

# **Selbstorganisierte Strukturbildung in UV sensitiven optischen Polymeren**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
*doctor rerum naturalium* (Dr.rer.nat.)

vorgelegt dem Rat der  
Physikalisch-Astronomischen Fakultät  
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von

Diplom-Physiker Ulrich Streppel  
geboren am 15. Juni 1972 in Siegen-Hüttental

Gutachter:

1. Prof. Dr. Richard Kowarschik, Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Prof. Dr. Werner Blau, Trinity College, Dublin, Irland
3. Prof. Dr. Hans Peter Herzig, Université de Neuchâtel, Schweiz

Tag der letzten Rigorosumsprüfung: 07.03.2005

Tag der öffentlichen Verteidigung: 21.04.2005

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>2</b>
1.1	Einführung .....	2
1.2	Stand der Forschung und Zielsetzung der Arbeit .....	3
<b>2</b>	<b>Analyse der UV-Antwort optischer Polymere</b> .....	<b>6</b>
2.1	Materialbasis .....	6
2.2	Polymerisationsbedingte Brechzahländerung .....	13
2.3	Ratenmodell der Polymerisation .....	18
<b>3</b>	<b>Planare Strukturierung optischer Polymere mittels UV-Bestrahlung</b> .....	<b>25</b>
3.1	UV Lithographie mit optischen Polymeren .....	25
3.2	Prozessmethoden .....	27
3.3	Applikation planar strukturierter Polymere .....	31
3.4	Selbstorganisierte Strukturbildung .....	33
<b>4</b>	<b>Strukturbildung aufgrund optischer Instabilitäten</b> .....	<b>35</b>
4.1	Analytische Stabilitätsuntersuchung für kohärente Anregung .....	35
4.2	Numerische Analyse mittels BPM-Simulation .....	51
4.3	Analytische Stabilitätsuntersuchung für partiell-kohärente Anregung .....	56
4.4	Instabilitäten bei apodisierter Bestrahlung .....	67
<b>5</b>	<b>Gesteuerte Bildung dreidimensionaler Mikrostrukturen</b> .....	<b>71</b>
5.1	Stand der Technik bei der Erzeugung von 3D-Mikrostrukturen .....	71
5.2	Kombination planarer Prozesse .....	72
5.3	Selektive Direktbelichtungen .....	75
5.4	Anwendungen .....	87
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>90</b>
6.1	Ergebnisse der Arbeit .....	90
6.2	Ausblick .....	93
	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>95</b>
	<b>Symbolverzeichnis</b> .....	<b>101</b>
	<b>Anhang</b> .....	<b>106</b>
	<b>Danksagung</b> .....	<b>107</b>
	<b>Ehrenwörtliche Erklärung</b> .....	<b>109</b>
	<b>Lebenslauf</b> .....	<b>110</b>
	<b>Veröffentlichungen</b> .....	<b>111</b>
	<b>Thesen zur Dissertation</b> .....	<b>114</b>

# 1 Einleitung

## 1.1 Einführung

Die Bedeutung von Mikrostrukturen wuchs in den letzten Jahren enorm, da für diese immer neue Anwendungsfelder erschlossen werden konnten. Treibende Kraft war dabei die rasante Entwicklung der Photolithographie, die die Prozessierungsmethoden im Bereich der Mikro- und Optoelektronik dominiert und zu immer kleineren Strukturbreiten vordringt. Mikrostrukturen sind inzwischen essentieller Grundbaustein vieler moderner Konsumgüter und haben somit auch gesellschaftliche Bedeutung erlangt.

Diese Vorgänge hatten entscheidende Auswirkungen auch auf die Entwicklung der Mikrooptik, da wichtige lithographische Methoden auf die Herstellung von Mikrooptiken übertragen werden konnten. So entstanden Prozesse, die sogar teilweise kompatibel, z.B. zu den Prozessprinzipien der Mikroelektronik-Fertigung, sind [1]. Dadurch wurde die immer weiter fortschreitende Miniaturisierung der Mikrooptiken begünstigt und hohe Integrationsdichten erreicht. Einerseits ist so die Realisierung hoher geometrischer Packungsdichten möglich. Andererseits können durch die Kombination verschiedener Herstellungstechnologien unterschiedliche optische Funktionen in einem optischen Element vereinigt werden, z.B. durch die Präparation diffraktiver Korrekturlemente auf vorgefertigten refraktiven Linsen. Diese Tendenzen erlauben zwei Schlussfolgerungen: Die Entwicklung neuer Technologien ermöglicht ein Vordringen zu immer kleineren Strukturgrößen. Um insbesondere die Anforderungen hinsichtlich Strukturtreue und innerer Homogenität erfüllen zu können, müssen Materialeffekte berücksichtigt werden. Voraussetzung hierzu ist ein präzises Verständnis der Materialantwort während des Strukturierungsprozesses. So wird in der Studie „Harnessing Light“ [2] die Erforschung von Materialeffekten als Schlüsselpunkt für die Entwicklung neuer hochintegrierter optischer Komponenten herausgestellt. Dort wird

weiterhin auch die Forderung zur Realisierung von Elementen in hybrider Aufbautechnik erhoben. Dies kann z.B. die Verbindung von Mikrooptiken und optoelektronischen Substraten in einem gemeinsamen Herstellungsprozess bedeuten [3]-[5]. Damit liegt eine zweite Schlussfolgerung nahe: Zur Realisierung von mikrooptischen Elementen, die mehrere optische wie optoelektronische Funktionen in sich vereinigen, sind neue intelligente Herstellungsverfahren notwendig. Diese sollten auf Lithographiemethoden aufbauen bzw. sich mit diesen ergänzen, es aber auch ermöglichen, Strukturen zu fertigen, die mit klassischen Lithographieverfahren nicht oder nur unter großem Aufwand herstellbar sind.

## 1.2 Stand der Forschung und Zielsetzung der Arbeit

Von Materialsystemen wie etwa Halbleitern oder photorefraktiven Kristallen ist bekannt, dass die lokale Bestrahlung zu einer Änderung des Brechungsindex und der Absorptionseigenschaften führt [6],[7]. Direkte Folge dieser meistens nichtlinearen Prozesse ist, dass sich die Ausbreitungsbedingungen für das Belichtungsfeld oder für andere zusätzliche Strahlungsfelder in Abhängigkeit vom durchstrahlten Material während der Belichtung ändern. In herkömmlichen Materialsystemen sind diese Effekte aber oftmals reversibel, das heißt die lichtinduzierten nichtlinearen Änderungen klingen nach Verschwinden der Anregung wieder ab („endliches Gedächtnis“). Viele photosensitive Materialien bilden dagegen einen interessanten Spezialfall: Die lokale Bestrahlung dieser Materialien mit geeigneten Wellenlängen, z.B. im UV-Bereich, führt zu einer irreversiblen, nichtlinearen Änderung des Brechungsindex. Es liegt also ein System mit unendlicher Rekombinationszeit, d.h. „unendlichem Gedächtnis“, vor. Die optische Systemantwort wird durch das zeitliche Integral über die gesamte Lichtintensität, die in der Vergangenheit das Polymer durchstrahlte, bestimmt. Diese besondere Form der Nichtlinearität wird daher als „integrierende Nichtlinearität“ bezeichnet. Das Phänomen der permanenten optischen Materialmodifikation wird bereits für einige Anwendungen wie das Einschreiben von Bragg-Strukturen [8] oder von dreidimensionalen Wellenleiterstrukturen [9],[10] in photosensitive Gläser ausgenutzt. Die Auswirkung des integrierenden Charakters der Nichtlinearität auf die Strukturentstehung ist dagegen bisher nur ungenügend bekannt und soll in dieser Arbeit untersucht werden. Dies ist insbesondere deshalb von großer Wichtigkeit, da beobachtet wurde, dass es neben den gezielt eingebrachten Materialmodifikationen selbstorganisiert zur Ausbildung von Substrukturen kommt. Die Entstehung dieser Strukturen, die sich in Brechzahlinhomogenitäten äußern, war bisher noch unverstanden, obgleich sie in der Literatur bereits bei einigen Experimenten [11],[12]

und insbesondere bei der Herstellung hochaperturiger Mikrooptiken als störender, die Homogenität herabsetzender Effekt beobachtet wurde.

Zentrales Ziel dieser Arbeit ist es, die physikalischen Zusammenhänge zwischen der besonderen Form der integrierenden Nichtlinearität und Strukturbildungsphänomenen aufzudecken und zu untersuchen. Insbesondere sollen die physikalischen Hintergründe der Verbindung zu selbstorganisierten Strukturbildungsphänomenen studiert werden. Diese Verbindung ist bisher unbekannt, obgleich mit Kenntnis der physikalischen Abläufe wesentliche Impulse für die Verbesserung bzw. die Entwicklung neuartiger selbstorganisierter Strukturierungsprozesse zu erwarten sind. Damit setzt diese Arbeit an den beiden im vorhergehenden Abschnitt diskutierten Punkten an, d.h. bei der Berücksichtigung von Materialeffekten und neuen Ansätzen für hochintegrierte Strukturierungsmethoden.

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf einer speziellen Untergruppe photosensitiver Materialien mit integrierender Nichtlinearität, nämlich photosensitiven Polymeren. Hier führt die lokale Bestrahlung zu einer lokalen Vernetzung und damit zur Ausbildung dreidimensionaler Strukturen. Ein wichtiger Vorteil dieser Materialklasse gegenüber den für die Mikrostrukturierung häufig eingesetzten Photolacken ist, dass nach dem Strukturierungsvorgang direkt optisch nutzbare Freiformgeometrien vorliegen und keine Replikationen in Materialien optischer Qualität notwendig sind. Eine weitere Besonderheit ist, dass schon extrem niedrige Leistungsdichten im Bereich kleiner  $1 \text{ mW/cm}^2$  für die Strukturbildung ausreichend sind und zu hohen Brechungsindexänderungen von bis zu 0,05 führen. Erste experimentelle Analysen dieser lichtinduzierten Brechungsindexstrukturen konzentrierten sich auf die Demonstration von Selbstführungseffekten der Belichtungsstrahlung in selbstgeschriebenen Brechungsindexkanälen [13], die aufgrund der Selbstfokussierung [14] entstehen und als Wellenleiter [15] eingesetzt werden können. Zudem wurde untersucht, ob die Brechungsindexänderungen zur Erhöhung der Auflösung von UV-Lithographieprozessen verwendet werden können [16]. Theoretische Arbeiten bezogen sich auf die Untersuchung der Anfangsphase der Ausbildung der Brechungsindexkanäle mittels phänomenologischen Modellen. So wurde für kleine Propagationslängen die Selbstähnlichkeit von Filamenten gezeigt [17]. Mittels störungstheoretischer Rechnung wurde die Entstehung des ersten Intensitätsmaximums der Belichtungsstrahlung beim Selbstschreibprozess eines Filaments in der Nähe des Eintrittspunktes des Lichts in das Photopolymer untersucht [18].

Da in der Literatur kein detailliertes Modell zur Beschreibung der lichtinduzierten Änderung der optischen Eigenschaften photosensitiver Polymere existiert, ist es das Ziel des ersten Abschnitts dieser Arbeit eine möglichst exakte und allgemeine theoretische Darstellung der Materialantwort in Abhängigkeit experimentell steuerbarer Parameter zu

erstellen. Dieser Parameterbereich bildet die Grundlage der folgenden theoretischen Betrachtungen und wird daher experimentell und theoretisch untersucht (Kapitel 2). Dabei wird insbesondere aufgeklärt, wie die Belichtungsparameter auf die Veränderung der optischen Materialeigenschaften (u.a. Brechungsindex, Absorption) einwirken.

Die photoinduzierte Vernetzung der Polymere hat gleichzeitig eine Aushärtung des Materials zur Folge. Dies bietet die Möglichkeit, die entstandenen „eingefrorenen“ Strukturen nach Beendigung des Belichtungsprozesses zu analysieren. Der Schwerpunkt von Kapitel 3 liegt daher auf der Entwicklung geeigneter planarer Prozessierungsmethoden und auf der Untersuchung des räumlichen Auflösungsvermögens.

Mit diesen Vorbereitungen erfolgt dann in Kapitel 4 die Analyse der nichtlineardynamischen Eigenschaften photosensitiver Polymere, die aus der speziellen integrierenden Form der Nichtlinearität folgen. Dazu wird eine störungstheoretische Stabilitätsanalyse der in das Polymer eingestrahnten Wellen ausgeführt, d.h. es wird untersucht, ob eingefügte Störungen der Wellen verstärkt werden. In der Literatur wurden in diesem Zusammenhang bisher nur Materialsysteme mit zwar langen Relaxationszeiten, aber endlichem Gedächtnis betrachtet [19]. Dort kam man zu dem Ergebnis, dass insbesondere dann keine optischen Instabilitäten auftreten sollten, wenn ein bestimmter Grad räumlicher Kohärenz der eingestrahnten Welle unterschritten wird [20]. Die oben angeführten experimentellen Befunde hinsichtlich einer selbstorganisierten Entstehung von Substrukturen im Fall der photosensitiven Polymere, also Materialien mit unendlichem Gedächtnis, geben Hinweise, dass ein direkter Grenzübergang von Materialien mit langen Relaxationszeiten zu solchen mit unendlichen Relaxationszeiten nicht möglich ist. Daher ist eine eingehende Untersuchung notwendig, die in Kapitel 4 für kohärente wie für partiell kohärente Bestrahlung ausgeführt wird.

Ziel des letzten Abschnittes dieser Arbeit (Kapitel 5) ist es, den Schritt zu Strukturen jenseits planarer Anordnungen zu gehen. Dabei werden die Möglichkeiten und Grenzen zur gezielten Ausnutzung des selbstorganisierenden Materialcharakters für die Ausbildung dreidimensionaler mikrooptischer Strukturen untersucht. Aufgrund der Kompatibilität zu klassischen Lithographieverfahren eröffnen sich durch die gezielte Aktivierung grundlegender Materialeigenschaften Möglichkeiten, in wenigen Prozessschritten optisch funktionale Mikrostrukturen z.B. auf optoelektronischen Substraten zu realisieren. So soll diese Arbeit dazu beitragen, Fortschritte bei der Verknüpfung verschiedenster Funktionalitäten in einer einzigen Hybridstruktur zu erzielen.

## 2 Analyse der UV-Antwort optischer Polymere

### 2.1 Materialbasis

Polymere oder „Kunststoffe“ sind seit Beginn ihrer Entwicklung vor ca. 100 Jahren inzwischen in viele Anwendungsbereiche vorgedrungen und haben dort zum Teil klassische anorganische Materialien ersetzt. Bei dieser Entwicklung wurden immer auch optische Anwendungen beachtet. Ein Durchbruch bedeutete dabei die Entwicklung des Polymethylmethacrylates (PMMA), mit dem zum ersten Mal ein Polymer mit guten Transmissionseigenschaften zur Verfügung stand. Stimuliert durch diese ersten Erfolge wurde eine Vielzahl von neuen optischen Polymermaterialien und deren individuelle Verarbeitungsprozesse entwickelt. Damit konnten zum einen hochpräzise, z.B. asphärische, Komponenten gefertigt werden [21]. Zum anderen erfolgte eine Verbesserung der optischen Eigenschaften der Polymere (z.B. Absorption, Langzeitstabilität), so dass ein Einsatz auch für Telekommunikationsanwendungen, wie z.B. Mikrolinsen zur Faserkollimation oder integriert optische Schalter, möglich wurde [22]. Zur Realisierung solcher Anwendungen war auf Seiten der Prozessierungsmethoden ein Vordringen zu mikroskopisch kleinen Strukturen notwendig, die mittels neuentwickelter, auf die Polymere zugeschnittener lithographischer Verfahren erstellt wurden.

Folgende Eigenschaften zeichnen Polymere speziell für optische Anwendungen gegenüber klassischen anorganischen Materialien aus:

- flexible hochpräzise Verarbeitungsmethoden, einfach zu großen Stückzahlen skalierbar (z.B. Lithographie, Abformverfahren),
- bei der Polymersynthese einstellbare, auf die jeweilige Anwendung maßgeschneiderte Materialeigenschaften,
- einstellbare optische Eigenschaften (z.B. Absorption, Brechungsindex).

Nachteile der Polymere aus Sicht der Optik sind insbesondere die bei zahlreichen Materialien eingeschränkte Beständigkeit der Transmissionseigenschaften gegenüber Umwelteinflüssen und die teils starke thermooptische Variation des Brechungsindex. Aufgrund dessen können Polymere anorganische Materialien keinesfalls global ersetzen. Vielmehr dringen Polymere in bestimmte scharf abgegrenzte Anwendungsfelder vor. Dort werden dann entweder klassische anorganische Materialien substituiert, oder das betreffende Anwendungsfeld wurde erst aufgrund der flexiblen Verarbeitungsmethoden der Polymere neu erschlossen, wie z.B. die Realisierung mikrooptischer Elemente [23].

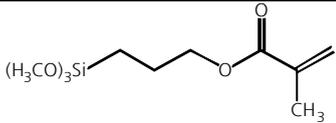
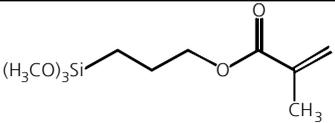
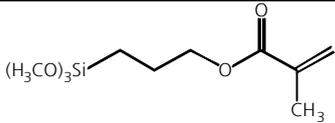
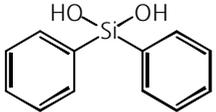
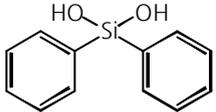
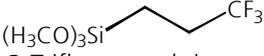
Eine Klassifikation der Polymere soll hier orientiert an strukturellen Kenngrößen vorgenommen werden. Polymere können allgemein als große Moleküle („Makromoleküle“) beschrieben werden, die aus einem oder mehreren Typen sich wiederholender Untereinheiten („Monomere“) aufgebaut sind [24]. Die Polymere im unvernetzten, viskosen Zustand werden im Folgenden als „Resist“ bezeichnet. Bei der Bildung der Polymermoleküle werden in chemischen Reaktionen die zuvor selbstständigen Monomere miteinander verknüpft. Dieser Prozess ist äußerst vielgestaltig und führt in den Extremfällen entweder zu einer linearen Aneinanderreihung oder zu einer Quervernetzung, falls die funktionellen Gruppen der Monomere mehrere Knotenpunkte zur Addition anderer Monomere besitzen. Demgemäß werden in der Literatur folgende Gruppen unterschieden:

- Duroplaste: hochvernetzte Makromoleküle, deren Aushärtung bei der Verarbeitung erfolgt (z.B. UV-Aushärtung),
- Thermoplaste: unvernetzte, lineare Makromoleküle, verarbeitet z.B. durch Spritzguss oder Heißprägen,
- Elastomere: gering vernetzte Makromoleküle mit gummiartigen Eigenschaften, deren Form leicht durch äußere mechanische Einwirkung geändert werden kann.

In dieser Arbeit werden als Beispielsystem inorganisch-organische Ormocer-Hybridpolymere<sup>†</sup> [25] eingesetzt, die am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung in Würzburg entwickelt und synthetisiert werden. Diese Hybridpolymere entstehen in einem Zweistufenprozess. Die erste Stufe, die mit dem viskosen, unvernetzten Ormocer-Resist endet, umfasst eine Polykondensationsreaktion (Sol-Gel-Prozess), in der di- und trifunktionale Organoalkoxysilane (Tabelle 2.1) miteinander verbunden werden [26]. Durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen (Temperatur, Katalysatoren) wird dabei sichergestellt, dass ein lagerungsfähiges Resist-Material mit geringem Wasseranteil (< 0,01 Gew. %) entsteht. Die Synthese ist sehr gut reproduzierbar, z.B. sind die Brechungsindexschwankungen von Charge zu Charge kleiner als 0,0005 und die Schwankungen in der Viskosität kleiner als 0,2 Pas [27].

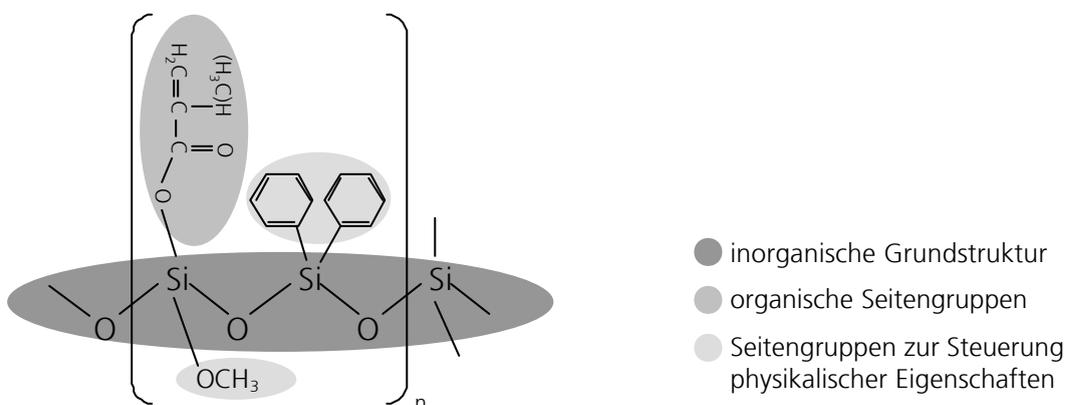
---

<sup>†</sup> Ormocer: Marke der Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., München.

Ormocertyp	1	2	3
<b>Anteil 1:</b>	 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan	 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan	 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan
Strukturanteil	50%	25%	40%
<b>Anteil 2:</b>	 Diphenylsilandiol	 Diphenylsilandiol	$\text{H}_3\text{CSi}(\text{OCH}_3)_3$ Methyltrimethoxysilan
Strukturanteil	50%	50%	20%
<b>Anteil 3:</b>		 3,3,3-Trifluorpropyltrimethoxysilan	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ Dimethyldimethoxysilan
Strukturanteil		25%	40%

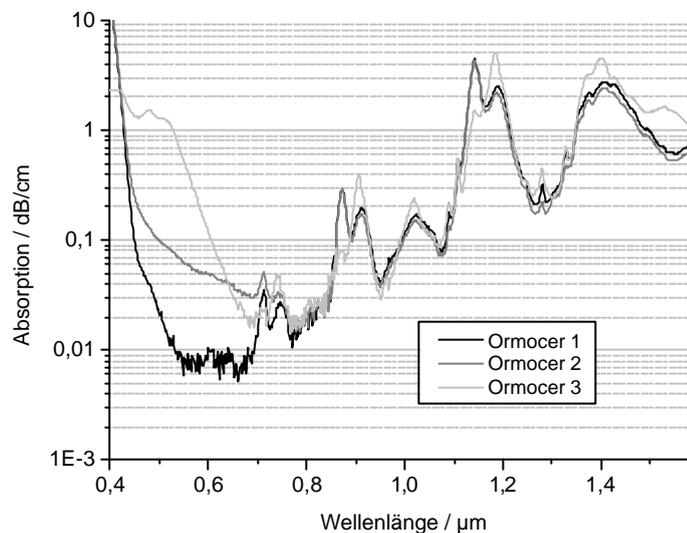
**Tabelle 2.1:** Übersicht der zum Syntheseprozess (Polykondensation) der Ormocer-Resiste verwendeten Strukturgruppen [26].

Die bei der Polykondensation entstehenden Oligomere besitzen eine inorganische Si-O-Si-Grundstruktur, an die verschiedene Seitengruppen angehängt sind, wie es in Abbildung 2.1 exemplarisch für den Ormocertyp 1 dargestellt ist. Pro Oligomer sind etwa 5 bis 10 der in Abbildung 2.1 dargestellten Grundeinheiten enthalten. Jede Grundeinheit ist etwa 2 bis 5 nm groß. Die Seitengruppen bestimmen die organische Funktionalität und physikalische Eigenschaften wie den Brechungsindex oder die Viskosität. Die im hier vorliegenden Fall der Ormocertypen 1 bis 3 angehängte Methacrylatgruppe gewährleistet die zweite Stufe der Polymerbildung, nämlich den Polymerisationsprozess unter Vernetzung der organischen Seitengruppen der Oligomere zu einem duroplastischen quervernetzten Polymer.



**Abbildung 2.1:** Prinzipieller chemischer Aufbau der Grundeinheit des Ormocertyps 1.

Die Absorption der Ormocer-Resiste weist im Spektralbereich von 450 nm bis 850 nm Werte kleiner als 0,1 dB/cm auf (Abbildung 2.2), s.d. ein Einsatz der Ormocere für viele optische Anwendungen vom Standpunkt der Absorptionsverluste her möglich ist. Die Absorption wird bis zu einer Wellenlänge von etwa 700 nm durch die Anregung von Elektronen bestimmt. Dadurch ist bei allen Polymeren ein starker Anstieg der Absorption zu kleinen Wellenlängen hin zu beobachten. Im nahen Infrarotbereich wird die Absorption durch Anregung von Schwingungen kovalent gebundener Atome innerhalb der Polymer-Makromoleküle bestimmt. Die Position der Resonanzfrequenzen ist von der reduzierten Masse der beteiligten Atome abhängig, wobei in die Schwingungsenergie die reziproke reduzierte Masse eingeht. Von Bedeutung sind hier insbesondere die Oberschwingungen von CH, CH<sub>2</sub> und OH-Gruppen [28].



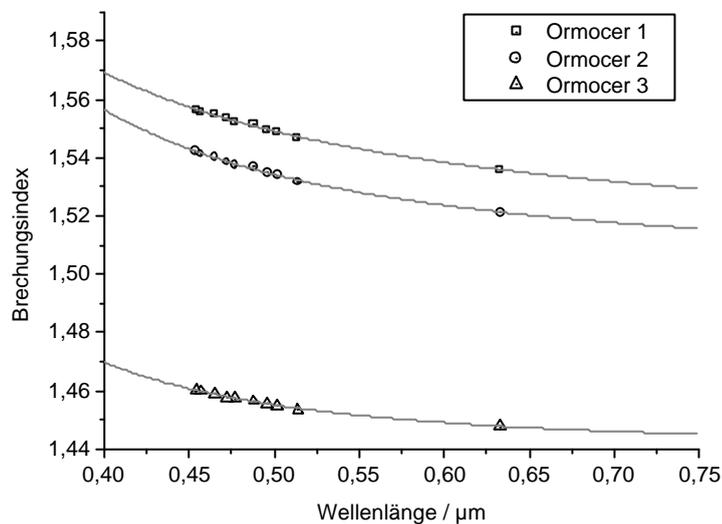
**Abbildung 2.2:** Absorption von unvernetzten Ormocer-Resisten.

Im Fall der Ormocere konnte am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen des Sol-Gel-Prozesses der Anteil der SiOH-Gruppen stark reduziert werden, so dass insbesondere bei den für die Telekommunikation interessanten Wellenlängen 1,3 µm und 1,5 µm lokale Minima der Absorption zu verzeichnen sind (Abbildung 2.2). Bei Ormocer 2 wird zusätzlich eine Fluorierung vorgenommen, d.h. es erfolgt die Ersetzung von CH- durch CF-Gruppen, um die reduzierte Masse der betreffenden Gruppe zu erhöhen. Die Resonanzfrequenzen verschieben sich damit in den Wellenlängenbereich > 2 µm.

Die Änderung der Brechzahl mit der Wellenlänge ist für die betrachteten Ormocertypen 1 bis 3 ähnlich, da sich der chemische Aufbau im wesentlichen nur durch die angehängten nicht-polymerfunktionalen Seitengruppen unterscheidet. Aufgrund dessen sind die Dispersionskurven im wesentlichen parallel verschoben, wie Brechzahlmessungen mit dem Abbe Refraktometer ergeben (Abbildung 2.3). Die Bestimmung der

Brechzahl erfolgt rechnerisch aus den Messwerten unter Zugrundelegung der Prismendispersion, da die Brechzahlskala des Refraktometers herstellungsbedingt auf den Brechungsindex  $n_d$  bei 589,3 nm bezogen ist [29]. Mittels Fehlerfortpflanzung ergeben sich für die Brechzahlmessungen mit dem Abbe-Refraktometer Fehler von 0,0002 mit vernachlässigbarer Variation über die Wellenlänge. Dabei werden eine Ablesegenauigkeit der Brechzahl von 0,0005, 1' als Fehler des Prismenwinkels und 0,0002 als Fehler der Prismenbrechzahl angenommen. Die Dispersionskurve wird durch Anfitzen der Conrady-Beziehung bestimmt (Abbildung 2.3, Daten siehe Anhang, S. 106):

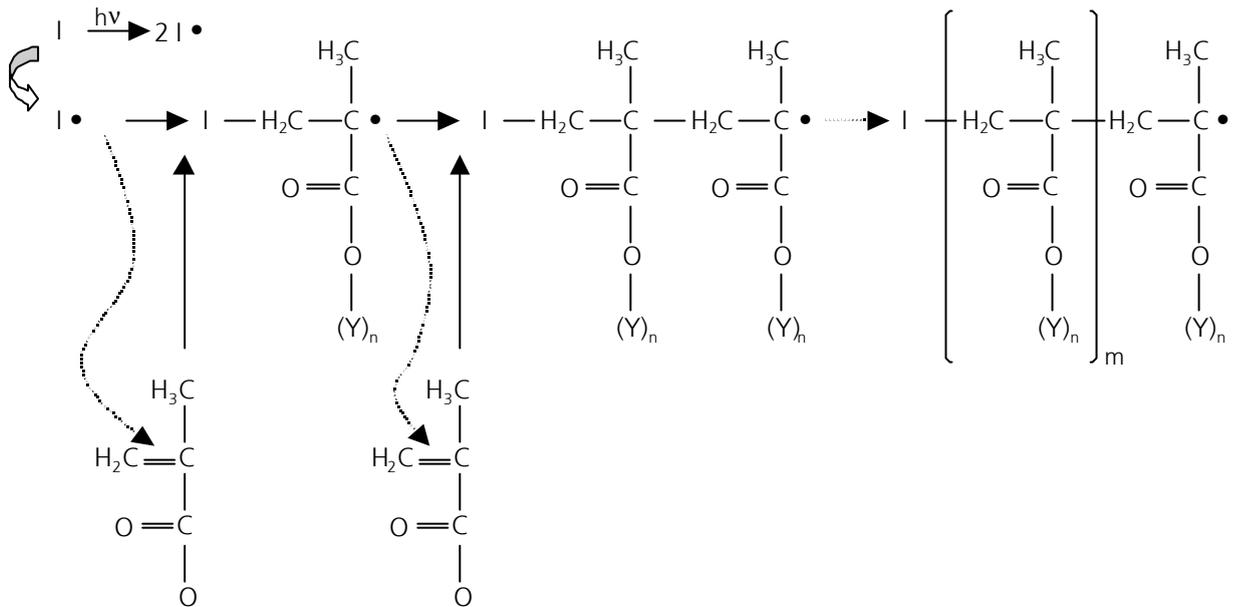
$$n(\lambda) = C_1 + \frac{C_2}{\lambda} + \frac{C_3}{\lambda^{3,5}} \quad (1)$$



**Abbildung 2.3:** Dispersion von unvernetzten Ormocer-Resisten mit angefitteten Conrady-Kurven. Messfehler der Brechungsindices:  $\pm 0,0002$ .

Das für die Strukturierung vieler optischer Polymere, z.B. auch der in dieser Arbeit betrachteten Ormocere, zugrundeliegende Prinzip des Polymerisationsprozesses ist das einer Additionsreaktion von Monomeren [30]. Diese Monomere besitzen meist Seitengruppen mit C=C-Doppelbindungen und werden durch noch hinzuzufügende Initiatoren zur Polymerisation angeregt. Die Initiatoren können entweder thermisch, radikalisch oder ionisch wirken. Im folgenden werden radikalische, lichtinduzierte Polymerisationsvorgänge betrachtet, da dieser Mechanismus relevant für die lithographische Mikrostrukturierung optischer Polymere ist und häufig eingesetzt wird [31]. Bei radikalischer Polymerisation [32] wird der Initiator I durch Absorption z.B. von UV-Strahlung in einen angeregten Zustand versetzt, so dass die Initiator-moleküle

schließlich in zwei radikalische Bruchstücke  $\bullet$  zerfallen. Im Fall der methacrylischen Polymerisation greifen die freien Photoinitiatorradikale die  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Monomere an und spalten die  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung auf, wobei am gegenüberliegenden  $\text{C}$ -Atom ein freies Elektron verbleibt (Abbildung 2.4). Das Monomer wird somit selber zum Radikal und initiiert den nächsten Wachstumsschritt unter Aufspaltung der  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung eines weiteren Monomers und Anlagerung an dieses.



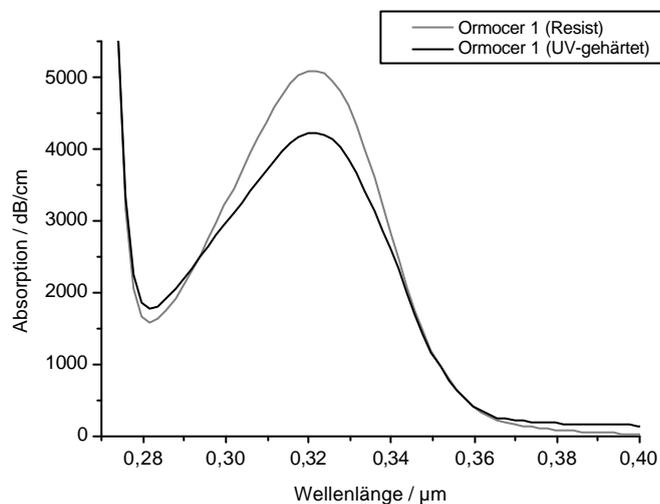
**Abbildung 2.4:** Prinzipieller Ablauf der photoinitierten Polymerisationsreaktion einer an Ormocer angehängten Methacrylatgruppe. Y: inorganisches Ormocer-Netzwerk.

Liegt pro Monomer nur eine reaktive Endgruppe vor, so entsteht eine lineare Kette. Stehen allerdings, wie bei den Ormoceren, mehrere anregbare Endgruppen zur Verfügung, so entsteht ein sogenanntes quervernetztes Polymer. Die Kettenreaktion kommt durch Kombination folgender Ursachen zum Stillstand:

- Rekombination zweier aktiver Endgruppen,
- Reaktion einer aktiven Endgruppe mit einem Initiatorradikal  $\text{I}^\bullet$ ,
- Verbrauch des Photoinitiators,
- Fehlen von Reaktionspartnern aufgrund geringer Beweglichkeit bei fortgeschrittener Vernetzung.

Wird die Bestrahlungsquelle ausgeschaltet, so führt dies ebenso zum Abbruch der Polymerisation. Das Reaktionsgleichgewicht zwischen der Erzeugung freier Radikale und deren Vernichtung, das sich bei eingeschalteter Bestrahlungsquelle einstellt, wird bei Ausschalten der Lampe schlagartig zur Vernichtungsreaktion hin verschoben und die Reaktion stoppt.

Bei acrylatischer radikalischer Polymerisation ist zu beachten, dass die Anwesenheit von Sauerstoff die Polymerisationsreaktion hemmt. Die in der Photolyse gebildeten Radikale werden umgehend mit den hochreaktiven Sauerstoffmolekülen unter Bildung von Peroxylradikalen abgefangen [33]. Die Reaktivität der Peroxylradikale wiederum reicht nicht zur Aufspaltung der C=C-Doppelbindungen der Monomere aus. Die UV-Aushärtung von Polymeren mit Acryl-Funktionalität erfolgt daher in einer Inertgasatmosphäre von z.B. Stickstoff, um eine vollständige Aushärtung zu erreichen. Für Ormocere wird der Photoinitiator Irgacure 369 ( $C_{23}H_{28}O_2N_2$ , 2-benzyl-2-N,N-dimethylamino-1-(4-mopholinophenyl)-1butanone) [34] verwendet, da dieser geeignete Absorptionseigenschaften im UV hat. Bei der UV-Belichtung nimmt die Konzentration des Photoinitiators ab, was sich u.a. in einer höheren Transmission des ausgehärteten Materials zeigt (Abbildung 2.5).



