin Solid Films*, **89**, 249-262 (1982)
- [Arc64] R.J. Archer, in „Ellipsometry in the Measurement of Surfaces and Thin Films“, Hrsg. E. Passaglia, R.R. Stromberg und J. Kruger, National Bureau of Standards, Misc. Publ. 256, US Government Printing Office, Washington (1964)
- [Awa97] M.A. Awan, V.L. Dimonie, L.K. Filippov, M.S. El-Aasser: „Adsorption Kinetics of Amphiphatic Polystyrene-*block*-polybutadiene onto Silicon Wafer and Polystyrene Planar Surfaces“, *Langmuir*, **13**, 130-139 (1997)
- [Azz87] R.M.A. Azzam, N.M. Bashara: „Ellipsometry and polarized light“, Paperback Edition, North-Holland Personal Library, Elsevier Science B.V., Amsterdam (1987)
- [Bai89] C.D. Bain, E.B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G.M. Whitesides, R.G. Nuzzo: „Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold“, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 321-335 (1989)
- [Bas99] T. Bastuck: Diplomarbeit, Universität Heidelberg (1999)
- [Bay94] Bayer: ATI 819 d,e „Makrolon[®] Versuchsprodukt KU 1-1260“, 01.09.1994
- [Bay95] Bayer (B. Hardt, K. Konejung): PI 053 „Praxis Information – Trocknen“, 30.09.1995
- [Bay96] Bayer: ATI 672 d,e „Bestimmung des Trockenheitsgrades von Makrolon[®] durch den TVI-Test“, 01.11.1996
- [Bay97a] Bayer: ATI 8004 d,e „Makrolon[®] (PC); Makrolon 28xx-Typenreihe“, 29.08.1997
- [Bay97b] Bayer: ATI 8016 d,e „Makrolon[®] (PC); Makrolon CD 2005 und DP 1-1265“, 15.10.1997
- [Bay97c] Bayer: ATI 8001 d,e „Makrolon[®] (PC); Typenübersicht, Richtwerte“, 17.11.1997
- [Bei01] Datenbank des Beilstein Instituts für Literatur der organischen Chemie (2001)

- [Ben97] F. Bensebaa, R. Voicu, L. Huron, T.H. Ellis: „Kinetics of Formation of Long-Chain *n*-Alkanethiolate Monolayers on Polycrystalline Gold“, *Langmuir*, **13**, 5335-5340 (1997)
- [Ben00] C. Benecke, H. Seiberle, M. Schadt: „Determination of Director Distributions in Liquid Crystal Polymer-Films by Means of Generalized Anisotropic Ellipsometry“, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 525-531 (2000)
- [Ber93] Bergmann, Schaefer: „Lehrbuch der Experimentalphysik“, Band 3 „Optik“, 9. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1993)
- [Bir02] Birkenbach, Schultz, Ebert, Bayer AG, Uerdingen: interne Mitteilung 2002.04411 (2002)
- [Buc92] M. Buck, M. Grunze, F. Eisert, J. Fischer, F. Träger: „Adsorption kinetics of *n*-alkyl thiols on gold studied by second harmonic generation and x-ray photoelectron spectroscopy“, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10**, 926-929 (1992)
- [Che01] L. Cheng, P. Fenter, K.L. Nagy, M.L. Schlegel, N.C. Sturchio: „Molecular-Scale Density Oscillations in Water Adjacent to a Mica Surface“, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 156103 (2001)
- [Dan99] O. Dannenberger, M. Buck, M. Grunze: „Self-Assembly of *n*-Alkanethiols: A Kinetic Study by Second Harmonic Generation“, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 2202-2213 (1999)
- [DeB96] R.F. DeBono, G.D. Loucks, D. Della Manna, U.J. Krull: „Self-assembly of short and long-chain *n*-alkyl thiols onto gold surfaces: A real-time study using surface plasmon resonance techniques“, *Can. J. Chem.*, **74**, 677-688 (1996)
- [DFG94] Abschlußbericht zum DFG-Antrag zum Forschungsthema „Tribologische Wechselwirkungen zwischen Kunststoff und PVD-beschichteten metallischen Oberflächen“ (1994)
- [Ebe01] W. Ebert, Bayer AG, Uerdingen: persönliche Mitteilung (2001/2002)
- [Ele92] „Thermoelement-Interface für DMM“, *Elektor*, Nr. 7-8/92, 61 (1992)
- [Eli90] H.-G. Elias: „Makromoleküle“, Band 1 „Grundlagen“, 5. Auflage, Hüthig & Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, New York (1990)
- [Eli92] H.-G. Elias: „Makromoleküle“, Band 2 „Technologie“, 5. Auflage, Hüthig & Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, New York (1992)
- [Elm98] J.F. Elman, J. Greener, C.M. Herzinger, B. Johs: „Characterization of Biaxially-Stretched Plastic Films by Generalized Ellipsometry“, *Thin Solid Films*, **313-314**, 816-820 (1998)
- [Fic01] J. Fick: Diplomarbeit, Universität Heidelberg (2001)
- [Fic02] J. Fick: Dissertation, Universität Heidelberg, *in Vorbereitung*
- [Flo53] P.J. Flory: „Principles of Polymer Chemistry“, Cornell University Press, Ithaca, NY (1953)
- [Fos64] J.G. Foss, J.A. Schellman: „Measurement of Ultraviolet Indices of Refraction with a Differential Refractometer“, *J. Chem. Eng. Data*, **9**, 551-553 (1964)

- [Fru95] C. Fruböse, K. Doblhofer: „*In situ* Quartz-microbalance Study of the Self-assembly and Stability of Aliphatic Thiols on Polarized Gold Electrodes“, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 1949-1953 (1995)
- [Gen80] P.G. de Gennes: „Conformations of Polymers Attached to an Interface“, *Macromolecules*, **13**, 1069-1075 (1980)
- [Goo47] F. Goos, H. Hänchen: „Ein neuer und fundamentaler Versuch zur Totalreflexion“, *Ann. Physik*, **1**, 333-346 (1947)
- [Guo00] M. Guo, P. Diao, R. Tong: „Studies of Adsorption Kinetics and Defects of Self-assembled Thiol Monolayers on Gold by Capacitance Plane Plot“, *J. Chin. Chem. Soc.*, **47**, 1197-1203 (2000)
- [Hay02] T. Hayashi, A.J. Pertsin, M. Grunze: „Grand canonical Monte Carlo simulation of hydration forces between on-orienting and orienting structureless walls“, *J. Chem. Phys.*, **117**, *in Druck* (2002)
- [Her02] S. Herrwerth: Dissertation, Universität Heidelberg (2002)
- [Hil98] J.N. Hilfiker, C.M. Herzinger, C.L. Bungay, J.A. Woollam, J.F. Elman, „Optical characterization of anisotropic plastics“, *Optical Interference Coatings*, **9**, 190-192, OSA Technical Digest Series, Optical Society of America, Washington DC (1998)
- [Hil01] J.N. Hilfiker: „Spectroscopic Ellipsometry – Basics and Advanced Applications“, *Proceedings to 9th Seminar on Spectroscopic Ellipsometry*, Darmstadt (2001)
- [Him00] M. Himmelhaus, F. Eisert, M. Buck, M. Grunze: „Self-Assembly of n-Alkanethiol Monolayers. A Study by IR-Visible Sum Frequency Spectroscopy (SFG)“, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 576-584 (2000)
- [Him02a] M. Himmelhaus, T. Bastuck, S. Tokumitsu, M. Grunze, L. Livadaru, H.J. Kreuzer: „Growth of a polymer brush from solution“, *eingereicht* (2002)
- [Him02b] M. Himmelhaus et al.: Abschlußbericht zum Projekt „Spritzgußtechnik – Polymerverhalten im Grenzschichtbereich“ für Bayer AG, Leverkusen, *in Vorbereitung* (2002)
- [Hof92] H.J. Hoffmann, W.W. Jochs, G. Westenberger: „Use of the Sellmeier dispersion formula for optical glasses and practical implications“, *Proceedings-SPIE – The International Society for Optical Engineering*, **1780**, 304-314 (1992)
- [Hug91] C. Huguenard, R. Varoqui, E. Pefferkorn: „Kinetics of Block Copolymer Adsorption“, *Macromolecules*, **24**, 2226-2230 (1991)
- [Ish00] N. Ishida, T. Inoue, M. Miyahara, K. Higashitani: „Nano Bubbles on a Hydrophobic Surface in Water Observed by Tapping-Mode Atomic Force Microscopy“, *Langmuir*, **16**, 6377-6380 (2000)
- [Isr92] J. Israelachvili: „Interfacial forces“, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10**, 2961-2971 (1992)
- [Itt01] Itter, Schmitz, Voetz, Bayer AG, Leverkusen: interne Mitteilung ITT 137/2001 (2001)
- [Jac82] J.D. Jackson: „Klassische Elektrodynamik“, 2. Auflage, de Gruyter, Berlin, New York (1982)
- [Joh93] B. Johs: „Regression calibration method for rotating element ellipsometers“, *Thin Solid Films*, **234**, 395-398 (1993)

