

ESTUDIO ELIPSOMÉTRICO DE PELÍCULAS DELGADAS DE POLIESTIRENO

Zeuz Montiel González*, Arturo Mendoza Galván y Gabriel Luna Bárcenas

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN - Unidad Querétaro, Libramiento Norponiente 2000, Fracc. Real de Juriquilla, 76230 Querétaro, Qro., México - zmontiel@gro.cinvestav.mx; amendoza@gro.cinvestav.mx; gluna@gro.cinvestav.mx

Abstract– Se depositaron películas de poliestireno sobre sustratos de silicio utilizando el método de inmersión. El depósito se realizó a partir de soluciones con diferentes concentraciones del polímero en dos tipos de disolvente: tolueno y tetrahidrofurano. El espesor (200-3000 nm) de las películas se controló variando la concentración en la solución y la velocidad de retiro del sustrato. La eliminación de disolvente remanente en las películas se realizó mediante tratamientos a 80 °C durante tiempos de hasta 6 horas. Esto último fue comprobado mediante espectroscopia infrarroja. Los espectros de reflectancia a incidencia normal en la región espectral UV-visible revelan que las películas son homogéneas. Realizando mediciones elipsométricas en las muestras poliestireno/silicio a diferentes temperaturas, se obtuvieron tanto el espesor como el índice de refracción de la película de poliestireno como función de la temperatura. Los resultados obtenidos muestran la posibilidad de determinar la temperatura de transición vítrea y el coeficiente de expansión térmica de polímeros por medios ópticos, así como su dependencia con el espesor inicial de la película.

Introducción. Las propiedades físicas de los polímeros han sido estudiadas ampliamente durante muchos años y en fechas más recientes se han abordado temas donde el control de su estructura -en escalas nanométricas, resulta de interés especial debido a que ciertos fenómenos pueden verse reforzados o bien comportamientos muy diferentes pueden aparecer. En sistemas ópticos y electrónicos, el control de la estructura de los materiales utilizados es fundamental para el buen desempeño de sus componentes^[1]. En las últimas dos décadas se han venido utilizando películas poliméricas para distintos fines en estas áreas^[2-4], siendo importante contar con un control adecuado de sus características tales como espesor y composición. Para películas delgadas, las técnicas ópticas son de gran utilidad debido a su alta precisión y sensibilidad para la determinación de diferentes parámetros ópticos y microestructurales^[5-7]. En particular, la espectroscopia elipsométrica es una técnica bien establecida para la caracterización de películas delgadas y debido a su alta sensibilidad puede determinar variaciones pequeñas en el espesor^[7]. En este trabajo se presentan los resultados del depósito de películas de poliestireno por inmersión, obteniendo diferentes espesores variando la velocidad de retiro y la concentración de polímero en la solución. Así también, utilizando elipsometría se determina la variación del espesor con la temperatura, lo que permite obtener el coeficiente de expansión térmica y la temperatura de transición vítrea, parámetros que pueden ser afectados por lo delgado de las películas.

Sección experimental. Poliestireno Mw = (≈130,000) de Polyscience Inc. fue disuelto en tolueno y THF ambos de grado reactivo (Baker) en distintas concentraciones. Se depositaron películas por inmersión sobre sustratos de silicio con orientación (100) (Atomergic), considerando cinco velocidades de retiro (5, 10, 15, 20 y 25 cm/min). Previo al depósito los sustratos se limpiaron con metanol y etanol grado reactivo. Las películas obtenidas fueron sometidas a un proceso de remoción de solvente remanente, que consiste en poner las muestras en un horno a 80 °C por 6 horas. Se obtuvieron

espectros de absorción infrarroja con un equipo FT-IR Spectrum GX Perkin Elmer. La calidad óptica de las películas se determinó a partir de los espectros de reflectancia obtenidos con un equipo FilmTtekTM 3000 (SCI, Inc.). Los espectros elipsométricos se obtuvieron con un equipo Uvisel-DH10 (Jobin Yvon) a un ángulo de incidencia de 70° y fueron analizadas con el software DeltaPsi 2. Para las mediciones a diferentes temperaturas se utilizó una celda provista de un sistema de calentamiento.