**Abbildung 2.5:** Absorption von Ormocer 1 (1 Gew. % Irgacure 369) vor und nach UV-Härtung.

Mit der fortschreitenden Vernetzung des Polymers ist ein Verbrauch von Monomereinheiten verbunden. Der Grad der Vernetzung wird durch den Umsetzungsgrad  $p$  beschrieben, der als das Verhältnis der momentan vorhandenen Konzentration von Monomereinheiten  $[M]$  zur Konzentration der Monomereinheiten  $[M]_0$  vor Beginn der Polymerisation definiert ist:

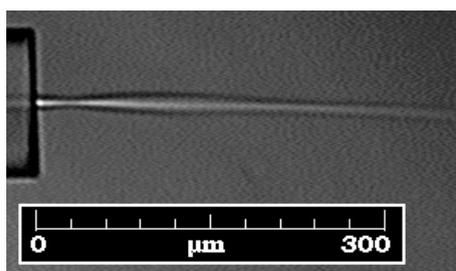
$$p = 1 - \frac{[M]}{[M]_0} \quad (2)$$

Der Umsetzungsgrad stellt einen mittleren Aushärtungsgrad dar. Dabei wird über ein Polymervolumen, in dem sich in der Regel unterschiedlich stark vernetzte lokal abgegrenzte Bereiche befinden, gemittelt.

## 2.2 Polymerisationsbedingte Brechzahländerung

Die Diskussion der grundlegenden Prinzipien der Polymerisationsprozesse im vorherigen Kapitel zeigt, dass sich mit fortschreitender Aushärtung eine Veränderung der chemischen Strukturen zu größeren Molekülverbänden hin auf engem Raum vollzieht. Dieser Mechanismus wirkt offenkundig auf die mechanischen Eigenschaften des Materials ein, ebenso aber auch auf die optischen Eigenschaften. Da die Strukturierung auf optischem Wege erfolgt, wirkt jede Veränderung der optischen Eigenschaften auch sofort auf die Strukturierung selber zurück. Daher ist die Reaktion des Materials auf die Bestrahlung von höchster Wichtigkeit und wird im Rahmen dieser Arbeit untersucht und im Folgenden dargestellt.

Die Rückwirkung der Materialveränderung auf die Strukturierung lässt sich in einem einfachen Experiment am Beispiel der Ormocere demonstrieren. Dazu wird in eine Faser UV-Licht einer Hg-Lampe eingekoppelt und das Faserende in Ormocer 1-Resist gehalten. Man beobachtet, dass das Profil der die Faser verlassenden Strahlung nicht durch Beugung mit fortschreitender Propagation immer weiter verbreitert wird, sondern sich selbst einen Kanal schreibt, in dem die Strahlung geführt wird (Abbildung 2.6). Offensichtlich wird durch die Belichtung eine lokale Brechindexerhöhung induziert, in der die Strahlung geeignete Führungsbedingungen („Confinement“) findet. Aufgrund der Linsenwirkung der Brechindexerhöhung kommt es zur Selbstfokussierung, wie die Einschnürungspunkte im Brechzahlkanal demonstrieren. Die Fokussierung balanciert die ohne Brechzahländerung zu erwartende Strahlverbreiterung.



**Abbildung 2.6:** Selbstgeschriebener Kanal in Ormocer 1.

Die Brechzahl von Polymeren erfährt offensichtlich bei der Polymernetzung eine Veränderung gegenüber dem unvernetzten (Resist-) Zustand. Dies lässt sich anschaulich erklären, indem man für die Atome und Moleküle in der betrachteten Substanz Kugelsymmetrie annimmt. Ein äußeres elektrisches Feld führt zur Verschiebung der Elektronenhülle und induziert ein Dipolmoment  $\mathbf{d}$ , das dem Feld  $\mathbf{E}$  am Ort des Dipols proportional ist:

$$\mathbf{d} = \gamma \mathbf{E} \quad . \quad (3)$$

$\gamma$  ist dabei die Polarisierbarkeit des Atoms. Die Polarisation  $\mathbf{P}$ , also die Dipoldichte, kann mittels der Anzahldichte  $\rho$  der Atome in einem Materialvolumen beschrieben werden, da der mittlere Beitrag  $\mathbf{d}$  eines Einzelatoms der Polarisation der Substanz proportional ist:

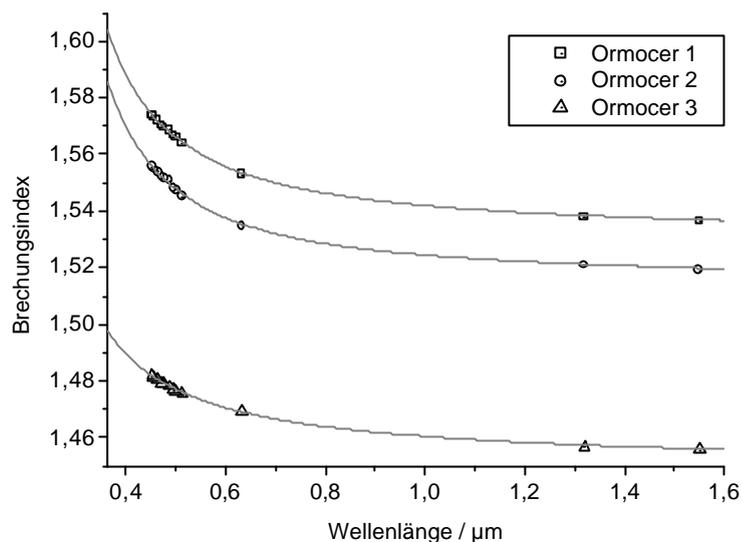
$$\rho \mathbf{d} = \mathbf{P} \quad (4)$$

Durch Mittelung über die mikroskopischen elektrischen Felder der Atome über das Volumen  $1/\rho$ , das jedem Atom im Mittel zur Verfügung steht, ergibt sich schließlich die Clausius-Mosotti-Beziehung, die einen Zusammenhang zwischen Dichte des Materials und Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  darstellt [35]:

$$\epsilon = \frac{1 + \frac{2 \rho \cdot \gamma}{3 \epsilon_0}}{1 - \frac{1 \rho \cdot \gamma}{3 \epsilon_0}} = \frac{n^2}{\mu} \quad (5)$$

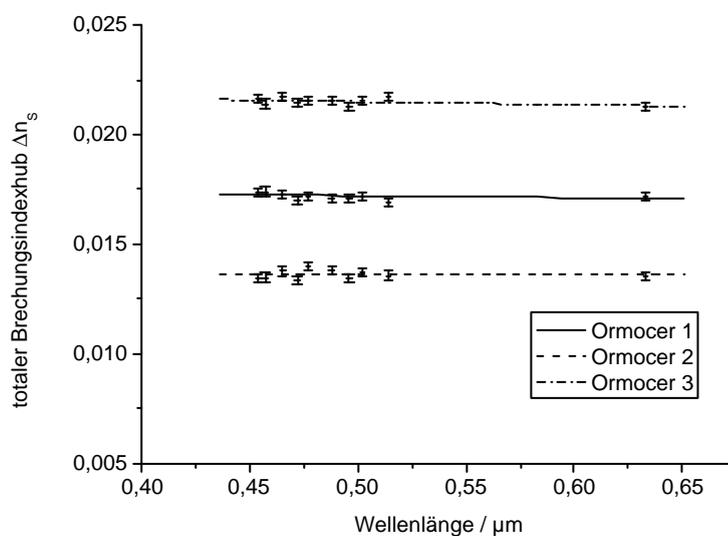
Damit muss bei der Aushärtung des Polymermaterials eine Änderung  $\Delta n$  des Brechungsindex  $n$  auftreten, da sich im Gegensatz zum Resist-Zustand mehr Atome im gleichen Volumen zusammenlagern. Dies äußert sich u.a. auch darin, dass das Polymer bei seiner Aushärtung schrumpft (vgl. Abschnitt 3.1). Die Anzahldichte steigt also an. Dabei wird vorausgesetzt, dass sich die Permeabilität  $\mu$  der Substanz nicht ändert.

Die Untersuchung der Brechungsindexveränderung erfolgt im Experiment am Beispiel der Ormocere. Zur Vermessung der Brechzahlen werden dünne ( $5 \mu\text{m}$ ) Schichten durch Aufschleudern, Tempern ( $2'$  bei  $100^\circ\text{C}$ ) und homogene UV-Flutbelichtung unter Stickstoffatmosphäre erzeugt. Als Substrat wird ein Silizium-Wafer verwendet, in dessen Oberfläche vom Hersteller eine  $3 \mu\text{m}$  dicke  $\text{SiO}_2$ -Schicht durch thermische Oxidation erzeugt wurde. Die Brechzahlen der Schichten werden durch Einkopplung von Moden gemäß der Methode der m-Linien-Spektroskopie [36] vermessen. Dabei ergibt sich, dass sich der Brechungsindex wie erwartet erhöht. Nach ausreichend langer Belichtung ändert sich der Brechungsindex nicht mehr. Bis hierhin wurde insgesamt eine Änderung  $\Delta n_s$  erzielt, die im Folgenden als totaler Indexhub bezeichnet wird. Das Dispersionsverhalten der betrachteten Ormocer-Typen ändert sich bei der Aushärtung nur geringfügig (Abbildung 2.7), wie die Anpassung der Conrady-Dispersionsbeziehung (Gleichung (1)) an die Messwerte und der Vergleich mit den Dispersionskurven der unvernetzten Ormocer-Resiste in Abbildung 2.3 (S. 10) zeigt (Daten siehe Anhang, S. 106). Der Fehler der m-Linienmessung wird per Fehlerfortpflanzung ermittelt. Er beträgt  $0,0003$  und variiert nur geringfügig mit der Wellenlänge. Dies gilt bei Annahme von  $1'$  als Fehler der Winkelmessung und als Fehler des Prismenwinkels und von  $0,0002$  als Fehler der Prismenbrechzahl.



**Abbildung 2.7:** Dispersion von UV-induziert vernetzten Ormoceren mit angefitteten Conrady-Kurven. Je 1 Gew. % Photoinitiator Irgacure 369.

Durch Differenzbildung mit den in Abbildung 2.3 (S. 10) dargestellten Dispersionskurven für die Resistzustände ergeben sich die aus Abbildung 2.8 zu ersiehenden Indexhübe als Funktion der Wellenlänge. Diese Untersuchung zeigt, dass der Indexhub für alle betrachteten Ormocer-Typen weitgehend wellenlängenunabhängig ist. Bei Ormocer 1 z.B. steigt der Indexhub leicht mit einer Steigung von  $-9,2 \cdot 10^{-4}/\mu\text{m}$  zu kleineren Wellenlängen hin an. Dieses Verhalten ist durch die geringe Änderung der Materialabsorption (Abbildung 2.5) bei dem Belichtungsvorgang zu erklären.



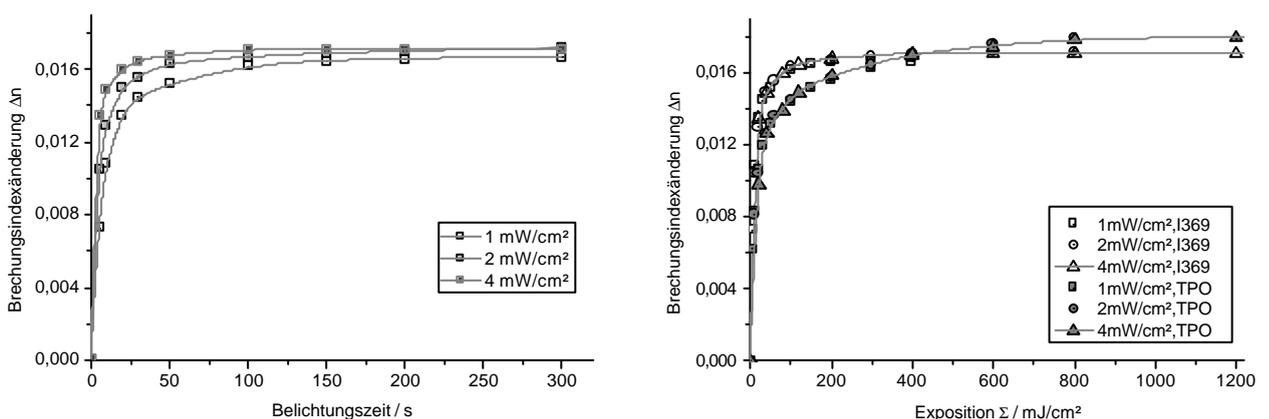
**Abbildung 2.8:** Totale Indexhübe der Ormocere als Funktion der Wellenlänge. Je 1 Gew. % Photoinitiator Irgacure 369.

Eine wichtige Größe für die in den folgenden Kapiteln betrachtete Modellierung von Strukturbildungsphänomenen ist die Indexänderung  $\Delta n$  bei der im Experiment vorliegenden Belichtungswellenlänge von 365 nm. Eine Brechzahlmessung des Resists bei dieser Wellenlänge ist nicht möglich, da die Vernetzung des Polymers einsetzt und die Messergebnisse verfälschen würde. Daher wird eine Gerade an die totalen Indexhübe aus Abbildung 2.8 angepasst und so  $\Delta n_s$  zu kleineren Wellenlängen hin extrapoliert:

Ormocer Typ	$\Delta n_s (0,365 \mu\text{m})$	$\Delta(\Delta n_s (0,365 \mu\text{m}))$
1	0,0172	0,0006
2	0,0136	0,0008
3	0,0217	0,0005

**Tabelle 2.2:** Totale Indexhübe der Ormocere bei UV-induzierter Vernetzung. Je 1 Gew. % Photoinitiator Irgacure 369.

Für den Belichtungsvorgang ist nicht nur der resultierende Indexhub, sondern die Art des Verlaufs der Brechzahländerung während des Belichtungsvorgangs entscheidend [37]. Wie das einfache Experiment in Abbildung 2.6 (S. 13) zeigt, sind aufgrund des Indexanstiegs nichtlineare Effekte wie Selbstfokussierung und Selbstführung zu erwarten, die maßgebenden Einfluss auf die entstehenden Strukturen haben. Daher wird der Brechungsindex mittels m-Linien-Spektroskopie als Funktion der Belichtungszeit  $t$  mit der Bestrahlungsstärke  $P_w$  als Parameter untersucht. Es ergibt sich, dass der Brechungsindex zunächst schnell ansteigt und dann in einen Sättigungswert übergeht (Abbildung 2.9). Dieses Verhalten ist Folge der Polymerisationsreaktion.



**Abbildung 2.9:** Indexhub bei Belichtung ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) von Ormocer 1. Links: Belichtungen mit verschiedenen Bestrahlungsstärken  $P_w$ . Rechts: Charakteristische Kurve: Brechungsindexänderung als Funktion der Exposition  $\Sigma$  für zwei Photoinitiatorarten.

Zu Beginn der Reaktion ist die Photoinitiator-Konzentration  $[I]$  groß, zudem ist das Material unvernetzt, das heißt die photoinduziert gebildeten freien Radikale finden

schnell in kurzer Distanz Reaktionspartner. Mit zunehmender Vernetzung nimmt die Beweglichkeit und zudem auch  $[I]$  ab. Schließlich stoppt die Reaktion. Der resultierende Sättigungswert ist unabhängig von  $P_w$ . Lediglich die Anstiegsgeschwindigkeit hängt von  $P_w$  ab, da bei höherer Bestrahlungsleistung zu Beginn der Reaktion umgesetzte freie Radikale schneller durch Bildung von neuen freien Radikalen ersetzt werden.

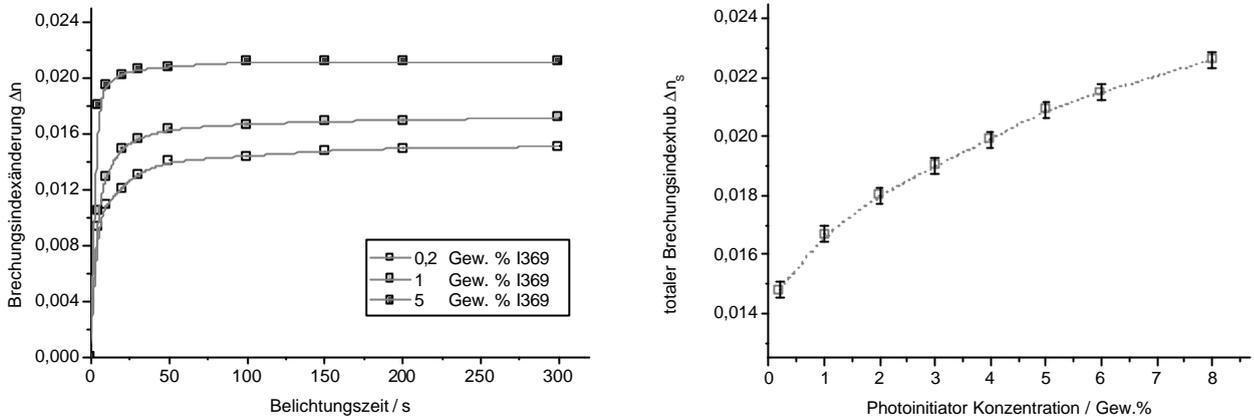
Wesentliche Einflussgröße ist die deponierte Energie. Dies wird nachgewiesen, indem alle zu einem Ormocertyp mit unterschiedlichen Bestrahlungsstärken ausgeführten Messungen aus [Abbildung 2.9 \(links\)](#) zusammengefasst und die Brechungsindexänderung als Funktion der Exposition

$$\Sigma = P_w \cdot t \quad (6)$$

aufgetragen werden: Es resultiert eine materialspezifische charakteristische Kurve ([Abbildung 2.9 rechts](#)), die unabhängig von der Bestrahlungsstärke ist. Die Existenz einer solchen Kurve ist zudem unabhängig von dem verwendeten Photoinitiortyp wie der Vergleich zwischen den Initiatoren I369 und Lucirin TPO (2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenylphosphinoxid, [38]) zeigt [39]. Für jeden Photoinitiortyp existiert eine eigene individuelle charakteristische Kurve, da das prinzipielle Sättigungsverhalten für die verschiedenen Photoinitiatoren ähnlich, aber nicht identisch ist. Für einen gegebenen Polymer- und Photoinitiortyp hängt der photoinduzierte Brechungsindexhub also nur von der deponierten Energie ab. Temperatureffekte werden dabei außer Acht gelassen. Ursache ist, dass die Verdichtung des Polymers bei der Polymerisationsreaktion offenbar ausschließlich von der Zahl der bis zu einem bestimmten Zeitpunkt erzeugten Photoinitiatorradikale abhängt und die chemische Reaktion durch die Erzeugung der Initiatorradikale in Gang gehalten wird. Wichtig für die theoretischen Betrachtungen in [Kapitel 4](#) ist, dass kein Grenzwert der Exposition, der zum Start der Polymerisationsreaktion überschritten werden muss, festgestellt werden kann. Die nichtlineare Änderung des Brechungsindexes beginnt sofort nach Beginn der Belichtung, d.h. sobald Photoinitiatorradikale vorhanden sind.

Wichtig für die Beeinflussung der Belichtungsvorgänge ist, dass mittels Änderung der Photoinitiator-Startkonzentration  $[I]_0$  der resultierende Indexhub verändert werden kann. Der Indexhub steigt mit Erhöhung von  $[I]_0$  ([Abbildung 2.10, links](#)) gemäß eines nichtlinearen Zusammenhanges ([Abbildung 2.10, rechts](#)) an. Dies zeigt, dass die zu Beginn der Polymerisation vorhandene Konzentration freier Photoinitiatorradikale für den erreichbaren Umsetzungsgrad  $p$  entscheidend ist, da durch die dreidimensionale Netzwerkbildung die Beweglichkeit und die Wahrscheinlichkeit zum Auffinden geeigneter Bindungspartner sehr schnell verringert wird. Dabei ist einschränkend zu bemerken, dass die Photoinitiator-Startkonzentration nicht beliebig weiter erhöht werden kann, da der Umsatz des Photoinitiators nicht 100% beträgt und so gleichzeitig

die Konzentration des im Polymer verbleibenden unreaktierten Photoinitiators mit ansteigt. Dadurch wird aber die Absorption bei kleinen Wellenlängen erhöht und so die Vergilbung des Materials aufgrund von Oxidationsprozessen gefördert [39].



**Abbildung 2.10:** Indexhub bei Belichtung ( $\lambda = 365$  nm) von Ormocer 1 (links) als Funktion der Belichtungszeit mit der Photoinitiator-Startkonzentration als Parameter und (rechts) als Funktion der Photoinitiator-Startkonzentration.

### 2.3 Ratenmodell der Polymerisation

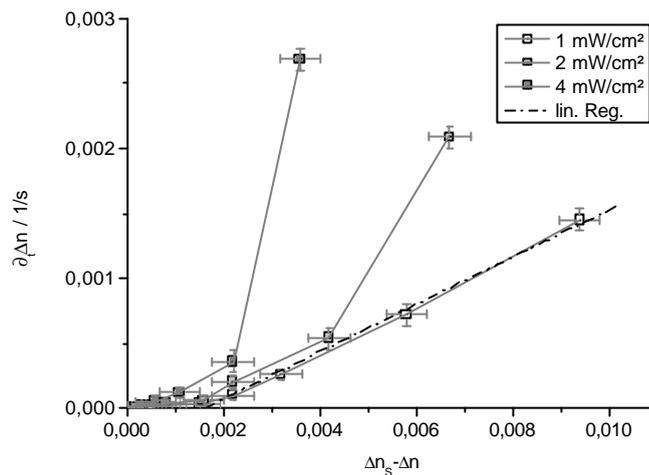
Für die exakte Modellierung der Strukturbildungsphänomene ist es notwendig, den Verlauf der Brechzahländerung des Polymers während der Belichtung analytisch beschreiben zu können. Ein erstes phänomenologisches Modell findet sich in [40]. Dieses sieht eine exponentielle Abhängigkeit der Brechungsindexänderung von der über die Belichtungszeit integrierten Intensität vor. Kennzeichnet  $\Delta n_s$  die sich im Sättigungsbereich einstellende, für die aktuellen Bedingungen maximale Brechungsindexänderung und führt man  $A$  als eine Proportionalitätskonstante, die die Geschwindigkeit der Brechungsindexänderung kennzeichnet, ein, so kann der phänomenologische Ansatz in differentieller Form geschrieben werden:

$$\partial_t \Delta n(x, y, z, t) = A \cdot [\Delta n_s - \Delta n(x, y, z, t)] \cdot |\mathbf{E}(x, y, z, t)|^2 \quad (7)$$

Der Brechungsindex  $n$  des Polymers an einem Ort  $(x, y, z)$  zu einem Zeitpunkt  $t$  ergibt sich aus einem zeitlich konstanten Anteil  $n_L$  und der in Gleichung (7) eingeführten nichtlinearen, intensitätsabhängigen Änderung  $\Delta n$ :

$$n(x, y, z, t) = n_L(x, y, z) + \Delta n(x, y, z, t) \quad (8)$$

Das phänomenologische Modell führt allerdings nur für kleine Änderungsgeschwindigkeiten des Brechungsindex zu einer guten Beschreibung der Brechungsindexänderung, wie die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit ergaben. Trägt man z.B. für Ormocer 1 gemäß Gleichung (7) und den Ergebnissen aus Abbildung 2.9 die Zeitableitung des Indexhubes gegen die Differenz von Sättigungsindexhub und Indexhub auf, so ergibt sich nur für den Grenzfall kleiner Bestrahlungsstärken ein näherungsweise linearer Zusammenhang (Abbildung 2.11).



**Abbildung 2.11:** Zeitableitung des Indexhubes von Ormocer 1 als Funktion der Differenz von Sättigungsindexhub und aktuellem Indexhub (vgl. Gleichung (7)).

Für Ormocer 1 resultiert bei kleiner Belichtungsintensität von 1 mW/cm<sup>2</sup> ein annähernd linearer Verlauf für die erste Phase der Polymerisationsreaktion, also für den Bereich bis zu einem Umsetzungsgrad  $p \approx 0,5$ . Der Proportionalitätsfaktor  $A$  wird mittels linearer Regression zu  $A = (0,1816 \pm 0,0073) \text{ cm}^2/\text{mJ}$  bestimmt. Bei größeren Bestrahlungsstärken liegen große Abweichungen vor, die somit ein neues, die chemischen Randbedingungen berücksichtigendes Modell erfordern.

Dazu wird die Kinetik der Polymerisationsreaktion betrachtet, und es werden Ratengleichungen für die Konzentrationsänderungen der einzelnen in den verschiedenen Polymerisationsphasen vorhandenen Substanzen aufgestellt. Ziel ist es, einen analytischen Ausdruck für die zeitliche Entwicklung der Monomerkonzentration  $[M]$  zu finden, da in einem ersten einfachen Ansatz der Brechungsindex als proportional zum Umsetzungsgrad  $p$  (vgl. Gleichung (2), S. 12) angenommen werden soll:

$$\Delta n \propto p \quad (9)$$

Der in Abschnitt 2.1 erläuterte radikalische Polymerisationsprozess lässt sich in drei Phasen einteilen (Tabelle 2.3). Startpunkt ist die Initiationsreaktion, bei der die Photoinitiatormoleküle I in den angeregten Zustand I\* versetzt werden und schließlich in zwei Bruchstücke I• aufgespaltet werden. Bei dieser Reaktion wird Photoinitiator verbraucht, so dass die Konzentration [I] des Photoinitiators proportional zu der absorbierten Lichtintensität  $L_a$  sinkt. Die Proportionalitätskonstante entspricht der Photoinitiatoreffektivität  $\Phi$ :

$$\frac{d[I]}{dt} = -\Phi \cdot L_a(t) \quad (10)$$

Initiationsreaktion	$I \xrightarrow{h\nu} I^*$ $I^* \rightarrow 2I\cdot$
Propagation	$I\cdot + M \xrightarrow{k_p} IM\cdot$
Termination	$[IM_k\cdot] + [IM_l\cdot] \xrightarrow{k_t} IM_{k+l}I$

**Tabelle 2.3:** Teilreaktionen der Polymerisationsreaktion [32]. M: Monomergruppe. I: Photoinitiatormolekül.  $k_i$ : Reaktionsgeschwindigkeiten.

Unter Berücksichtigung der zeitlichen Änderung der Photoinitiator-Konzentration wird dabei ein abgewandeltes Lambert-Beer-Gesetz angesetzt. Zudem wird die Annahme gemacht, dass die Absorption des Materials proportional zur Konzentration des Photoinitiators ist und somit die Absorptionsfähigkeit des Polymers mit sinkender Photoinitiatorkonzentration abnimmt. Es ergibt sich der Ansatz

$$L_a(t) = L_0(1 - e^{-\alpha[I](t)}) \quad (11)$$

mit  $\alpha$  als Absorptionskoeffizient und  $I_0 = I_a(t = 0)$ . Einsetzen von Gleichung (11) in Gleichung (10), Auflösen der Differentialgleichung und Rückeinsetzen in Gleichung (11) führt zu einer Beziehung für  $L_a$ :

$$L_a(t) = L_0 \frac{-1 + e^{\alpha[I]_0}}{-1 + e^{\alpha[I]_0} + e^{\alpha \cdot \Phi \cdot L_0 \cdot t}} \quad (12)$$

Die zeitliche Änderung der Konzentration  $[M\cdot]$  der reaktiven Monomergruppen setzt sich einerseits aus einem Generationsterm, der die Aktivierung von Monomergruppen durch Anlagerung von Photoinitiatorradikalen berücksichtigt, und einem Vernichtungsterm, der die Terminationsreaktion, also die Verbindung zweier reaktiver Monomergruppen zu einer inaktiven Gruppe, beschreibt, zusammen:

$$\frac{d[M\cdot]}{dt} = \underbrace{-k_t [M\cdot]^2}_{\text{Vernichtungsterm (Termination)}} - \underbrace{\Phi \cdot L_a(t)}_{\text{Generationsterm (Initiation)}} . \quad (13)$$

Dabei ist  $k_t$  die Reaktionsgeschwindigkeit der Terminationsreaktion. Mit Gleichung (12) folgt für  $[M\cdot]$

$$\frac{d[M\cdot]}{dt} = -k_t [M\cdot]^2 - \frac{\Phi \cdot L_0 (-1 + e^{\alpha[I]_0})}{(-1 + e^{\alpha[I]_0}) + 1} e^{-\alpha \cdot \Phi \cdot L_0 \cdot t} , \quad (14)$$

wobei der im Nenner des Generationsterms in Gleichung (14) auftretende zeitabhängige Exponentialfaktor aufgrund der geringen zeitabhängigen Änderung der Materialabsorption wie in [41] vorgeschlagen zu 1 genähert wurde. Die resultierende Riccati'sche Differentialgleichung lässt sich mittels Besselfunktionen und der Anfangsbedingung  $[M\cdot](t = 0) = 0$  lösen:

$$[M\cdot] = - \frac{\sqrt{A_1} e^{A_2 t} \left[ -J_1 \left( \frac{2\sqrt{A_2} \sqrt{e^{A_2 t} k_t}}{A_2} \right) \cdot Y_1 \left( \frac{2\sqrt{A_1} \sqrt{k_t}}{A_2} \right) + J_1 \left( \frac{2\sqrt{A_1} \sqrt{k_t}}{A_2} \right) \cdot Y_1 \left( \frac{2\sqrt{A_1} \sqrt{e^{A_2 t} k_t}}{A_2} \right) \right]}{\sqrt{e^{A_2 t} k_t} \left[ J_1 \left( \frac{2\sqrt{A_1} \sqrt{k_t}}{A_2} \right) \cdot Y_0 \left( \frac{2\sqrt{A_1} \sqrt{e^{A_2 t} k_t}}{A_2} \right) - J_0 \left( \frac{2\sqrt{A_1} \sqrt{e^{A_2 t} k_t}}{A_2} \right) \cdot Y_1 \left( \frac{2\sqrt{A_1} \sqrt{k_t}}{A_2} \right) \right]} .$$

$$A_1 = \frac{\Phi \cdot L_0 (-1 + e^{\alpha[I]_0})}{(-1 + e^{\alpha[I]_0}) + 1}$$

$$A_2 = -\alpha \cdot \Phi \cdot L_0 \quad (15)$$

Dabei werden die Besselfunktionen der ersten Gattung ( $J_i$ ) und die der zweiten Gattung ( $Y_i$ ) verwendet, jeweils mit der Ordnung  $i$  [42]. Durch Integration der aus Tabelle 2.3 für die Propagationsreaktion folgenden reaktionskinetischen Ratengleichung

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M][M\cdot] \quad (16)$$

für die zeitliche Änderung der Monomerkonzentration  $[M]$  bei der Propagationsreaktion ( $k_p$ : Reaktionsgeschwindigkeit der Propagationsreaktion) gewinnt man schließlich den gewünschten Zusammenhang von  $[M\cdot]$  zu  $[M]$  bzw. zum Umsetzungsgrad  $p$  (vgl. Gleichung (2), S. 12). Dabei wird die Lösung für die zeitabhängige Radikalkonzentration in Gleichung (15) in eine Reihensumme entwickelt:

$$[M \cdot](t) = \sum_{r=1}^{\infty} B_r t^r \quad (17)$$

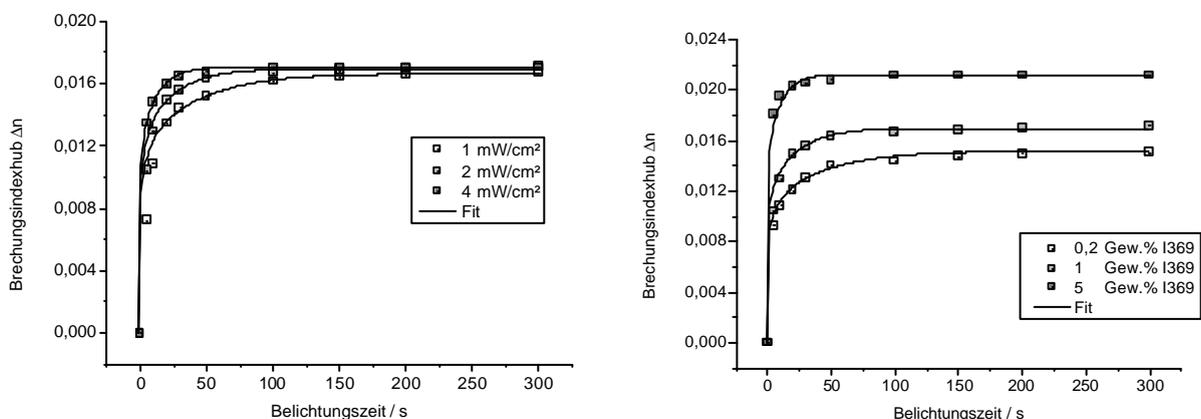
Einsetzen in Gleichung (16) und Lösung der Differentialgleichung ergibt die gesuchte Darstellung für  $[M]$  mit der Nebenbedingung  $[M](t = 0) = [M]_0$ :

$$[M](t) = [M]_0 \cdot \exp\left(-k_p \sum_{r=2}^{\infty} \frac{B_{r-1} t^r}{r}\right) \quad (18)$$

Damit kann der Umsetzungsgrad  $p$  bestimmt werden. Mit dem linearen Ansatz aus Gleichung (9) und Einführung eines materialspezifischen Formfaktors  $f$  gewinnt man einen Ausdruck für die Brechzahländerung ( $\beta$ : Proportionalitätskonstante):

$$\Delta n = \beta \cdot \left[1 - \exp\left(-k_p \sum_{r=2}^{\infty} \frac{B_{r-1} t^r}{r}\right)\right]^f \quad (19)$$

Diese Beziehung weist strukturelle Ähnlichkeit zu dem phänomenologischen Ansatz in Gleichung (7) (S. 18) auf. Für eine befriedigende Beschreibung des Indexanstiegs sowie des Sättigungsverhaltens sind allerdings höhere Terme in  $t$  notwendig. Abbildung 2.12 zeigt das Resultat der Anpassung von Gleichung (19) an die Brechungsindexmessungen, im Gegensatz zu Abbildung 2.9 und Abbildung 2.10, wo die Messpunkte lediglich durch Spline-Kurven verbunden sind. Als Randbedingung wird dabei verwendet, dass der Formfaktor  $f$  materialspezifisch und somit für alle Messungen gleich ist (vgl. Tabelle 2.4). Die Fitgüte, quantifiziert durch den  $R^2$ -Wert der Anpassung, beträgt für die Messungen mit verschiedenen Bestrahlungsstärken  $R^2 = 0,98$ , im Fall der Messungen mit verschiedenen Photoinitiatorstartkonzentrationen ergibt sich  $R^2 = 0,99$ .



**Abbildung 2.12:** Fit von Gleichung (19) an die Messungen des Indexhubes von Ormocer 1. Parameter: Bestrahlungsstärke (links) bzw. Photoinitiator-Konzentration (rechts).