- [Jun98] C. Jung, O. Dannenberger, Y. Xu, M. Buck, M. Grunze: „Self-Assembled Monolayers from Organosulfur Compounds: A Comparison between Sulfides, Disulfides and Thiols“, *Langmuir*, **14**, 1103-1107 (1998)
- [Jun00] L.S. Jung, C.T. Campbell: „Sticking Probabilities in Adsorption of Alkanethiols from Liquid Ethanol Solution onto Gold“, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 11168-11178 (2000)
- [Kam80] A. Kaminski: „Entformung“ in „Spritzgießtechnik“, Reihe Ingenieurwissen, VDI-Verlag, Düsseldorf (1980)
- [Ked94] J.L. Keddie, R.A.L. Jones, R.A. Cory: „Interface and surface effects on the glass-transition temperature in thin polymer films“, *Faraday Discuss.*, **98**, 219-230 (1994)
- [Ked95] J.L. Keddie, R.A.L. Jones: „Depression of the glass transition temperature in ultra-thin, grafted polystyrene films“, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **366**, 183-188 (1995)
- [Kim93] Y.-T. Kim, R.L. McCarley, A.J. Bard: „Observation of n-Octadecanethiol Multilayer Formation from Solution onto Gold“, *Langmuir*, **9**, 1941-1944 (1993)
- [Kim01] J.H. Kim, J. Jang, W.-C. Zin: „Thickness dependence of the glass transition temperature in thin polymer films“, *Langmuir*, **17**, 2703-2710 (2001)
- [Kon99] H. Kondoh, C. Kodama, H. Sumida, H. Nozoye: „Molecular processes of adsorption and desorption of alkanethiol monolayers on Au(111)“, *J. Chem. Phys.*, **111**, 1175-1184 (1999)
- [Kre95] H.J. Kreuzer: „Sticking of rare gases: The effect of lateral interactions“, *Surf. Sci.*, **344**, L1264-L1270 (1995)
- [Lan64] H. Landolt: „Ueber den Einfluß der atomistischen Zusammensetzung C, H, und O-haltiger flüssiger Verbindungen auf die Fortpflanzung des Lichtes“, *Ann. d. Physik*, **122**, 545-563 (1864)
- [Lee91] F.A.M. Leermakers, A.P. Gast: „Block Copolymer Adsorption Studied by Dynamic Scanning Angle Reflectometry“, *Macromolecules*, **24**, 718-730 (1991)
- [Lee94] S.H. Lee, P.J. Rossky: „A comparison of the structure and dynamics of liquid water at hydrophobic and hydrophilic surfaces – a molecular dynamics simulation study“, *J. Chem. Phys.*, **100**, 3334-3345 (1994)
- [Liv02] L. Livadaru, H.J. Kreuzer, *in Vorbereitung* (2002)
- [Men81] G. Menges, H. Bangert: „Messung von Haftreibungskoeffizienten zur Ermittlung von Öffnungs- und Entformungskräften bei Spritzgießwerkzeugen“, *Kunststoffe*, **71**, 9, 552-557 (1981)
- [Mer02] Mercedes-Benz: „Die Limousinen der C-Klasse“, DaimlerChrysler AG, Stuttgart (2002)
- [Mil91] S.T. Milner: „Polymer Brushes“, *Science*, **251**, 905-914 (1991)
- [Mot91] H. Motschmann, M. Stamm, C. Toprakcioglu: „Adsorption Kinetics of Block Copolymers from a Good Solvent: A Two-Stage Process“, *Macromolecules*, **24**, 3681-3688 (1991)

- [Mun90] M.R. Munch, A.P. Gast: „A Study of Block Copolymer Adsorption Kinetics via Internal Reflection Interferometry“, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 1341-1348 (1990)
- [Num88] W.H. Press: „Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing“, Cambridge University Press (1988)
- [Oha02] „Optische Gläser – Technische Informationen“, Ohara GmbH, Hofheim (2002)
- [OuY91] H.D. Ou-Yang, Z.H. Gao: „A Pancake-to-Brush Transition in Polymer Adsorption“, *J. Phys. II*, **1**, 1375-1385 (1991)
- [Pal85] E.D. Palik: „Handbook of Optical Constants of Solids“, Academic Press, New York (1985)
- [Pel97] E. Pelletier, A. Stamouli, G.F. Belder, G. Hadziioannou: „Adsorption Kinetics of an Asymmetric Diblock Copolymer: A Surface Forces Apparatus Study“, *Langmuir*, **13**, 1884-1886 (1997)
- [Per99] A. Pertsin et al.: „An XPS study of the Ni/(polycarbonate+1000 ppm triphenylphosphane) interface“, Bericht für Bayer AG, Leverkusen (1999)
- [Pet96] K.A. Peterlinz, R. Georgiadis: „In Situ Kinetics of Self-Assembly by Surface Plasmon Resonance Spectroscopy“, *Langmuir*, **12**, 4731-4740 (1996)
- [Por87] M.D. Porter, T.B. Bright, D.L. Allara, C.E.D. Chidsey: „Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 4. Structural Characterization of *n*-Alkyl Thiol Monolayers on Gold by Optical Ellipsometry, Infrared Spectroscopy, and Electrochemistry“, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3559-3568 (1987)
- [Pri93] K.L. Prime, G.M. Whitesides: „Adsorption of Proteins onto Surfaces Containing End-Attached Oligo(ethylene oxide): A Model System Using Self-Assembled Monolayers“, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10714-10721 (1993)
- [Ren64] R.H. Renard: „Total Reflection: A New Evaluation of the Goos-Hänchen Shift“, *J. Opt. Soc. Amer.*, **54**, 1190-1197 (1964)
- [Röm95] „CD Römpp“, 9. Auflage des Römpp Chemie Lexikons auf CD-ROM (v1.0), Hrsg. J. Falbe und M. Regitz, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1995)
- [Rew30] Rewadikar, Watson, *J. Indian Inst. Sci. Sect. A*, **13**, 133 (1930)
- [Sas01] A. Sassella, A. Borghesi, T. Wagner, J. Hilfiker: „Generalized anisotropic ellipsometry applied to an organic single crystal: Potassium acid phthalate“, *J. Appl. Phys.*, **90**, 3838-3842 (2001)
- [Sav50] Savary, *Ann. Fac. Sci. Marseille*, **20**, 39-59 (1950)
- [Schi97] K. Schillén, P.M. Claesson, M. Malmsten, P. Linse, C. Booth: „Properties of Poly(ethylene oxide)-Poly(butylene oxide) Diblock Copolymers at the Interface between Hydrophobic Surfaces and Water“, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 4238-4252 (1997)
- [Scho96] „Schott '96 Katalog Optisches Glas“, Schott Glaswerke, Mainz (1996)
- [Scho99] „Sortiment 2000 – Katalog Optisches Glas“, Schott Glas, Mainz (1999)
- [Schr00] F. Schreiber: „Structure and growth of self-assembling monolayers“, *Prog. Surf. Sci.*, **65**, 151-256 (2000)

- [Schu96] M. Schubert: „Polarization-dependent optical parameters of arbitrarily anisotropic homogeneous layered systems“, *Phys. Rev. B*, **53**, 4265-4274 (1996)
- [Schu98] M. Schubert: „Generalized ellipsometry and complex optical systems“, *Thin Solid Films*, **313-314**, 323-332 (1998)
- [Schw01] D.K. Schwartz: „Mechanisms and Kinetics of Self-Assembled Monolayer Formation“, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **52**, 107-137 (2001)
- [See00] Y.-K. See, J. Cha, T. Chang, M. Ree: „Glass Transition Temperature of Poly(*tert*-butyl methacrylate) Langmuir-Blodgett Film and Spin-Coated Film by X-ray Reflectivity and Ellipsometry“, *Langmuir*, **16**, 2351-2355 (2000)
- [Sig02] Sigma-Aldrich, Technical Library, <http://www.sigmaaldrich.com> (2002)
- [Spe01] L.H. Sperling: „Introduction to Physical Polymer Science“, 3. Ausgabe, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA (2001)
- [Sta22] H. Staudinger, J. Fritsch, *Helv. Chim. Acta*, **5**, 785 (1922)
- [Str01] M. Strobel: Dissertation, Universität Heidelberg (2001)
- [Tam97] K. Tamada, M. Hara, H. Sasabe, W. Knoll: „Surface Phase Behavior of *n*-Alkanethiol Self-Assembled Monolayers Adsorbed on Au(111): An Atomic Force Microscope Study“, *Langmuir*, **13**, 1558-1566 (1997)
- [Tas89] J.F. Tassin, R.L. Siemens, W.T. Tang, G. Hadziioannou, J.D. Swalen, B.A. Smith: „Kinetics of Adsorption of Block Copolymers Revealed by Surface Plasmons“, *J. Phys. Chem.*, **93**, 2106-2111 (1989)
- [Tho98] D.W. Thompson, M.J. DeVries, T.E. Tiwald, J.A. Woollam: „Determination of optical anisotropy in calcite from ultraviolet to mid-infrared by generalized ellipsometry“, *Thin Solid Films*, **313-314**, 341-346 (1998)
- [Tok02] S. Tokumitsu, A. Liebich, S. Herrwerth, W. Eck, M. Himmelhaus, M. Grunze: „Grafting of Alkanethiol-terminated Poly(ethylene glycol) on Gold“, *Langmuir*, in *Druck* (2002)
- [Tom93] H.G. Tompkins: „A user's guide to ellipsometry“, Academic Press, Inc., San Diego, CA, USA (1993)
- [Tom99] H.G. Tompkins, W.A. McGahan: „Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry: A User's Guide“, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA (1999)
- [Tre65] Treboganov et al., *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, **1**, 1604 (1965)
- [Tsu18] Tsujimoto, *Chem. Zentralbl.*, **89 I**, 639 (1918)
- [Tyr01] J.W.G. Tyrrell, P. Attard: „Images of Nanobubbles on Hydrophobic Surfaces and Their Interactions“, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 176104 (2001)
- [Ulm96] A. Ulman: „Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers“, *Chem. Rev.*, **96**, 1533-1554 (1996)
- [Wag99] T. Wagner, L.O.T.-Oriol GmbH & Co. KG, Darmstadt: persönliche Mitteilung (1999)
- [Wag01] T. Wagner, A. Sassella, A. Borghesi, J. Hilfiker, K. Skjonnemand: „Generalized Anisotropy Ellipsometry Applied to an Organic Single Crystal, Potassium Acid Phthalate (KAP), and to Splayed LC Films“, *Proceedings to 9th Seminar on Spectroscopic Ellipsometry*, Darmstadt (2001)

- [Woo98a] „Hardware Manual: M-44™ Ellipsometer“, J.A. Woollam Co., Inc., Lincoln, NE, USA (1998)
- [Woo98b] „Guide to Using: WVASE32™“, J.A. Woollam Co., Inc., Lincoln, NE, USA (1998)
- [Xu98] S. Xu, S.J.N. Cruchon-Dupeyrat, J.C. Garno, G.-Y. Liu, G.K. Jennings, T.-H. Yong, P.E. Laibinis: „*In situ* studies of thiol self-assembly on gold from solution using atomic force microscopy“, *J. Chem. Phys.*, **108**, 5002-5012 (1998)
- [Yam98] R. Yamada, K. Uosaki: „*In Situ* Scanning Tunneling Microscopy Observation of the Self-Assembly Process of Alkanethiols on Gold(111) in Solution“, *Langmuir*, **14**, 855-861 (1998)
- [Zec94] Zecchini, *Gazz. Chim. Ital.*, **24 I**, 34-37 (1894)
- [Zol97] M. Zolk: Diplomarbeit, Universität Heidelberg (1997)