Resultados y discusión. En la figura 1 se presentan los espectros de infrarrojo de una película después del tratamiento térmico y del estándar de poliestireno. Se puede observar que las bandas en la muestra tratada no son tan intensas como en el estándar debido a que lo delgado de las películas, sin embargo, varias de las bandas características son distinguibles claramente. Las bandas adicionales se deben al sustrato de silicio.

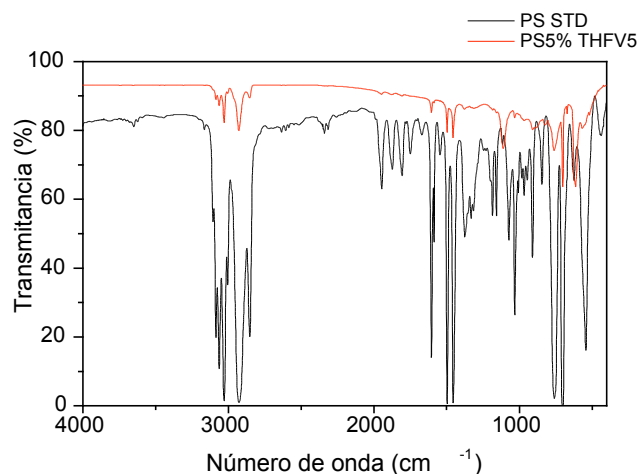


Figura 1. Espectros de infrarrojo utilizados para verificar la existencia de solvente en las películas.

Los espectros de reflectancia de muestras obtenidas para diferentes velocidades de retiro y concentraciones se muestran en la figura 2. El espectro común con máximos en longitudes de onda de 260 y 370 nm corresponde al sustrato de silicio.

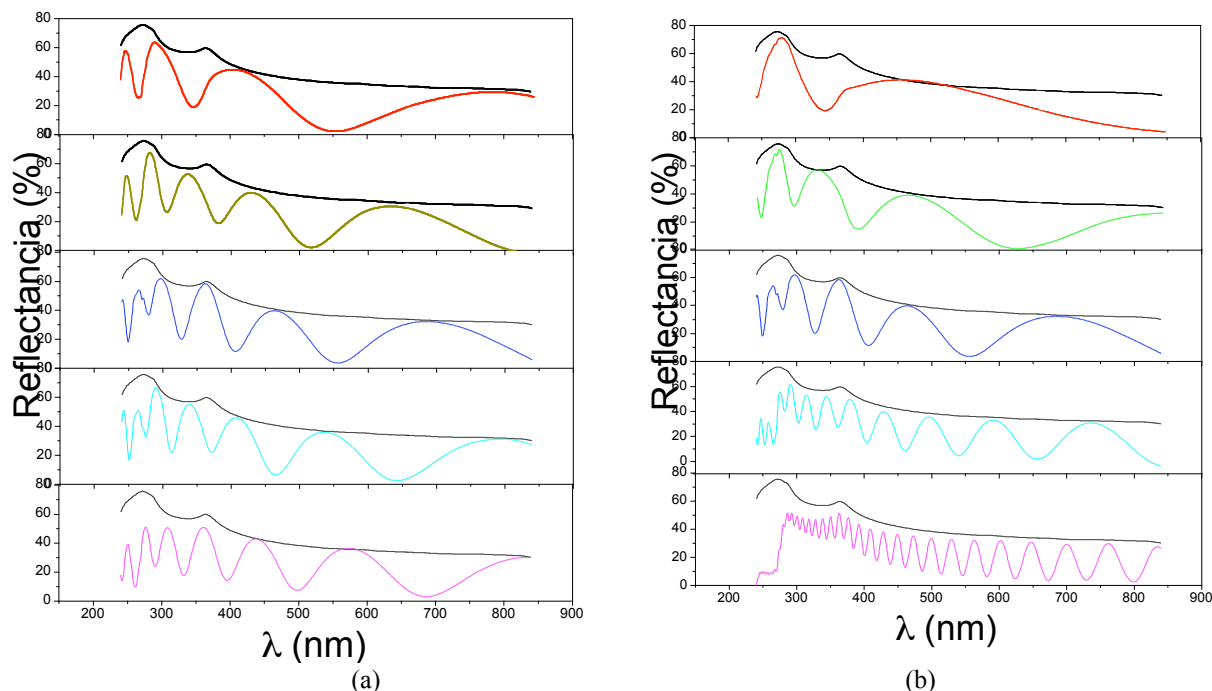


Fig. 2. Espectros de reflectancia de películas obtenidas: (a) a velocidades de retiro entre 5 (superior) y 25 cm/min (inferior) para una concentración del 5%; (b) con concentraciones entre 3 (superior) y 20 % (inferior) en solución con THF obtenidas a 15 cm/min.

