

Rasterkraftmikroskopie und Ellipsometrie

1 Zielstellung

Die im Versuch „Oberflächeninitiierte Polymerisation“ hergestellten Proben werden in diesem Versuch hinsichtlich ihrer Schichtdicken untersucht. Außerdem werden sie auf erzeugte Muster bzw. Strukturen auf den Oberflächen geprüft. Hierfür werden die Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*, AFM) und die Ellipsometrie herangezogen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Ellipsometrie

Eine häufig angewandte Methode zur Charakterisierung von dünnen Polymerschichten ist die Ellipsometrie (Abb. 1). Dabei handelt es sich um ein Messverfahren, welches die Reflexion von polarisiertem Licht im optischen Fernfeld und die dadurch hervorgerufene Änderung der Polarisation nutzt.¹ Die Ellipsometrie bietet dadurch ein nicht invasives Verfahren, das in der Lage ist, sowohl optische als auch dielektrische Konstanten, sowie die Schichtdicken verschiedener transluzenter Materialien zu bestimmen.¹

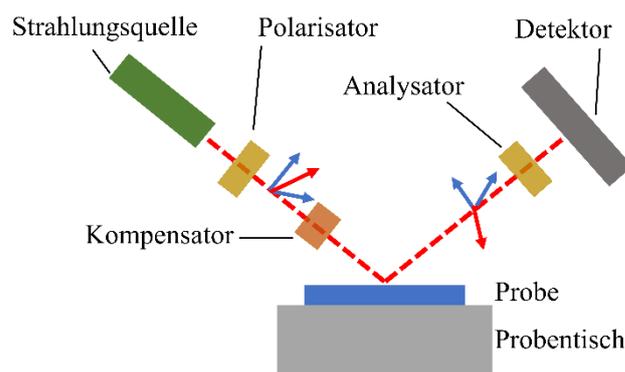


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines Ellipsometers [nach DIN¹].

Für das Verständnis des Messprinzips der Ellipsometrie ist die Kenntnis der ellipsometrischen Transfergrößen (Abb. 2) Psi (Ψ) und Delta (Δ) notwendig. Diese Werte entstammen der Betrachtung des Lichtstrahles als elektromagnetische Transversalwelle (in x-Richtung), die aus der Kombination zweier einzelner harmonischer Schwingungen (s-Schwingung, grün, in y-Richtung und p-Schwingung,

blau, in z-Richtung) entlang zweier zueinander senkrechter Achsen entsteht. Das Verhältnis der Amplituden der beiden Schwingungen (y_1 und z_1) wird durch den Term $\tan \Psi$ beschrieben. Hieraus kann Ψ als erste ellipsometrische Transfergröße extrahiert werden. Δ beschreibt die Phasenverschiebung der beiden harmonischen Schwingungen.^{1,2}

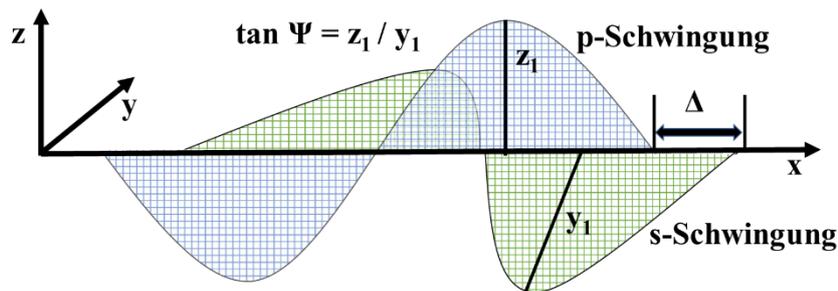


Abbildung 2: Schematische Darstellung von s-Schwingung (grün) und p-Schwingung (blau) und ellipsometrischen Transfergrößen Delta (Δ) und Psi (Ψ) [nach DIN¹].