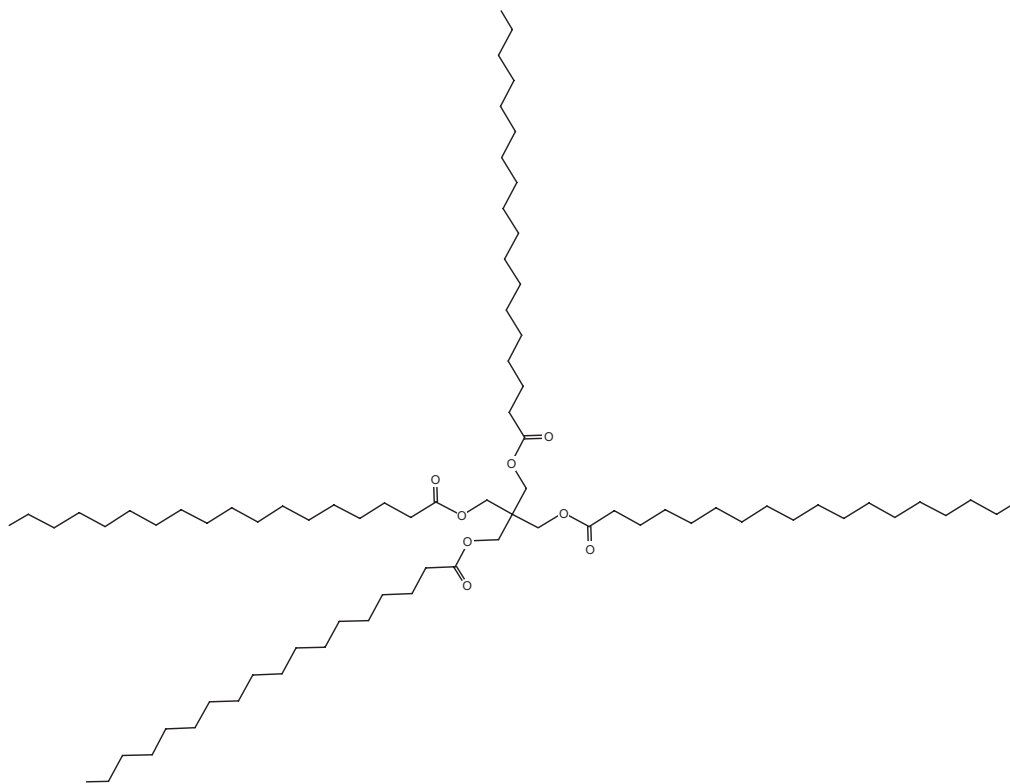
7 Anhang

7.1 Additive

Die folgenden chemischen und physikalischen Daten wurden [Bei01] entnommen (mit Ausnahme von 7.1.6).

7.1.1 PETS

Pentaerythrittetrastearat:



Autoname: octadecanoic acid 3-octadecanoyloxy-2,2-bis-octadecanoyloxymethylpropyl ester

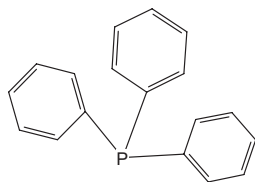
CAS-Nummer: 115-83-3

Summenformel: $C_{77}H_{148}O_8$

Brechungsindex: 1,4428 bei 589 nm, 80 °C [Sav50]

7.1.2 TPP

Triphenylphosphin:



<i>Autoname:</i>	triphenyl-phosphane
<i>CAS-Nummer:</i>	603-35-0, 58079-51-9
<i>Summenformel:</i>	$C_{18}H_{15}P$
<i>Brechungsindex:</i>	1,5918 bei 589 nm, 20 °C [Tre65] 1,52475 bei 589 nm, 69 °C [Zec94]

7.1.3 GMS

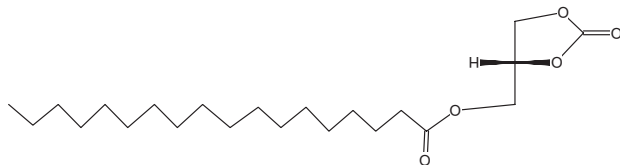
Glyzerinmonostearat:



<i>Autoname:</i>	octadecanoic acid 2,3-dihydroxy-propyl ester
<i>CAS-Nummer:</i>	123-94-4, 14811-92-8, 22610-61-3, 22610-63-5
<i>Summenformel:</i>	$C_{21}H_{42}O_4$
<i>Brechungsindex:</i>	1,44 bei 589 nm, 85,7 °C [Rew30]

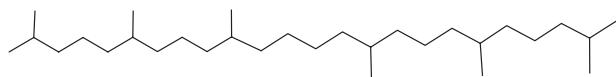
7.1.4 GMSC

GMS-Carbonat:



<i>Autoname:</i>	octadecanoic acid 2-oxo-[1,3]dioxolan-4-ylmethyl ester
<i>CAS-Nummer:</i>	22202-41-1, 68331-74-8, 71572-29-7
<i>Summenformel:</i>	$C_{22}H_{40}O_5$

7.1.5 Squalan



Autoname: 2,6,10,15,19,23-hexamethyl-tetracosane

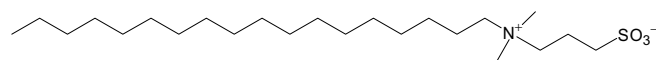
CAS-Nummer: 108-88-3, 111-01-3

Summenformel: C₃₀H₆₂

Brechungsindex: 1,4524±0,0007 bei 589 nm, 20 °C, Mittelwert der in [Bei01] angegebenen 9 Werte; z.B. 1,4525 bei 589 nm, 20 °C [Tsu18]

7.1.6 Ralufon DS

nach [Ebe01]:



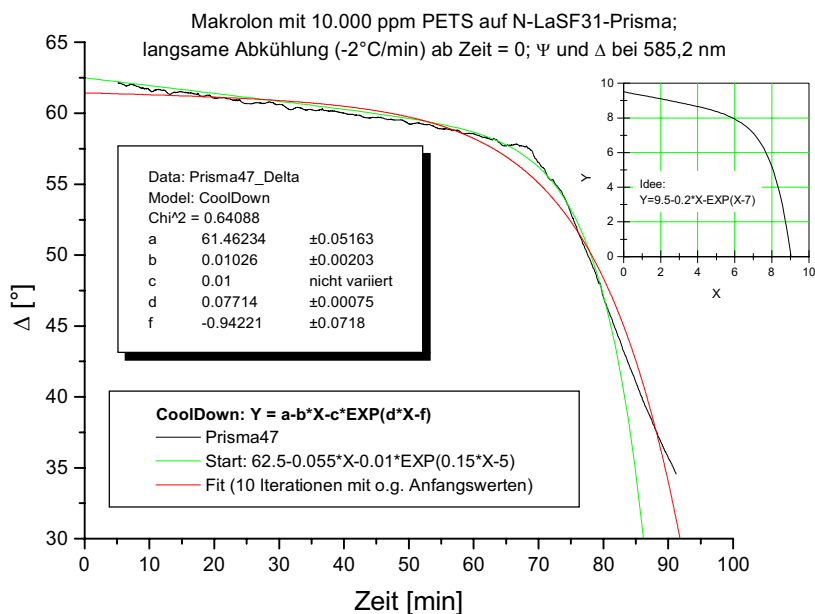
Summenformel: C₂₃H₄₉NO₃S

7.2 Empirische Modelle mit Fits für Δ bei Phasenübergang

Bei der Beschreibung der Ansätze wird im folgenden „x“ für die Zeit [min] verwendet!

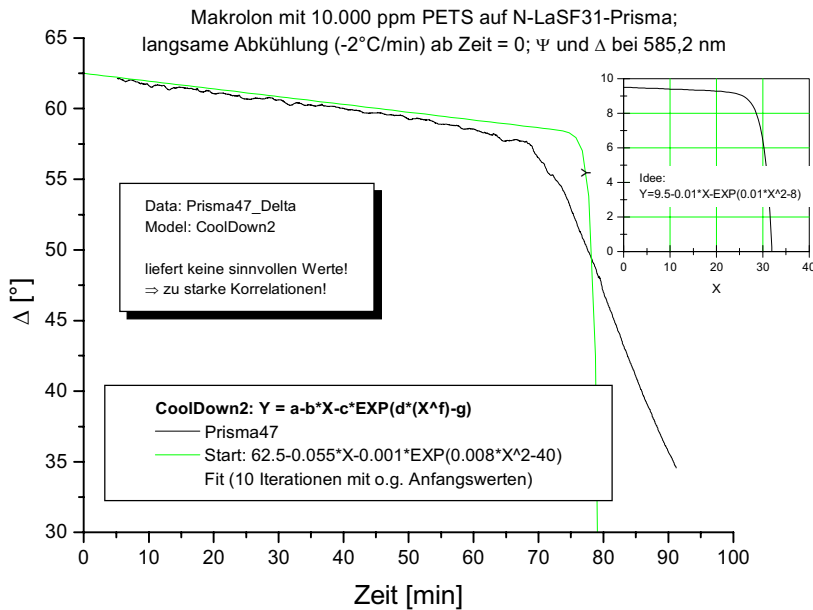
7.2.1 Modell 1: linearer + exponentieller Abfall

Ansatz: $\Delta(x) = a - bx - ce^{dx-f}$ mit Konstanten a, b, c, d, f .



7.2.2 Modell 2: linearer + stärkerer exponentieller Abfall

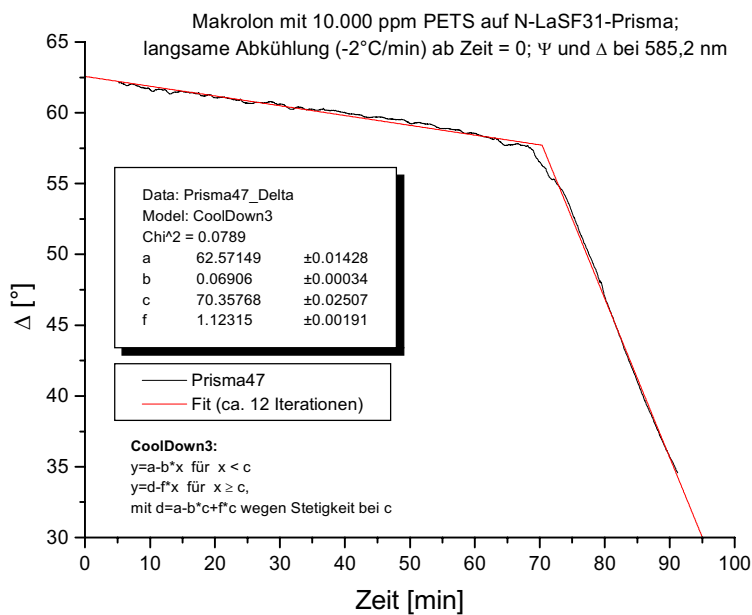
Ansatz: $\Delta(x) = a - bx - ce^{dx^f - g}$ mit Konstanten a, b, c, d, f, g .