En la figura 2 puede observarse que al incrementar tanto la velocidad de retiro como la concentración, el número de oscilaciones aumenta lo que es indicativo de un mayor espesor. Para una concentración del 5 % se obtienen espesores entre 250 y 550 nm al variar la velocidad de retiro entre 5 y 25 cm/min. Por su parte, para una velocidad de retiro de 15 cm/min, la variación de espesor es entre 200 y 3000 nm al variar la concentración entre 3 y 20 % de poliestireno en la solución. El hecho de que los máximos en los espectros de reflectancia para algunas muestras alcancen los valores de la reflectancia del sustrato R_{Si} , indica que tales películas son homogéneas; situación que no se logra en la muestra con concentración del 20%. Se obtienen resultados similares cuando se utiliza tolueno como solvente, con la diferencia de que se las películas son un poco más delgadas para la misma concentración debido a la menor viscosidad del tolueno.

La determinación del índice de refracción y espesor de las películas se efectúa utilizando espectroscopia elipsométrica. Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de luz con un estado de polarización conocido (lineal) y medir el cambio que sufre dicho estado de polarización del haz después de haberse reflejado sobre la superficie de la muestra, figura 3. En general la onda reflejada tendrá polarización elíptica.

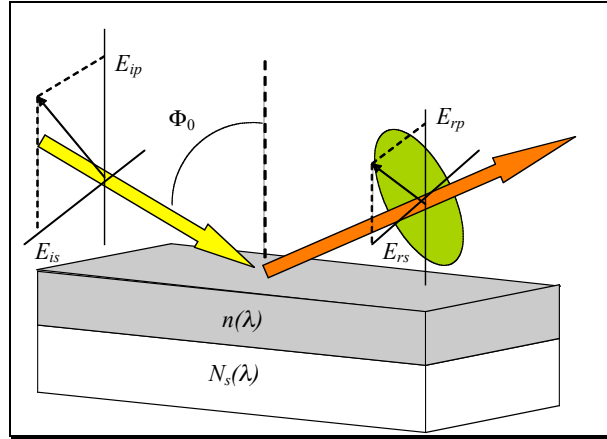


Fig. 3. Esquema del principio en que se basan las mediciones elipsométricas.

El cambio en el estado de polarización queda determinado por la razón entre los coeficientes complejos de Fresnel para las componentes paralela (r_p) y perpendicular (r_s) al plano de incidencia. Dicha razón se parametriza en términos de los ángulos elipsométricos Ψ y Δ mediante la relación: ^[7,8]

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \exp(i\Delta) = f(\lambda, \Phi_o, n_o, n, h, N_s) \quad (1)$$

En la ec. (1) se muestra la dependencia sobre las cantidades de interés para un sistema ambiente/película/sustrato como el de la figura 3: λ - longitud de onda, Φ_o - ángulo de incidencia, n_o - índice de refracción del ambiente, n , h - índice de refracción y espesor de la película, respectivamente, y N_s - índice de refracción complejo del sustrato. El sistema elipsométrico determina experimentalmente Ψ y Δ como función de la longitud, cantidades que son comparadas con las calculadas con el modelo empleado, por medio de un análisis de regresión no lineal que minimice el error cuadrático medio (MSE) definido por:

$$\chi^2 = \frac{1}{N - M} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\Psi_i - \Psi_{\text{mod}}(\lambda_i)}{\sigma_{\Psi_i}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_i - \Delta_{\text{mod}}(\lambda_i)}{\sigma_{\Delta_i}} \right)^2 \right]$$

donde, Ψ_i y Δ_i son los datos experimentales para cada longitud de onda y Ψ_{mod} y Δ_{mod} son los cálculos del modelo, σ_i es la desviación estándar del i -ésimo punto. N es el número total de datos y M el total de parámetros variables. En el presente trabajo los parámetros de la película a determinar son su índice de refracción (n) y espesor (h). Para la película de poliestireno se utilizó la relación de Cauchy para materiales transparentes ($k = 0$).