	Einheit	1 mW/cm <sup>2</sup> (1 Gew. % I369)	2 mW/cm <sup>2</sup> (1 Gew. % I369)	4 mW/cm <sup>2</sup> (1 Gew. % I369)	0,2 Gew. % I369 (2 mW/cm <sup>2</sup> )	1 Gew. % I369 (2 mW/cm <sup>2</sup> )	5 Gew. % I369 (2 mW/cm <sup>2</sup> )
b	-	0,0166	0,0169	0,017	0,0151	0,0169	0,0211
k <sub>p</sub>	l/(s·mol)	187,5	594,9	1496,2	172,6	594,9	2563,6
f	-	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
B <sub>1</sub>	10 <sup>-6</sup> l/(s <sup>3</sup> ·mol)	1,4692	1,4694	1,8524	1,602	1,4694	1,6706
B <sub>2</sub>	10 <sup>-9</sup> l/(s <sup>4</sup> ·mol)	-2,2776	-4,1271	-5,0072	-4,2335	-4,1271	-4,5663
B <sub>3</sub>	10 <sup>-12</sup> l/(s <sup>5</sup> ·mol)	2,3538	7,7276	9,0223	7,4583	7,7276	8,3198

**Tabelle 2.4:** Ergebnis der Fits von Gleichung (19) an die Messungen des Indexhubes von Ormocer 1.

Je Messung liegen drei Bestimmungsgleichungen für die Koeffizienten  $\beta$  vor. Darin enthalten sind insgesamt drei Unbekannte, nämlich  $\alpha$ ,  $\Phi$  und  $k_t$ . Durch Einsetzen der Fitwerte für  $B_i$  und numerische Auflösung des Gleichungssystems unter Verwendung des in Mathematica<sup>§</sup> implementierten Newton-Verfahrens ergibt sich z.B. die Reaktionsgeschwindigkeit  $k_t$  (Tabelle 2.5). Die Vermessung des Indexanstiegs bietet somit implizit eine Möglichkeit zur Bestimmung von Material- und chemischen Reaktionsparametern nur unter Verwendung der nichtlinearen Brechungsindexänderung und ohne weitere chemische Analysen.

	Einheit	1 mW/cm <sup>2</sup> (1 Gew. % I369)	2 mW/cm <sup>2</sup> (1 Gew. % I369)	4 mW/cm <sup>2</sup> (1 Gew. % I369)	0,2 Gew. % I369 (2 mW/cm <sup>2</sup> )	1 Gew. % I369 (2 mW/cm <sup>2</sup> )	5 Gew. % I369 (2 mW/cm <sup>2</sup> )
k <sub>t</sub>	10 <sup>-6</sup> l/(s·mol)	99,214	347,503	846,109	110,0595	347,503	1076,194

**Tabelle 2.5:** Aus den Fitparametern in Tabelle 2.4 berechnete Reaktionsgeschwindigkeit  $k_t$  von Ormocer 1 mit Photoinitiator I369 für verschiedene chemische Konfigurationen.

Dies ist insofern wichtig, da die Reaktionsgeschwindigkeiten der Terminations- und Propagationsreaktionen der Ormocere bisher nicht bekannt waren. Der Vergleich mit Literaturwerten bekannter wichtiger, kommerziell verfügbarer Monomere ähnlicher Funktionalität (Tabelle 2.6) zeigt allerdings größenordnungsmäßige Übereinstimmung.

	Einheit	Ethylen	Methylacrylat	Methylmethacrylat	Styren
k <sub>p</sub>	l/(s·mol)	240	2090	515	176
k <sub>t</sub>	10 <sup>-6</sup> l/(s·mol)	540	9,5	25,5	72

**Tabelle 2.6:** Literaturwerte für Reaktionsgeschwindigkeiten einiger wichtiger Monomere [43].

Ein Vergleich der Fitergebnisse mit den Messergebnissen in Abbildung 2.12 lässt schließen, dass die als Proportionalitätskonstante in Gleichung (19) eingeführte Größe  $\beta$

<sup>§</sup> Mathematica 5, Wolfram Research Inc., Champaign, USA

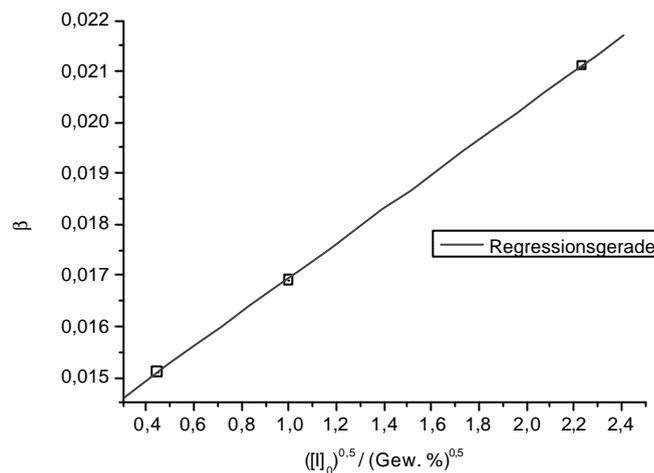
offensichtlich von der Photoinitiator-Startkonzentration  $[I]_0$  abhängt. Aus Gleichung (15) folgt, dass in erster Näherung die Konzentration  $[M\bullet]$  der reaktiven Monomergruppen von der Wurzel von  $[I]_0$  abhängt. Daher wird für  $\beta$  ein allgemeiner Ansatz der Form

$$\beta = \beta_0 + \beta_1 \cdot \sqrt{[I]_0} \quad (20)$$

gewählt, mit materialspezifischen Konstanten  $\beta_i$ . Für die Brechungsindexänderung folgt die Beziehung

$$\Delta n = [\beta_0 + \beta_1 \cdot \sqrt{[I]_0}] \cdot \left[ 1 - \exp\left(-k_p \sum_{r=2}^{\infty} \frac{B_{r-1} t^r}{r}\right) \right]^f \quad (21)$$

Die Konstanten  $\beta_i$  ergeben sich aus linearer Regression für den Fall des Photoinitiators I369 zu  $\beta_0 = (0,01357 \pm 4,8 \cdot 10^{-5})$  bzw.  $\beta_1 = (0,00336 \pm 3,3 \cdot 10^{-5})$  (Abbildung 2.13).



**Abbildung 2.13:**  $\beta$  als Funktion der Wurzel der Photoinitiator-Startkonzentration  $[I]_0$  (vgl. Gleichung (20)).

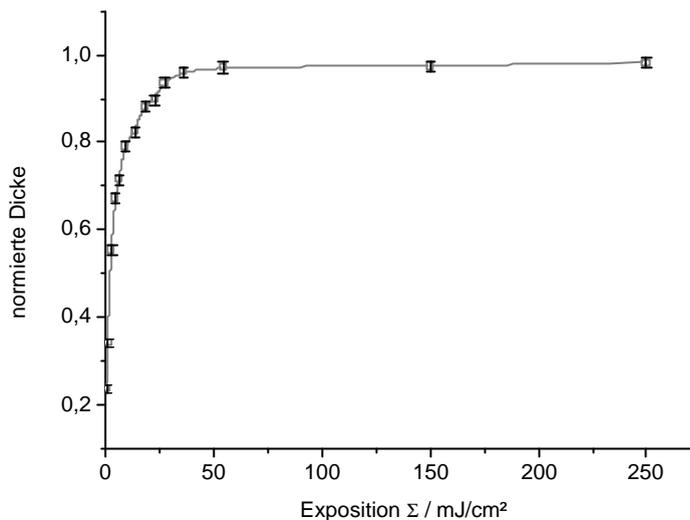
Damit steht eine analytische Beschreibung der photoinduzierten Brechungsindexänderung zur Verfügung, als Grundlage für die in Kapitel 4 folgenden theoretischen und experimentellen Untersuchungen zu den Auswirkungen der Brechungsindexänderung auf die Strukturbildung. Die Betrachtung der reaktionskinetischen Abläufe erlaubt die Berücksichtigung wichtiger experimenteller Größen wie z.B. der Photoinitiatorstartkonzentration  $[I]_0$  und gibt so Hinweise zur Steuerung der Brechungsindexänderung. Die analytische Bestimmung des aus den experimentellen Bedingungen resultierenden Brechungsindex ist für die Wahl geeigneter Belichtungsparameter in den im folgenden Kapitel 3 untersuchten Strukturierungsprozessen grundlegend, um hohe und reproduzierbare Ortsauflösungen zu erhalten.

## 3 Planare Strukturierung optischer Polymere mittels UV-Bestrahlung

### 3.1 UV Lithographie mit optischen Polymeren

Die im vorherigen Kapitel diskutierte photoinduzierte Polymerisation bildet das Grundprinzip zur lithographischen Strukturierung photosensitiver Polymere. Im Fall der Ormocere erhält man dort eine Vernetzung des Materials bzw. einen Anstieg des Umsetzungsgrades  $p$  (vgl. Gleichung (2), S. 12), wo das Material geeignet bestrahlt wird. Resiste, die dieses Verhalten zeigen, werden als Negativ-Resiste bezeichnet. Demzufolge muss die Lithographiemethode eine geeignete Intensitätsverteilung am Ort des Polymers erzeugen.

Je mehr Energie in dem Polymer-Resistvolumen deponiert wird, also je länger das Polymer - im Falle photoinduzierter Polymerisationen - bestrahlt wird, desto mehr vernetzte Bestandteile sind vorhanden und desto höher ist der resultierende Umsetzungsgrad  $p$ . Unvernetzte Bestandteile können durch geeignete Lösungsmittel ausgewaschen werden. Je fortgeschrittener die Vernetzung ist, desto weniger Material wird ausgewaschen. Dies äußert sich beispielsweise darin, wie viel Dicke einer Polymerschicht nach Ausführung eines Entwicklungsvorganges (Spülen der Schicht mit einem Lösungsmittel) übrig bleibt. Auf diese Weise lässt sich eine Schwärzungskurve (charakteristische Kurve) darstellen, wie am Beispiel des Ormocers 1 gezeigt (Abbildung 3.1). Als Lösungsmittel wird hier MIBK (Methyl-Isobutyl-Keton,  $C_6H_{12}O$ , [44]) verwendet. Aus der Kurve kann zudem die Schrumpfung des Ormocers 1 abgelesen werden, da der Wert 1 nicht wieder ganz erreicht wird. Für die Ormocere beträgt die Schrumpfung etwa 2%.



**Abbildung 3.1:** Charakteristische Kurve von Ormocer 1 (1 Gew. % Irgacure 369): Resultierende Schichtdicke nach Entwicklung mit MIBK, normiert auf die Ausgangsschichtdicke (8  $\mu\text{m}$ ) vor der Entwicklung.

Durch die Erzeugung räumlich selektiver Intensitätsverteilungen ist die Ausbildung von Strukturen im  $\mu\text{m}$ -Bereich möglich. Erreicht wird diese selektive Intensitätsverteilung im einfachsten Fall mittels der Durchstrahlung planarer Medien z.B. einer Lithographiemaske. In den meisten Anwendungen werden Ausgangsschichtdicken geringer Höhe verwendet. Dieser Fall soll mit dem Begriff „planare Strukturierung“ zusammengefasst werden. Die Belichtung mit einer Maske stellt das für alle in dieser Arbeit betrachteten Experimente grundlegende Prinzip dar und wird daher im Weiteren zunächst für den planaren Fall untersucht. Allerdings bietet diese Form der Direktbelichtung auch das Potential zur Erweiterung auf die Erzeugung dreidimensionaler Strukturen, wie die Diskussion im Folgenden und in Kapitel 5.2 zeigt.

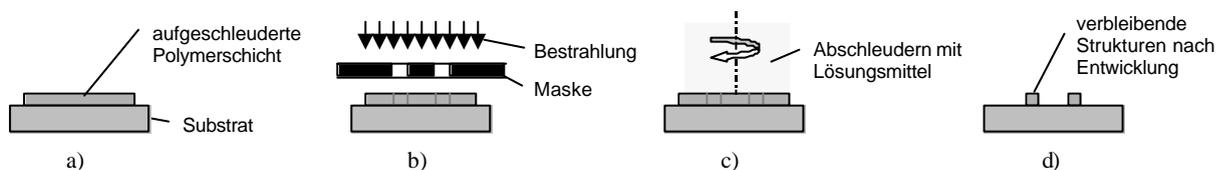
Die Lithographiemaske kann in zwei Arten ausgeführt werden. Im einfachsten Fall stellt die Maske eine Glasplatte dar, auf der sich eine Chromschicht befindet, die z.B. durch Elektronenstrahl-Lithographie und Nassätzen strukturiert wurde. Somit arbeitet die Maske als Blendenstruktur und erzeugt eine Hell-Dunkel-Verteilung auf der Probenoberfläche.

Eine zweite Möglichkeit bietet die Ausführung der Maske als diffraktives oder refraktives Strahlformungselement. Die Selektion der Bestrahlungsverteilung erfolgt in diesem Fall nicht durch Blockung, sondern durch optische Umverteilung des Intensitätsprofils der einlaufenden Bestrahlungswelle. Dieses Verfahren stellt bereits einen Übergang zur Erzeugung dreidimensionaler Strukturen her, da durch geeignete Strahlformung

kontinuierliche Intensitätsverteilungen auf der Probe erzeugt werden können und somit nicht-binäre Strukturen möglich werden.

### 3.2 Prozessmethoden

Die Direktbelichtung mit einer binären Lithographiemaske stellt die Grundlage der in dieser Arbeit diskutierten Experimente dar. Daher wird zunächst ein solcher Prozess für die Mikrostrukturierung von Ormoceren optimiert [45]. Dieser beginnt mit dem Aufschleudern des Polymers auf ein geeignetes Substrat (Silizium, Borofloatglas, Quarz) (Abbildung 3.2). Ist die Viskosität des Resistes zu groß, wird dieser mit dem Lösungsmittel PGMEA (Propyl-glycol-monomethyl-ether-acetat,  $C_6H_{12}O_3$ , [44]) noch verdünnt. Danach erfolgt die Belichtung der Schicht durch eine Maske mit Blendenstrukturen hindurch, die zuvor in geringem Abstand von  $15\ \mu\text{m}$  parallel zur Schicht justiert wurde („Nahbereichsbelichtung“). Dieser Abstand ist notwendig, um die noch feuchte, d.h. viskose, Polymerschicht nicht mit der Maske zu verkleben. Danach erfolgt das Abschleudern der unbelichteten Polymerbereiche mit dem Lösungsmittel. Die verbleibenden Strukturen werden durch Entwicklung fertiggestellt.

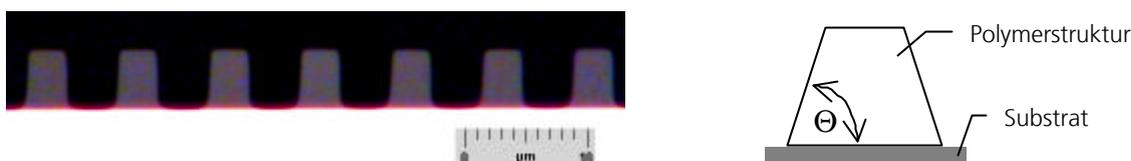


**Abbildung 3.2:** Prinzip der Erzeugung von Mikrostrukturen mittels selektiver UV-Belichtung von Negativresisten.

Bei der Wahl der Belichtungszeit sind zwei Gesichtspunkte zu berücksichtigen. Einerseits ist die Belichtungszeit möglichst kurz zu wählen, um das „Schattenwachstum“, also die Polymerisation aufgrund von Streulicht in den nicht direkt bestrahlten Polymerbereichen, möglichst gering zu halten. Andererseits sollte die Belichtungszeit ausreichend lang sein, damit im Entwicklungsvorgang nach der Belichtung möglichst wenig Material der Struktur ausgewaschen wird. Als guter Kompromiss ergibt sich ein Arbeitspunkt mit einem Umsetzungsgrad  $p$  von 75%. Aus der charakteristischen Kurve in Abbildung 2.9 (S. 16) kann die zugehörige Exposition abgelesen werden. Für Ormocer 1 resultiert daraus bei Verwendung des Photoinitiators I369 eine Exposition  $\Sigma$  von  $20\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ , bei Verwendung des weniger sensitiven Initiators TPO  $70\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ . Zur Entwicklung der Probe wird das unbelichtete Polymer durch Schleudern mit dem Lösungsmittel MIBK weggespült. Die nach der Entwicklung resultierende Strukturhöhe und die somit vorzuhaltende Ausgangsschichtdicke ergibt sich aus der Schwärzungskurve in Abbildung

3.1. Im Falle von Ormocer 1 mit Photoinitiator I369 wird eine normierte Dicke von 0,88 erreicht.

Mit diesem für die Ormocere optimierten Prozess wurden hohe Strukturauflösungen erreicht. Zudem besteht das Potential zur Fortsetzung in die dritte Dimension [46]. Das räumliche Auflösungsvermögen wird anhand von binären Strukturen erforscht, die als Wellenleiter ausgeführt werden, um über die Charakterisierung der optischen Eigenschaften (z.B. Verluste, Koppelverhalten) Rückschlüsse auf die erreichte Herstellungspräzision ziehen zu können. Eine solche binäre Struktur ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Die Fertigung erfolgt in Ormocer 1 in einem Mask Aligner (Suss MA6/BA6).

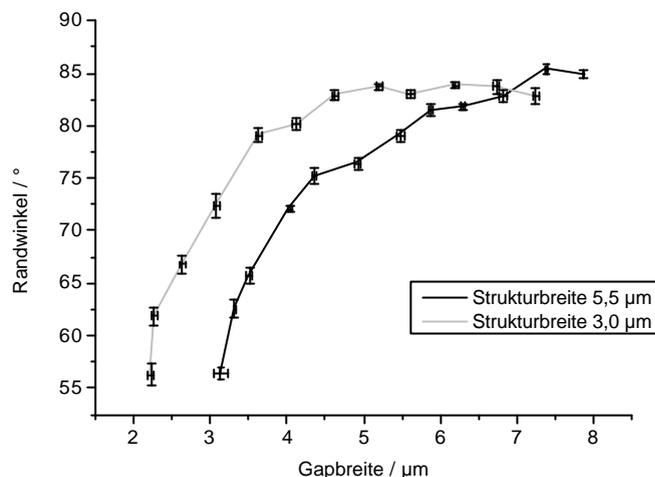


**Abbildung 3.3:** Links: Binäre Strukturen, gefertigt durch UV-Nahbereichsbelichtung in Ormocer 1. Rechts: Definition des Randwinkels der als Trapezform idealisierten Polymerstruktur.

Im idealen Fall sollte eine Struktur mit senkrechten Wänden entstehen. Aufgrund von im Folgenden erläuterten Material- und Entwicklungseffekten entsteht allerdings eine Trapezform. Der resultierende Randwinkel  $\Theta$  ist definiert als Neigungswinkel auf halber Strukturhöhe. Für die Strukturen aus Ormocer 1 beträgt der mit dem optimalen Arbeitspunkt maximal erreichte Randwinkel  $85^\circ$ . Dabei ist zu berücksichtigen, dass  $\Theta$  einerseits von den Prozessbedingungen abhängt, aber auch von der Geometrie der Bestrahlungsverteilung. Im vorliegenden Fall der Nahbereichsbelichtung wird die Bestrahlungsverteilung durch die Größe der Maskenöffnungen und den Abstand der Öffnungen zueinander bestimmt. Die experimentelle Analyse anhand binärer Strukturen wie in Abbildung 3.3 zeigte, dass  $\Theta$  bei Verminderung des Zwischenraumes („Gap“) zwischen den Strukturen kleiner wird (Abbildung 3.4). Dieser Abfall ist umso größer, je größer die Breite der Struktur ist.

Dies ist damit zu erklären, dass aufgrund von Streu- und Beugungseffekten und aufgrund von Rückreflexion vom Substrat immer mehr Bestrahlungsleistung in die nicht direkt beleuchteten Bereiche gelangt, je kleiner die Strukturabstände sind. Zudem diffundieren die photoinduziert erzeugten freien Radikale (vgl. Abschnitt 2.3, S. 18) in zu ihrem Entstehungsort benachbarte Bereiche ein und initiieren die Polymerisationsreaktion dort. Verstärkt wird dieser Effekt noch dadurch, dass aufgrund der Kapillarwirkung und der hohen Oberflächenaffinität zwischen ausgehärteten Strukturen und dem sie umgebenden Resist das unbelichtete Material immer unvollkommener aus den Zwischenräumen ausgewaschen werden kann. Für den hier dargestellten Belichtungsprozess für Ormocer 1 inklusive der Entwicklung mit MIBK

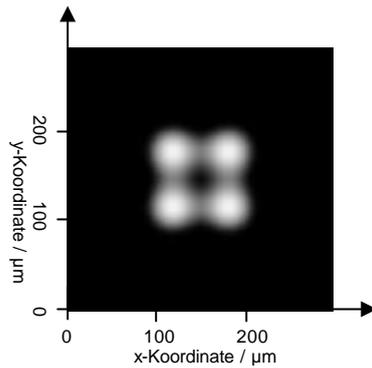
ließen sich durch Wahl des oben diskutierten Arbeitspunktes laterale Strukturauflösungen (Abstände) bis etwa  $2\ \mu\text{m}$  realisieren, wie Abbildung 3.4 zeigt. Analoge Prozesse wurden für die anderen in dieser Arbeit verwendeten Ormocer-Typen erarbeitet.



**Abbildung 3.4:** Randwinkel  $\Theta$  als Funktion der Gapbreite (Zwischenraum zwischen binären Strukturen in Abbildung 3.3) für verschiedene Strukturbreiten.

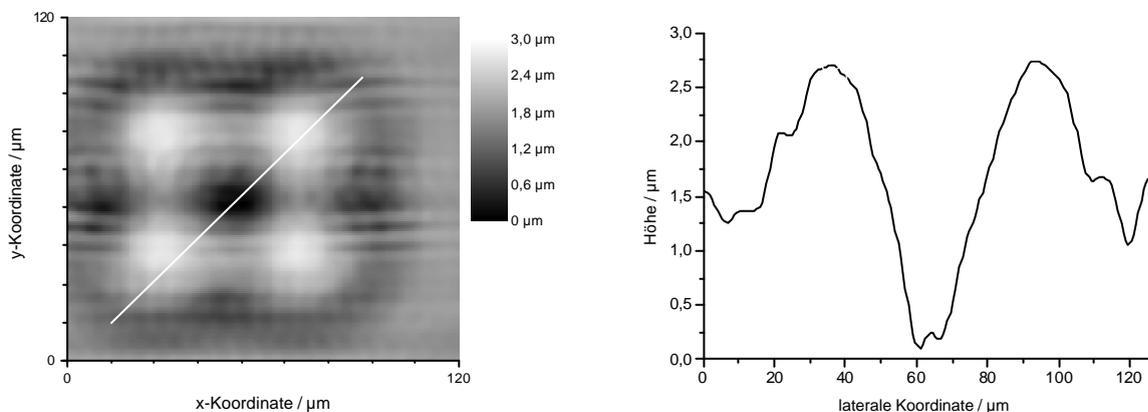
Damit liegt eine sehr gute Ortsauflösung der Strukturen vor, die es ermöglicht, mit dem beschriebenen Verfahren optische Elemente, z.B. Streifenwellenleiter, zu erstellen [47]. Die Funktion dieser Elemente konnte erfolgreich demonstriert werden [48]. Die an Einzelwellenleitern durch Zurückbrechen der Probe gemessenen Propagationsverluste betragen  $0,65\ \text{dB/cm}$  bei  $\lambda = 1,55\ \mu\text{m}$  und liegen damit nur unwesentlich über den durch die Materialabsorption begründeten Beiträgen (vgl. Abbildung 2.2, S. 9). Die Strukturierungsmethode der Nahbereichs-Lithographie führt also zu keinen erhöhten prozessbedingten Verlustbeiträgen z.B. aufgrund von Rauheiten der Seitenwände der Strukturen.

Alternativ zu den herkömmlichen Blenden-Lithographiemasken wird auch die zweite Ausführungsvariante einer Lithographiemaske, nämlich als Strahlformer, untersucht. Ziel ist es dabei die Möglichkeit einer Belichtung photosensitiver Negativ-Resiste mit kontinuierlichen Bestrahlungsverteilungen zu studieren, ähnlich wie bei der Grautonlithographie, da dies eine vielversprechende Möglichkeit zur Erweiterung der Anzahl der Freiheitsgrade zur Steuerung der Form entstehender Mikrostrukturen bietet. Dazu wird auf einem Glassubstrat durch Elektronenstrahlbelichtung eine Phasenstruktur erzeugt. Die Berechnung dieser Struktur erfolgt so, dass in einem Abstand von  $255\ \mu\text{m}$  zur Maske eine kontinuierliche Intensitätsverteilung - bestehend aus vier Intensitätsmaxima und einem zentralen Minimum - entsteht (Abbildung 3.5).



**Abbildung 3.5:** Projektionsbelichtung mit Phasenmaske: Gerechnetes<sup>‡</sup> Intensitätsprofil am Ort der Probe.

Die Belichtung erfolgt analog zu dem Ablauf der oben diskutierten Nahbereichsbelichtung unter Verwendung von Ormocer 1. Nach dem Entwicklungsvorgang ergibt sich eine maximale Modulationstiefe der Mikrostruktur von  $2,8 \mu\text{m}$  (Abbildung 3.6) bei einer Belichtungszeit von  $0,1\text{s}$ . Diese Verschiebung des Arbeitspunktes zu kleineren Zeiten hin wird notwendig, um die Einflüsse durch Streulicht gering zu halten. Rückreflexionen vom Substrat werden durch Aufbringen einer UV-Absorptionsschicht aus Photoresist AZ4562 unterbunden. Zusätzliche Artefakte entstehen durch Schreibspuren, die die Elektronenstrahlbelichtungsanlage auf der Phasenmaske hinterlässt und die im Belichtungsexperiment zu der in Abbildung 3.6 sichtbaren modulierten Substruktur führen.



**Abbildung 3.6:** Projektionsbelichtung mit Phasenmaske: 2D-Höhenprofil (links) und Höhengschnitt (rechts) der in Ormocer 1 erzeugten Struktur.

Diese Untersuchung belegt, dass die Strukturierung von UV-sensitiven Polymeren mittels Strahlformungselementen möglich ist. Allerdings sollte, insbesondere bei der Strukturierung von Elementen mit einer Höhe von mehr als  $3 \mu\text{m}$ , der Kontrast der Belichtungsverteilung vergrößert werden, um Geisterpolymerisationen aufgrund von

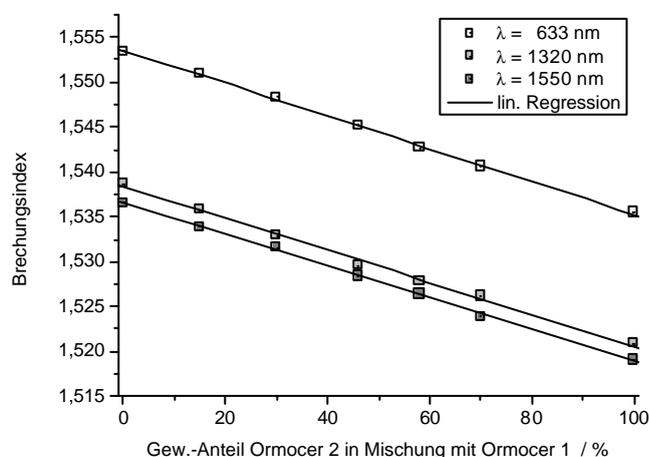
<sup>‡</sup> Rechnung und Bild erstellt von M. Cumme, Institut für Angewandte Physik, Friedrich-Schiller-Universität Jena.

Streulicht zu vermeiden. Eine vielversprechende Möglichkeit hierzu bietet die Verknüpfung von Blenden- und Strahlformungsmasken wie sie in Kapitel 5.3 verfolgt wird.

### 3.3 Applikation planar strukturierter Polymere

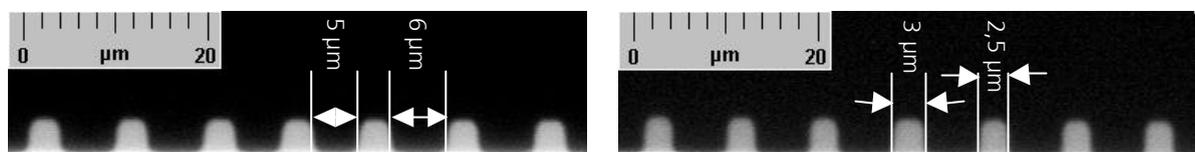
Die Präzision der in dieser Arbeit entwickelten planaren Strukturierungsmethoden ermöglicht die Realisierung von verschiedenen Experimenten zu lokalisierten Zuständen in diskreten optischen Systemen. Gleichzeitig stellen die realisierten Mikrostrukturen eine Variante von „Metamaterialien“ dar, also von Materialien, deren optische Eigenschaften durch die Mikrostrukturierung modifiziert und eingestellt werden können. Im Vergleich zu üblichen Volumenmaterialien treten z.B. neuartige Führungsmechanismen für die durch das Metamaterial propagierenden optischen Felder auf. Diese Ansätze lassen auch in der Zukunft noch die Entdeckung vieler neuer physikalischer Effekte erwarten.

Die Erstellung von diskreten Systemen erfolgt hier in Form von Arrays aus integriert optischen Wellenleitern. Dazu werden die binären Rippenstrukturen (vgl. Abbildung 3.3) mit einem aus einer Mischung zweier Ormocere bestehenden Claddingmaterial überschichtet, so dass Arrays von Streifenwellenleitern entstehen. Der Brechungsindex des Claddingmaterials wird durch das Mischungsverhältnis (Massenanteile) der beiden Ormocer-Typen eingestellt. Die Regressionsanalyse in Abbildung 3.7 zeigt am Beispiel einer Mischung aus Ormocer 1 und Ormocer 2, dass der Brechungsindex der Mischung linear vom Mischungsverhältnis abhängt, unabhängig von der Untersuchungswellenlänge. Die Standardabweichungen der Approximationen liegen bei  $2 \cdot 10^{-2}$ , liegen also im Bereich der Messgenauigkeit.



**Abbildung 3.7:** Brechungsindex einer Mischung aus Ormocer 1 und 2 als Funktion des Mischungsverhältnisses.

Aufgrund der guten Ortsauflösung und der geringen Abstände der Wellenleiter können diese so dicht zusammengebracht werden, dass eine Kopplung zwischen den Wellenleitern über die evaneszenten Felder eintritt. Mit dieser Anordnung ist es möglich, dynamische Prozesse in diskreten Systemen zu studieren, wie z.B. diskrete Beugung im homogenen Wellenleiterarray oder die Ausbildung verschiedener Arten geführter Moden an künstlich in das Array eingeführten „Defekten“ (z.B. ein Wellenleiter im Array besitzt eine größere Breite, vgl. Abbildung 3.8) [49]. So können beispielsweise sogenannte „gestaggerte“ Moden, also Moden mit einer Phasendifferenz von  $\pi$  zwischen benachbarten Wellenleitern, gefunden werden. Diese Moden sind von konventionellen „kontinuierlichen“ Materialien her nicht bekannt.



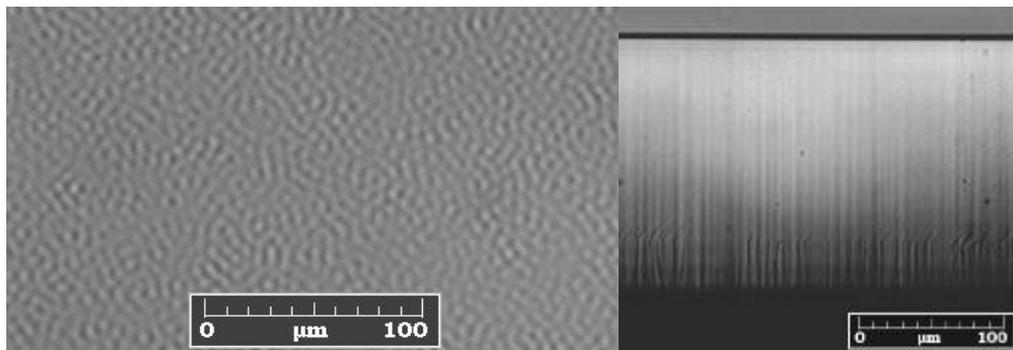
**Abbildung 3.8:** Wellenleiterarrays mit definierten Defekten. Links: Verringerung des Wellenleiterabstandes. Rechts: Vergrößerung der Wellenleiterbreite.

Bei Anlegen eines Temperaturgradienten senkrecht zur Richtung der Streifenwellenleiter ( $dn/dT = -2 \cdot 10^{-4}/K$ ) wird eine lineare Variation der Ausbreitungskonstante innerhalb des Arrays aufgeprägt. Dieses optische System kann somit als Analogsystem zur Oszillation von Elektronen in periodischen Potentialen betrachtet werden. Die von der Theorie vorhergesagten so genannten Bloch-Oszillationen des optischen Feldes über das Array können im optischen System nachgewiesen werden [50].

Aufgrund des diskreten Charakters der Arrays gibt es begrenzte Existenzbereiche für die Propagationskonstanten, d.h. man kann ein Bild ähnlich dem der Bandstrukturen der Quantenmechanik anwenden. Durch Einstellung starker Wellenleiterkopplung mittels weiterer Reduzierung der Wellenleiterabstände werden die Bänder im optischen Analogsystem so dicht zueinandergebracht, dass erstmals Vorgänge, die dem quantenmechanischen Zener-Tunneln zwischen diesen Bandstrukturen entsprechen, auf optischem Wege sichtbar gemacht werden können [51].

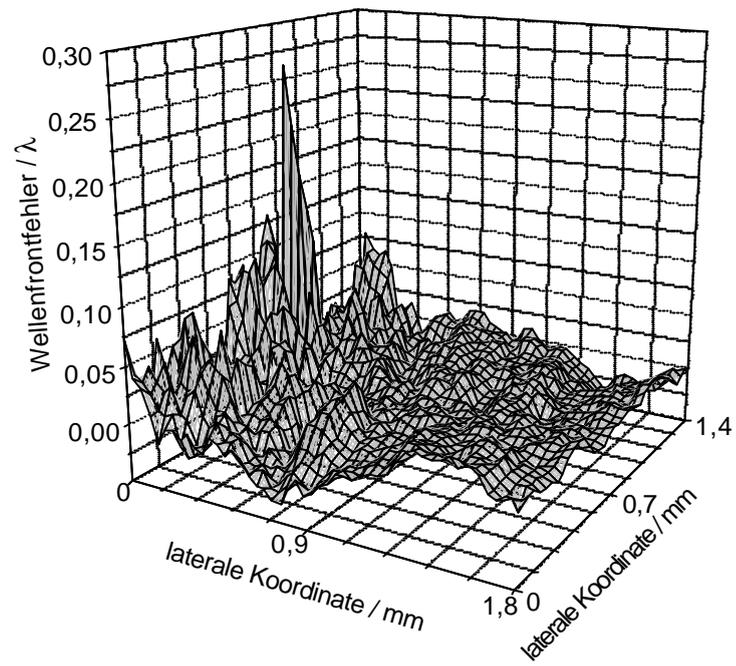
### 3.4 Selbstorganisierte Strukturbildung

In den vorhergehenden Abschnitten dieses Kapitels wurde die photoinduzierte Erstellung von planaren Mikrostrukturen diskutiert. Dabei ging es um die Betrachtung der äußeren Geometrie der Strukturen. Allerdings zeigt sich in einem einfachen Experiment, dass sich auch innerhalb des Strukturvolumens Strukturen ausbilden. Diese werden insbesondere bei Realisierung von Struktur厚ken größer als 50  $\mu\text{m}$  sichtbar. Die Strukturen bilden sich spontan aus, wenn z.B. eine 170  $\mu\text{m}$  dicke Schicht des Ormocer 1 Polymers (mit 1 Gew.% Irgacure 369 als Photoinitiator) homogen mit UV-Strahlung beleuchtet wird. Es entsteht keine homogene Aushärtung der Schicht, sondern es bilden sich wohldefinierte Bereiche mit hohem und niedrigem Brechungsindex [37], wie in Abbildung 3.9 gezeigt.