7.2.3 Modell 3: zwei lineare Bereiche

$$\text{Ansatz: } \Delta(x) = \begin{cases} a - bx, & \text{falls } x < c \\ d - fx, & \text{falls } x \geq c \end{cases}$$

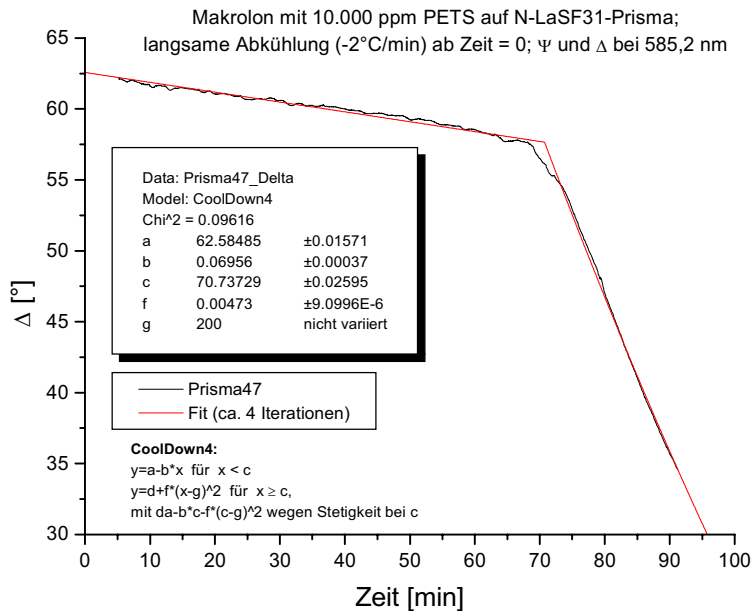
mit Konstanten a, b, c, d, f , wobei $d = a - bc + fc$, damit $\Delta(x)$ stetig bei c .



7.2.4 Modell 4: linearer + parabelförmiger Bereich

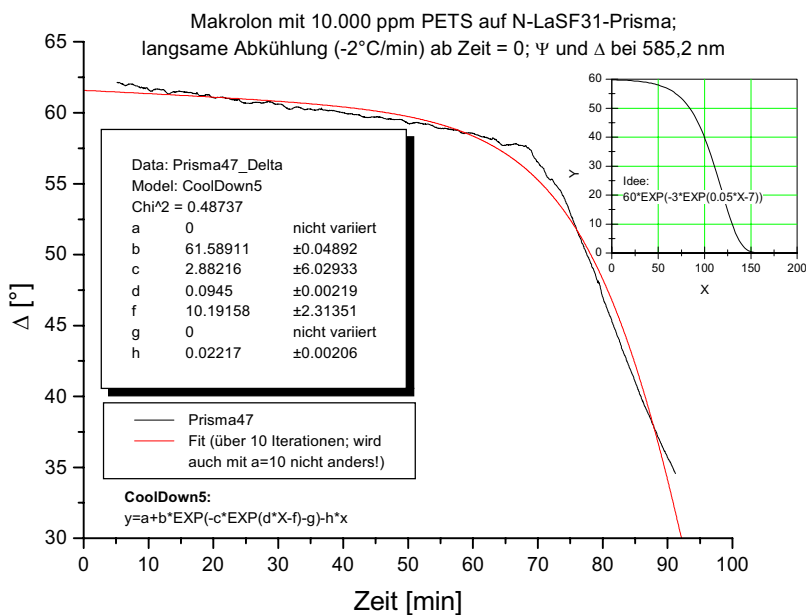
$$\text{Ansatz: } \Delta(x) = \begin{cases} a - bx, & \text{falls } x < c \\ d + f(x-g)^2, & \text{falls } x \geq c \end{cases}$$

mit Konstanten a, b, c, d, f, g , wobei $d = a - bc + f(c-g)^2$, damit $\Delta(x)$ stetig bei c .



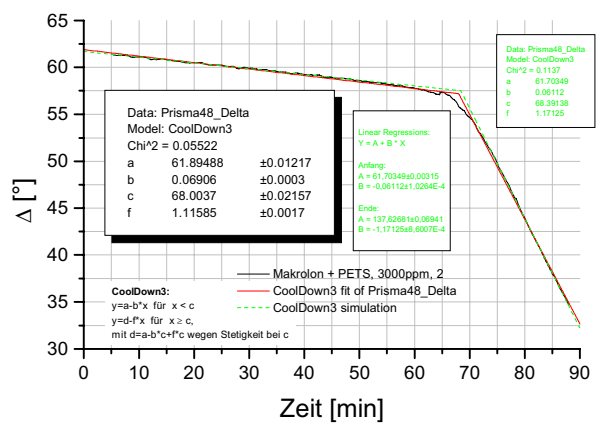
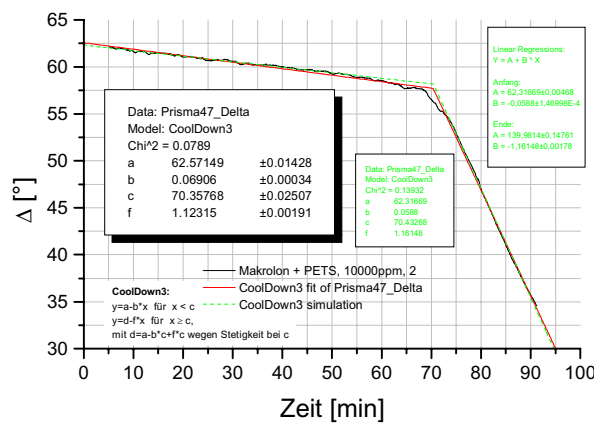
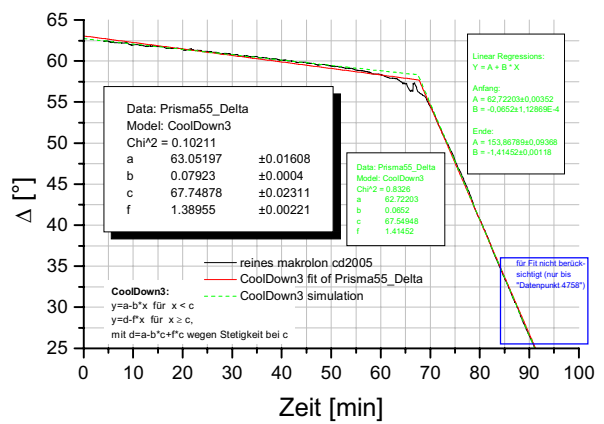
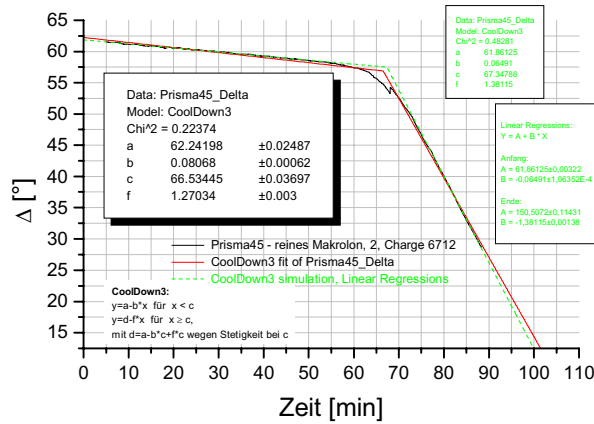
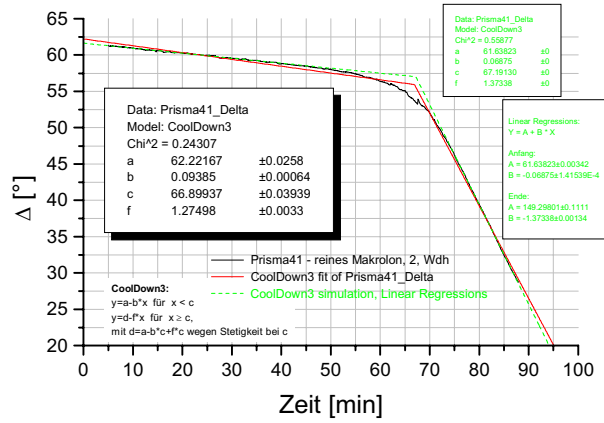
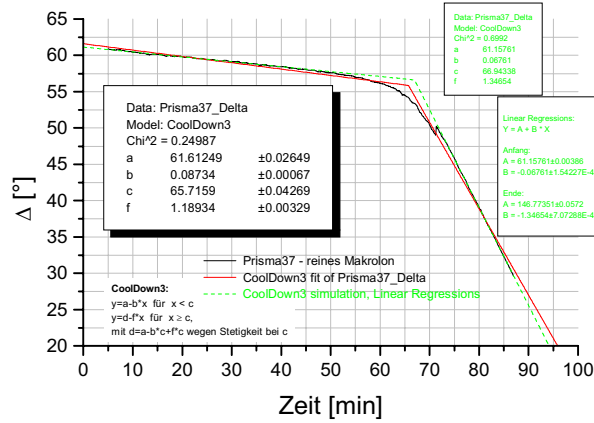
7.2.5 Modell 5: verschachtelte Exponentialfunktionen