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

En la ecuación anterior A , B y C son parámetros a determinar y λ (nm) la longitud de onda de la onda incidente. Un ajuste típico se presenta en la figura 4 (a) como función de la energía de la onda incidente E en electrón-volt (eV), la cual se relaciona con λ en nm, mediante $E(\text{eV}) = 1239.8/\lambda$ (nm). En la figura 4 (b) se presenta la dependencia de n con λ , obteniéndose valores de n similares al valor comúnmente reportado de 1.59 para el poliestireno.

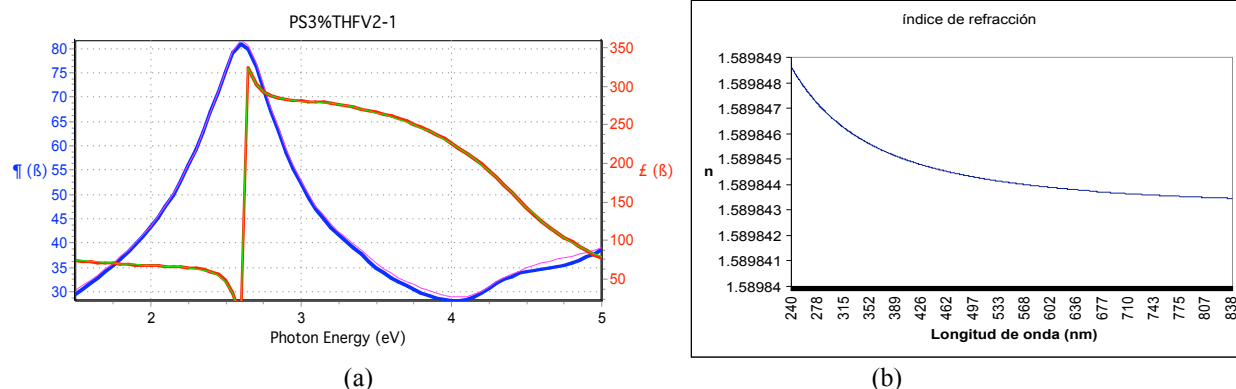


Fig. 4. (a) Espectros ajustado y experimental de delta y psi para una muestra obtenida con la velocidad 2 y una concentración de 3% en peso de poliestireno en THF (b) índice de refracción de la película de poliestireno.

Para determinar parámetros térmicos de películas de poliestireno utilizando métodos ópticos, se realizaron mediciones sobre una muestra (ps5%V3) a temperaturas entre la del ambiente (23.9 °C) y 100 °C. Los espectros elipsométricos adquiridos a cuatro valores de la temperatura se presentan en la figura 5, donde puede apreciarse claramente la variación de los espectros elipsométricos experimentales de Ψ y Δ con la temperatura (líneas continuas). Los ajustes obtenidos con el modelo arriba descrito corresponden a las líneas punteadas. El corrimiento de los espectros hacia valores menores de E al aumentar la temperatura se asocia al incremento en el espesor debido a la expansión térmica de la película.

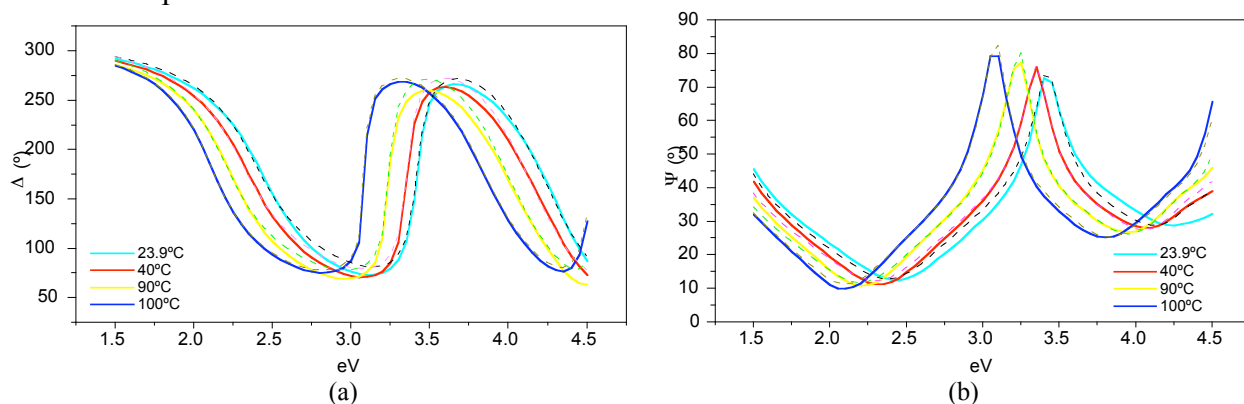


Figura 5. Espectros elipsométricos experimentales y mejor ajuste para diferentes temperaturas.