**Abbildung 3.9:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer Polymerschicht (Ormocer 1), die mittels homogener, partiell-kohärenter UV-Flutbelichtung ausgehärtet wurde. Links: Aufsicht; rechts: Querschnitt.

Die Entstehung dieser Strukturen ist bisher in der Literatur noch nicht diskutiert worden. Allerdings wurde die Entstehung derartiger Brechungsindexinhomogenitäten auch in anderen Materialsystemen beobachtet [11],[12] und insbesondere bei der Herstellung hochaperturiger Mikrooptiken als störender, die Homogenität herabsetzender Effekt herausgestellt. Da die Brechungsindexinhomogenitäten bis zu 0,01 betragen, können je nach Geometrie der Optik Wellenfrontfehler bis zur Größenordnung der Wellenlänge entstehen, die ein beugungsbegrenztes Arbeiten der Mikrooptiken verhindern (Abbildung 3.10). Offensichtlich liegt ein fundamentaler physikalischer Mechanismus zugrunde, der eine theoretische Aufarbeitung, die im folgenden Kapitel 4 ausgeführt wird, erfordert.



**Abbildung 3.10:** Wellenfrontfehler bei Durchstrahlung einer 160  $\mu\text{m}$  dicken UV-flutbelichteten planaren Polymerschicht (Ormocer 1). Messung mit Shack-Hartmann-Sensor bei  $\lambda = 980 \text{ nm}$ .

## 4 Strukturbildung aufgrund optischer Instabilitäten

### 4.1 Analytische Stabilitätsuntersuchung für kohärente Anregung

In Kapitel 2 wurde die UV-Antwort photosensitiver Polymere untersucht. Ein wesentliches Ergebnis war, dass der einsetzende Polymerisationsprozess zu einem Anstieg des Brechungsindex führt. Wie das einführende Beispiel in Abbildung 2.6 (S. 13) zeigt, hat dieser nichtlineare Effekt Rückwirkung auf die im Polymer propagierende Belichtungswelle. Ist die Belichtungsintensität inhomogen, wird der Brechungsindex des Polymers lokal erhöht und eine Wellenleiterstruktur aufgrund des Gegeneinanderwirkens von Beugung und Selbstfokussierung eingeschrieben. Die Belichtungswelle wird schließlich in diesem selbstgeschaffenen Wellenleiter geführt. Es treten somit Selbstführungs- und Selbstfokussierungseffekte auf, wie bereits in der Literatur diskutiert [16].

Ein typisches Kennzeichen nichtlinearer Systeme ist das Auftreten von so genannten Modulationsinstabilitäten (MI). Diese äußern sich darin, dass eine kleine Störung, die einer ansonsten homogenen Wellenfront aufgeprägt ist, bei Propagation durch das nichtlineare Medium aufgrund des Zusammenspiels von Nichtlinearität und Beugung verstärkt wird und anwächst. Die Wellenfront zerfällt schließlich in einzelne räumlich getrennte Filamente. Dieses Verhalten wurde theoretisch und experimentell z.B. für Materialien mit Kerr-Nichtlinearität und photorefraktiven Kristallen gezeigt [52]. Allerdings führt die MI nicht nur einfach zum Zerfall der in den nichtlinearen Medien propagierenden optischen Felder, sondern die MI löst die Ausbildung von vielen weiteren nichtlinearen Phänomenen, wie z.B. Solitonen oder die Generation von Mustern, aus [53],[54]. Die Eigenschaften der MI nehmen dabei maßgebenden Einfluss auf die Eigenschaften dieser nichtlinearen Strukturen. Die Bedeutung der MI ist nicht auf

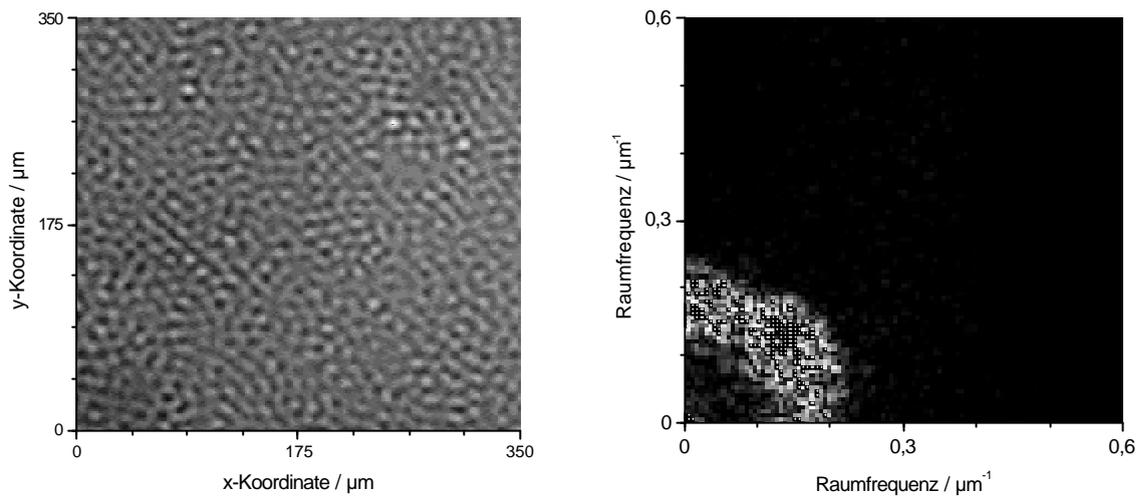
die Optik beschränkt [55], sondern die MI wurde u.a. auch in der Fluidynamik [56] oder der Plasmaphysik [57] beobachtet und untersucht.

Bei der Untersuchung der MI wird zwischen instantan- und nichtinstantan-nichtlinearen Systemen unterschieden. Nichtinstantanität bezeichnet dabei das Vorhandensein eines endlichen Gedächtnisses des nichtlinearen Materials, d.h. solche nichtlinearen Systeme erinnern sich an alles Licht, das in einem bestimmten Zeitraum das Material durchlaufen hat. Dies hängt natürlich zudem von der Relaxationszeit des Materials ab, das heißt von der Zeitspanne, die das System benötigt, um bei ausgeschalteter Lichtquelle die lichtinduzierte Nichtlinearität wieder abzubauen. Die MI in instantanen kerr-ähnlichen Medien ist durch einen exponentiellen Anstieg der Modulationsstörung bei einer maximalen Wachstumsrate charakterisiert. Alle anderen Störungen mit kleinerer Wachstumsrate werden dominiert und überboten. Es erscheint ein filamentartiges Muster mit feststehender räumlicher Modulationsfrequenz. Diese Frequenz wiederum hängt von der Lichtintensität ab [19]. Beim Übergang zu nichtinstantanen Systemen mit längeren Relaxationszeiten wurde festgestellt, dass offenbar keine Raumfrequenz der Störung mehr durch eine maximale Wachstumsrate ausgezeichnet ist, sondern dass vielmehr alle Raumfrequenzen etwa die gleiche Wachstumsrate besitzen [19]. Für den Übergang von Systemen mit langen Relaxationszeiten zu den in dieser Arbeit untersuchten Systemen mit unendlichem Gedächtnis würde man also nicht mit dem Auftreten von MI rechnen. Allerdings zeichnen sich die photosensitiven Polymere durch die Besonderheit der integrierenden Nichtlinearität aus. Durchläuft eine ebene Welle ein konventionelles System mit endlicher Relaxationszeit, so steigt bei Beginn der Belichtung der Brechungsindex zunächst an, bis etwa nach einer der Relaxationszeit entsprechenden Zeit ein stationärer Zustand erreicht ist. Die ebene Welle erfährt nun MI, wie oben erläutert. Ist die Relaxationszeit dagegen unendlich und hängt die Materialantwort vom zeitlichen Integral über die bis zu diesem Zeitpunkt den betrachteten Ort durchstrahlte Lichtintensität ab, so versagt das obige Bild einer stationären ebenen Welle und die naheliegende Betrachtung von nichtinstantanen Systemen mit integrierender Nichtlinearität als Grenzfall von Systemen mit langen Relaxationszeiten ist nicht möglich.

In diesem Zusammenhang sei nun das einfache Flutbelichtungsexperiment aus Abbildung 3.9 (S. 33) erneut untersucht. Bei genauerer Betrachtung stellt man fest, dass offenbar eine gewisse Regelmäßigkeit und eine Vorzugsstrukturgröße vorliegen. Dies bestätigt eine Fourieranalyse, wie in Abbildung 4.1 gezeigt, und gibt einen Hinweis auf optische Instabilitäten als mögliche Ursache dieser Effekte. Das nichtlineare optische Stabilitätsverhalten von Photopolymeren ist bisher in der Literatur nicht diskutiert worden. Daher soll in diesem Kapitel untersucht werden, ob die bei der UV-Belichtung auftretenden Brechungsindexinhomogenitäten als MI interpretiert werden können. Aufschluss hierüber soll eine allgemeine Stabilitätsanalyse für das im Falle der

Photopolymere vorliegende nichtlineare System geben, das sich beispielsweise von Kerr-Systemen deutlich unterscheidet und gekennzeichnet ist durch (vgl. Kapitel 2.2):

- sättigende Nichtlinearität (Termination der Polymerisationsreaktion),
- irreversible, integrierende Nichtlinearität (kleine im Polymer deponierte Energiebeträge führen zu kleinen Brechungsindexanstiegen, die aufgrund der Aushärtung des Polymers nicht umkehrbar sind; das Polymer besitzt ein „unendliches Gedächtnis“).



**Abbildung 4.1:** Bei homogener UV-Flutbelichtung einer Ormocer 1 - Schicht auftretende selbstorganisierte Struktur (links) und Fouriertransformation (rechts) des Musters.

Startpunkt der Analyse bilden die Maxwell-Gleichungen für den Fall nicht-magnetischer und nicht-leitfähiger Medien

$$\begin{aligned}
 \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}(\mathbf{r}, t) \\
 \nabla \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) &= 0 \\
 \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}(\mathbf{r}, t) \\
 \nabla \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) &= 0
 \end{aligned}
 \quad , \quad (22)$$

mit den zugehörigen Materialgleichungen

$$\begin{aligned}
 \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) &= \mu_0 \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) \\
 \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) &= \varepsilon_0 \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}(\mathbf{r}, t)
 \end{aligned}
 \quad . \quad (23)$$

Dabei bezeichnet  $\mathbf{P}$  die dielektrische Polarisierung, und es wird angenommen, dass die Permeabilität  $\mu_0$  und die Dielektrizitätszahl  $\epsilon_0$  skalare Größen und keine Tensoren sind. Damit lassen sich die Maxwellgleichungen umformen zu

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}(\mathbf{r}, t) \\ \epsilon_0 \cdot \nabla \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= -\nabla \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \\ \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) &= \epsilon_0 \cdot \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}(\mathbf{r}, t) + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}(\mathbf{r}, t) \\ \nabla \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) &= 0\end{aligned}\quad (24)$$

Durch Fouriertransformation wird vom Orts- in den Frequenzraum übergegangen:

$$\begin{aligned}\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega \\ \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) e^{i\omega t} dt\end{aligned}\quad (25)$$

Analoge Beziehungen gelten für  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{H}$ ,  $\mathbf{B}$  und  $\mathbf{P}$ . Setzt man diese Fourierzerlegungen in Gleichung (24) ein, so gehen im Fourierraum die Zeitableitungen in eine Multiplikation mit  $-i\omega$  über und man erhält

$$\begin{aligned}\nabla \times \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega) &= i\omega \cdot \mu_0 \cdot \tilde{\mathbf{H}}(\mathbf{r}, \omega) \\ \nabla \times \tilde{\mathbf{H}}(\mathbf{r}, \omega) &= -i\omega \cdot \epsilon_0 \cdot \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega) - i\omega \cdot \tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, \omega) \\ \epsilon_0 \cdot \nabla \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega) &= -\nabla \tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, \omega) \\ \nabla \tilde{\mathbf{H}}(\mathbf{r}, \omega) &= 0\end{aligned}\quad (26)$$

Durch Bildung der Rotation und Einsetzen ergibt sich eine separierte Gleichung für  $\tilde{\mathbf{E}}$ :

$$\nabla(\nabla \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega)) - \Delta \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega) = \omega^2 \cdot \epsilon_0 \cdot \mu_0 \cdot \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega) + \omega^2 \cdot \mu_0 \cdot \tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, \omega) \quad (27)$$

Führt man die Beschreibung der Materialgleichungen im Rahmen der linearen Resonsetheorie des einfachen Drude-Modells durch, so kann für den Fall inhomogener Medien im Frequenzraum angesetzt werden:

$$\begin{aligned}\tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, \omega) &= \epsilon_0 \cdot \chi(\mathbf{r}, \omega) \cdot \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega) \\ \tilde{\mathbf{D}}(\mathbf{r}, \omega) &= \epsilon_0 \cdot \epsilon(\mathbf{r}, \omega) \cdot \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega) \\ \epsilon(\mathbf{r}, \omega) &= 1 + \chi(\mathbf{r}, \omega)\end{aligned}\quad (28)$$

$\chi$  kennzeichnet dabei die dielektrische Suszeptibilität. Damit kann nun Gleichung (27) umgeformt werden zu

$$\begin{aligned} \nabla \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega) &= -\frac{\nabla \varepsilon(\mathbf{r}, \omega)}{\varepsilon(\mathbf{r}, \omega)} \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega) \\ -\nabla \left( \frac{\nabla \varepsilon(\mathbf{r}, \omega)}{\varepsilon(\mathbf{r}, \omega)} \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega) \right) - \Delta \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega) &= \omega^2 \cdot \varepsilon_0 \cdot \mu_0 \cdot \varepsilon(\mathbf{r}, \omega) \cdot \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega) \quad . \end{aligned} \quad (29)$$

Setzt man eine geringe Änderung des Brechungsindex in Propagationsrichtung voraus, so verschwindet der Klammerterm in Gleichung (29). Betrachtet man zudem die skalare Näherung, so erhält man für jede Komponente des elektrischen Feldes also auch für die in Polarisationsrichtung zeigende Feldkomponente  $\tilde{E}$  die skalare Helmholtzgleichung:

$$\Delta \tilde{E}(\mathbf{r}, \omega) + \omega^2 \cdot \varepsilon_0 \cdot \mu_0 \cdot \varepsilon(\mathbf{r}, \omega) \cdot \tilde{E}(\mathbf{r}, \omega) = 0 \quad . \quad (30)$$

Unter Aufspaltung der Dielektrizitätskonstanten  $\varepsilon$  in einen linearen Anteil  $\varepsilon_L$  und einen nichtlinearen Beitrag  $\varepsilon_{NL}$ , der z.B. die intensitätsabhängigen Brechungsindexänderungen berücksichtigt, folgt dementsprechend

$$\left[ \Delta + \frac{\omega^2}{c^2} \cdot (\varepsilon_{NL}(\mathbf{r}, \omega) + \varepsilon_L(\mathbf{r}, \omega)) \right] \tilde{E}(\mathbf{r}, \omega) \quad . \quad (31)$$

Für die elektrische Feldkomponente  $\tilde{E}$  wird eine in z-Richtung vorwärtslaufende Welle angesetzt:

$$\tilde{E}(\mathbf{r}, \omega) = \tilde{u}(\mathbf{r}, \omega) \cdot e^{ik_z z} \quad ; \quad k_z = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_L} \quad . \quad (32)$$

Dabei berücksichtigt  $\tilde{u}$  langsam in z veränderliche Anteile, so dass in paraxialer Näherung auf  $\tilde{u}$  wirkende zweite Ableitungen in z vernachlässigt werden können. Einsetzen in Gleichung (31) ergibt die paraxiale Wellengleichung:

$$\left[ 2i \cdot k_z \partial_z + (\partial_x^2 + \partial_y^2) + \frac{\omega^2}{c^2} (\varepsilon_L(\mathbf{r}, \omega) + \varepsilon_{NL}(\mathbf{r}, \omega)) - k_z^2 \right] \cdot \tilde{u}(\mathbf{r}, \omega) = 0 \quad . \quad (33)$$

Entwickelt man den Frequenzterm in Gleichung (33) um eine Mittenfrequenz  $\omega_0$  mit  $\Delta\omega = \omega - \omega_0$  bis zur ersten Ordnung in eine Taylor-Reihe, so bleibt nach Rückeinsetzen in Gleichung (33) nur der nichtlineare Anteil von  $\epsilon$  erhalten:

$$\left[ i\partial_z + \frac{1}{2k_z}(\partial_x^2 + \partial_y^2) + \frac{\omega_0^2}{2k_z c^2} \epsilon_{NL}(\mathbf{r}, \omega_0) + \partial_\omega \underbrace{\left( \frac{\omega^2}{2k_z c^2} \epsilon(\mathbf{r}, \omega) \right)}_{1/v_g} \Big|_{\omega=\omega_0} \cdot \Delta\omega \right] \cdot \tilde{u}(\mathbf{r}, \omega) = 0 \quad (34)$$

Die Ableitung nach  $\omega$  ist das Inverse der Gruppengeschwindigkeit  $v_g$ . Geht man für den Fall langsamer Felder mit den Fouriertransformationen

$$\begin{aligned} u(\mathbf{r}, t) &= \int \tilde{u}(\mathbf{r}, \omega) \cdot e^{-i\omega t} \cdot d\omega \stackrel{\text{langsame Felder}}{\approx} \int \tilde{u}(\mathbf{r}, \omega) \cdot e^{-i\Delta\omega t} \cdot d\Delta\omega \\ \partial_t u(\mathbf{r}, t) &= \int -i\omega \cdot \tilde{u}(\mathbf{r}, \omega) \cdot e^{-i\omega t} \cdot d\omega \stackrel{\text{langsame Felder}}{\approx} \int -i\Delta\omega \cdot \tilde{u}(\mathbf{r}, \omega) \cdot e^{-i\Delta\omega t} \cdot d\Delta\omega \end{aligned} \quad (35)$$

durch Integration von Gleichung (34) in den Ortsraum über, so ergibt sich

$$\left[ i\partial_z + \frac{1}{2k_z}(\partial_x^2 + \partial_y^2) + \frac{\omega_0^2}{2k_z c^2} \epsilon_{NL}(\mathbf{r}, \omega_0) + \frac{i}{v_g} \partial_t \right] u(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (36)$$

Die Transformation des Bezugssystems durch Einführung eines „mitbewegten Koordinatensystems“ mit den Transformationsgleichungen

$$\begin{aligned} \tau &= t - \frac{z}{v_g} \quad ; \quad \zeta = z \\ u(\mathbf{r}, t) &= u\left(x, y, \zeta, \tau + \frac{z}{v_g}\right) = \tilde{u}(x, y, \zeta, \tau) \end{aligned} \quad (37)$$

führt schließlich auf

$$\left[ i\partial_\zeta + \frac{1}{2k_z}(\partial_x^2 + \partial_y^2) + \frac{\omega_0}{2 \cdot c} \frac{\epsilon_{NL}(x, y, \zeta, \omega_0)}{\sqrt{\epsilon_L(x, y, \zeta, \omega_0)}} \right] \tilde{u}(x, y, \zeta, \tau) = 0 \quad (38)$$

$\tilde{u}$  repräsentiert dabei die in den Ortsraum transformierte in Polarisationsrichtung zeigende elektrische Feldamplitude in der Näherung longitudinal langsam variierender Amplituden („slowly varying envelope approximation“).

Für kleine nichtlineare Beiträge und unter Berücksichtigung von Gleichung (8) (S. 18) kann der Brechungsindex  $n$  als

$$n = \sqrt{\epsilon} = \sqrt{\epsilon_L + \epsilon_{NL}} \approx \underbrace{\sqrt{\epsilon_L}}_{n_L} + \underbrace{\frac{\epsilon_{NL}}{2\sqrt{\epsilon_L}}}_{\Delta n} \quad (39)$$

geschrieben werden, woraus eine vereinfachte Form der paraxialen Wellengleichung resultiert, die Propagation, transversale Beugung und die nichtlineare Brechungsindexänderung berücksichtigt:

$$\left[ \underbrace{i\partial_z}_{\text{Propagation}} + \underbrace{\frac{1}{2k_z}(\partial_x^2 + \partial_y^2)}_{\text{transversale Beugung}} + \underbrace{\frac{\omega_0}{c}\Delta n}_{\text{Nichtlinearität}} \right] \cdot \tilde{u}(x, y, z, \tau) = 0 \quad (40)$$

Zur Vereinfachung und um eine einheitenlose Schreibweise von Gleichung (40) zu erhalten, werden Normierungsbedingungen eingeführt. Dabei wird die nichtlineare Brechungsindexänderung auf den Sättigungswert normiert, so dass die normierte Indexänderung  $N$  eine Zahl zwischen 0 und 1 ist. Die elektrische Feldamplitude  $\tilde{u}$  wird auf die maximale Amplitude  $\tilde{u}_{\max}$  des Eingangsfeldes bezogen. Die Koordinaten  $x, y, z$  werden durch Normierungslängen  $x_0, y_0, z_0$  ausgedrückt.  $k_0$  bezeichnet dabei die Vakuumwellenzahl. Die normierte Zeit  $T$  erhält man durch Skalierung der Zeit  $t$  mit einer Normierungszeit  $t_0$  unter Verwendung der Reaktionsgeschwindigkeit  $A$  aus Gleichung (7) (S. 18) gemäß den folgenden Definitionen:

$$\begin{aligned} N &= \frac{\Delta n}{\Delta n_s} \quad ; \quad T = \frac{\tau}{t_0} \quad ; \quad t_0 = \frac{1}{A|\tilde{u}_{\max}|^2} \quad ; \quad U = \frac{\tilde{u}}{\tilde{u}_{\max}} \\ X &= \frac{x}{x_0} \quad ; \quad Y = \frac{y}{y_0} \quad ; \quad x_0^2 = y_0^2 = \frac{1}{k_0 k_z \cdot \Delta n_s} \quad ; \quad k_0 = \frac{\omega_0}{c} \\ Z &= \frac{z}{z_0} \quad ; \quad z_0 = \frac{1}{k_0 \cdot \Delta n_s} \end{aligned} \quad (41)$$

Die nichtlineare Brechungsindexänderung wird für die analytische Betrachtung in Form des phänomenologischen Ansatzes aus Gleichung (7) berücksichtigt. Wendet man auch auf diese Differentialgleichung die Normierungsbedingungen an, so liegt folgendes System von Differentialgleichungen vor:

$$\begin{aligned} \partial_T N(\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z}, T) &= [1 - N(\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z}, T)] |U(\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z}, T)|^2 \\ \left[ i\partial_Z + \frac{1}{2}(\partial_X^2 + \partial_Y^2) + N(\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z}, T) \right] U(\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z}, T) &= 0 \end{aligned} \quad (42)$$

Damit liegt nun ein Gleichungssystem vor, das den Zusammenhang zwischen der Evolution der normierten elektrischen Feldamplitude  $U$  bei Propagation in  $Z$ -Richtung und der feldinduzierten Brechungsindexänderung  $N$  in der Näherung langsam in  $Z$  veränderlicher Amplituden für die besondere Form der integrierenden Nichtlinearität beschreibt. Im Folgenden wird nun die Lösung der Gleichungen (42) untersucht, da insbesondere die Analyse der Entwicklung der Brechungsindexänderung  $N$  bei Propagation der elektrischen Feldamplitude  $U$  Rückschlüsse auf die Existenz optischer Instabilitäten und auf das Zustandekommen der in Abbildung 4.1 (S. 37) gezeigten Brechungsindexmodulationen zulässt.

Das Gleichungssystem (42) kann durch einen Exponentialansatz ähnlich dem einer ebenen Welle gelöst werden. Das Eingangsfeld treffe dabei zur Zeit  $T = 0$  auf das Polymer. Für Zeiten  $T \geq 0$  lösen folgende spezielle Ansätze  $U_{SP}$  und  $N_{SP}$  Gleichung (42):

$$\begin{aligned} U_{SP} &= e^{i(1-e^{-T})Z} \\ N_{SP} &= 1 - e^{-T} \end{aligned} \quad (43)$$

Diese speziellen Lösungen haben eine ähnliche Struktur wie die entsprechenden Lösungen z.B. in Medien mit Kerr-Nichtlinearität. Dort besitzt die spezielle Lösung des zugehörigen Gleichungssystems die Form  $U_{SP} = \exp(i\Gamma Z)$ , wobei  $\Gamma$  die Propagationskonstante darstellt, die der intensitätsabhängigen Brechungsindexänderung proportional ist. Im Gegensatz dazu ist im Fall der für photosensitive Polymere gültigen Gleichung (43) die Propagationskonstante eine direkte Funktion der Zeit  $T$ , da die vom optischen Feld induzierten Brechungsindexänderungen zeitabhängige Größen sind. Wie der Ansatz in Gleichung (43) zeigt, steigt der normierte Brechungsindex  $N$  mit fortschreitender Zeit exponentiell auf den Wert 1 an in Übereinstimmung mit dem phänomenologischen Ansatz aus Gleichung (7) (S. 18).

Zur Analyse des Stabilitätsverhaltens der Lösungen aus Gleichung (43) werden diesen kleine Störungen  $\delta U$  und  $\delta N$  gemäß

$$\begin{aligned} U &= U_{SP} \cdot (1 + \delta U) \\ N &= N_{SP} + \delta N \end{aligned} \quad (44)$$

aufgeprägt, deren Propagationsverhalten im Folgenden untersucht werden soll. Durch Auftrennung der transversalen Beiträge in einem Separationsansatz

$$\delta U(\mathbf{X}, \mathbf{Y}, Z) = \delta \tilde{U}(Z) \cdot e^{i\kappa_x X + i\kappa_y Y} , \quad (45)$$

und Einsetzen der Gleichungen (43) und (44) in Gleichung (42) ergeben sich schließlich Propagationsgleichungen für die Störungen von Feldamplitude  $U$  und Brechungsindex  $N$ . Dabei wurden die transversalen Wellenzahlen  $\kappa_x$  und  $\kappa_y$  zusammengefasst zu  $\kappa^2 = \kappa_x^2 + \kappa_y^2$  und nur erste Ordnungen der Störungen berücksichtigt:

$$\begin{aligned} i\partial_z \delta U - \frac{\kappa^2}{2} \delta U + \delta N &= 0 \\ \partial_T \delta N &= \exp(-T) [\delta U + (\delta U)^*] - \delta N . \end{aligned} \quad (46)$$

Dieses Gleichungssystem beschreibt die Propagation der räumlich mit der Frequenz  $\kappa$  modulierten Störung der elektrischen Feldamplitude  $U$  in  $z$ -Richtung. Kann ein Anwachsen der Störung nachgewiesen werden, so würde tatsächlich eine Modulationsinstabilität vorliegen. Zur Lösung von Gleichung (46) wird in der homogenen Differentialgleichung für  $\delta U$  eine in  $z$ -Richtung laufende Welle angesetzt. Durch die Methode der Variation der Konstanten und Annahme einer zeitlich konstanten Anfangsstörung  $U(Z=0, T) = U_0$  ergibt sich eine entkoppelte Differentialgleichung für  $\delta N$ :

$$\partial_t \delta \tilde{N} = |U_0| \cdot \cos\left(\frac{\kappa^2}{2} Z + \varphi\right) - 2 \int_0^Z \delta \tilde{N} \cdot e^{-T} \cdot \sin\left(\frac{\kappa^2}{2} (\zeta - Z)\right) d\zeta \quad (47)$$

mit

$$\delta N(Z, T) = \delta \tilde{N}(Z, T) \cdot e^{-T} . \quad (48)$$

Der erste Summand von Gleichung (47) resultiert aus der Anfangsbedingung für  $U$  und ist über die Beziehung

$$U_0 \cdot e^{-i\frac{\kappa^2}{2} Z} + U_0^* \cdot e^{i\frac{\kappa^2}{2} Z} = 2|U_0| \cdot \cos\left(\frac{\kappa^2}{2} Z + \varphi\right) ; \quad U_0 = |U_0| \cdot e^{-i\varphi} \quad (49)$$

definiert. Dabei wurde die Phase  $\varphi$  eingeführt, die die Phasenlage der Kosinusfunktion zu Beginn der Propagation bei  $Z=0$  bestimmt. Die weitere Diskussion wird zeigen, dass der Einfluss der Phase  $\varphi$  auf die Evolution der Brechungsindexstörung gering ist. Daher wird  $\varphi$  in den den folgenden Abbildungen zugrundeliegenden Berechnungen zunächst gleich Null gesetzt. Eine weiterführende Diskussion hierzu erfolgt auf S. 48.

Die Lösung von Gleichung (47) gelingt mittels sukzessiver Approximation. Dazu wird zunächst die Brechungsindexstörung als Reihensumme angesetzt:

$$\delta\tilde{N}(Z, T) = \sum_{q=0}^{\infty} \delta\tilde{N}_q(Z, T) . \quad (50)$$

Dieser Ansatz wird in Gleichung (47) eingesetzt und die resultierende Beziehung in Teilgleichungen, die analytisch lösbar sind, aufgeteilt. Durch sukzessive Lösung der Teilgleichungen und Einsetzen des Ergebnisses in die nächstfolgende Teilgleichung lässt sich die Gesamtgleichung gemäß dem Schema in Abbildung 4.2 lösen.

$$\begin{aligned}
 & \partial_T \delta\tilde{N}_0 = 2|U_0| \cdot \cos\left(\frac{\kappa^2}{2} Z + \varphi\right) \\
 & + \partial_T \delta\tilde{N}_1 = -2 \int_0^Z \delta\tilde{N}_0 \cdot e^{-T} \cdot \sin\left(\frac{\kappa^2}{2} (\zeta - Z)\right) d\zeta \\
 & + \partial_T \delta\tilde{N}_2 = -2 \int_0^Z \delta\tilde{N}_1 \cdot e^{-T} \cdot \sin\left(\frac{\kappa^2}{2} (\zeta - Z)\right) d\zeta \\
 & \vdots \\
 & + \partial_T \delta\tilde{N}_q = -2 \int_0^Z \delta\tilde{N}_{q-1} \cdot e^{-T} \cdot \sin\left(\frac{\kappa^2}{2} (\zeta - Z)\right) d\zeta
 \end{aligned}$$


---


$$\begin{aligned}
 \partial_T \delta\tilde{N}_0 + \partial_T \delta\tilde{N}_1 + \partial_T \delta\tilde{N}_2 + \dots &= 2|U_0| \cdot \cos\left(\frac{\kappa^2}{2} Z + \varphi\right) \\
 & - 2 \int_0^Z (\delta\tilde{N}_0 + \delta\tilde{N}_1 + \delta\tilde{N}_2 + \dots) \cdot e^{-T} \cdot \sin\left(\frac{\kappa^2}{2} (\zeta - Z)\right) d\zeta
 \end{aligned}$$

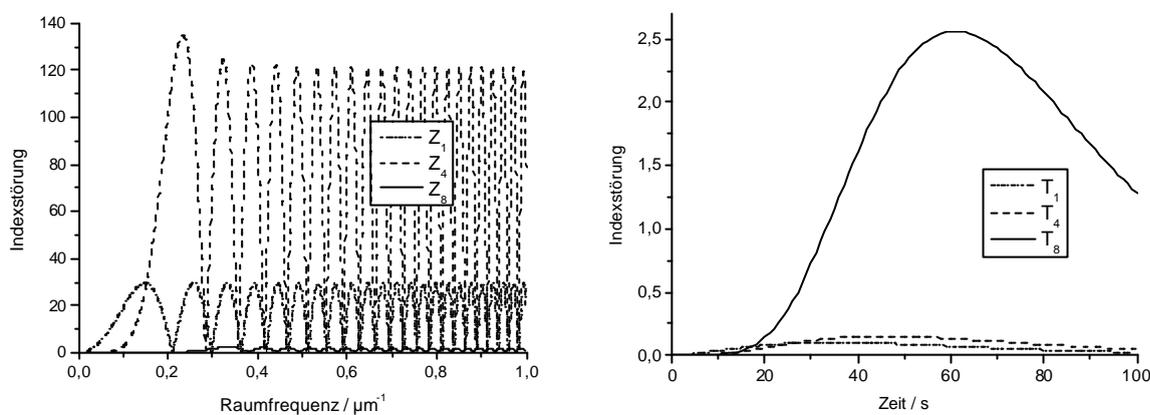
**Abbildung 4.2:** Schema zur Lösung von Gleichung (47) mittels sukzessiver Approximation.

Löst man den ersten Summand, so folgt für die Brechungsindexstörung unter Berücksichtigung der in Gleichung (48) abgespalteten Exponentialfunktion:

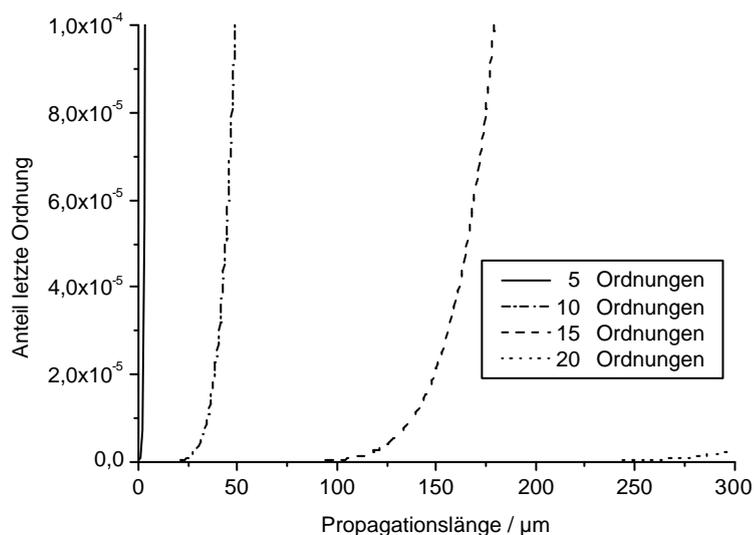
$$\delta N(Z, T) = \underbrace{2|U_0| \cdot \cos\left(\frac{\kappa^2}{2} Z + \varphi\right)}_{\text{Ortsterm } Z_0} \cdot \underbrace{T \cdot e^{-T}}_{\text{Zeitterm } T_0} + \dots = \sum_{i=0}^{\infty} Z_i(Z) \cdot T_i(T) . \quad (51)$$

Alle weiteren Summanden haben die gleiche Lösungsstruktur, bestehen also aus einem Produkt eines Z-abhängigen und eines T-abhängigen Terms. Da über alle diese Beiträge zu summieren ist, ist - z.B. im Gegensatz zu Systemen mit Kerr-Nichtlinearität [58]- eine Separation nicht möglich.

Betrachtet man nach Denormierung der Ergebnisse durch Umkehrung von Gleichung (41) einzelne  $T_i$ - und  $Z_i$ -Terme (Abbildung 4.3), so fällt auf, dass in jeder Ordnung  $i$  jeweils ein Maximum bei einer bestimmten Zeit und Raumfrequenz auftritt. Die  $Z_i$ -Terme sind sehr stark moduliert, wobei die Modulationsfrequenz in jeder Ordnung leicht unterschiedlich ist, allerdings die erste Modulation maximale Amplitude aufweist. Wichtig für das Konvergenzverhalten der Gesamtreihensumme ist, dass die Amplitude der  $Z_i$  stark mit zunehmender Ordnung abnimmt und den Anstieg der Amplitude der  $T_i$ -Terme überkompensiert. Dies führt dazu, dass der Beitrag einzelner Summanden zur Reihensumme mit höherer Ordnung abnimmt, wie in Abbildung 4.4 dargestellt.