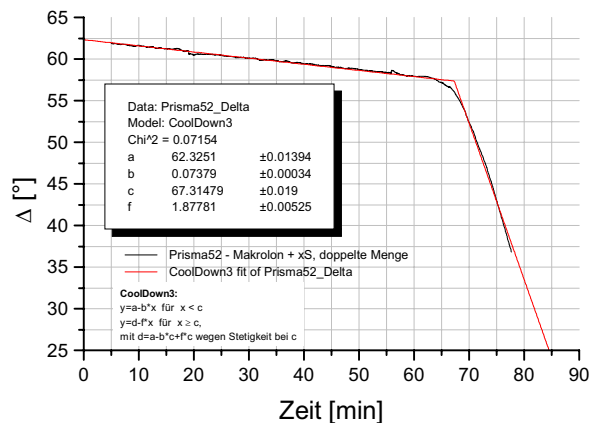
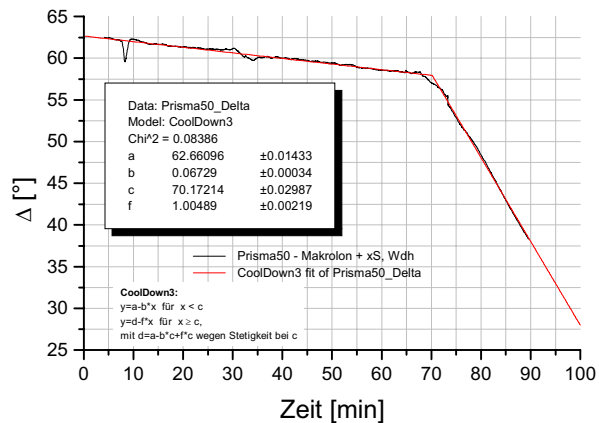
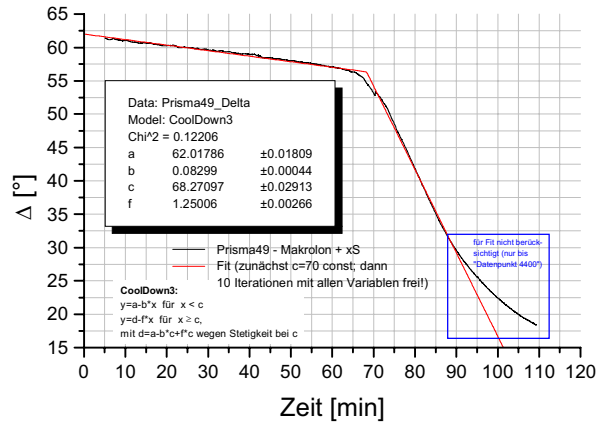
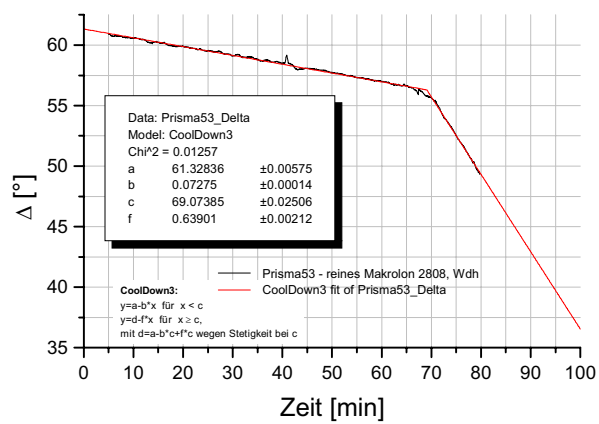
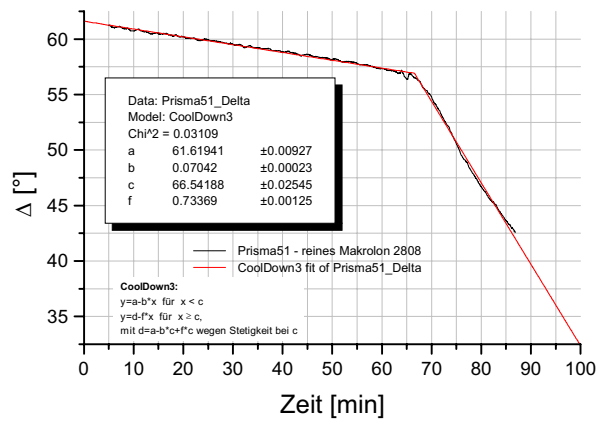
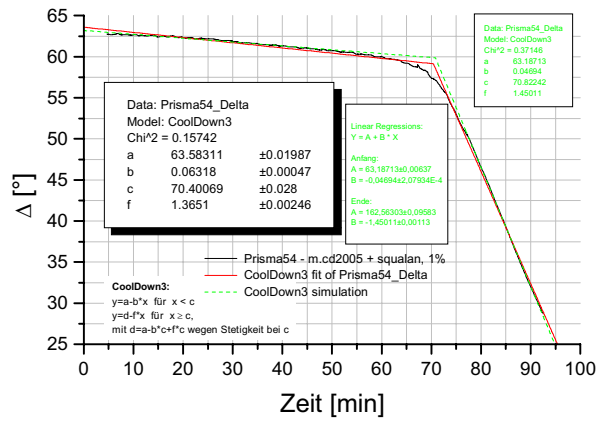
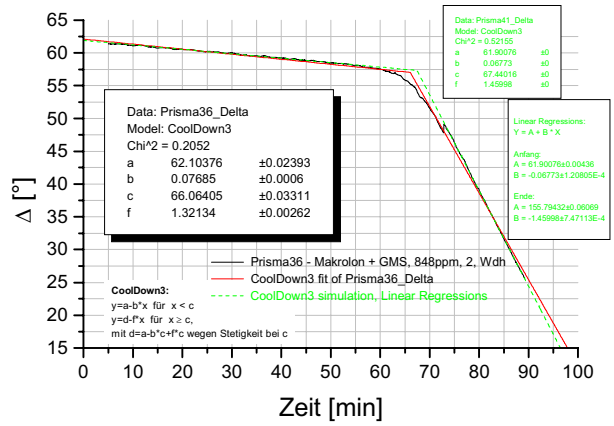
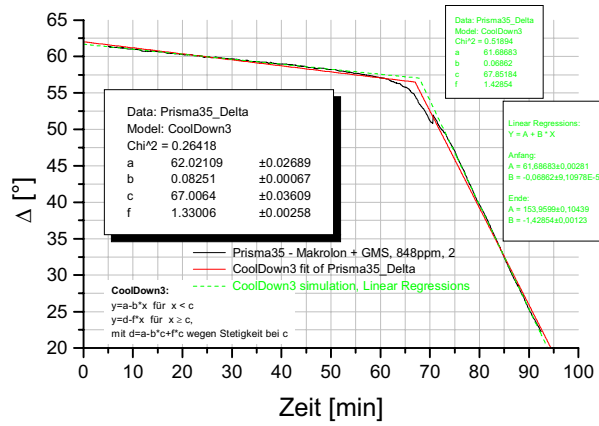
$$\text{Ansatz: } \Delta(x) = a + b e^{-c e^{d \cdot x - f} - g} - h x \text{ mit Konstanten } a, b, c, d, f, g, h.$$



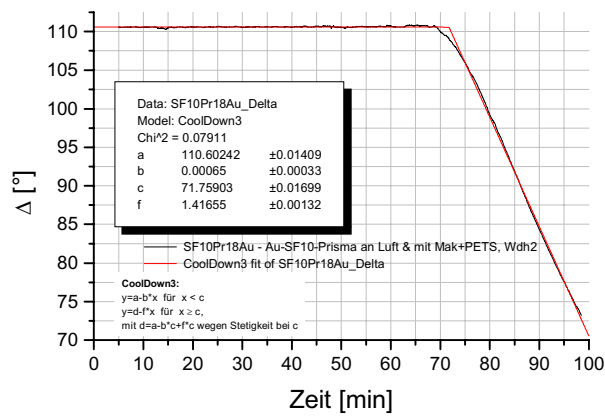
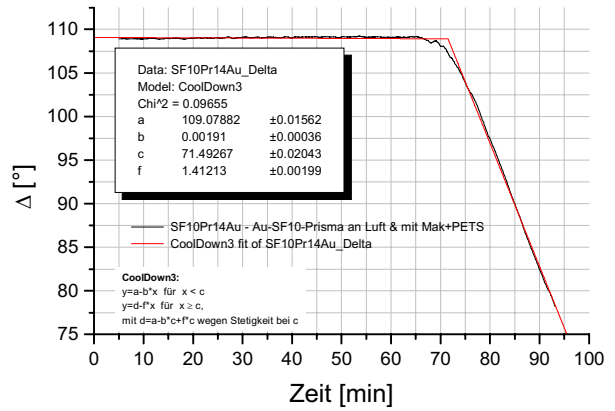
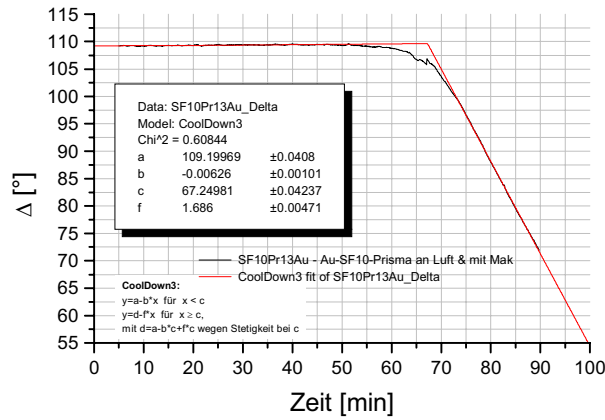
7.3 Fits zu den Phasenübergangsexperimenten

7.3.1 unbeschichtete Prismen

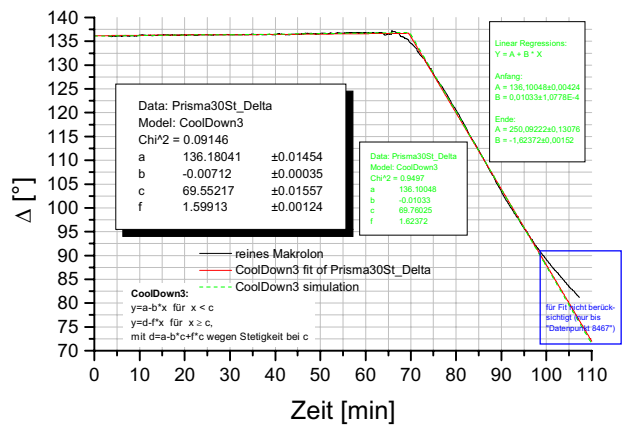
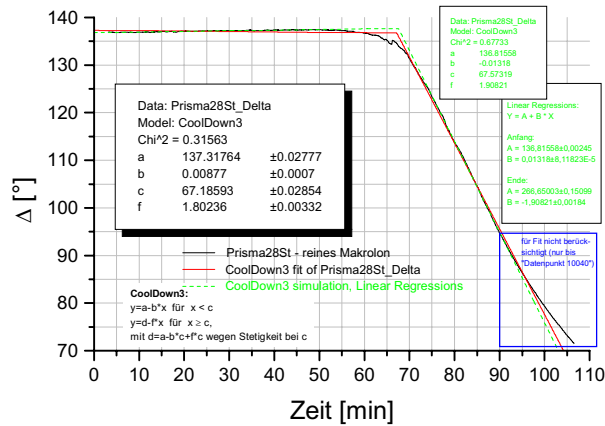