De los ajustes a los datos elipsométricos a diferentes temperaturas, se obtuvo la dependencia del espesor con la temperatura mostrada en la figura 6. Puede apreciarse una variación lineal entre la temperatura ambiente y 90 °C. El cambio abrupto observado para una temperatura mayor se asocia a la transición vítrea T_g del poliestireno que tiene lugar en esta región.

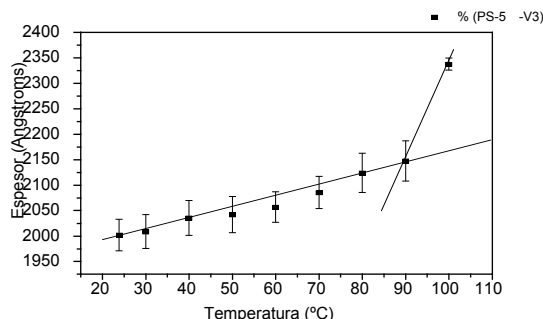


Figura 6. Dependencia del espesor de una película (PS5%) con la temperatura.

Con los datos de la figura 6 es posible estimar el coeficiente de expansión térmica volumétrico lineal considerando un área constante.

$$\alpha = \frac{1}{V_o} \left[\frac{(V_f - V_o)}{(T_f - T_o)} \right] = 2.21 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ \text{C}^{-1}. \quad (3)$$

En la literatura se reportan valores del orden de 10^{-4} para mediciones en volumen a $T < T_g$. Los estudios de la dependencia de α y T_g con el espesor se encuentran en desarrollo.

Conclusiones.

Se ha mostrado que ajustando la velocidad de retiro y la concentración de polímero en la solución precursora el método de inmersión resulta apropiado para depositar películas poliméricas con un espesor deseado. Así también, utilizando espectroscopia elipsométrica se han determinado el espesor y el índice de refracción de las películas depositadas. Por otro lado, los espectros elipsométricos in-situ a diferentes temperaturas muestran cambios apreciables debidos a la expansión térmica de la película. En particular, la dependencia del espesor con la temperatura presenta un cambio de pendiente a temperaturas en la región de la transición vítrea. Este resultado es promisorio para realizar estudios en películas de espesores menores a 100 nm donde los efectos de confinamiento de las cadenas poliméricas pueden modificar las propiedades térmicas.

Agradecimientos.

Este trabajo fue parcialmente apoyado por el CONACYT bajo el proyecto 42728-Y.

Referencias.

- 1) Flory F. R. (1995). *Thin Films for Optical Systems*. Mercel Dekker, Inc. U.S.A.
- 2) Thurn-Albrecht T., Steiner R., DeRouchey J., Stafford C.M., Huang E., Bal M., Touminen M., Hawker C.J., Russell T.P. *Adv. Mat.* (2000). 12: 787-791.
- 3) Spatz J.P., Eibeck P., Mößmer S., Möller M., Herzog T., Ziemman P. *Adv. Mat.* (1998). 10: 849-852.
- 4) Pham J.Q., Mitchell C.A., Bahr J.L., Tour J.M. *J. Poly. Sci. Part B: Polymer Physics* (2003). 41: 3339-3345.
- 5) Michels A., Hamers J. *Physica IV* (1937).. 10: 995-1006.
- 6) Sirard S. M., Green P. F., Johnston K. P. *J. Phys. Chem. B.* (2001). 105: 766-772.
- 7) Tompkins H. G., McGahan W. A. (1999). *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry. A User's Guide*. Edit. John Wiley and Sons, Inc. U.S.A.

- 8) Sirard S.M., Ziegler K.J., Sánchez I.C. Green P.F., Johnston K.P. *Macromolecules* (2002). 35: 1928-1935.