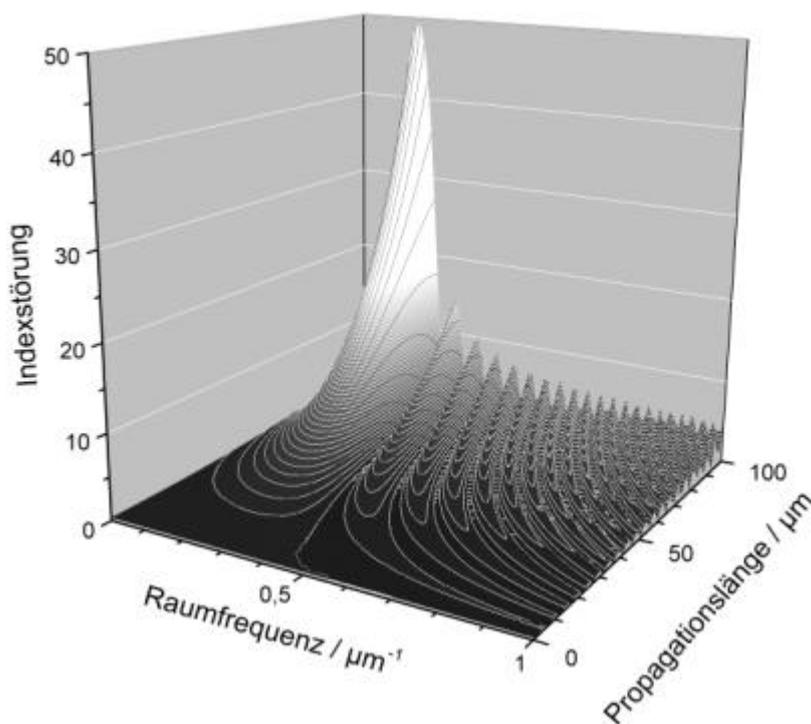
**Abbildung 4.3:** Beiträge einiger Orts- (links,  $z = 100 \mu\text{m}$ ) und Zeitterme (rechts) zur Lösung von Gleichung (47) mittels sukzessiver Approximation für Materialparameter von Ormocer 1.



**Abbildung 4.4:** Anteil des Maximums der letzten Ordnung am Maximum der Indexstörung der Summe aller Ordnungen als Funktion der Propagationslänge.

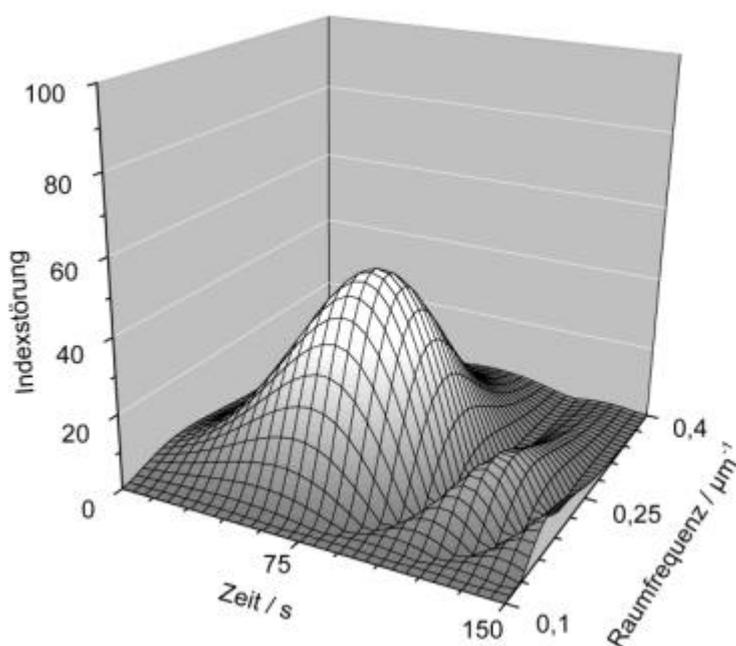
Dabei ist allerdings zu beachten, dass die Bedeutung höherer Ordnungen mit fortschreitender Propagationslänge zunimmt. Als Abbruchkriterium für die Reihenentwicklung in Gleichung (50) wird somit definiert, dass der Beitrag des letzten berücksichtigten Summanden zur Gesamtsumme bei der maximal betrachteten Propagationslänge kleiner als  $1/1000$  ist.

Die Überlagerung der einzelnen  $Z_i T_i$ -Produkte innerhalb der Reihensumme führt zu konstruktiver und destruktiver Interferenz der Oszillationsterme. Dies hat zur Folge, dass sich ein deutliches Maximum der Brechungsindexstörung bei einer Raumfrequenz  $\kappa_{\max}$  herausbildet. Oszillationen bei höheren Raumfrequenzwerten mitteln sich heraus. Die Amplitude des Störungsmaximums steigt nicht-exponentiell mit zunehmender Propagationslänge an, wobei die Breite des Peaks abnimmt (Abbildung 4.5). Diese lineare Analyse ergibt somit, dass die hier untersuchte besondere Form einer sättigenden, integrierenden Nichtlinearität in photosensitiven Polymeren eine Modulationsinstabilität hervorruft. Infinitesimale Störungen der einlaufenden Belichtungswelle werden vom System verstärkt. Es bildet sich eine Vorzugsraumfrequenz  $\kappa_{\max}$  der entstehenden Brechungsindexmodulationen heraus.



**Abbildung 4.5:** Indexstörung als Funktion der Propagationslänge für  $t = 40\text{s}$ . Material:Ormocer 1. Anfangsphase  $\varphi = 0$  (vgl. Gleichung (49)).

Wichtiges Charakteristikum der Nichtlinearität ist, dass die Lage des Maximums der Indexstörung eine Frequenz- wie Zeitabhängigkeit aufweist. Dies wird untersucht, indem die Indexstörung für jede Propagationslänge über der  $\kappa$ -T-Ebene aufgetragen wird (Abbildung 4.6) und die zugehörigen Koordinaten  $\kappa_{\max}$  und  $T_{\max}$  des Störungsmaximums, also des Punktes größter Wachstumsrate, bestimmt werden. Dabei stellt man fest, dass eine so genannte konvektive Instabilität [59] vorliegt, d.h.  $T_{\max}$  wandert mit fortschreitender Propagationslänge zu größeren Zeiten. Die Bildung des Maximums in der Zeit kann anschaulich aus dem integrierenden Charakter der Nichtlinearität erklärt werden. Bei einer bestimmten Propagationslänge steigt die Indexstörung zunächst mit fortschreitender Zeit an. Dies entspricht dem Anstieg des Brechungsindex als Funktion der Zeit, also der Aufintegration kleiner Brechungsindexänderungen gemäß Gleichung (7) (S. 18).



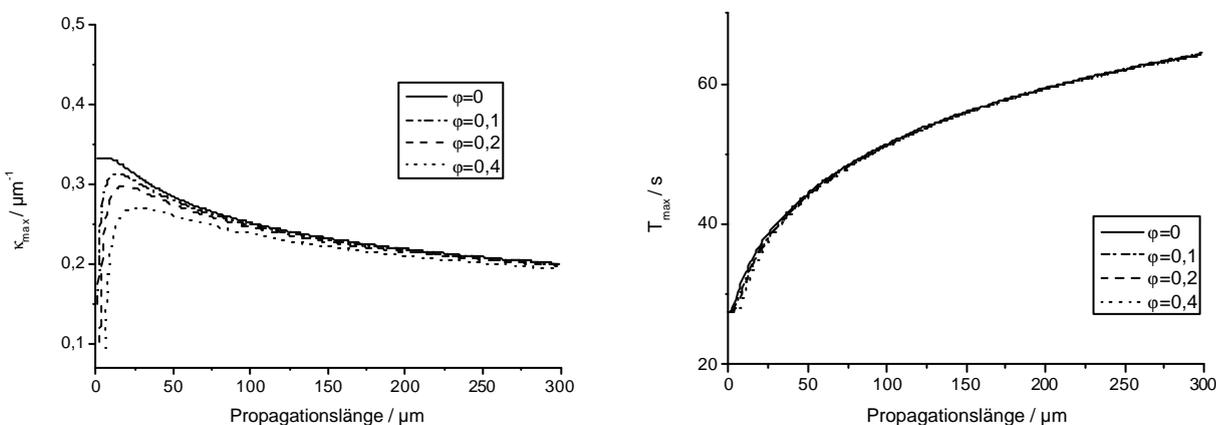
**Abbildung 4.6:** Indexstörung in der  $\kappa$ -t-Ebene für  $z = 100\mu\text{m}$ . Anfangsphase  $\varphi = 0$ .

Der Anstieg der Störung setzt sich fort, bis der Sättigungsbereich der Brechungsindexänderung erreicht ist. Die Beiträge zur Störungsamplitude werden hier mit fortschreitender Zeit immer kleiner, da aufgrund der zunehmenden Aushärtung des Polymers nur noch geringe Brechungsindexänderungen auftreten können. Somit nimmt die Störungsamplitude zu größeren Zeiten hin ab, und es bildet sich ein Maximum bei der Zeit  $T_{\max}$  (Schnitt durch die in Abbildung 4.6 dargestellte Verteilung der Indexstörung). Diese Betrachtung gilt für eine festgehaltene Propagationslänge. Zerlegt man nun die Propagation in kleine  $z$ -Schritte  $\delta z$  und geht man von  $z$  zu  $z+\delta z$  über, so

stellt der Verlauf der Störungsamplitude des vorherigen Schrittes die Anfangsstörung des aktuellen Schrittes dar, d.h. die neue Störung  $\delta N(z+\delta z)$  ergibt sich aus der Störung  $\delta N(z)$  durch Integration gemäß Gleichung (47) (S. 43). Die resultierende Gesamtstörung weist wieder ein Maximum in  $T$  auf, das aber aufgrund der zusätzlichen Störungsbeiträge zu größeren Zeiten hin verschoben ist. Ursache für die besondere Eigenschaft der Konvektivität der Modulationsinstabilität in photosensitiven Polymeren ist also der integrierende Charakter der Nichtlinearität im Unterschied z.B. zu Kerr-Systemen.

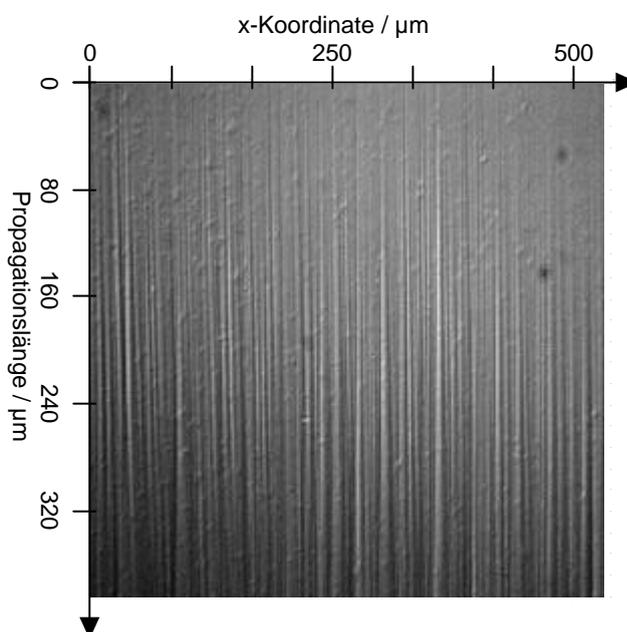
Die Wanderung von  $T_{\max}$  zu größeren Zeiten hin hat zur Folge, dass immer weniger nichtlinearer Brechungsindexhub zur Verfügung steht, da das Polymer mit fortschreitender Zeit irreversibel aushärtet. Genauso wie in Kerr-Systemen verschiebt sich aufgrunddessen das zwischen Beugung und Selbstfokussierung anfangs herrschende Gleichgewicht hin zur Beugung, d.h. die laterale Dimension der entstehenden Brechungsindexmodulationen wird größer, die Raumfrequenz also kleiner. Die Konvektivität der MI in photosensitiven Polymeren ist also implizit die Ursache für die Wanderung von  $\kappa_{\max}$  zu kleineren Frequenzen hin.

Wichtiger für die Geometrie der entstehenden Filamentstrukturen ist allerdings, dass die Vorzugsraumfrequenz  $\kappa_{\max}$  mit fortschreitender Propagationslänge zu kleineren Werten hin läuft. Für große Propagationslängen nähert sich  $\kappa_{\max}$  Null an. Eine Konvergenz gegen einen von Null verschiedenen Wert konnte analytisch nicht gefunden werden. Die in Gleichung (49) eingeführte Phase  $\varphi$  hat auf dieses Konvergenzverhalten keinen Einfluss. Nach einem kurzen Einschwingvorgang, bedingt durch die Verschiebung der Oszillationsterme der einzelnen Ordnungen der Reihensumme in Gleichung (50), nähern sich die  $T_{\max}$ - und  $\kappa_{\max}$  – Kurven für verschiedene Phasen  $\varphi$  schnell einander an und weisen gleiches Konvergenzverhalten für große Werte  $z$  auf (Abbildung 4.7). Daher wird  $\varphi$  im Folgenden zu Null gesetzt.



**Abbildung 4.7:** Vorzugs-Raumfrequenz  $\kappa_{\max}$  und -Zeit  $T_{\max}$  als Funktion der Propagationslänge für verschiedene Phasenwerte  $\varphi$  der einlaufenden elektrischen Feldamplitude.

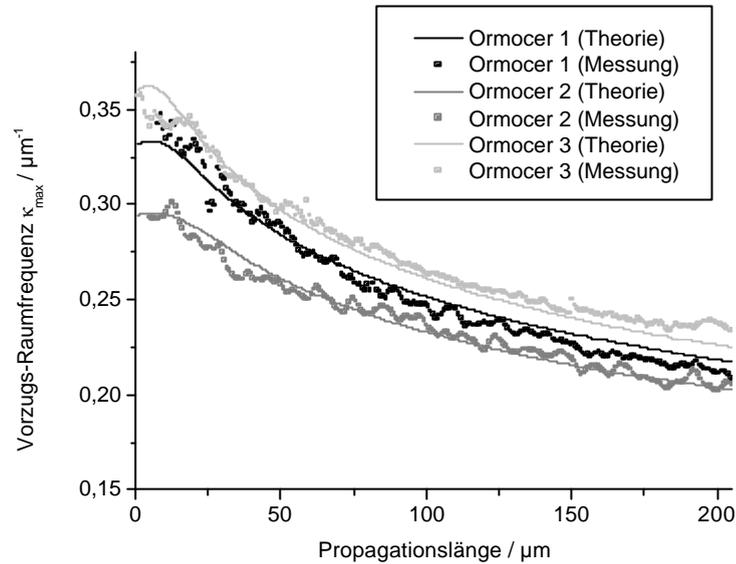
Aus diesen Untersuchungen ist direkt abzulesen, dass die Filamentstrukturen mit fortschreitender Propagation lateral immer größer werden, sich schließlich überlagern und dann ganz verschwinden. Zur Überprüfung dieses Ergebnisses im Experiment erfolgt die Präparation einer 20  $\mu\text{m}$  dicken Schicht ausOrmocer 1 zwischen zwei Objektträgern. Diese Schicht wird dann in Schichtrichtung mit einem kollimierten und zuvor raumgefilterten Strahl eines Ar-Ionen-Lasers belichtet, um eine möglichst gute Annäherung an die Bedingungen der kohärenten 2D-Analyse zu erhalten. Abbildung 4.8 zeigt das Ergebnis als lichtmikroskopische Auflichtaufnahme. Es treten wie erwartet filamentartige Brechungsindexmodulationen auf.



**Abbildung 4.8:** Experimentelle Beobachtung der Filamentierung von Ormocer 1 mit fortschreitender Propagation. x: transversale Koordinate.

Die zeilenweise Fourieranalyse bestätigt, dass eine Vorzugsmodulationsfrequenz bei jeder Propagationslänge vorliegt. Der Wert der Vorzugsraumfrequenz wandert wie von der theoretischen Analyse vorhergesagt, tatsächlich mit fortschreitender Propagation zu kleineren Werten hin. Dominierender Fehler bei der experimentellen Bestimmung der Frequenzen  $\kappa_{\text{max}}$  stellt die Zuordnung von Pixelabständen (z.B. in Abbildung 4.8) zu realen Längen dar. Der Fehler wird auf 2% abgeschätzt. Damit folgt ein Fehler der Vorzugsfrequenz von  $\Delta\kappa_{\text{max}} = \kappa_{\text{max}} \cdot 0,02$ , also ein Wert in der Größenordnung von  $0,005 \mu\text{m}^{-1}$ . Im Rahmen dieser Messgenauigkeit weist der Vergleich von experimentellen Ergebnissen und theoretischer Betrachtung in Abbildung 4.9 sehr gute

Übereinstimmung auf. Offensichtlich stellt die lineare Störungsanalyse unter Zuhilfenahme des phänomenologischen Ansatzes aus Gleichung (7) (S. 18) für den hier betrachteten Fall geringer Polymerisationsgeschwindigkeiten eine ausreichende Beschreibung dar.



**Abbildung 4.9:** Theoretisch und experimentell bestimmte Vorzugs-Raumfrequenzen  $\kappa_{\max}$  als Funktion der Propagationslänge für verschiedene Ormocertypen mit verschiedenen totalen Indexhüben  $\Delta n_s$ .

Die Geschwindigkeit der Abnahme der Vorzugsraumfrequenz  $\kappa_{\max}$  hängt von der Größe des totalen Indexhubes ab. Dies eröffnet Möglichkeiten zur Steuerung der Größe der entstehenden Strukturen, da der totale Indexhub  $\Delta n_s$  einerseits über die Wahl des Polymertyps oder über die Konzentration des zuzufügenden Photoinitiators wählbar ist, wie in Kapitel 2.2 diskutiert (vgl. Abbildung 2.10, S. 18). Die Analyse ergibt, dass  $\kappa_{\max}$  mit zunehmendem totalen Indexhub ansteigt (Abbildung 4.9).

Anschaulich ist dieses Verhalten auch aus den Normierungsbedingungen für die lateralen Längenkoordinaten in Gleichung (41) abzuleiten. So sind die reziproken lateralen Normierungslängen  $x_0$  und  $y_0$  der Wurzel des totalen Indexhubes  $\Delta n_s$  proportional:

$$\frac{1}{x_0} = k_0 \sqrt{n_L \cdot \Delta n_s} \quad . \quad (52)$$

Aus der gleichen Beziehung kann auch die Abhängigkeit von der Belichtungswellenlänge abgeschätzt werden, wenn man  $\Delta n_s$  als wellenlängenunabhängig betrachtet und die Conrady-Dispersionsbeziehung aus Gleichung (1) einsetzt:

$$\frac{1}{x_0} \propto \frac{1}{\lambda} \cdot \sqrt{C_1 + \frac{C_2}{\lambda} + \frac{C_3}{\lambda^{3,5}}} . \quad (53)$$

Durch Verringerung der Belichtungswellenlänge  $\lambda$  ist also prinzipiell die Erzeugung kleinerer Filamentstrukturen möglich. Den Grenzwert möglicher Strukturgrößen bildet die Belichtungswellenlänge.

## 4.2 Numerische Analyse mittels BPM-Simulation

Die analytische Untersuchung im vorhergehenden Kapitel zeigte allgemeingültig, dass in photosensitiven Polymeren, die eine integrierende, sättigende Nichtlinearität der in Kapitel 2.2 untersuchten Art aufweisen, Modulationsinstabilitäten auftreten. Diese äußern sich darin, dass eine einlaufende infinitesimal gestörte Belichtungsverteilung in Filamente zerfällt. Dies ist von großer experimenteller Bedeutung, da unter realen Bedingungen exakt ebene homogene Wellen nicht auftreten. Schon geringste Störungen, z.B. auch Materialinhomogenitäten, führen zu sich verstärkenden Brechungsindexmodulationen. Die analytischen Betrachtungen basierten auf dem phänomenologischen Modell nach Gleichung (7) (S. 18), das nur für geringe Polymerisationsgeschwindigkeiten eine gute Beschreibung der Materialresponse bietet. Die analytische Untersuchung zeigte aber bereits, dass größere Indexhübe und größere Polymerisationsgeschwindigkeiten interessante Möglichkeiten zur Beeinflussung der bei der Belichtung entstehenden Filamentstrukturen bieten können. Daher wird ein numerisches Modell entwickelt, das möglichst exakt die UV-Antwort des Polymersystems gemäß Gleichung (21) (S. 24) einschließlich der darin enthaltenen Materialparameter berücksichtigt. Damit ist es dann auch möglich, zusätzliche Effekte wie Absorption oder Diffusion auf einfachem Wege zu berücksichtigen.

Der Algorithmus stützt sich auf die Methode der Bündelverfolgung (Beam Propagation Method (BPM)). Es wird ein kommerzieller BPM-Algorithmus<sup>§</sup> verwendet, der es erlaubt, Modifikationen der Brechungsindexverteilung in Form von Dynamic Link Libraries (dll) einzubinden. Zur Bedienung dieser Schnittstelle wurde eine dialogfeldbasierte dll

---

<sup>§</sup> BPM\_CAD, Waveguide Optics Modelling Software System, Version 4.0, Optiwave Corporation, Ottawa, Kanada

programmiert, um die spezielle nichtlineare Systemantwort der photosensitiven Polymere zu berücksichtigen. Die dll führt außerdem die Verwaltung der bei der Berechnung anfallenden Brechungsindexdaten aus.

Die BPM ist seit vielen Jahren eingeführt und hat sich insbesondere zur Berechnung der Ausbreitung optischer Felder in integriert-optischen Anordnungen etabliert [60]. Die Berechnung startet bei Propagation in z-Richtung mit dem Feld  $\tilde{E}(x,y,z)$  in der x-y-Ebene an einem Punkt  $z = z_0(x,y)$  und bestimmt unter Berücksichtigung der intensitätsabhängigen Brechungsindexänderung das Feld  $\tilde{E}(x,y,z)$  an einem benachbarten Punkt  $z = z_0(x,y) + \Delta z$ , z.B. mittels FFT-Algorithmen. Auf diesem Wege wird dann Schritt für Schritt das Feld  $(x,y,z)$  und die Brechungsindexverteilung  $n(x,y,z)$  im gesamten Propagationsgebiet berechnet. Das Abtastintervall  $\Delta z$  und ebenso die Diskretisierungen in x- und y-Richtung haben entscheidenden Einfluss auf die Genauigkeit der Ergebnisse und müssen das Abtasttheorem erfüllen. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Rechnungen wird in alle Richtungen eine Diskretisierung von  $\lambda/8$  gewählt, die ausreichende Genauigkeit liefert. Noch kleinere Diskretisierungen zeigen keine Veränderung der Ergebnisse.

Zur Simulation der Strukturbildung wird der Propagationsalgorithmus in einen iterativen Berechnungsablauf eingefügt. Diese iterative Berechnung startet mit einer Eingangsfeldverteilung  $\tilde{E}(x,y,z)$ , die in z-Richtung propagiert werden soll. Zudem wird eine Startverteilung  $n(x,y,z)$  für den Brechungsindex vorgegeben. In den meisten Fällen ist dies eine homogene Brechzahlverteilung mit  $n(x,y,z,\lambda) = n_1(x,y,z,\lambda)$ .  $\lambda$  kennzeichnet die Belichtungswellenlänge, die hier 365 nm beträgt.

Der Belichtungsprozess wird in Zeitintervalle der Länge  $\Delta t$  unterteilt. Jedes Zeitintervall  $\Delta t$  gehört jeweils zu einem Zyklus des iterativen Programms. Wie dies in Kapitel 2.2 gezeigt werden konnte, ist die an einem Punkt  $(x,y,z)$  deponierte Energie  $L(x,y,z)$  die entscheidende Einflussgröße für die Brechungsindexänderung. Kennzeichnet man die Zyklusnummer durch entsprechende Laufindices, so wird im ersten Zyklus dem Punkt  $(x,y,z)$  bzw. dem sich aus der Diskretisierung ergebenden Volumen um  $(x,y,z)$  die Energie

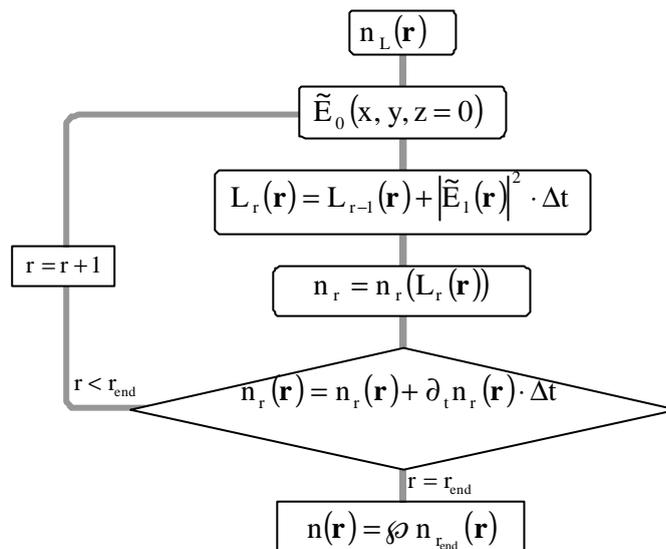
$$L_1(x, y, z) = \left| \tilde{E}_1(x, y, z) \right|^2 \cdot \Delta t \quad (54)$$

aufgeprägt. Dabei wird die Materialabsorption des Polymers vom BPM-Algorithmus berücksichtigt; die Photoinitiatoreffektivität ist implizit durch das Index-Ratenmodell enthalten. Der resultierende Brechungsindexhub ergibt sich aus der charakteristischen Kurve in Abbildung 2.9 (S. 16), bzw. aus Gleichung (21). Für jedes Diskretisierungsvolumen wird von der dll der Wert  $L_1$  gespeichert. Im darauffolgenden Zyklus wird der Wert  $L_2$  bestimmt und zu  $L_1$  addiert und gespeichert. Aus der Summe,

also der im bisherigen Verlauf der Belichtung insgesamt im Diskretisierungsvolumen deponierten Energie, wird dann jeweils der zugehörige Brechungsindexhub bestimmt. Nach dem Zyklus  $r$  liegt somit im Speicher eine Matrix vor mit Energiewerten

$$L_r(x, y, z) = \sum_{i=1}^r |\tilde{E}_i(x, y, z)|^2 \cdot \Delta t \quad (55)$$

Dies bildet den Startpunkt für den Zyklus  $r+1$  (Abbildung 4.10). Zudem ist so die korrekte Modellierung der Irreversibilität der Brechungsindexänderungen sichergestellt.



**Abbildung 4.10:** Ablaufschema der numerischen Propagationsrechnungen (modifizierter Beam Propagation Method (BPM) Algorithmus).

Der Zyklus endet jeweils mit einer Diffusionskorrektur der vom BPM-Algorithmus berechneten Brechungsindexverteilung. Dabei wird berücksichtigt, dass aufgrund der im Polymervolumen lokal unterschiedlichen Bestrahlungsintensitäten lokal unterschiedliche Konzentrationen von Monomereinheiten  $[M]$  und reaktiven Monomeren  $[M\cdot]$  und somit Konzentrationsgradienten vorliegen. Gemäß den Gleichungen (2) (S. 12) und (9) (S. 19) hängt der Brechungsindexhub von  $[M]$  ab. Die resultierende Brechungsindexverteilung wird also durch Ausgleichsvorgänge der Reagenzien beeinflusst. Die freie Diffusionslänge der reaktiven Monomerguppen ist extrem kurz und liegt im Bereich einiger Molekülradien. Daher wird im Folgenden lediglich der Gradient von  $[M]$  betrachtet, indem das Fick'sche Diffusionsgesetz ins Dreidimensionale fortgesetzt wird:

$$\frac{\partial [M](\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \Delta(\Lambda(\mathbf{r}, t) \cdot [M](\mathbf{r}, t)) \quad (56)$$

Dabei ist zu beachten, dass die Funktion  $\Lambda$ , die die Geschwindigkeit des Diffusionsprozesses bestimmt, keine Konstante ist, sondern aufgrund der sich bei der Aushärtung ändernden Viskosität eine orts- und zeitabhängige Größe ist. Zur Modellierung wird hier die Annahme verwendet, dass die Viskosität proportional dem Brechungsindexhub ist ( $\Lambda_0$ : Proportionalitätskonstante):

$$\Lambda(\mathbf{r}, t) = \Lambda_0 \cdot \left( 1 - \frac{n_L + \Delta n(\mathbf{r}, t)}{n_L + \Delta n_s} \right). \quad (57)$$

Legt man wieder die Annahme, dass der Umsetzungsgrad  $p$  dem Indexhub proportional ist, zugrunde, so kann unter Beachtung von Gleichung (21) (S. 24) das Diffusionsgesetz in Gleichung (56) als Diffusionsgesetz für den Brechungsindex umgeschrieben werden:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial D}{\partial x} \frac{\partial n}{\partial x} + \frac{\partial D}{\partial y} \frac{\partial n}{\partial y} + \frac{\partial D}{\partial z} \frac{\partial n}{\partial z} + D \left( \Delta n - \frac{f-1}{f(n-n_L)} \left( \frac{\partial n}{\partial x} \frac{\partial n}{\partial x} + \frac{\partial n}{\partial y} \frac{\partial n}{\partial y} + \frac{\partial n}{\partial z} \frac{\partial n}{\partial z} \right) \right). \quad (58)$$

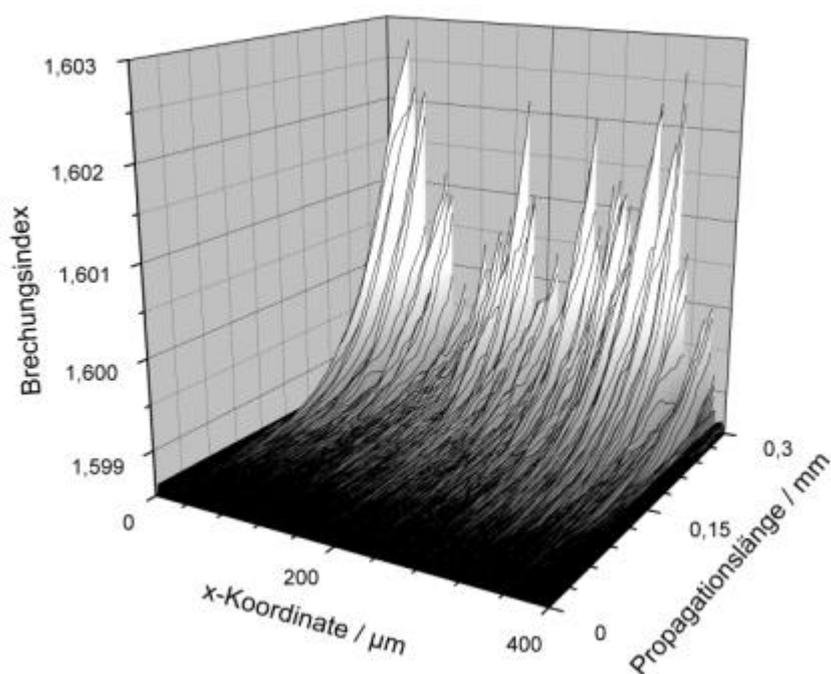
Da der Zyklus ein Zeitintervall  $\Delta t$  betrachtet, wird für jeden Punkt des Propagationsgebietes zum jeweiligen Brechungsindex ein Korrekturterm

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \cdot \Delta t \quad (59)$$

addiert. Nach dieser Diffusionskorrektur startet der nächste Zyklus der Simulation. Die diffusionskorrigierte Brechungsindexverteilung des vorhergehenden Zyklus bildet die Startverteilung für den neuen Durchlauf, wie dies im Ablaufschema in Abbildung 4.10 dargestellt ist. Nach Abschluss des Belichtungsvorgangs wird im Experiment ggf. ein Entwicklungsvorgang ausgeführt. Dabei wird, wie in Kapitel 3.2 diskutiert, im Falle von Negativresisten wie den Ormoceren das unbelichtete Polymer ausgewaschen. Dieser Vorgang wird mit einem Entwicklungsoperator  $\wp$  beschrieben, der einen Schwellwertprozess darstellt. Demnach wird Polymer, das einen Umsetzungsgrad  $p$  kleiner einem Grenzwert  $p_{\text{thres}}$  besitzt, ausgewaschen. Aufgrund der Proportionalität von  $p$  zum Indexhub (vgl. Gleichung (9)) wird der lokale Umsetzungsgrad jeweils mittels des lokalen Indexhubes errechnet. Die resultierende Brechungsindexverteilung ergibt sich durch Anwendung von  $\wp$  auf die Indexverteilung des letzten Zyklus:

$$n(\mathbf{r}) = \wp n_{r_{\text{end}}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} n_{r_{\text{end}}}(\mathbf{r}) & ; \frac{\Delta n(\mathbf{r})}{\Delta n_s(\mathbf{r})} \geq p_{\text{thres}} \\ 1 & ; \frac{\Delta n(\mathbf{r})}{\Delta n_s(\mathbf{r})} < p_{\text{thres}} \end{cases}. \quad (60)$$

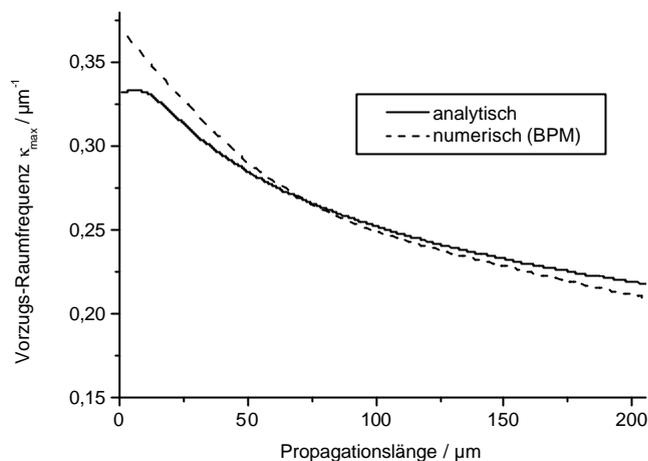
Zur Kontrolle der analytischen Betrachtungen im vorhergehenden Abschnitt wird das iterative BPM-Verfahren als 2D-Rechnung, zunächst ohne Berücksichtigung von Diffusionsvorgängen, ausgeführt. Der einlaufenden ebenen Welle wird unter Benutzung des Polar-Prinzips von Box-Muller [61] eine kleine normal-verteilte Intensitätsstörung aufgeprägt. Nach Ausführung von 15 Zyklen ergibt sich in Übereinstimmung mit den analytischen Betrachtungen ein Anwachsen der Brechungsindexstörung mit fortschreitender Propagation (Abbildung 4.11). Die Fourieranalyse der Indexstörung zeigt deutlich die Entwicklung einer Vorzugsraumfrequenz unabhängig von der Art der Verteilung der Anfangsstörung. Rechnungen mit gleichverteilten und normalverteilten Anfangsstörungen führten zu den gleichen Vorzugsraumfrequenzen [62].



**Abbildung 4.11:** Brechungsindexverteilung nach 15 Zyklen des iterativen BPM Algorithmus bei normalverteilter Anfangsstörung. Material: Ormocer 1.