In Abbildung 1 ist die schematische Darstellung eines Ellipsometers dargestellt. Die Lichtquelle sendet ein Spektrum in Richtung des Polarisators. Dieser filtert den Lichtstrahl, sodass linear polarisiertes Licht (Abb. 3, links) verbleibt, welches keine Phasenverschiebung aufweist. Dies hat zur Folge, dass der Amplitudenvektor des linear polarisierten Lichtes dauerhaft in einer Ebene liegt. Anschließend wird das linear polarisierte Licht im Kompensator durch ein $\lambda/4$ -Plättchen in zirkular polarisiertes Licht (Abb. 3, rechts) umgewandelt. Dabei wird der Lichtstrahl durch ein doppelbrechendes Material geleitet. Der Einstrahlwinkel von 45° hat zur Folge, dass sich eine der beiden harmonischen Schwingungen mit einer größeren Wellenlänge im doppelbrechenden Material fortpflanzt. Nach Austritt aus dem Kompensator ist dadurch eine Phasenverschiebung der beiden harmonischen Schwingung von 90° zu beobachten. Weiterhin sind die Amplituden der beiden harmonischen Schwingungen gleich groß. Der Amplitudenvektor des zirkular polarisierten Lichtes liegt dadurch nicht mehr in einer Ebene, sondern bewegt sich schraubenförmig mit konstanter Amplitude entlang der Ausbreitungsrichtung. Nach Reflexion des Lichtstrahles an den Grenzflächen in der Probe trifft dieser auf den Analysator, welcher den Strahl erneut filtert. Abschließend trifft der Strahl auf einen Detektor, der über die ellipsometrischen Transfergrößen die reflexionsbedingte Polarisationsänderung erfasst und an die Auswerteeinheit weitergibt.^{1,2}

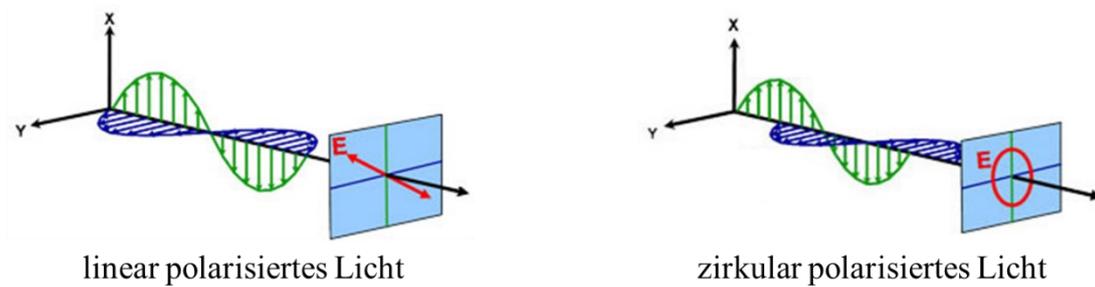


Abbildung 3: Schematische Darstellung von linear polarisiertem Licht (links) und zirkular polarisiertem Licht (rechts) [nach Fujiwara et al.²].

In der Auswerteeinheit findet eine Modellierung anhand der gemessenen Werte in Kombination mit den eingegebenen Konstanten statt. Für die Schichtdickenbestimmung ist anzumerken, dass die Wechselwirkung des Lichtes von der Weglänge innerhalb der Probe, dem Brechungsindex und dem Absorptionskoeffizienten abhängt.

2.2 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*, AFM) als Weiterentwicklung der Rastertunnelmikroskopie (engl. *surface tunnel microscopy*, STM) geht aus der Überlegung hervor, die Kräfte zwischen der Spitze des Lesekopfes (engl. *cantilever*) und der Oberfläche zu messen. Hierfür wird die starre Nadel der STM durch einen in z-Richtung flexiblen Lesekopf ersetzt. Auf die Oberseite des Lesekopfes ist ein Laserstrahl gerichtet. Die Auslenkung des Lesekopfes wird über die Änderung der Reflexion des Laserstrahls in einer Photodiode erfasst (Abb. 4).³

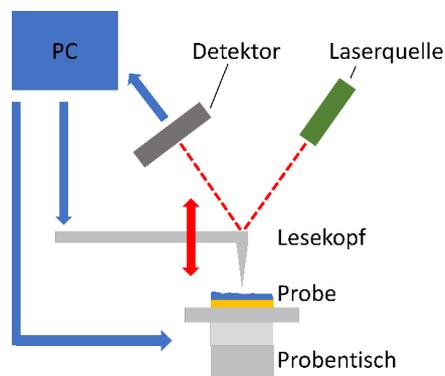


Abbildung 4: Schematische Abbildung eines Rasterkraftmikroskopes (AFM) [nach Voigtländer³].