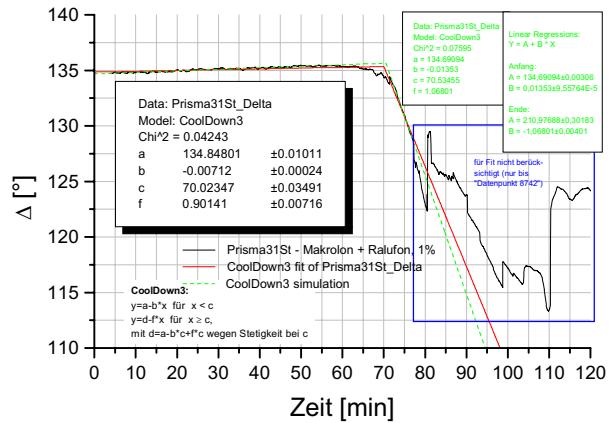
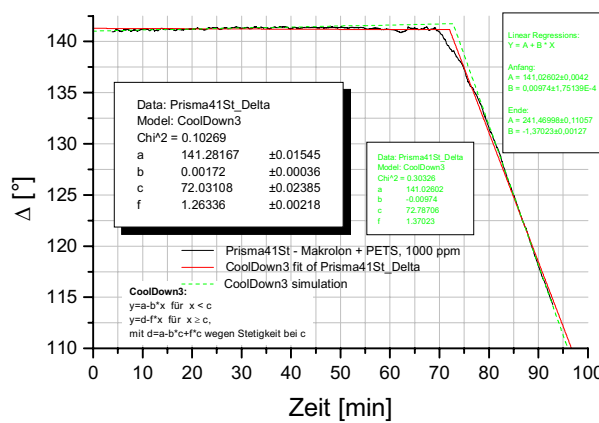
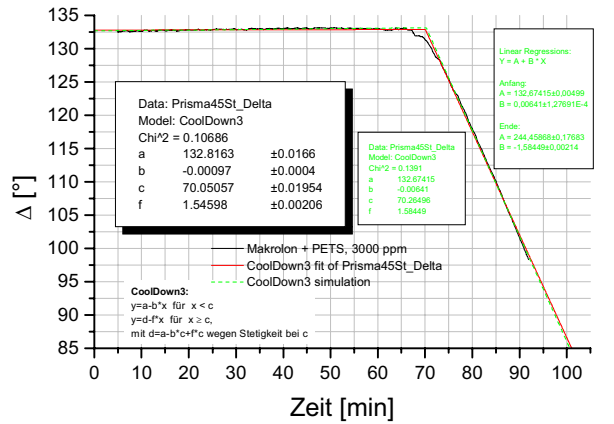
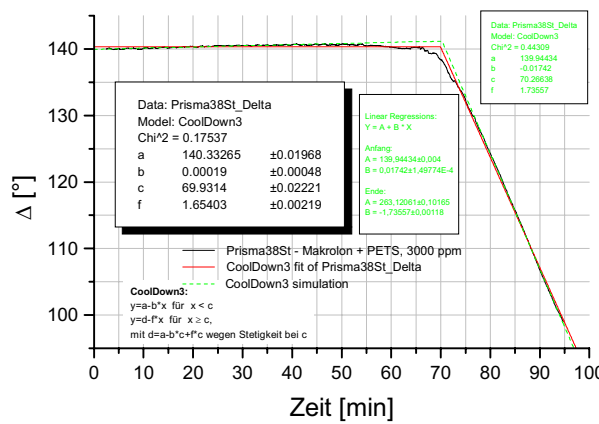
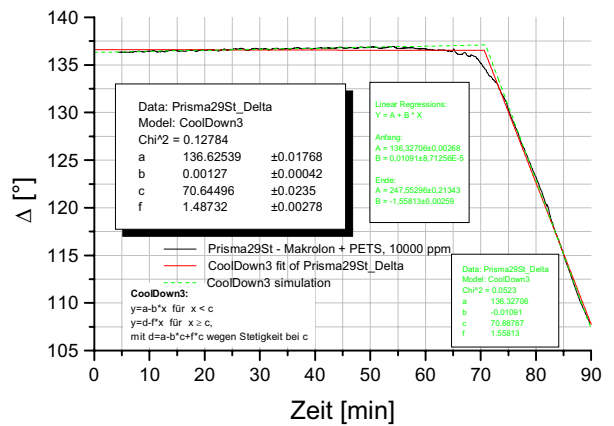
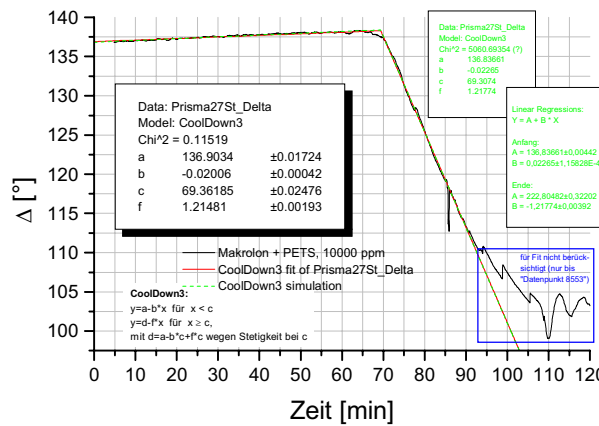
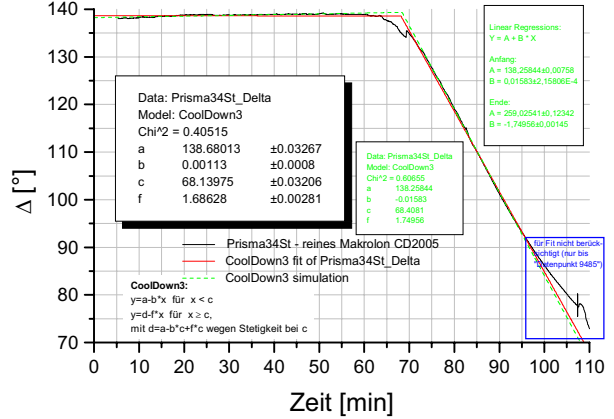
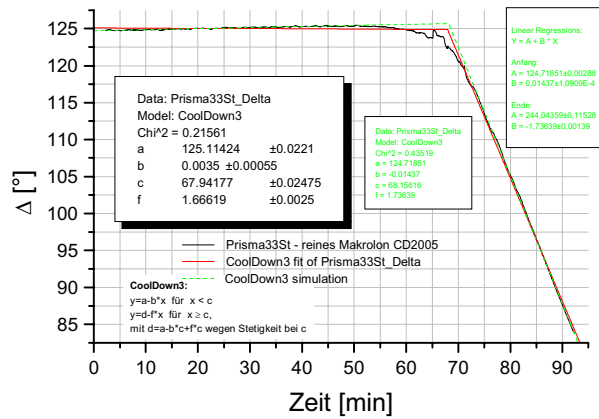