Der Vergleich der numerisch bestimmten Vorzugsraumfrequenzen mit den analytisch und experimentell bestimmten am Beispiel des Ormocers 1 in Abbildung 4.12 ergibt eine gute Übereinstimmung für die hier betrachteten Propagationslängen bis zu 200  $\mu\text{m}$ . Die sich bei kleinen Propagationslängen ergebende Abweichung ist mit der im analytischen Modell gewählten cos-Funktion als Anfangsbedingung für die elektrische Feldamplitude (Gleichung 49, S. 43)  $U$  zu erklären. Da die analytische Beschreibung auf einer linearen Störungstheorie basiert und sich mit fortschreitender Propagation ebenso

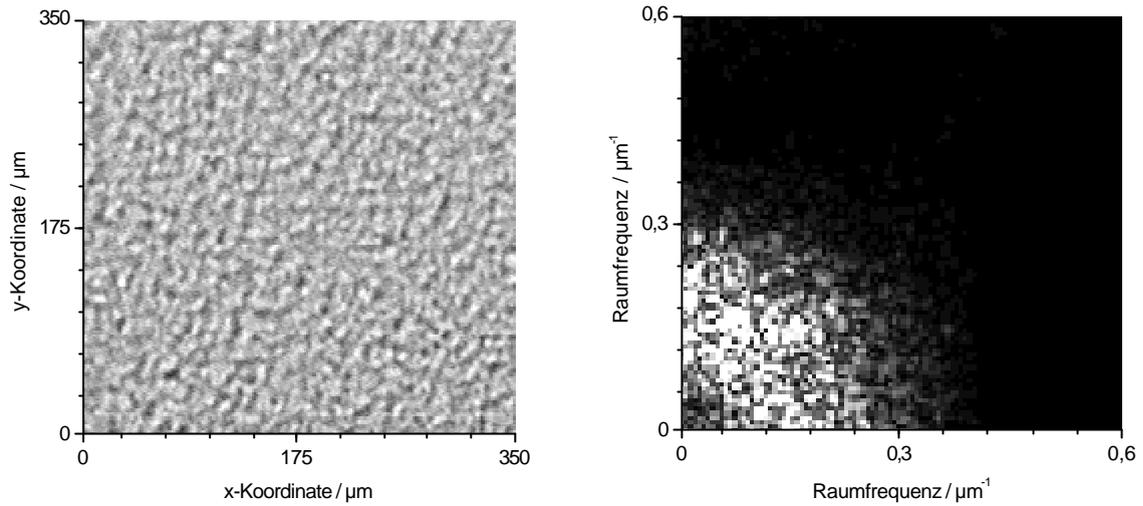
Fehler der numerischen Auswertung summieren, kommt es bei Propagationslängen größer als 200  $\mu\text{m}$  zu mit der Propagationslänge zunehmenden Abweichungen.



**Abbildung 4.12:** Analytisch und numerisch bestimmte Vorzugs-Raumfrequenzen  $\kappa_{\text{max}}$  für Ormocer 1.

### 4.3 Analytische Stabilitätsuntersuchung für partiell-kohärente Anregung

Die Analysen in den vorhergehenden Abschnitten zeigten die Existenz von Modulationsinstabilitäten kohärenter Bestrahlungsfelder in photosensitiven Polymersystemen. Allerdings haben die Kohärenzeigenschaften der Bestrahlungsquelle erheblichen Einfluss auf die Strukturbildung. Dies wird sofort offensichtlich, wenn man das einfache Flutbelichtungsexperiment aus Abbildung 4.1 (S. 37) mit einer kohärenten Quelle (Ar-Ionen-Laser bei 363,8 nm) ausführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Das Auflicht-Mikroskopbild wie auch die Fourieranalyse zeigen, dass die im Frequenzraum auftretende Ringstruktur im Vergleich zum partiell-kohärenten Fall stark verbreitert wird und der Schwerpunkt der Verteilung zu größeren Frequenzen hin verschoben wird. Die räumliche Kohärenz der Bestrahlungsquelle könnte also eine Möglichkeit bieten, die Größe der entstehenden Filamentstrukturen zu beeinflussen. Dieser Zusammenhang soll im Folgenden untersucht werden. Da, wie in den vorhergehenden Kapiteln untersucht, die lineare Störungstheorie offenbar eine ausreichende Beschreibung der Modulationsinstabilitäten in photosensitiven Polymeren liefert, wird für die Untersuchung der Ursachen der Strukturbildung im Fall partiell-kohärenter Beleuchtung ein analytischer Ansatz analog zu dem in Abschnitt 4.1 gewählt.



**Abbildung 4.13:** Bei homogener, kohärenter UV-Flutbelichtung einer Ormocer 1-Schicht auftretende selbstorganisierte Struktur (links) und Fouriertransformation (rechts) des Musters (vgl. Musterbildung im partiell-kohärenten Fall in Abbildung 4.1, S. 37).

Den Ausgangspunkt der Analyse bilden wie bei der kohärenten Analyse die paraxiale Wellengleichung und das phänomenologische Modell zur Beschreibung der intensitätsabhängigen Brechungsindexänderung. Es wird wieder ein in z-Richtung propagierendes Bestrahlungsfeld betrachtet. Im Unterschied zu Gleichung (42) wird zur Vereinfachung der Notation der transversale Beugungsterm mit einem transversalen Operator  $\partial_{\text{TR}}^2$  ausgedrückt und die x- und y-Koordinaten zu einer transversalen Koordinate R zusammengefasst:

$$\begin{aligned} \partial_T N(\mathbf{R}, Z, T) &= [1 - N(\mathbf{R}, Z, T)] |U(\mathbf{R}, Z, T)|^2 \\ \left[ i\partial_Z + \frac{1}{2} \partial_{\text{TR}}^2 + N(\mathbf{R}, Z, T) \right] U(\mathbf{R}, Z, T) &= 0 \end{aligned} \quad (61)$$

Das Bestrahlungsfeld soll nun als partiell räumlich kohärent und quasimonochromatisch behandelt werden. Dabei wird zudem angenommen, dass die Zeit der Systemantwort viel länger als die Kohärenzzeit ist. Diese Annahme ist offensichtlich eine gute Näherung, da die Belichtungsvorgänge langsame Prozesse mit einer Zeitskala im Sekundenbereich darstellen.

Der Satz von Differentialgleichungen in Gleichung (61) wird durch Einführung der Korrelationsfunktion

$$W = \langle U(\mathbf{R}_1, Z, T) U^*(\mathbf{R}_2, Z, T) \rangle \quad (62)$$

im Folgenden als Gleichungssatz für  $W$  umgeschrieben. Die spitzen Klammern stellen ein Ensemble-Mittel dar, wobei das optische System Ergodizität [63] aufweisen soll, d.h. die Ensemble-Mittelung ist gleich dem zugehörigen Zeitmittel über das betrachtete Intervall. Dabei wird ein typisches, für die statistischen Eigenschaften charakteristisches Mitglied des Ensembles betrachtet. Für  $R_1 = R_2$  ist  $W$  die gemittelte Intensität der Bestrahlungsverteilung. Führt man eine transversale Mittelpunktskoordinate und eine Abstandskoordinate

$$\mathbf{R} = \frac{\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2}{2} \quad \text{und} \quad \vartheta = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2 \quad (63)$$

ein und zieht jeweils die langsam veränderlichen Brechungsindexverteilungen aus dem Mittelungsvorgang gemäß

$$\langle \mathbf{N}(\mathbf{R}_1, \mathbf{Z}, T) \cdot [\mathbf{U}(\mathbf{R}_1, \mathbf{Z}, T) \mathbf{U}^*(\mathbf{R}_2, \mathbf{Z}, T)] \rangle \approx \mathbf{N}(\mathbf{R}_1, \mathbf{Z}, T) \cdot \langle [\mathbf{U}(\mathbf{R}_1, \mathbf{Z}, T) \mathbf{U}^*(\mathbf{R}_2, \mathbf{Z}, T)] \rangle \quad (64)$$

heraus, so erhält man einen Gleichungssatz in  $W$  und  $N$ :

$$\begin{aligned} i\partial_z W(\mathbf{R}, \vartheta, \mathbf{Z}, T) + \nabla_{\mathbf{R}} \nabla_{\vartheta} W(\mathbf{R}, \vartheta, \mathbf{Z}, T) + (\mathbf{N}(\mathbf{R}_1, \mathbf{Z}, T) - \mathbf{N}(\mathbf{R}_2, \mathbf{Z}, T)) \cdot W(\mathbf{R}, \vartheta, \mathbf{Z}, T) = 0 \\ \partial_t N(\mathbf{R}, \mathbf{Z}, T) = [1 - \mathbf{N}(\mathbf{R}, \mathbf{Z}, T)] \cdot W(\mathbf{R}, \vartheta = 0, \mathbf{Z}, T) \end{aligned} \quad (65)$$

In Analogie zur Störungsrechnung im kohärenten Fall wird hier  $W$  als uniforme, von  $z$  unabhängige Intensität  $W_0$  angesetzt, der eine kleine Störung  $W_1 \ll W_0$  aufgeprägt ist. Ein analoger Ansatz wird für die Brechungsindexverteilung gemacht

$$\begin{aligned} W(\mathbf{R}, \vartheta, \mathbf{Z}, T) = W_0(\vartheta, T) + W_1(\mathbf{R}, \vartheta, \mathbf{Z}, T) \\ \mathbf{N}(\mathbf{R}_1, \mathbf{Z}, T) = \mathbf{N}_0(T) + \mathbf{N}_1(\mathbf{R}_1, \mathbf{Z}, T) \end{aligned} \quad (66)$$

wobei die spezielle Lösung aus Gleichung (43) die Zeitabhängigkeit des ungestörten,  $z$ -unabhängigen Anteils  $N_0$  beschreibt. Unter Vernachlässigung von Störungstermen zweiter Ordnung ergeben sich Propagationsgleichungen für die Störungsterme  $W_1$  und  $N_1$ :

$$\begin{aligned} i\partial_z W_1(\mathbf{R}, \vartheta, \mathbf{Z}, T) + \nabla_{\mathbf{r}} \nabla_{\vartheta} W_1(\mathbf{R}, \vartheta, \mathbf{Z}, T) + \left( \mathbf{N}_1\left(\mathbf{R} + \frac{\vartheta}{2}, \mathbf{Z}, T\right) - \mathbf{N}_1\left(\mathbf{R} - \frac{\vartheta}{2}, \mathbf{Z}, T\right) \right) \cdot W_0(\vartheta, T) = 0 \\ \partial_t N_1(\mathbf{R}, \mathbf{Z}, T) = -N_1(\mathbf{R}, \mathbf{Z}, T) + e^{-T} W_1(\mathbf{R}, \vartheta = 0, \mathbf{Z}, T) \end{aligned} \quad (67)$$

Die Separation von  $R$  und  $\vartheta$  erfolgt durch Abspaltung der  $z$ -abhängigen Anteile, wie dies auch für den kohärenten Fall in Gleichung (45) durchgeführt wurde. Bei der Störung der Brechungsindexverteilung wird gleichzeitig noch ein rein zeitabhängiger Exponentialfaktor analog zu Gleichung (48) abgespalten:

$$\begin{aligned} W_1(\mathbf{R}, \vartheta, Z, T) &= \tilde{W}_1(\vartheta, Z, T) \cdot e^{i(\kappa R + \varphi)} \\ N_1(\mathbf{R}, Z, T) &= \tilde{N}_1(Z, T) \cdot e^{-T} \cdot e^{i(\kappa R + \varphi)} \end{aligned} \quad (68)$$

Die Phase  $\varphi$  wird analog zu dem Vorgehen bei der kohärenten Analyse (vgl. Abbildung 4.7 und zugehörige Erläuterungen) zu Null gesetzt. Damit ergibt sich eine Propagationsgleichung für die Störung der Brechungsindexverteilung:

$$\partial_T \tilde{N}_1(Z, T) = \tilde{W}_1^0(-\kappa Z, T) - 2 \cdot \int_0^Z \tilde{N}_1(\xi, T) \cdot e^{-T} \sin\left(\frac{\kappa^2(\xi - Z)}{2}\right) \cdot W_0(\kappa(\xi - Z), T) d\xi \quad (69)$$

$\tilde{W}_1^0$  stellt die Anfangsstörung dar, die als Integrationskonstante bei der  $z$ -Integration der Differentialgleichung für  $W_1$  (Gleichung (67)) auftritt. Dieses Ergebnis ist dem des kohärenten Falls in Gleichung (47) (S. 43) analog. Gleichung (69) besitzt dieselbe Struktur, es ist lediglich die Korrelationsfunktion als zusätzlicher Faktor enthalten. Der kohärente Fall ergibt sich somit als Grenzfall für  $W_0 = 1$ . Die Auflösung der Differentialgleichung erfolgt, wie schon bei der kohärenten Analyse, indem die Störung als Reihensumme

$$\tilde{N}_1(Z, T) = \sum_{q=0}^{\infty} \tilde{N}_{1,q}(Z, T) \quad (70)$$

angesetzt und die Differentialgleichung in additive Teilgleichungen aufgeteilt wird, die dann sukzessive gelöst werden (vgl. Ablaufschema in Abbildung 4.2, S. 44). Dazu sind allerdings noch Annahmen über die Anfangsstörung und die Verteilungsfunktion der Korrelation notwendig. Die Anfangsstörung wird bei  $Z = 0$  eingebracht. Zudem wird die Anfangsstörung als zeitunabhängig angenommen, was eine sinnvolle Annahme ist, da in den Belichtungsexperimenten das Belichtungsregime während des Experimentes in der Regel nicht geändert wird. Damit ergibt sich für die Anfangsstörung eine Deltafunktion in  $Z$ :

$$\tilde{W}_1^0(-\kappa Z, T) = \delta(Z) \quad (71)$$

Für die Korrelationsfunktion wird, wie in der Literatur [64] vorgeschlagen, eine Exponentialfunktion

$$W_0(\vartheta) = e^{-\sigma\vartheta} \quad (72)$$

angesetzt.  $\sigma^*$  kennzeichnet die Breite der Verteilung und ist ein Maß für die räumliche Kohärenz. Der Kohärenzradius  $l_c$  wird definiert als der Punkt  $\vartheta$ , an dem die Verteilungsfunktion auf  $1/e$  abgefallen ist:

$$l_c = \frac{1}{\sigma} \quad (73)$$

Für steigende Werte von  $\sigma$  wird der Kohärenzradius  $l_c$  also kleiner und die Korrelation zweier Punkte in festem Abstand geringer. Der Einfluss der Kohärenzfunktion auf die Entwicklung der eingebrachten infinitesimalen Anfangsstörung wird anschaulich deutlich, wenn man die Lösungen der Teilgleichungen betrachtet:

$$\begin{aligned} \tilde{N}_{1,0}(Z, T) &= T \cdot \delta(Z) \\ \tilde{N}_{1,1}(Z, T) &= 2 \cdot \sin\left(\frac{\kappa^2 Z}{2}\right) \cdot e^{-\sigma \kappa Z} \cdot [1 - e^{-T(1+T)}] \quad (74) \end{aligned}$$

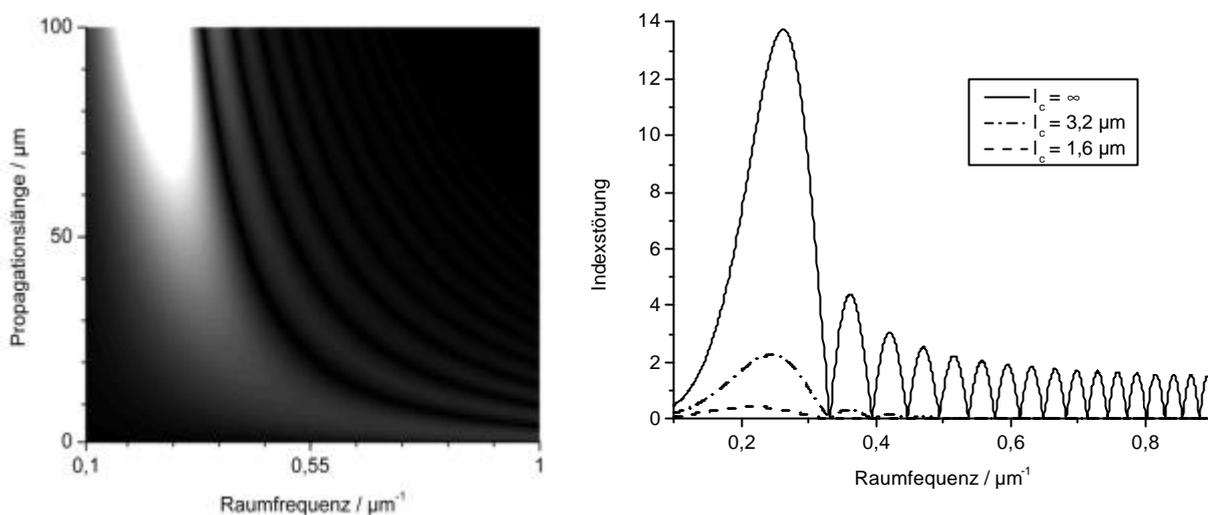
Setzt man die Verteilungsfunktion ein, so liegen in den Orts- wie Zeittermen der Lösungen jeweils Exponentialfunktionen vor, die gegeneinanderwirken und somit auf das Anwachsen der Störungsamplitude Einfluss nehmen. Bei bestimmten Kohärenzbedingungen ist also zu erwarten, dass die Wachstumsrate der Störung herabgesetzt wird, bzw. dass möglicherweise gar keine Verstärkung mehr auftritt. Dieses Ergebnis wird klar, wenn man die Reihensumme in Gleichung (70) unter Beachtung des Abbruchkriteriums (S. 46) auswertet. Es ergibt sich eine ähnliche Lösungsstruktur wie im rein kohärenten Fall, d.h. es bildet sich bei einer bestimmten Raumfrequenz  $\kappa_{\max}$  ein Maximum der Indexstörung heraus. Zu größeren Raumfrequenzen hin sind wieder Oszillationen festzustellen, die hier allerdings in ihrer Amplitude rasch abfallen. Bei hohem Grad räumlicher Kohärenz wächst die Amplitude des Störungsmaximums mit zunehmender Propagation an (Abbildung 4.14 links). Das Polymersystem führt in diesem Parameterbereich also zu einer Modulationsinstabilität auch bei einer partiell-kohärenten Belichtungswelle.

Setzt man allerdings den Grad der räumlichen Kohärenz herab, d.h. verkleinert man  $l_c$ , so treten einige wichtige Veränderungen auf. Wie schon bei der Auswertung der in

---

\* Zur Vereinfachung der Schreibweise wird für normierte wie denormierte Werte von  $\sigma$  dasselbe Symbol verwendet.

Abbildung 4.13 dargestellten experimentellen Ergebnisse vermutet wurde, wandert  $\kappa_{\max}$  mit abnehmender räumlicher Kohärenz zu kleineren Raumfrequenzen hin.



**Abbildung 4.14:** Brechungsindexstörung als Funktion der Raumfrequenz  $\kappa$  bei  $t = 40 \text{ s}$  für Ormocer 1. Links: Entwicklung mit fortschreitender Propagation und  $l_c = 1,6 \mu\text{m}$ . Rechts: Indexstörung bei  $z = 100 \mu\text{m}$  für verschiedene Kohärenzradien.

Weiterhin ergibt sich, dass das Anwachsen der Amplitude des Störungsmaximums mit abnehmendem Kohärenzradius kleiner wird (Abbildung 4.15). Dabei ist noch zu bemerken, dass die Veränderung der räumlichen Kohärenz mit fortschreitender Ausbreitung durch den Beugungsterm der paraxialen Wellengleichung (Gleichung (61)) im analytischen Modell enthalten ist.

Zur Quantifizierung des Wachstums der Störungsamplitude in Abhängigkeit vom Grad der räumlichen Kohärenz der Belichtungswelle wird angenommen, dass das Wachstum der Störungsamplitude mit der Propagation näherungsweise einer Exponentialfunktion folgt. Diese Annahme rechtfertigt sich aus den bei Kerr-Systemen beobachteten exponentiellen Wachstumsraten. Mit dieser Definition kann die Wachstumsrate („Gain“)  $g$  gemäß der Beziehung

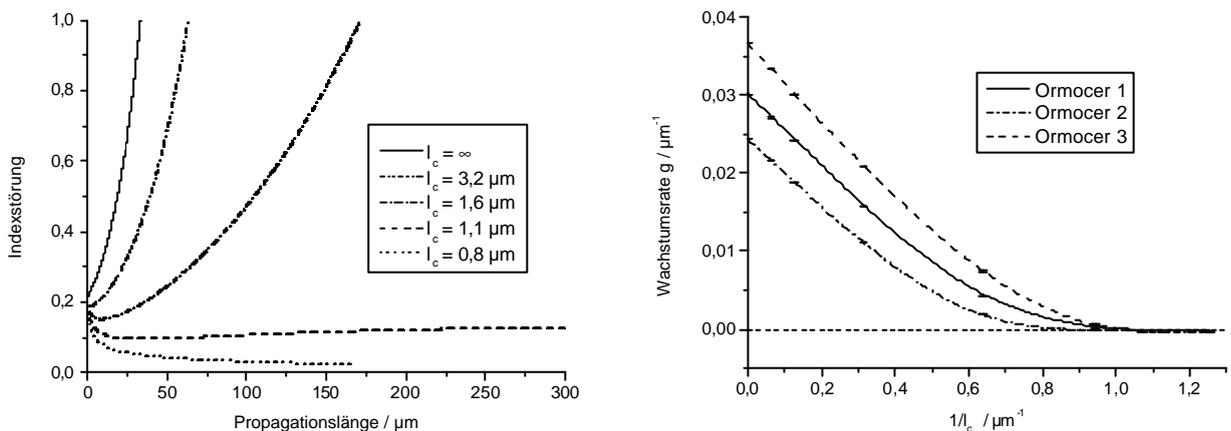
$$N_1(z) = N_1(z=0) + e^{g \cdot z} \quad (75)$$

bestimmt werden. Der Fit der analytisch ermittelten Störungsmaxima an Gleichung (75) mittels Levenberg-Marquardt-Algorithmus ergibt, dass  $g$  tatsächlich mit abnehmendem  $l_c$  immer kleiner wird, bis negative Werte erreicht sind [65]. Ab diesem Punkt verschwindenden Gains liegt ein Kohärenzradius  $l_c^0$  vor, ab dem die eingebrachte Anfangsstörung nicht weiter verstärkt wird, die Modulationsinstabilität also

verschwindet. Dabei hängt  $\xi^0$  nur von den Systemparametern und insbesondere nicht von der gemittelten Lichtintensität ab, wie die Denormierung analog zu Gleichung (52) ergibt [66]:

$$I_c^0 = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{\Delta n_s \cdot n_L}} \cdot \frac{1}{3,5} \quad (76)$$

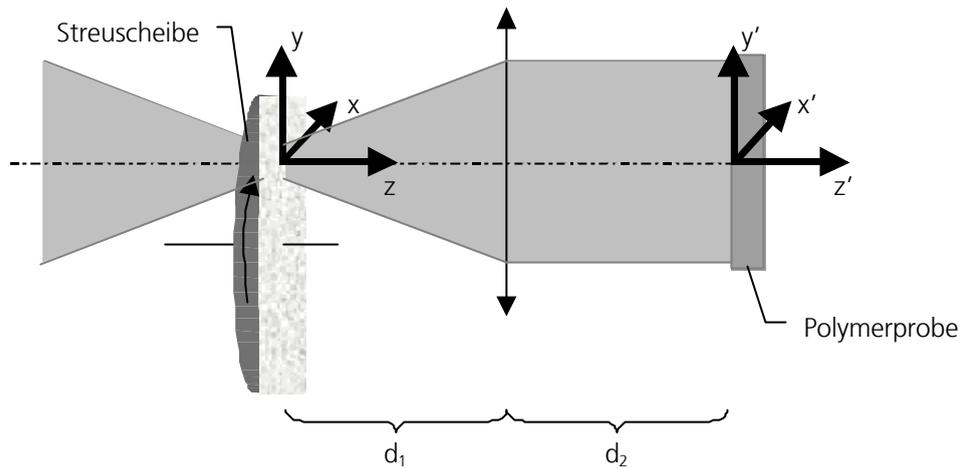
Der Wert 3,5 ergibt sich aus der Auswertung der sukzessiven Approximation und stellt  $\sigma$  in normierten Einheiten dar. Dieses Resultat bietet eine wichtige Möglichkeit, die Entstehung der Filamentstrukturen zu vermeiden und die Homogenität von zu erstellenden Mikrostrukturen zu verbessern. Eine Einflussnahme auf den Grenzwert  $I_c^0$  ist über den totalen Indexhub  $\Delta n_s$  möglich. Demnach ist  $I_c^0$  zum Reziproken der Wurzel von  $\Delta n_s$  proportional. Ein höherer Indexhub, z.B. bei Einsatz von Ormocer 3, führt zu einer Verschiebung von  $I_c^0$  zu kleineren Werten hin, wie in Abbildung 4.15 (rechts) dargestellt ist.



**Abbildung 4.15:** Maximum der Brechungsindexstörung über der  $\kappa$ -t-Ebene. Links: Amplitude des Störungsmaximums als Funktion der Propagationslänge für Ormocer 1. Rechts: Wachstumsrate („Gain“)  $g$  für verschiedene Kohärenzradien. Fehlerbalken: Fehler aus Exponentialfit (vgl. Gleichung (75)).

Die Verifizierung der analytischen Betrachtungen erfolgt im Experiment analog zu Abbildung 4.8 wieder durch Untersuchung der Entwicklung der Vorzugsraumfrequenz  $\kappa_{\text{max}}$  als Funktion der Propagationslänge. Der Grad der räumlichen Kohärenz wird dabei durch Einstellung verschieden großer Laserspots auf einer rotierenden Streuscheibe verändert (Abbildung 4.16). Je größer die Spotgröße ist, desto geringer ist der Kohärenzradius  $l_c$ . Die Streuscheibe wird dabei so schnell rotiert, dass die Variation der aufgeprägten Phasenfluktuation viel schneller ist als die Zeitkonstante der

Systemantwort der bestrahlten Ormocere. Die rotierende Streuscheibe dient damit effektiv als partiell räumlich kohärente Lichtquelle. Eine Vergrößerung der Linienbreite der Laserstrahlung durch Doppler-Verschiebung aufgrund der variierenden optischen Weglänge liegt im MHz-Bereich und ist somit gegenüber der Frequenz der Laserstrahlung von  $8,2 \cdot 10^{14}$  Hz zu vernachlässigen.



**Abbildung 4.16:** Experimentelle Anordnung zur Belichtung von Ormoceren mit Strahlung verschiedenen räumlichen Kohärenzgrades.

Die Veränderung des räumlichen Kohärenzgrades mit der obigen experimentellen Anordnung lässt sich für einen Spezialfall voll analytisch beschreiben. Dazu wird ein in z-Richtung auf die Streuscheibe einlaufender Gaußstrahl

$$\mathbf{u}_{\text{ein}}(x, y, z = 0) = \mathbf{u}_0 \cdot e^{-\frac{x^2 + y^2}{s^2}} \quad (77)$$

mit der Halbwertsbreite

$$s_0 = 2 \cdot \sqrt{\ln 2} \cdot s \quad (78)$$

angenommen. Diesem Strahl wird bei Durchlaufen der Streuscheibe eine Phasenänderung aufgeprägt:

$$\mathbf{u}(x, y, z = 0) = \mathbf{u}_{\text{ein}}(x, y, z = 0) \cdot \Psi(x, y) \quad (79)$$

Die Korrelation der Phase folge dabei einer Gaußverteilung mit

$$\langle \Psi(x_1, y_1) \Psi^*(x_2, y_2) \rangle = e^{-\frac{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2}{r_c^2}} \quad (80)$$

In paraxialer Näherung kann die Durchrechnung mittels des ABCD-Matrixformalismus erfolgen, der nach Siegman [67] auf das Huygens-Integral bei der Wellenpropagation durch beliebige paraxiale Systeme angewendet werden kann. Das Feld in der Ebene  $z = d_1 + d_2$  ergibt sich demnach zu

$$u'(x', y', z = d_1 + d_2) = e^{-ik \cdot (d_1 + d_2)} \iint K_x(x', x) \cdot K_y(y', y) \cdot u(x, y, z = 0) \cdot dx dy \quad (81)$$

mit den Kernfunktionen

$$\begin{aligned} K_x(x', x) &= \sqrt{\frac{i}{B \cdot \lambda}} \cdot e^{-i \frac{\pi}{B \cdot \lambda} (Ax^2 - 2xx' + Dx'^2)} \\ K_y(y', y) &= \sqrt{\frac{i}{B \cdot \lambda}} \cdot e^{-i \frac{\pi}{B \cdot \lambda} (Ay^2 - 2yy' + Dy'^2)} \end{aligned} \quad (82)$$

A, B, C und D sind dabei die Matrixelemente des optischen Systems aus Abbildung 4.16, bestehend aus der Linse mit der Brennweite  $f$  und den beiden Luftabständen  $d_i$ :

$$\begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & d_2 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -1/f & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & d_1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (83)$$

Führt man für die Linse eine gaußförmige Apertur

$$G = e^{-(x^2 + y^2)/a^2} \quad (84)$$

ein, so lassen sich die Integrale in Gleichung (81) analytisch lösen und die Korrelationsfunktion

$$\text{Corr}(x'_1, y'_1, x'_2, y'_2) = \langle u'(x'_1, y'_1) u'^*(x'_2, y'_2) \rangle \quad (85)$$

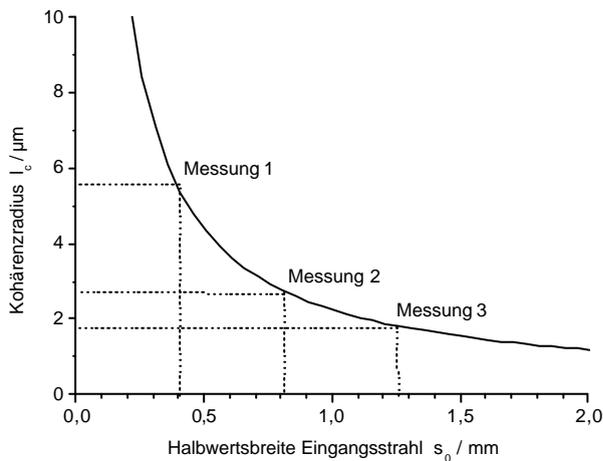
auf der Ebene der Polymerprobe berechnen. Die Analyse von Corr zeigt, dass sich wie gewünscht, der Korrelationsradius  $\xi$  am Ort der Polymerprobe durch Veränderung der Breite  $s$  des Eingangsgaußfeldes verändern lässt.  $\xi_c$  ist analog zu Gleichung (73) als Punkt des Abfalls von  $|\text{Corr}|$  auf  $1/e$  definiert. Die stärkste Änderung wird erreicht, wenn die Polymerprobe in der hinteren Brennebene der Linse positioniert wird, also für  $d_2 = f$ . Für den Grenzfall

$$d_1 \cdot \lambda \ll a \cdot s \quad , \quad (86)$$

wird  $l_c$  unabhängig von  $d_1$  und die Integration ergibt die einfache Beziehung

$$l_c \approx \frac{\lambda \cdot f}{\pi} \sqrt{\left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{s^2}\right) \left(2 + \frac{r_c^2}{a^2} + \frac{r_c^2}{s^2}\right)}. \quad (87)$$

Im Experiment wird ein Objektiv der Brennweite  $f = 8 \text{ mm}$  mit einer Apertur von  $5,71 \text{ mm}$  verwendet. Diese Apertur wird als FWHM-Breite der Gaußapertur  $G$  angesetzt. Die Charakterisierung der Rauheit der eingesetzten Streuscheibe erfolgt durch taktile Messung\*\* und Berechnung der Autokorrelation. Es ergibt sich eine Korrelationsbreite von  $r_c = 6,3 \text{ }\mu\text{m}$ . Durch unterschiedliche Fokussierung des einlaufenden Laserstrahls auf die Streuscheibe werden unterschiedliche Breiten  $s$  der Startverteilung eingestellt (vgl. Tabelle 4.1). Für diese experimentelle Anordnung ist somit die linke Seite von Gleichung (86) etwa 4 Größenordnungen kleiner als die rechte Seite und die Näherung somit gut erfüllt. Unter Anwendung der Gleichungen (87) und (73) können, wie in Abbildung 4.17 dargestellt, die im Experiment zu erwartenden Kohärenzradien  $l_c$  bestimmt werden.



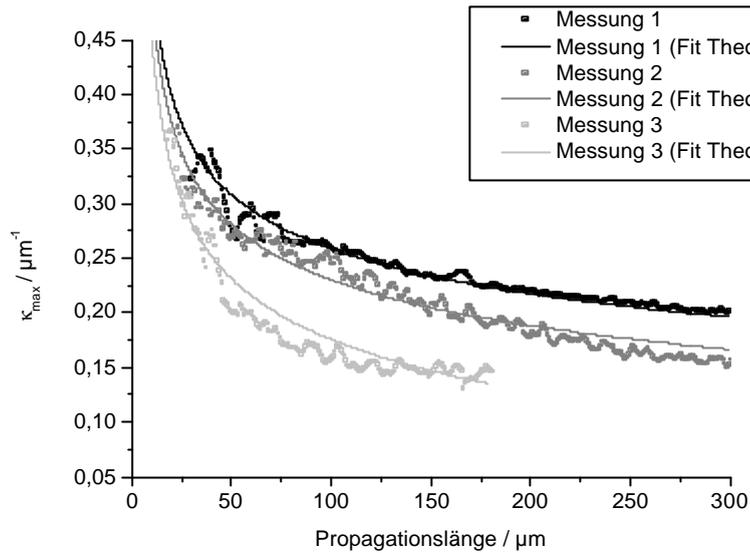
**Abbildung 4.17:** Kohärenzradius am Ort der Polymerprobe als Funktion der Ausleuchtung der Streuscheibe.

Nr. Messung	$s_0 / \text{mm}$
1	0,41
2	0,81
3	1,26

**Tabelle 4.1:** Gemessene Spotgrößen.

Analog zu den Experimenten für den Fall kohärenter Beleuchtung in Abschnitt 4.1 erfolgt wieder die Bestrahlung dünner Ormocer 1-Schichten in Schichtrichtung und Auswertung mittels zeilenweiser (senkrecht zur Propagationsrichtung) Fourieranalyse. Wie von den analytischen Betrachtungen vorhergesagt, ergibt sich auch im Experiment bei Verkleinerung von  $l_c$  eine Verschiebung der Vorzugsfrequenzen  $\kappa_{\text{max}}$  zu geringeren Werten hin (Abbildung 4.18).

\*\* Messung mit Form Talysurf PGI Plus M112/3207 Super Finish, Taylor Hobson GmbH, Wiesbaden.



**Abbildung 4.18:** Vorzugsraumfrequenz  $\kappa_{\max}$  als Funktion der Propagationslänge für Ormocer 1 (Parameter der Messungen aus Tabelle 4.1 und Abbildung 4.17).