Für die Durchführung einer Messung mit dem Rasterkraftmikroskop haben sich verschiedene Verfahren etabliert. Dazu zählt der statische Kontaktmodus, bei dem die Spitze des Lesekopfes in Kontakt mit der Oberfläche der Probe gebracht wird, sodass die Wechselwirkung zwischen der Spitze und der Probe gemessen werden kann. Heutzutage wird dieser Modus für AFM-Messungen in flüssigen Medien angewandt. Die weiter verbreitete Messmethode ist der dynamische kontaktfreie Modus. Hierbei schwingt der Lesekopf durch einen Piezoaktuator in einer definierten Eigenfrequenz. Durch Nähe zu der Oberfläche der Probe wird diese Eigenfrequenz beeinflusst, was über die Detektion des reflektierten Laserstrahls in ein Messsignal umgewandelt wird.³

Im Bereich der oberflächeninitiierten Polymerisation wird die Rasterkraftmikroskopie zur Charakterisierung dünner Polymerfilme angewandt. Beispielsweise kann das AFM dazu verwendet werden die Schichtdicke einer Polymerschicht zu bestimmen. Dafür wird der dünne Polymerfilm an einer Stelle entfernt und der Höhenunterschied zwischen Substrat und Polymerfilm gemessen. Weiterhin kann mit Hilfe einer Untersuchung des Quellverhaltens die Pflopfungsdichte von oberflächengebundenen Polymerketten ermittelt werden.⁴ Darüber hinaus erlaubt die Rasterkraftmikroskopie die Bestimmung der Rauheit von Oberflächen.⁵

3 Aufgabenstellung

Analysieren und vergleichen Sie die im Versuch die im Versuch „Oberflächeninitiierte Polymerisation“ hergestellten Proben auf ihre Topografie!

4 Durchführung

Die vorbereiteten Proben werden unter Anleitung des Assistenten im Ellipsometer analysiert. Parallel werden die Proben im AFM vermessen.

5 Kontrollfragen

- 1) Wie unterscheiden sich Ellipsometrie und AFM in Bezug auf die vermessene Probengröße?
- 2) Welche Erwartungen haben Sie für die im Versuch „Oberflächeninitiierte Polymerisationen“ erzeugten Proben, wenn diese im Flüssig-AFM vermessen werden?
- 3) Warum sollten die lithografisch erzeugten Proben nicht mit Ellipsometrie vermessen werden?

6 Literatur

- (1) Ellipsometrie - Teil 1: Grundlagen, 2018. <https://dx.doi.org/10.31030/2799141>.
- (2) Fujiwara, H. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*; John Wiley & Sons, 2007.
- (3) Voigtländer, B. *Scanning Probe Microscopy: Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy*; Springer, 2015.
- (4) Dehghani, E. S.; Du, Y.; Zhang, T.; Ramakrishna, S. N.; Spencer, N. D.; Jordan, R.; Benetti, E. M. Fabrication and Interfacial Properties of Polymer Brush Gradients by Surface-Initiated Cu (0)-Mediated Controlled Radical Polymerization. *Macromolecules* **2017**, *50* (6), 2436–2446.
- (5) Hafner, D.; Ziegler, L.; Ichwan, M.; Zhang, T.; Schneider, M.; Schiffmann, M.; Thomas, C.; Hinrichs, K.; Jordan, R.; Amin, I. Mussel-Inspired Polymer Carpets: Direct Photografting of Polymer Brushes on Polydopamine Nanosheets for Controlled Cell Adhesion. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (7), 1489–1494.