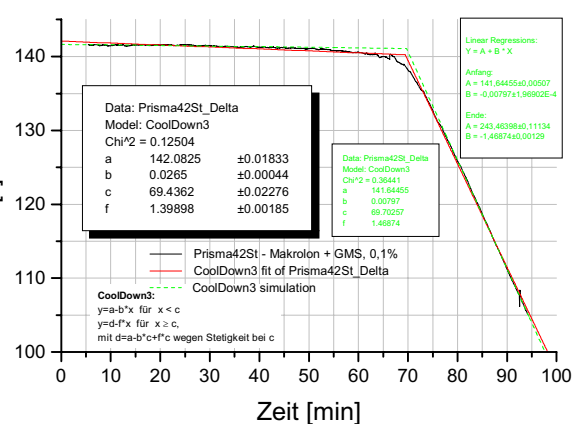
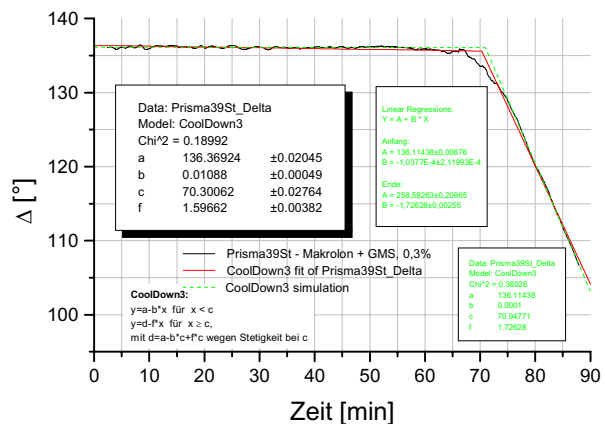
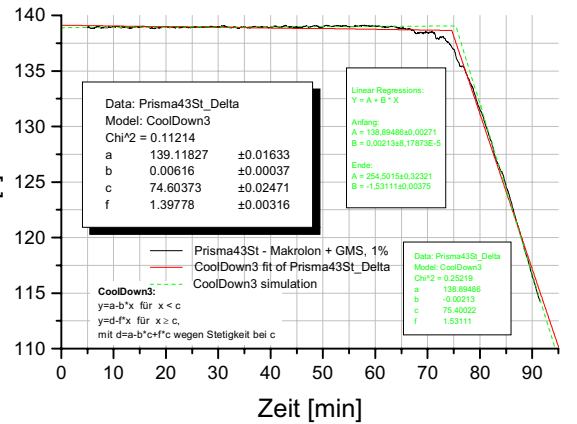
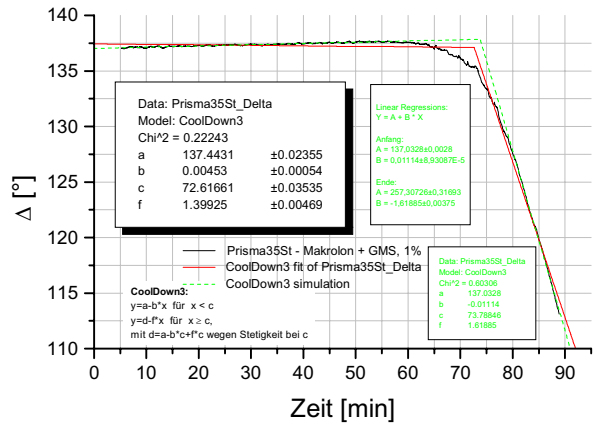
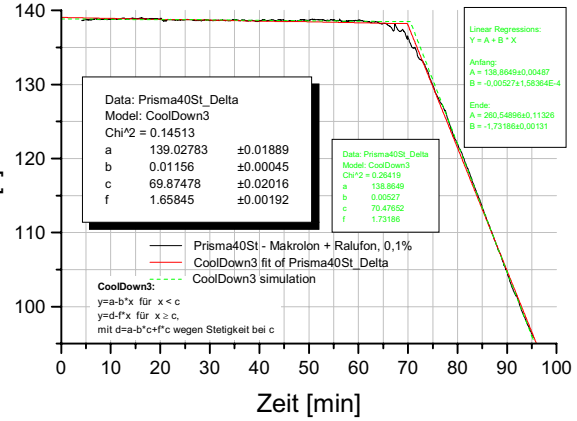
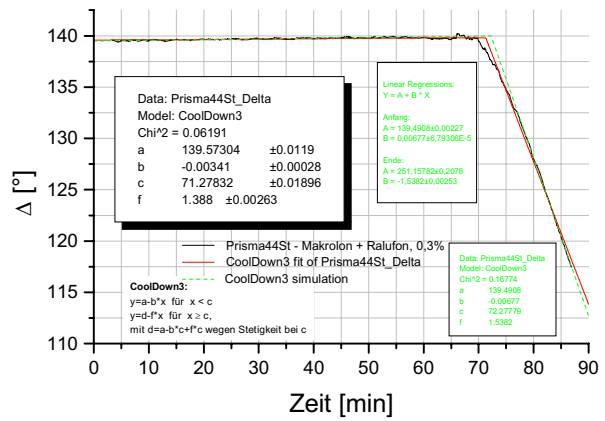
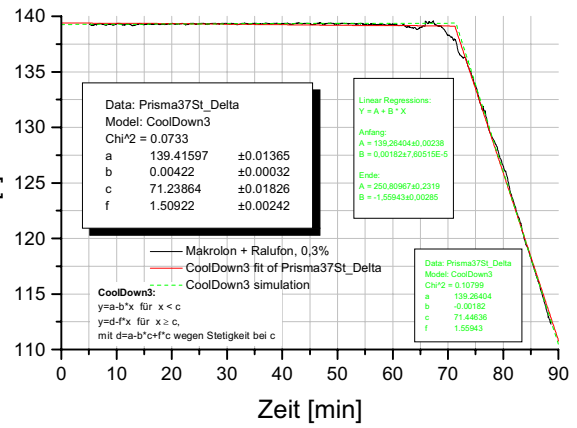
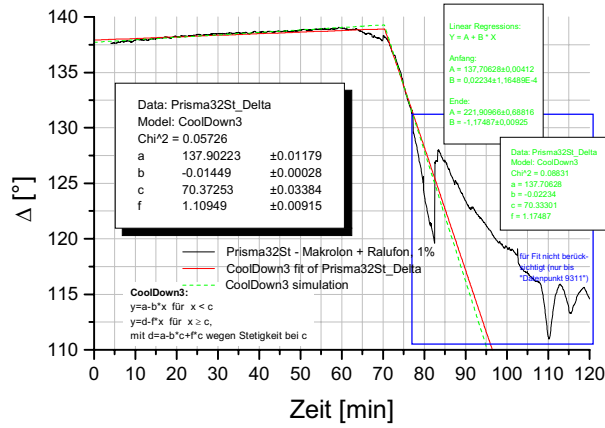
7.3.2 Au-bedampfte Prismen