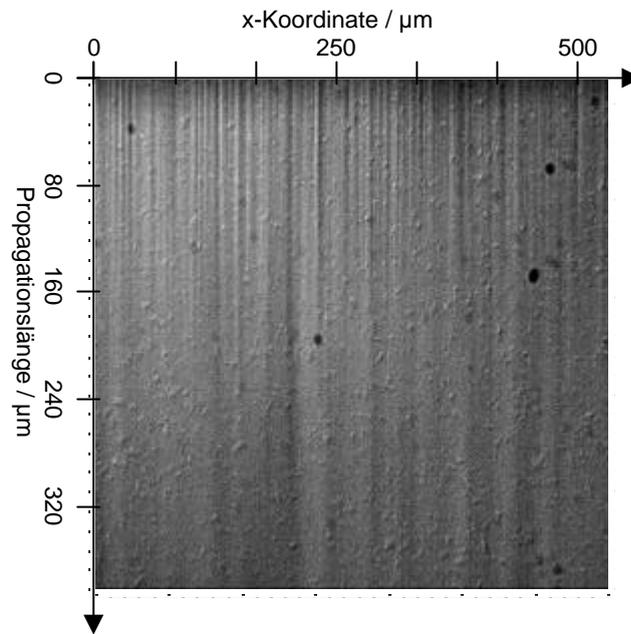
Die Kohärenzradien werden durch Anpassung der aus der sukzessiven Approximation folgenden theoretischen Kurven für  $\kappa_{\max}$  an die Messresultate bestimmt. Die Messunsicherheit der  $\kappa_{\max}$  liegt in der Größenordnung von  $0,005 \mu\text{m}^{-1}$ , analog zu der Argumentation zu Abbildung 4.9, S. 50. Tabelle 4.2 zeigt einen Vergleich der so bestimmten  $\kappa_{\max}$  mit den aus der Matrixmethode in Gleichung (87) ermittelten Werten. Dabei ist im Rahmen der Messgenauigkeit gute Übereinstimmung festzustellen, wobei allerdings offensichtlich die aus der Matrixmethode berechneten Werte systematisch zu groß sind. Ursache hierfür ist einerseits, dass in der Matrixmethode dünne Linsen betrachtet werden. Andererseits wird, um eine analytische Auflösung von Gleichung (69) zu ermöglichen, in Gleichung (72) für die Korrelationsfunktion  $W_0$  eine Exponentialverteilung als Annäherung an den physikalischeren Fall einer Gaußverteilung angenommen.

Messung	$l_c$ aus $\kappa_{\max}$ -Messung / $\mu\text{m}$ (vgl. Abbildung 4.18)	$l_c$ aus Matrixmethode / $\mu\text{m}$ (vgl. Abbildung 4.17)
1	$5,30 \pm 0,01$	$5,34 \pm 0,22$
2	$1,77 \pm 0,01$	$2,72 \pm 0,06$
3	$0,94 \pm 0,02$	$1,77 \pm 0,03$

**Tabelle 4.2:** Vergleich gemessener Kohärenzradien mit theoretisch erwarteten Werten.

Im Fall von Messung 3, also der Messung mit kleinstem Kohärenzradius, können nach  $160 \mu\text{m}$  Propagation keine Vorzugsfrequenzen in den Fourierpektren mehr festgestellt

werden. Der Kontrast der Filamentstrukturen ist zu gering. Dies stimmt allerdings auch gut mit der theoretischen Erwartung überein, da man sich im Bereich negativen Gains, also bei Werten  $\zeta < \zeta^0$  befindet (vgl. Abbildung 4.14), wo Indexstörungen nicht mehr verstärkt werden und die Störungsamplitude und der Kontrast der Modulation mit fortschreitender Propagation abnehmen (Abbildung 4.19).



**Abbildung 4.19:** Filamentstrukturen bei partiell-kohärenter Belichtung von Ormocer 1 (Messung 3).

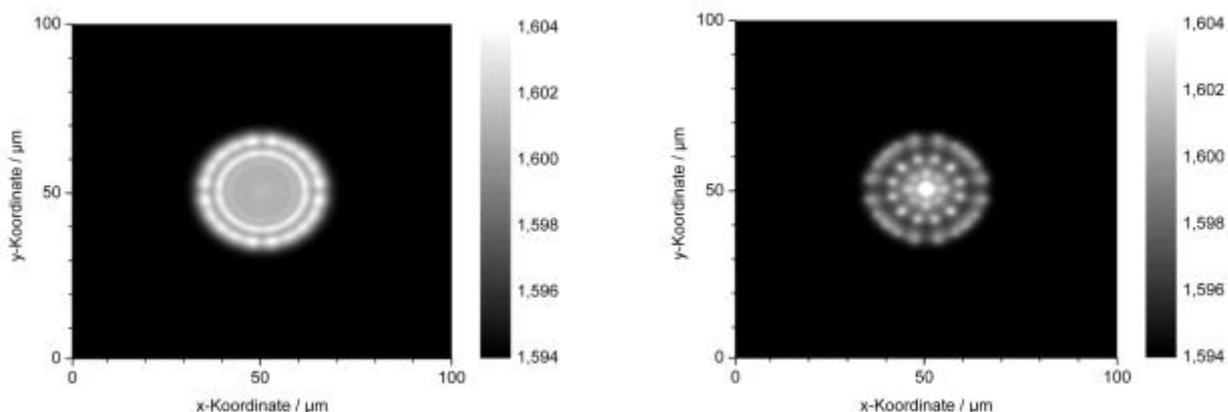
Damit konnte experimentell der theoretisch vorhergesagte Einfluss der räumlichen Kohärenzeigenschaften der Bestrahlungsquelle auf die Existenz und auf die Raumfrequenzverteilung der in photosensitiven Polymeren entstehenden Filamentstrukturen gezeigt werden. Auch im partiell-kohärenten Fall führt die lineare Störungsrechnung zu einer guten Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten. Daher ist die Einbeziehung höherer Ordnungen offenbar für die Beschreibung der langsam ablaufenden Polymerisationsprozesse nicht notwendig. Die geeignete Einstellung des räumlichen Kohärenzgrades der Belichtungsstrahlung stellt also ein wichtiges Instrument zur Verbesserung der Homogenität von lithographisch hergestellten Mikrostrukturen dar.

#### 4.4 Instabilitäten bei apodisierter Bestrahlung

In realen Lithographieexperimenten liegt keine Flutbelichtungsgeometrie vor, sondern die Belichtungswelle wird in der Regel apodisiert, z.B. durch die Blendenöffnungen einer Lithographiemaske (vgl. Abschnitt 3.2, S. 28 ff.). Somit kommen als weitere

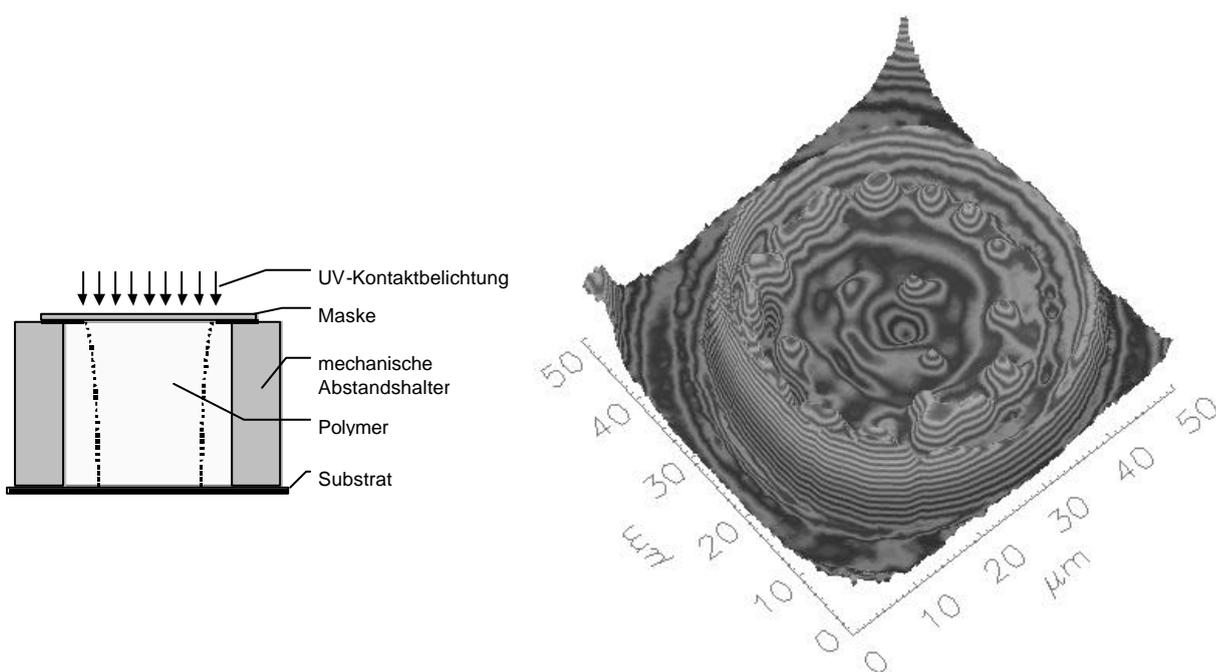
Störungskomponenten Beugungseffekte hinzu. Im Folgenden wird daher untersucht, welchen Einfluss die Einengung der Bestrahlungsverteilung auf die optischen Instabilitäten hat und wie dies im Ergebnis des Lithographieexperimentes sichtbar wird. Als Beispielexperiment wird eine Kontaktbelichtung betrachtet, da diese Form des Lithographieexperimentes der für spätere Anwendungen (z.B. Abformprozesse) relevante Fall ist. Dazu wird die in Abschnitt 3.2 eingeführte Nahbereichsbelichtung zur Kontaktbelichtung modifiziert, indem vor der Belichtung die Maske mit dem Polymer in Kontakt gebracht wird. Dieses Experiment wird zunächst mittels des in Abschnitt 4.2 eingeführten iterativen BPM-Verfahrens in der Simulation betrachtet. Da reale Bedingungen simuliert werden sollen, wird zusätzlich die Diffusionskorrektur ausgeführt. Als Diffusionskonstante wird ein aus der Literatur [68] entnommener Wert für Acrylate von  $\Lambda_0=0,01 \mu\text{m}^2/\text{s}$  verwendet.

Die Simulation für den Fall einer runden Belichtungsverteilung zeigt, dass als direkte Folge der Beugung am Rand der Blende nach kurzer Propagation von  $25 \mu\text{m}$  Ringstrukturen in das Photopolymer eingeschrieben werden (Abbildung 4.20, links). Innerhalb der Ringe ergeben sich lokale Minima und Maxima. Offensichtlich zerfallen die Ringe aufgrund azimuthaler Modulationsinstabilität in einzelne Filamente, die im weiteren Verlauf der Propagation teilweise miteinander verschmelzen (Abbildung 4.20, rechts). Zudem wird aufgrund von Selbstfokussierung der Durchmesser der Gesamtstruktur mit fortschreitender Propagation kleiner. Dieser Effekt eröffnet die Möglichkeit zur Herstellung von hinterschnittenen, konischen Strukturen, wie es in Abschnitt 5.3 diskutiert wird.



**Abbildung 4.20:** Modulationsinstabilität bei runder Bestrahlungsgeometrie. Brechungsindexverteilung, simuliert mit iterativem BPM-Verfahren (Abschnitt 4.2) für Ormocer 1. Deponierte Energie  $100 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ . Propagationslänge  $25 \mu\text{m}$  (links) bzw.  $50 \mu\text{m}$  (rechts). Blendendurchmesser  $40 \mu\text{m}$ .

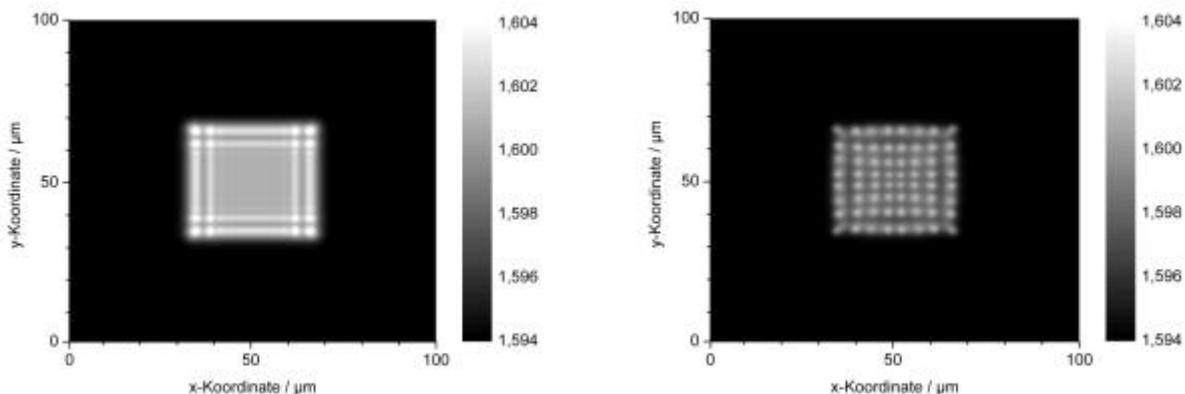
Dieses Verhalten kann auch im Experiment nachvollzogen werden. Zur Justage eines gleichmäßigen Belichtungsabstandes werden 50  $\mu\text{m}$  dicke Photolackschichten als mechanische Abstandshalter verwendet. Um den Trennprozess nach der Belichtung zu erleichtern, wird auf der Lithographiemaske eine wenige Nanometer dünne Teflonschicht (Teflon AF 1600, [69]) als Anti-Haftschicht aufgebracht. Das Polymer wird auf das Substrat dosiert und die Lithographiemaske so darüber justiert, dass das Polymer zwischen Substrat und Maske eingeschlossen ist (Abbildung 4.21). Danach erfolgt die UV-Belichtung. Der normalerweise nun auszuführende Entwicklungsvorgang wird weggelassen, so dass nach dem Trennen von Probe und Maske eine lokal unterschiedlich belichtete Schicht mit planer Oberfläche vorliegt. Diese Schicht wird nun mit einem optischen Profilometer<sup>§</sup> abgetastet, das Punkt für Punkt die optische Weglänge senkrecht zur Schicht misst. Unter der Voraussetzung, dass die Schicht senkrecht zu ihrer Ausdehnung (in die Tiefe der Schicht hinein) eine homogene Brechzahlverteilung aufweist, kann so auf die laterale Brechzahlverteilung geschlossen werden. Dies wurde für den Fall der runden Blendegeometrie von 40  $\mu\text{m}$  Durchmesser und Belichtung in Ormocer 1 ausgeführt. Das Ergebnis in Abbildung 4.21 zeigt qualitativ in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen deutlich die Ringstruktur und den Zerfall in einzelne lokale Minima und Maxima.



**Abbildung 4.21:** Kontaktbelichtung durch runde Apertur mit 40  $\mu\text{m}$  Durchmesser. Links: Experimenteller Aufbau. Rechts: Brechungsindexverteilung nach 50  $\mu\text{m}$  Propagation in Ormocer 1.

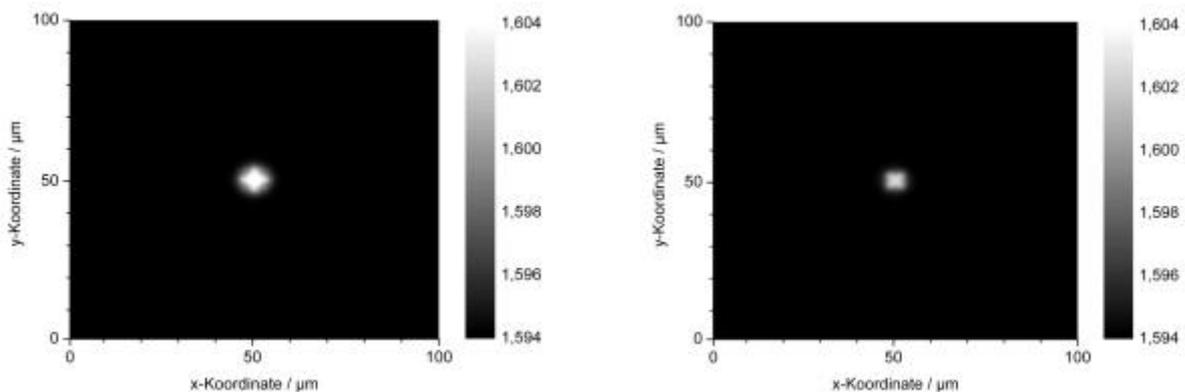
<sup>§</sup> Optischer Sensor CHR 150 E, Precitec Optronik GmbH, Rodgau.

Ähnliche Szenarien treten bei der Betrachtung von quadratischen Apodisationen auf. Zu Beginn der Propagation tritt erwartungsgemäß das Beugungsmuster der quadratischen Blende auf, das als Anfangsstörung in das Polymer eingeschrieben wird. Die BPM-Simulationen zeigen, dass im weiteren Verlauf der Propagation die Bestrahlungsverteilung dann in eine Vielzahl von Filamenten zerfällt, wie in Abbildung 4.22 für den Fall einer 40  $\mu\text{m}$  breiten quadratischen Blende dargestellt.



**Abbildung 4.22:** Modulationsinstabilität bei quadratischer Bestrahlungsgeometrie. Brechungsindexverteilung, simuliert für Ormocer 1. Deponierte Energie 100  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ , Propagationslänge 25  $\mu\text{m}$  (links) bzw. 50  $\mu\text{m}$  (rechts), Blendenbreite 40  $\mu\text{m}$ .

Unterhalb einer „kritischen“ Blendengröße, die im Fall des Ormocers 1 bei ca. 15  $\mu\text{m}$  liegt, überwiegen die Führungseigenschaften der eingeschriebenen Indexstruktur, und die Bestrahlungsverteilung zerfällt somit in ein einzelnes Filament, das allerdings keine quadratische Symmetrie mehr aufweist (Abbildung 4.23).



**Abbildung 4.23:** Modulationsinstabilität bei quadratischer Bestrahlungsgeometrie. Brechungsindexverteilung, simuliert für Ormocer 1. Deponierte Energie 100  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ , Propagationslänge 25  $\mu\text{m}$  (links) bzw. 50  $\mu\text{m}$  (rechts), Blendenbreite 10  $\mu\text{m}$ .

## 5 Gesteuerte Bildung dreidimensionaler Mikrostrukturen

### 5.1 Stand der Technik bei der Erzeugung von 3D-Mikrostrukturen

Die Verfahren zur Erzeugung von dreidimensionalen Mikrostrukturen lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Dies sind einerseits Verfahren zum direkten Einschreiben in ein Materialvolumen und andererseits solche, die eine Strukturierung der Materialoberfläche vornehmen.

Die erste Gruppe wird dominiert von Verfahren, die auf der Ausnutzung von Zwei-Photonen-Polymerisation (2PP) beruhen. Dabei wird ein Laserstrahl mit einer Wellenlänge im nahen Infrarot in ein Polymer-Resist fokussiert. Der dem Polymer zugefügte Photoinitiator ist in diesem Wellenlängenbereich nicht sensitiv. Somit wird nur dort der Polymerisationsprozess initiiert, wo die Photonendichte ausreichend groß ist, was nur in der direkten Umgebung des Fokus der Fall ist. Dort absorbiert der Photoinitiator statt einem UV Photon zwei NIR Photonen und setzt dann einen wie in Abschnitt 2.3 beschriebenen Polymerisationsprozess in Gang. Da die Reaktionsgeschwindigkeit dem Quadrat der Photonendichte proportional ist, ist der Bereich der Materialaushärtung auf die direkte Umgebung des Fokus beschränkt [70]. Dabei werden große Schrebtiefen im Bereich mehrerer 100  $\mu\text{m}$  erreicht. Theoretisch sind Ortsauflösungen im Bereich  $\lambda^3$  möglich, die aber durch Diffusionseffekte und durch Aberrationen der Bestrahlungswelle aufgrund der Polymerdispersion herabgesetzt werden. Zudem ist bei den aktuellen Materialsystemen der Wirkungsquerschnitt für die Zwei-Photonen-Absorption gering, so dass große Laserleistungen im Bereich von ca. 20  $\text{J}/\mu\text{m}^2$  benötigt werden. Aktuelle Arbeiten beziehen sich daher insbesondere auf die Evaluierung und Entwicklung von geeigneten Photoinitiatoren [71]. Im Experiment wird die Probe mittels einer Positioniereinrichtung bewegt und der Laserfokus so durch das Materialvolumen geführt. Neuere Arbeiten zur 2PP betrachten insbesondere das

Einschreiben in optische Materialien [72], so dass nach dem Entwicklungsprozess direkt Strukturen mit optischer Funktionalität vorhanden sind.

In der zweiten Gruppe von Verfahren werden dreidimensionale Strukturen durch Oberflächenmodifikation erzeugt. Dominiert wird diese Gruppe von planarer Lithographie und von Prägeverfahren, z.B. zur Erzeugung von Mikrolinsenarrays oder binären Strukturen wie z.B. Gitter [5]. Zum Teil kommen dort schon selbstorganisierende Materialeffekte zum Tragen. So werden z.B. Mikrolinsenarrays unter gezielter Ausnutzung des Materialschrumpfes [73] oder Koppelloptiken auf Faserenden [74] u.a. in Form von selbstgeschriebenen Wellenleitern [75] realisiert. Die Strukturauflösung ist hier durch das Abformwerkzeug bzw. durch die Geometrie der Oberfläche gegeben und liegt im  $\mu\text{m}$ -Bereich.

Damit liegen einerseits Verfahren mit sehr hoher Auflösung vor (z.B. 2PP), für die allerdings großer experimenteller Aufwand und lange Prozesszeiten notwendig sind. Andererseits existieren einfach zu realisierende Verfahren (z.B. Abformung), die aber in ihrer Auflösung und in der Vielfalt realisierbarer Strukturtypen beschränkt sind. So sind mit diesen keine Freiformstrukturen oder hinterschnittene Strukturen möglich, da die Strukturierungsprozesse auf planaren Prinzipien basieren. Ansätze zur Erhöhung der Dimensionalität herkömmlicher Lithographie bezogen sich auf die Realisierung von Lithographie auf topologischen Substraten [76], um so direkte optische Übergänge zwischen Schichten in ansonsten 2,5-dimensionalen<sup>§</sup> Anordnungen herzustellen.

Abschließend soll in dieser Arbeit untersucht werden, wie die nichtlineare Materialantwort der UV-sensitiven Polymere genutzt werden kann, um mit planaren Prozessprinzipien in einem oder mit wenigen Belichtungsschritten zu dreidimensionalen Strukturen zu kommen. Im Gegensatz zu den 2PP-Verfahren soll eine Alternative aufgezeigt werden, die sich in standardisierte Lithographieprozesse einpasst und mit geringem Aufwand und geringer Prozesszeit auskommt. Daher wird im Folgenden zunächst die Möglichkeit betrachtet, durch Kombination planarer Prozesse 3D-Strukturen zu realisieren (Abschnitt 5.2), wobei man allerdings auf 2,5 dimensionale Anordnungen beschränkt ist. Dies kann bei Berücksichtigung der selbstorganisierten Prozesse überwunden werden (Abschnitt 5.3).

## 5.2 Kombination planarer Prozesse

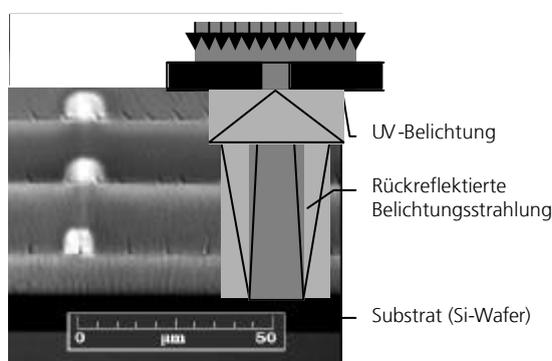
Eine Möglichkeit zum Übergang von planaren zu 2,5 dimensionalen Strukturen stellt die Wiederholung und damit vertikale Schichtung von planaren Prozessen dar. Das hierzu

---

<sup>§</sup> 2,5-Dimensionalität bezeichnet Anordnungen, in denen mehrere 2-dimensionale Strukturen enthalten sind, z.B. Schichtstapel, ohne dass jedoch direkte optische Übergänge zwischen diesen Strukturen vorhanden sind.

notwendige Prozessverfahren wird für das Beispiel einer geschichteten Wellenleiteranordnung durch Erweiterung des in Abbildung 3.2 (S. 28) eingeführten Prozessverfahrens entwickelt. Die Wellenleiterrippen erhalten hierzu zunächst eine Überschichtung mit einer geeigneten Ormocermischung. Dieses Cladding dient als Substrat für die nächsten Wellenleiterkerne. Auf diese Weise werden nach und nach Schichten von Wellenleitern übereinander gestapelt. Dabei sind aufgrund der guten Planarisierungseigenschaften der Ormocere keine Maßnahmen zur Planarisierung der Claddingoberflächen notwendig. Bei den realisierten Claddingdicken von 25  $\mu\text{m}$  betragen die Oberflächendeformationen über den Wellenleiterrippen nur 90 nm.

Bei der experimentellen Umsetzung dieser Prozessidee zeigt sich allerdings, dass einige zusätzliche Maßnahmen getroffen werden müssen. An Stellen der Probe, wo mehrere Wellenleiterstrukturen direkt übereinander liegen, tritt eine Verbreiterung der Wellenleiter mit zunehmender Schichtzahl auf. Die Analyse zeigt, dass die Ursache für diese Effekte in der Verbreiterung des Intensitätsprofils der Belichtungsstrahlung an den Maskenöffnungen und an den schon in vorherigen Prozessschritten in tieferen Schichten hergestellten Wellenleitern zu suchen ist [77]. Das verbreiterte Intensitätsprofil wird vom Substrat (Si-Wafer) reflektiert und trifft dann zurück auf die Stelle im Polymer-Resist, wo der nächste Wellenleiter entstehen soll (Abbildung 5.1). Dieses Problem kann dadurch gelöst werden, dass als erste Schicht des Schichtstapels eine UV-absorbierende Schicht auf das Substrat aufgebracht wird. Als Material dient hierzu der Photolack AZ4562 [78], der durch Tempern bei 200°C ausgehärtet wird. Auf diese Basisschicht werden dann alle weiteren Schichten aufgebracht. Bei allen Belichtungsschritten ist es wichtig, dass die Belichtungszeiten und Bestrahlungsstärken so gewählt werden, dass der Umsetzungsgrad  $p$  bzw. der Brechungsindex des Polymers seinen Sättigungswert erreicht hat (vgl. Abbildung 2.9, S. 16). Nur so ist sicherzustellen, dass gleiche Brechungsindexverteilungen in allen Schichten des Stapels vorliegen und nachfolgende Belichtungen die vorher prozessierten Schichten nicht beeinflussen.



**Abbildung 5.1:** Vertikales Array von Singlemode-Wellenleitern, erzeugt in Stapeltechnik ohne UV-Absorberschicht.

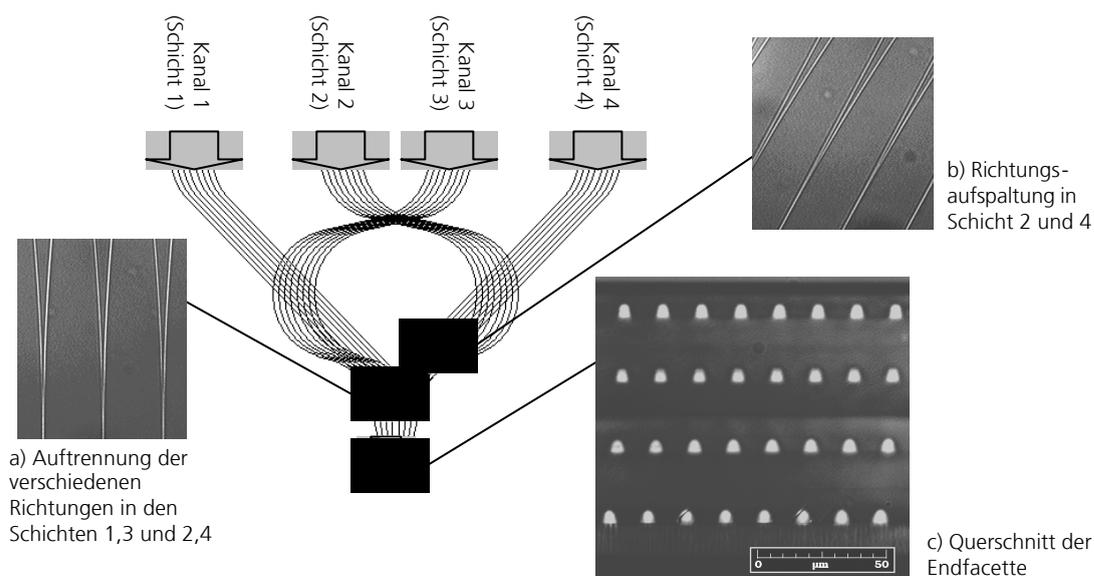
Weiterhin wurde festgestellt, dass die Claddingoberflächen nicht resistent gegen das Eindringen von Lösungsmittel während des Entwicklungsvorganges bei Präparation der nächstfolgenden Wellenleiterkernschicht sind. So dringt die stark verdünnte Mischung aus Ormocer und Lösungsmittel in die Claddingschicht ein und führt dort zu Brechungsindexgradienten, wie die hellen Streifen an den einzelnen Schichtgrenzen in Abbildung 5.1 zeigen. Dies ist in konkreten Anwendungen unerwünscht, da die Gradienten einen Führungsmechanismus für Streulicht bieten und die Einkoppleffizienzen an den Wellenleiterstirnflächen aufgrund geringerer Modenüberlappung herabsetzen. Diese Effekte können durch eine Temperung von einer Stunde bei 200°C unter Stickstoffatmosphäre verhindert werden. Offensichtlich wird durch die starke Temperung das Polymer noch weiter verdichtet und verbliebene Lösungsmittelreste ausgetrieben. Eine Veränderung des Brechungsindex der getemperten Schicht gegenüber der ungetemperten konnte allerdings im Rahmen der Messgenauigkeit nicht festgestellt werden.

Zur Untersuchung der Grenzen und Möglichkeiten der Methode der vertikalen Schichtung wurde eine Fan-Out Struktur als konkrete Anwendung realisiert. Bei dieser werden vier Eingangskanäle, jeweils bestehend aus 8 Wellenleitern, in ihren Schichten zu einer gemeinsamen Ausgangsfacette zusammengeführt (Abbildung 5.2). Am Ausgang liegt somit ein vertikales Array von 4 x 8 Singlemode-Wellenleitern vor. Diese Aufgabe konnte mit den oben diskutierten Prozessen realisiert und zum ersten Mal die Funktion vertikal geschichteter Singlemode-Wellenleiter demonstriert werden [79]<sup>†</sup>. Die Abstände der einzelnen Schichten betragen 25 µm, die Wellenleiterquerschnitte sind 5 µm x 5 µm bei einer Brechungsindexdifferenz zwischen Kern und Mantel von 0,005. Der Gesamtstapel weist eine Höhe von 90 µm auf. Da die Justage der einzelnen Schichten immer relativ zur ersten Wellenleiterschicht erfolgt, ist die Präzision der lateralen Justage durch die Sichtbarkeit der Justiermarken eingeschränkt und beträgt 5 µm.

Begrenzendes Element der Stapeltechnologie ist die zunehmende Durchbiegung des Substrates mit wachsender Anzahl von Schichten aufgrund des Polymerschrumpfes bei der Belichtung. Da die Fixiervorrichtung für das Substrat die Durchbiegung nicht vollständig kompensieren kann, resultiert bei weiterer Erhöhung der Schichtanzahl ein über das Substrat inhomogener Belichtungsabstand, der beim Beispiel des Wellenleiterstapels zu Veränderungen der Wellenleitergeometrie innerhalb einer Schicht führen würde. Daher wäre eine Erweiterung noch um maximal zwei weitere Wellenleiterschichten bis zu einer Stapelhöhe von ca. 150 µm möglich.

---

<sup>†</sup> Beitrag dieser Arbeit zum EU-Projekt DONDODEM (BE97-4641), ausgezeichnet mit dem Wissenschaftspreis des Stifterverbands für die Deutsche Wissenschaft für Verbundforschung innerhalb der Fraunhofer-Gesellschaft, 2002.



**Abbildung 5.2:** Fan-Out Element als vertikales Array von Singlemode-Wellenleitern, erzeugt in Stapeltechnik durch wiederholte Ausführung planarer Nahbereichsbelichtungen.

### 5.3 Selektive Direktbelichtungen

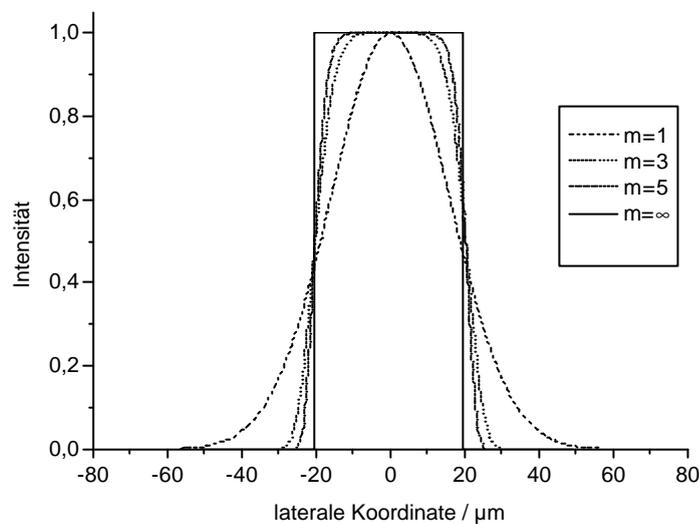
Der Übergang zur 3-Dimensionalität mittels planarer Prozesse kann unter Berücksichtigung der in Kapitel 2.2 (S. 13) diskutierten selbstorganisierenden Materialveränderung beim Belichtungsvorgang realisiert werden. Wie schon die Simulationen in Kapitel 4.4 (S. 67) zeigten, hat die Bestrahlungsgeometrie entscheidenden Einfluss auf die innere und äußere Form der Mikrostrukturen. Um die Möglichkeiten zur Steuerung der äußeren Geometrie zu untersuchen, wird im Folgenden der Einfluss einzelner Parameter der Bestrahlungsverteilung, wie z.B. Intensitäts- und Phasenverteilung und chemischer Parameter, wie z.B. den totalen Indexhub  $\Delta n_s$ , in BPM-Simulationen gemäß dem in Abschnitt 4.2 (S. 51) eingeführten Schema betrachtet. Da die Untersuchung der äußeren Geometrie im Vordergrund steht, werden unter Annahme von Rotationssymmetrie 2D-BPM-Rechnungen ausgeführt.