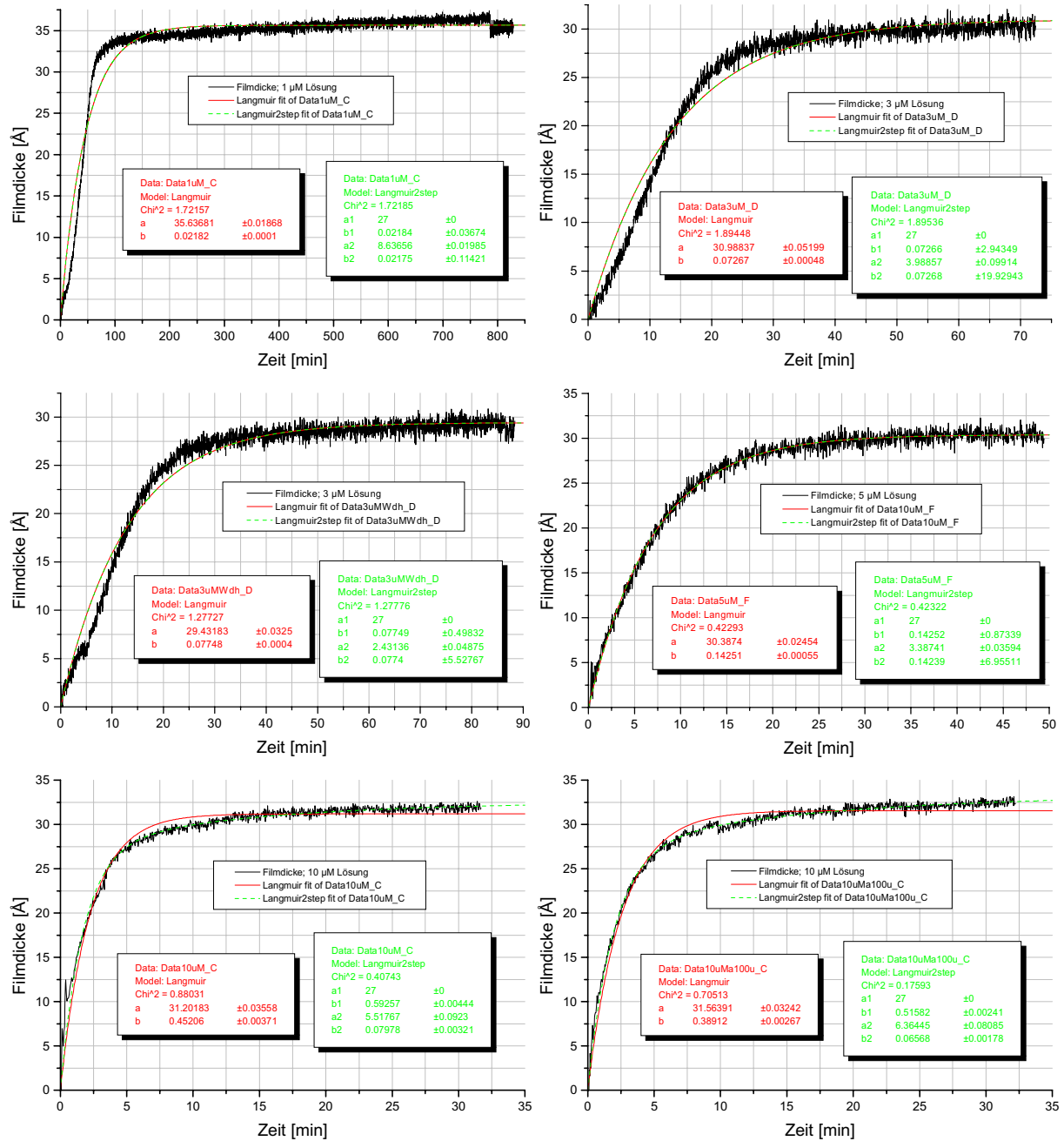
7.3.3 Stahl-besputterte Prismen

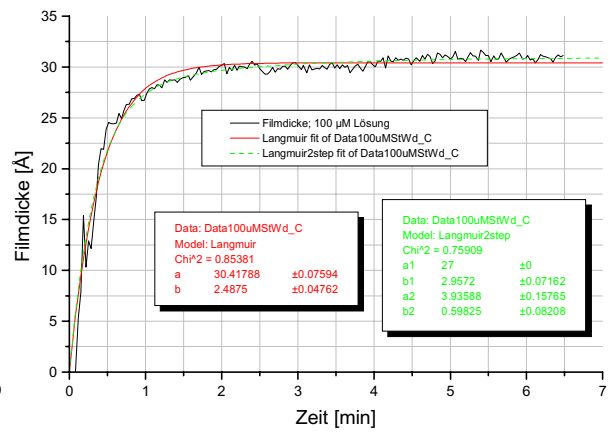
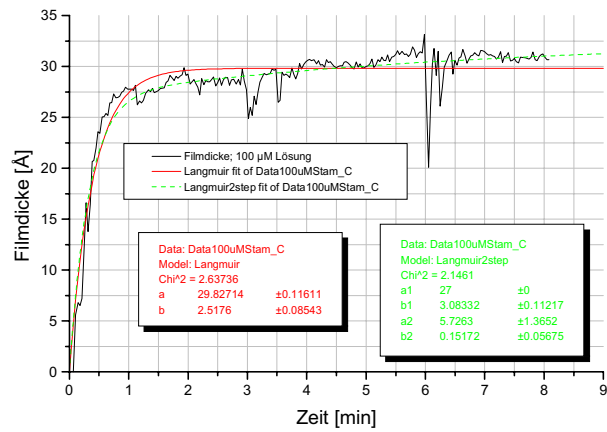
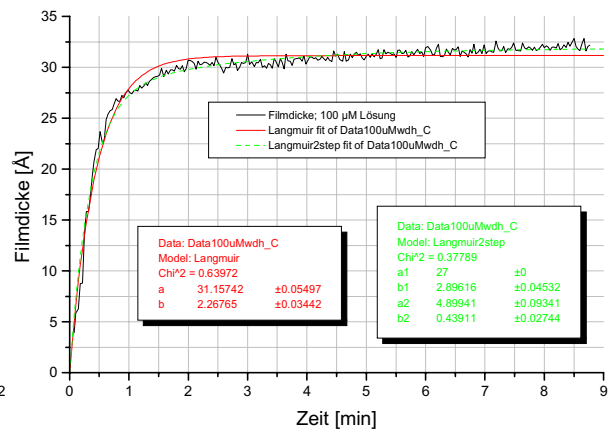
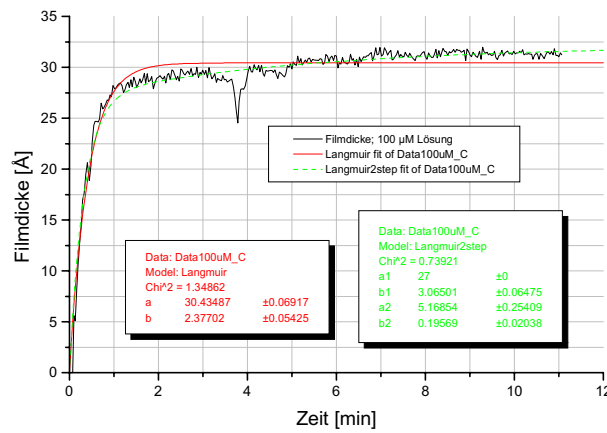
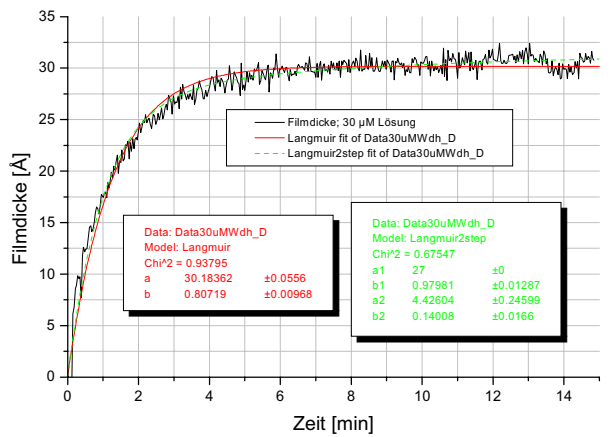
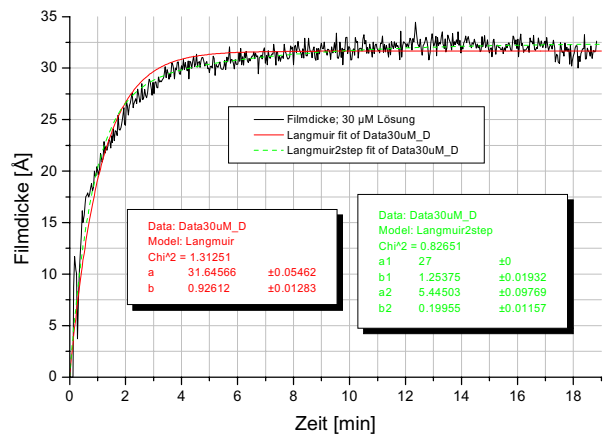
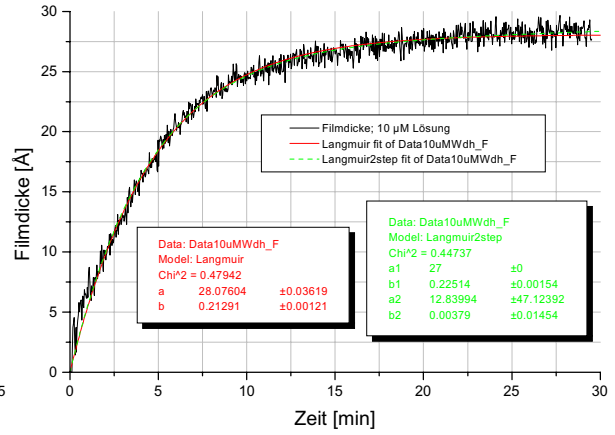
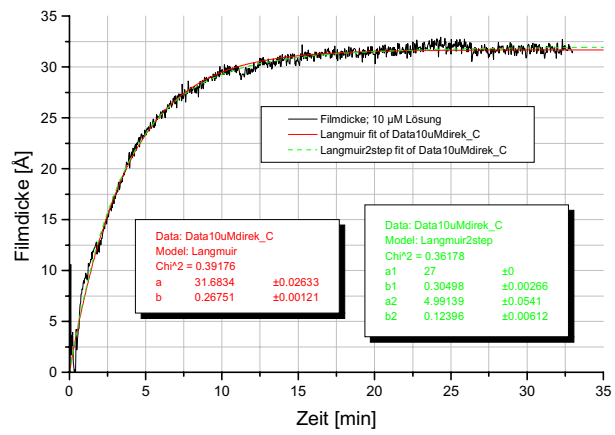






7.4 Fits zu den Thiol-Kinetik-Messungen





8 Danksagung

Ohne die Unterstützung vieler Personen wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen. Ich danke all denen, die in irgendeiner Weise – direkt oder indirekt – zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt

- Herrn Dr. habil. Manfred Buck und Herrn Dr. Michael Himmelhaus für die gute Betreuung, viele konstruktive Diskussionen und stetige Hilfsbereitschaft bei allen aufgetretenen Problemen; ersterem auch dafür, daß für ihn auch die räumliche Distanz zwischen St. Andrews und Heidelberg kein Problem war und letzterem auch für viele tatkräftige Unterstützungen im Labor. Auch Dr. Frank Eisert, meinem ehemaligen „Diplom-Betreuer“, danke ich für seine wertvolle Hilfe und Unterstützung in der Anfangsphase dieser Arbeit.
- Herrn Prof. Dr. Michael Grunze für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis bereits zur Diplomarbeit und die Möglichkeit, das damals angefangene Projekt in meiner Dissertation weiterzuführen.
- Herrn Prof. Dr. Bernhard Schramm für die großzügige Bereitschaft, die Zweitbegutachtung dieser Arbeit auch noch nach dem Ende seiner „offiziellen“ Dienstzeit bei der Universität Heidelberg zu übernehmen.
- der Bayer AG für die Möglichkeit, das Projekt überhaupt durchführen zu können. Insbesondere den Herren Dr. Matthias Voetz, Dr. Wolfgang Ebert, Dr. Martin Döbler und Dr. Joachim Genz von Bayer Leverkusen bzw. Bayer Uerdingen für die zur Verfügung gestellten Makrolon[®]-Compounds und alle damit verbundenen Informationen sowie die geführten konstruktiven Gespräche.
- dem gesamten Team der Feinmechanischen Werkstatt des Physikalisch-Chemischen Instituts, die fast alle Teile der Versuchsaapparaturen und Meßzellen gefertigt haben und somit die Grundlage dafür geschaffen haben, daß ich überhaupt meine Ideen in die Praxis umsetzen konnte. Ein besonderes Dankeschön auch an die Herren Werner Weis, Klaus Schmitt und Andreas Kreiter für die stets vorausgegangene fachkundige Beratung in allen Details.
- den Glasbläsern des Physikalisch-Chemischen Instituts, Herrn Hans Wolfbeisz und Herrn Klaus Erhardt, für die Bearbeitung aller möglichen Sonderwünsche in Glas und Keramik.
- den Elektronikern des Arbeitskreises Herrn Raimund Lehnert, Herrn Peter Jeschka, Herrn Günter Meinsch für die Hilfe bei allen elektronischen Problemen.
- Herrn Reinhold Jehle für die gute Zusammenarbeit in Sachen „1000 bar-Hochdruckzelle“, auch wenn sie in die vorliegende Arbeit nicht mit eingegangen ist.
- besonders auch Herrn Georg Albert für die Beschichtung unzähliger Wafer und Prismen mit allen möglichen Metallen sowie für die Ausführung der gezeigten AFM-Messungen.
- den Herren Dr. Sascha Herrwerth und Dr. Wolfgang Eck für die Synthese des verwendeten „PEG2000-SH“.
- den Chemikern in unserem Arbeitskreis, die ich als Physiker oft genug mit vermutlich banalen Fragen gelöchert habe, insbesondere Dr. Arndt Heerwagen, Dr. Thomas Felgenhauer, Jörg Fick und Dr. Matthias Schlörholz.

- unseren (Ex-)Hiwis Thorsten Staudt, Rolf Bühler und Fanny Caroline, die auch für mich den ein oder anderen Handgriff getan haben.
- allen derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern unserer „Laserspektroskopie“-Gruppe für das angenehme Arbeitsklima in „INF 229“ und die vielen kleinen Hilfen in den letzten Jahren, vom Büromaterialmitbringen bis hin zu psychologischer Aufmunterung in „experimentell schwierigen Zeiten“, insbesondere den bislang noch nicht erwähnten Damen Almuth Liebich, Gisela Kaltenpoth, Dr. Rongyao Wang und Herren Dr. Martin Strobel, Dr. Michael Zolk, Dr. Mathias Sinther, Rupert Konradi, Dr. Yitao Long und Dr. Shuzo Tokumitsu.
- auch den übrigen Mitgliedern des gesamten Arbeitskreises, von denen jeder auf seine Weise zum guten Klima im gesamten AK beigetragen hat und ebenfalls stets geholfen hatte, wo er/sie konnte; insbesondere danke ich Herrn Dr. Berthold Völkel, der mit seinem umfangreichen Wissen und praktischen Fähigkeiten immer ein kompetenter Ansprechpartner bei „außergewöhnlichen“ Problemen war.
- vor allem denjenigen, die mir schon mein Physik-Studium und nun auch diese Promotion durch ihre immerwährende Unterstützung überhaupt ermöglicht haben, insbesondere meiner Mutter Ingrid Bastuck.
- am meisten jedoch meiner lieben Frau Sonja, die in den letzten Jahren sehr viel Geduld bewiesen hat und immer Verständnis dafür hatte, wenn ich mal wieder die halbe Nacht im Labor statt zu Hause verbracht hatte und keine Zeit für Urlaub oder wenigstens ein ruhiges Wochenende hatte, weil ich mal wieder irgendwelche Messungen, Auswertungen oder Seminarvorträge fertig machen mußte, usw. Vielen Dank, Sonja!

Erklärung:

Ich versichere, daß ich die vorliegende Dissertation selbst verfaßt und mich keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe. Ich habe an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt.

Heidelberg, den 15. Oktober 2002