Zur Analyse sollen zunächst „externe“ Parameter, nämlich die Intensitäts- und Phasenverteilung der Belichtungswelle, betrachtet werden. Dazu werden als Eingangsfelder für die 2D-Simulationen Supergauß-Intensitätsverteilungen verschiedener Ordnungen  $m$  (Abbildung 5.3) verwendet. Um die Vergleichbarkeit der Resultate sicherzustellen, werden die Breiten  $y_m$  der jeweiligen Intensitätsverteilungen so gewählt, dass alle Verteilungen das Intensitätsmaximum 1 bei  $y = z = 0$  haben und die gleiche integrale Intensität besitzen (Gleichung 88), wie der Grenzfall der

Rechteckverteilung ( $m = \infty$ , Gleichung 89).  $y$  bezeichnet dabei die transversale Koordinate. Die Propagation läuft in  $z$ -Richtung. Die Rechteckverteilung besitzt eine Breite von  $2d = 40 \mu\text{m}$ .

$$\int_{-100\mu\text{m}}^{100\mu\text{m}} \text{rect}\left(\frac{y}{d}\right) dx = \int_{-100\mu\text{m}}^{100\mu\text{m}} \exp\left[-\left(\frac{y}{y_m}\right)^{2m}\right] dy \quad (88)$$

$$\text{rect}\left(\frac{y}{d}\right) = \begin{cases} 1 & ; -d \leq y \leq d \\ 0 & ; \text{sonst} \end{cases} \quad (89)$$

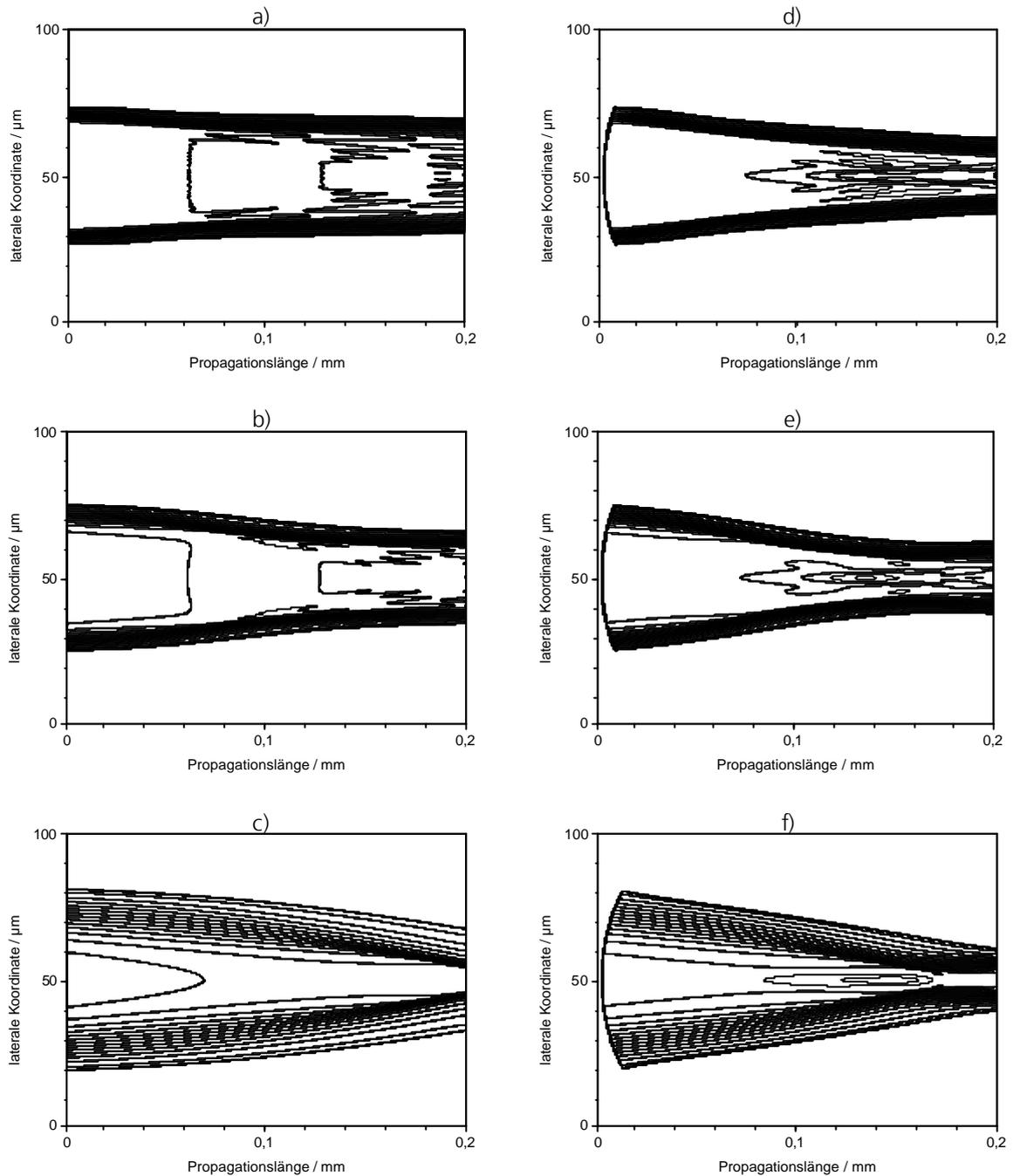


**Abbildung 5.3:** Supergauß-Intensitätsverteilungen als Eingangssignale für 2D-BPM-Simulationen.

In der linken Spalte von Abbildung 5.4 sind die Resultate für drei Ordnungen der Supergauß-Intensitätsverteilung bei ebener Phasenverteilung dargestellt. Daraus ist abzulesen, dass der Fall der reinen Gauß-Verteilung ( $m = 1$ , Abbildung 5.4c) zur stärksten Einschnürung der eingeschriebenen Mikrostruktur führt. Die Einschnürung wird im Folgenden quantitativ durch das Einschnürungsverhältnis

$$\Omega = \frac{\text{maximaler Durchmesser}}{\text{Durchmesser am Ende des Propagationsbereichs}} \quad (90)$$

beschrieben.

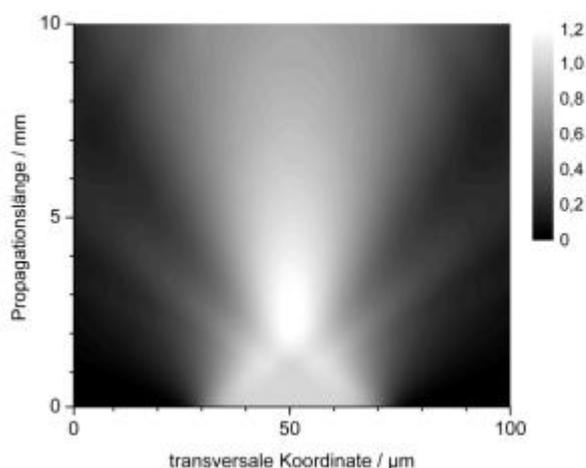


**Abbildung 5.4:** Brechungsindexverteilungen bei Kontaktbelichtung, berechnet für verschiedene Supergaußordnungen der Eingangsintensitätsverteilung (vgl. Abbildung 5.3):  $m = \infty$ : (a),(d);  $m = 3$ : (b),(e);  $m = 1$ : (c),(f). Vergleich von konventionellen Belichtungen (linke Spalte) und Belichtungen mit einer auf der Unterseite der Lithographiemaske befindlichen Mikrolinse ( rechte Spalte, Erläuterung im Text S. 80 ff.). Diffusionskonstante  $\Lambda_0 = 0,01 \mu\text{m}/\text{s}^2$ . Eine Isolinie entspricht  $\Delta n = 0,001$ .

Für den Fall  $m = 1$  ergibt sich ein Einschnürungsverhältnis von  $\Omega = 1,8$ . Je höher die Supergaußordnung ist, desto kleiner wird  $\Omega$ . Für den anderen Grenzfall der Rechteckverteilung ( $m = \infty$ ) ist die Einschnürung wesentlich geringer, so dass hier  $\Omega$  nur noch 1,2 beträgt. Dies zeigt, dass der Einfluss der Selbstfokussierung umso stärker ist, je

stärker der Intensitätsgradient ist. Dies ist auch anschaulich klar: Die einlaufende Intensitätsverteilung schreibt gemäß den Untersuchungen in Abschnitt 2.2 einen korrespondierenden Brechungsindexverlauf am Anfang des Propagationsgebietes ein, der maximalen Index im Zentrum und abnehmenden Index zu den Rändern hin aufweist. Dies wirkt als Linse für die nachfolgende Bestrahlungswelle, die somit fokussiert wird. Die Linsenwirkung fällt umso stärker aus, je stärker der Brechungsindexgradient ist. Selbstfokussierung ist also eine Möglichkeit zur Steuerung der Einschnürung der entstehenden Mikrostrukturen.

Weiterhin ergibt sich aus der BPM-Analyse ein Zusammenhang zwischen der Filamentierung der Bestrahlungswelle und dem Profil der einlaufenden Intensitätsverteilung. Je höher die Supergaußordnung ist, desto stärker treten Brechungsindexinhomogenitäten hervor. Dies ist mit dem Hintergrund der in Kapitel 4 untersuchten optischen Stabilitätseigenschaften der Polymere zu verstehen. Für die Rechnung wurden jeweils ungestörte Intensitätsverläufe verwendet. Allerdings breiten sich die supergaußförmig apodisierten Bestrahlungsverteilungen nicht ungestört aus, sondern die Amplitudenverteilungen werden im Laufe der Propagation aufgrund von Beugungseffekten verändert, wie Abbildung 5.5 zeigt. Diese Beugungseffekte wirken als Störungen im Sinne der in Kapitel 4 ausgeführten Stabilitätsanalyse, die dann aufgrund der nichtlinearen Materialeigenschaften verstärkt werden und schließlich zum Zerfall der Bestrahlungsverteilung führen. Im Fall der rein gaußförmigen Amplitudenverteilung (Abbildung 5.4c) treten keine Filamente auf, da unter Annahme transparenter Randbedingungen eine gaußförmige Amplitudenverteilung bei der Propagation erhalten bleibt.

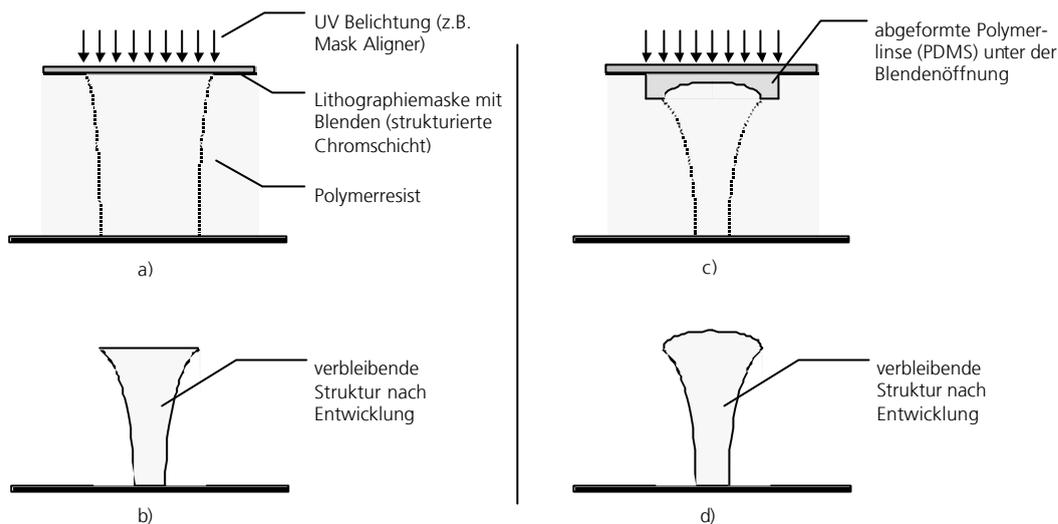


**Abbildung 5.5:** Propagation einer Supergauß-Intensitätsverteilung (vgl. Abbildung 5.3) ( $m = 3$ ) in Ormocer 1, ohne Berücksichtigung nichtlinearer Effekte und Absorption.

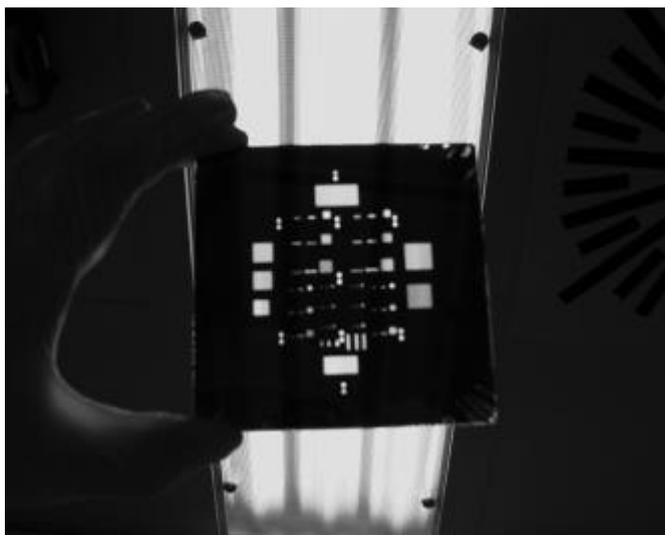
Voraussetzung zur Überprüfung der Simulationen ist eine geeignete experimentelle Umsetzung. Diese erfolgt in Erweiterung der in Abschnitt 3.2 (S. 28) bereits eingeführten Masken-Lithographieprinzipien. Analog zu den dort diskutierten Methoden wird zunächst eine Polymerschicht auf ein geeignetes Substrat (Silizium, Glas) aufgebracht. Im Gegensatz zu den vorher diskutierten Proximity-Belichtungen wird hier allerdings die Lithographiemaske in direkten Kontakt mit dem Polymer gebracht (Abbildung 5.6a,c). Der Abstand von Maske und Substrat bestimmt also die Höhe der resultierenden Mikrostruktur. Die Justage des Abstandes erfolgt entweder unter Verwendung der Justagemöglichkeiten des Lithographiegerätes (Mask Aligner) oder mittels mechanischer Abstandshalter (Glasplättchen, Folien). Als Lithographiemaske wird eine 5 Zoll große Glasplatte verwendet (Abbildung 5.7), auf die eine Chromschicht aufgebracht ist, in die verschiedene Blendenstrukturen durch Elektronenstrahlbelichtung und anschließendes Nassätzen eingeschrieben wurden. Um das Trennen von Maske und Polymerprobe möglich zu machen, wird eine wenige nm dicke Schicht von Teflon AF1600 [69] auf die Maske durch Schleudern und nachfolgendes Erhitzen aufgebracht. Diese Schicht steht für etwa 30 Kontaktbelichtungen zur Verfügung. Danach sind Delaminationen festzustellen und die Schicht ist somit zu erneuern.

Dieser Weg der Kontaktbelichtung ist insbesondere für dicke Polymerschichten von Vorteil und wird somit für die Experimente hier gewählt, weil durch die Ebenheit der Maske so eine gute Schichthomogenität über den gesamten Waferbereich erzielt wird. Nach der Justage der Maske erfolgt die Belichtung. Im Anschluss daran wird im Fall von Negativresisten wie den in dieser Arbeit verwendeten Ormoceren das unbelichtete Polymer durch Spülung mit einem Lösungsmittel (bei Ormoceren: MIBK) auf einer Lackschleuder entwickelt. Im Ergebnis erhält man schließlich freistehende 3D-Mikrostrukturen (Abbildung 5.6b,d).

Die Phase des Eingangsfeldes kann z.B. durch Einfügen eines Strahlformungselementes beeinflusst werden. Das einfachste Strahlformungselement ist eine refraktive Linse. Bringt man diese in den Belichtungsstrahlengang vor das zu belichtende Polymer (Abbildung 5.6c), so kann aufgrund der üblichen Linsenwirkung entweder eine Zerstreuung oder eine Fokussierung der Belichtungswelle erreicht werden. Bei Balancierung dieser Effekte zusammen mit Selbstfokussierung und Beugung sollte diese Methode eine Möglichkeit zur Beeinflussung der äußeren Form, also der Krümmung der Seitenwände der zu erzeugenden 3D-Strukturen bieten.



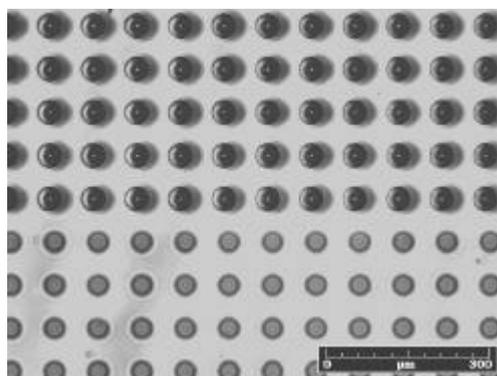
**Abbildung 5.6:** Prinzip der konventionellen (a) und der mit einem Strahlformer kombinierten (c) Kontaktbelichtung. b,d: Resultierende Struktur im betreffenden Belichtungsverfahren nach Entwicklung mit einem geeigneten Lösungsmittel.



**Abbildung 5.7:** Testmaske für kombinierte und konventionelle Kontaktbelichtungen.

Die Integration einer refraktiven Mikrolinse in die Belichtungsanordnung erfolgt durch einen Abformprozess [80]. Ziel ist es, dabei auf jeder Blende der Lithographiemaske eine Mikrolinse zu präparieren. Zur Erzeugung der Urformen der Mikrolinsen werden zunächst mittels photolithographischer Belichtung einer Schicht des Photolackes AZ4562 [78] binäre Strukturen erzeugt. Diese werden dann in einem Reflowprozess aufgeschmolzen. In Abhängigkeit von der Geometrie der Grundfläche der Ausgangsstrukturen, die vorher auf dem Substrat strukturiert wird, bildet sich dabei ein Gleichgewicht zwischen Oberflächenspannung und Gewichtskraft aus. Für kreisrunde Grundflächen erhält man hochpräzise sphärische Linsenformen. Der Krümmungsradius

ist dabei durch die Dicke der Ausgangsschicht, bzw. durch das Volumen der binären Lackstrukturen bestimmt. Bei Erstellung eines Linsenarrays, wie im vorliegenden Fall, wird die Homogenität der Linsen durch die Homogenität der Dicke der Ausgangsschicht gegeben. Über den Bereich eines 4 Zoll-Wafers beträgt die Schwankungsbreite der Brennweiten der Linsen, als Maßzahl für die Homogenität der Linsengüte, weniger als 1%. Als nächster Schritt erfolgt die Abformung in das Thermoplast Polydimethylsiloxan (PDMS) [81] direkt auf die Lithographiemaske. Dazu wird das PDMS-Polymer auf die Maske aufgebracht und der Wafer mit den Urformen der Linsen darüber in Kontakt justiert. Die Justage erfolgt über Justagemarken, die auf der Maske und auf dem Wafer jeweils definiert sind. Die Orientierung der Justagemarken zu den Blendenstrukturen bzw. zu den Linsen besitzt jeweils die Präzision der für die Maskenherstellung verwendeten Elektronenstrahlbelichtung und liegt im Bereich von 50 nm. Die laterale Präzision der Justage von Urform und Lithographiemaske zueinander ist durch die Tiefenschärfe des zur Justage verwendeten Mikroskops und die senkrechte Ausrichtung der Mikroskopachse zur Probe begrenzt und beträgt  $\pm 2 \mu\text{m}$ . Nach erfolgter Justage wird die Anordnung bei 80°C ausgehärtet. Danach werden Urform und Abformung voneinander getrennt, so dass sich auf der Lithographiemaske nun die inversen Linsenstrukturen (sphärische Zerstreungslinsen) befinden (Abbildung 5.8). Die Blendenstrukturen auf der Lithographiemaske sind arrayförmig angeordnet, wobei die Hälfte des jeweiligen Arrays mit abgeformten Linsen bedeckt ist.



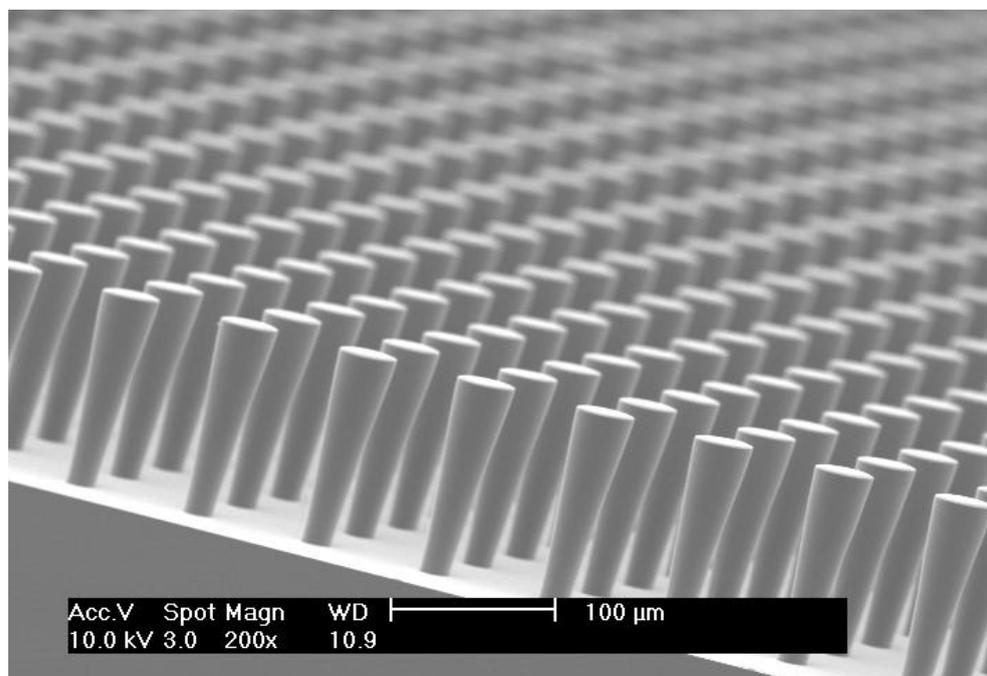
**Abbildung 5.8:** Mikroskopaufnahme der für die Kontaktbelichtungen verwendeten Lithographiemaske. Oberer Teil: sphärische Zerstreungslinsen, abgeformt in PDMS auf jede Blende. Unterer Teil: Blendenstrukturen ohne Linsen.

Diese modifizierte sogenannte „kombinierte Lithographiemaske“ wird nun analog wie oben diskutiert in einer Kontaktbelichtung eingesetzt (Abbildung 5.6c). Damit stehen zwei Funktionalitäten zur Verfügung: Einerseits führt die Linsenwirkung zu einer Fokussierung oder Zerstreung der Belichtungswelle. Andererseits dient die Linsenform

gleichzeitig als Abformwerkzeug. Damit kann in einem Belichtungsschritt die Oberfläche der entstehenden 3D-Struktur als Linsenform modifiziert werden, was von Wichtigkeit für spätere Anwendungen ist.

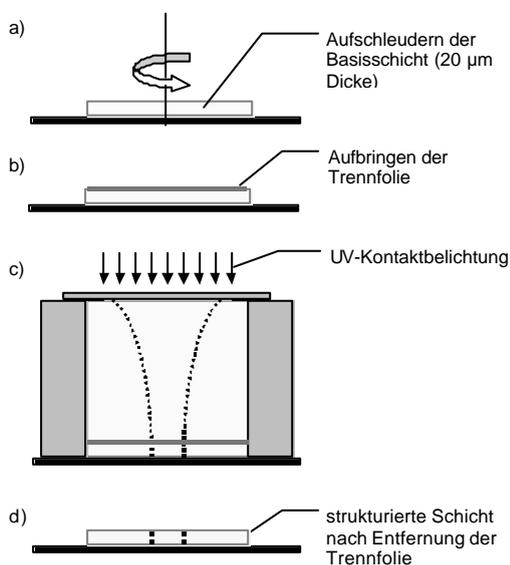
Für die Form der entstehenden Mikrostruktur ist die erste Funktionalität von Bedeutung. Wie die rechte Spalte in Abbildung 5.4 (S. 77) zeigt, wird aufgrund der fokussierenden Wirkung der Mikrolinse die Bestrahlungsverteilung stärker eingeschnürt. Im Fall der Rechteckverteilung mit  $m = \infty$  erhöht sich  $\Omega$  auf 2. Die Strahlformungslinse ist in Simulation und Experiment bewusst als Plankonkavlinse ausgeführt. Allerdings besitzt die Linse trotzdem sammelnde Wirkung, da der Brechungsindex des Ormocers größer als der des Linsenmaterials PDMS ist.

Beide Arten der Belichtung, also mit und ohne Strahlformer, werden im Experiment gemäß dem oben erläuterten Prozessablauf realisiert. Als begrenzender Faktor erweist sich das Ausspülen des unbelichteten Polymers aus den Bereichen zwischen den Mikrostrukturen. Beste Ergebnisse hinsichtlich einer vollständigen Entwicklung werden bei beiden Arten der Belichtung mit Blendendurchmessern und -abständen von  $40 \mu\text{m}$  erzielt. Als optimales Lösungsmittel für Ormocer 1 ergibt sich eine Mischung aus 75 Vol. % Isopropanol und 25 Vol. % MIBK. Auf diese Weise ist es möglich, arrayförmig angeordnete hinterschnittene Mikrostrukturen hohen Aspektverhältnisses zu erzeugen. Bei Belichtung ohne zusätzlichen Strahlformer beträgt die Höhe der Strukturen  $160 \mu\text{m}$ , der Fußpunkt hat einen Durchmesser von  $20 \mu\text{m}$  (Abbildung 5.9), ist also noch etwas geringer als die theoretische Vorhersage [82].

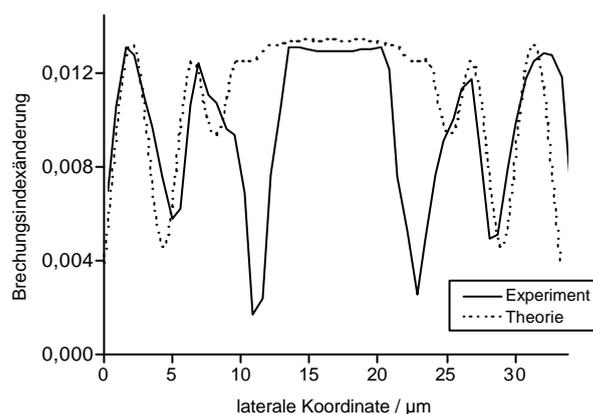


**Abbildung 5.9:** REM-Aufnahme von hinterschnittenen konischen Strukturen hohen Aspektverhältnisses, hergestellt mittels konventioneller Kontaktbelichtung. Material: Ormocer 1, 1 Gew. % I369.

Grund hierfür ist offensichtlich die Ungenauigkeit des Modells zur Berücksichtigung des Entwicklungsvorgangs. Zur Untersuchung dieses Sachverhaltes wird die Brechungsindexverteilung im Fußpunkt einer der Turmstrukturen aus Abbildung 5.9 vor dem Entwicklungsvorgang vermessen. Dazu erfolgt zunächst die Erzeugung einer 20  $\mu\text{m}$  dicken Schicht aus Ormocer 1 auf dem Substrat durch Schleudern (Abbildung 5.10a). Auf diese Schicht wird dann eine einseitig mit einer Antihafschicht versehene 6  $\mu\text{m}$  dicke Polyesterfolie<sup>††</sup> aufgebracht (Abbildung 5.10b). Danach erfolgt die Kontaktbelichtung wie in Abbildung 5.6 beschrieben durch Dosierung einer geeigneten Menge Ormocer und Justage der Lithographiemaske in Kontakt mit dem Polymer (Abbildung 5.10c). Nach der Belichtung wird die Maske und die Folie entfernt, so dass im Resultat eine teilweise ausgehärtete 20  $\mu\text{m}$  dicke Ormocerschicht vorliegt (Abbildung 5.10d). Die Vermessung der lateralen Brechungsindexverteilung innerhalb dieser Schicht erfolgt mit einem optischen Profilometer (vgl. Abschnitt 4.4, S. 69) unter der Annahme, dass sich die Brechungsindexverteilung in vertikaler Richtung über die Länge der Schichtdicke von 20  $\mu\text{m}$  nicht ändert. Aus dieser Messung ergibt sich eine gute Übereinstimmung zu dem Ergebnis der 2D-Simulation (Abbildung 5.11). Offensichtlich werden bei der Entwicklung der Struktur aufgrund der stark unterschiedlichen Aushärtung innerhalb der Struktur die äußeren nur gering vernetzten Bereiche entfernt.



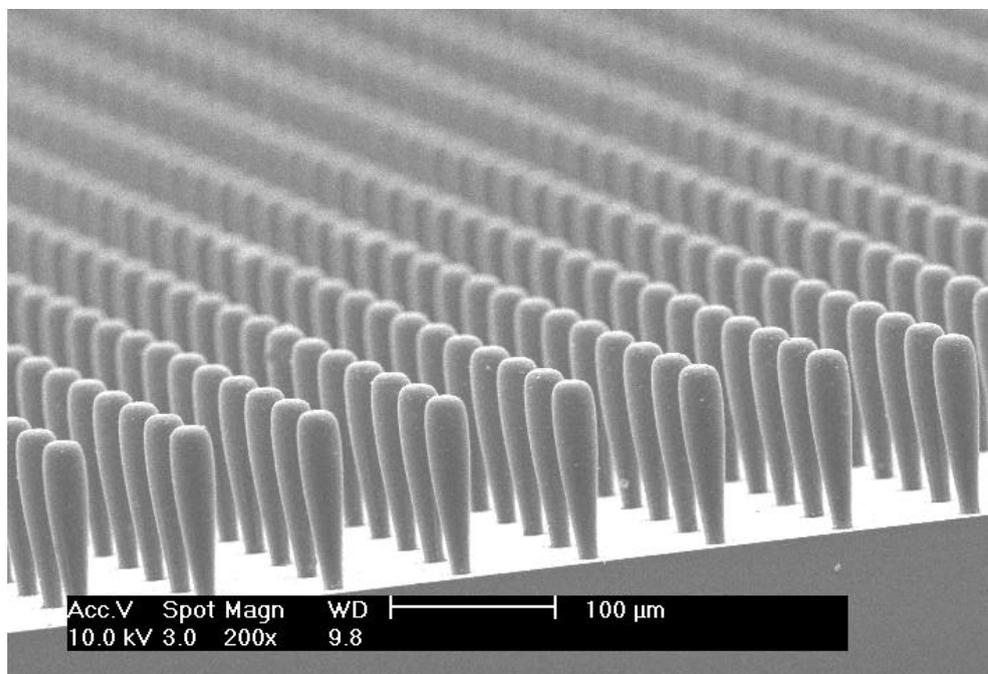
**Abbildung 5.10:** Technologieablauf zur Präparation der Polymerprobe zur Messung der Brechungsindexverteilung im Fußpunkt der konischen Strukturen aus Abbildung 5.9.



**Abbildung 5.11:** Experimentell und theoretisch bestimmter Querschnitt (nach 160  $\mu\text{m}$  Propagation) der Brechungsindexverteilung im Fußpunkt der konischen Strukturen aus Abbildung 5.9. Deponierte Energie: 190  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ .

<sup>††</sup> Sekisui Chemical GmbH, Düsseldorf.

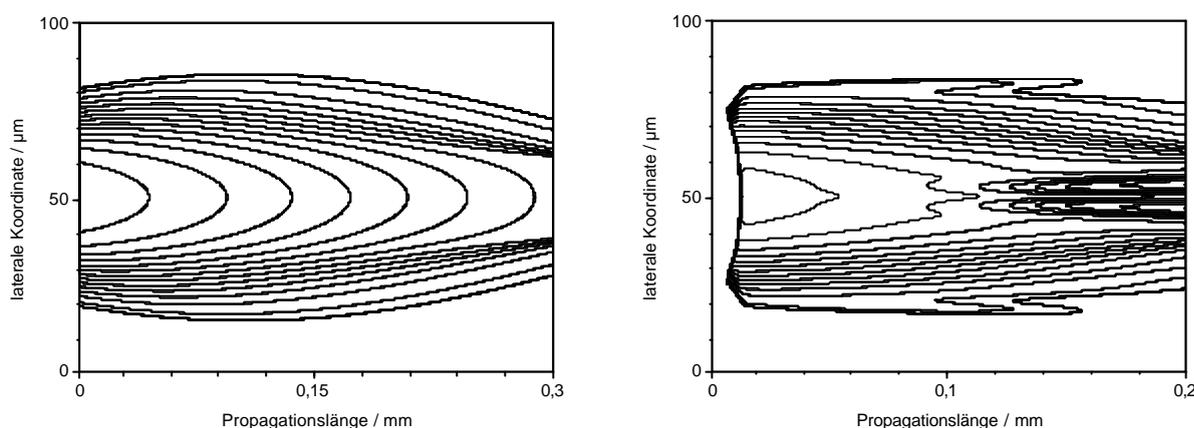
Im Fall der kombinierten Belichtung mit Mikrolinse als zusätzlichem Strahlformer gelingt es ebenso hinterschnittene, konische Mikrostrukturen zu erzeugen. Wie von der Simulation (Abbildung 5.4 rechte Spalte) vorhergesagt, ist der Durchmesser des Fußpunktes der Strukturen aufgrund der Fokussierung durch die Strahlformungslinse noch etwas geringer als im Fall ohne Strahlformer. Es wird ein Durchmesser von  $17\ \mu\text{m}$  erreicht (Abbildung 5.12). Der Krümmungsradius der Strahlformungslinsen beträgt  $50\ \mu\text{m}$ . Die Methode der kombinierten Belichtung unter Verwendung einer einfachen fokussierenden Linse als Strahlformer bietet also eine Möglichkeit zur Erhöhung des Einschnürungsverhältnisses  $\Omega$  bei allerdings nur geringem Einfluss auf die Krümmung der Seitenwände der resultierenden 3D-Mikrostrukturen.



**Abbildung 5.12:** REM-Aufnahme von hinterschnittenen konischen Strukturen hohen Aspektverhältnisses, hergestellt mittels kombinierter Kontaktbelichtung. Material: Ormocer 1, 1 Gew. % I369.

Die BPM-Simulation zeigt, dass eine stärkere Einflussnahme auf die Geometrie der Seitenwände der Mikrostrukturen durch Einführung eines divergenten Belichtungsbündels möglich ist, entweder durch Verwendung zerstreuer Strahlformungslinsen oder indem bereits die Lithographiemaske divergent beleuchtet wird. In diesem Fall ist es möglich, die Divergenz aufgrund der Selbstfokussierung innerhalb des Polymers zu verringern und das Belichtungsbündel schließlich in ein konvergentes Bündel umzuformen. Dies führt zu Mikrostrukturen mit konvexer Krümmung der Seitenwände (Abbildung 5.13 links). Allerdings sind dieser Methode

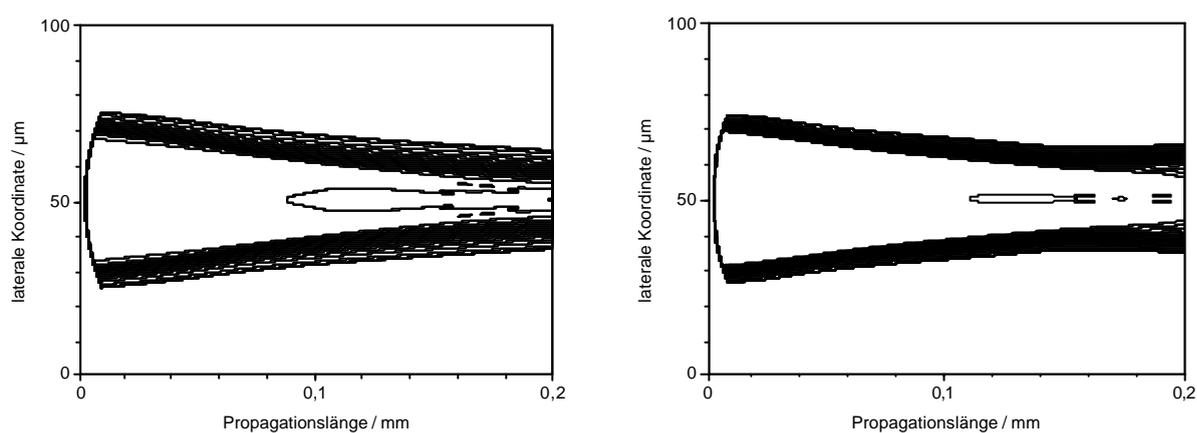
aufgrund von Abstrahlungsverlusten Grenzen gesetzt, wie die Verwendung einer zerstreuen Strahlformungslinse in Abbildung 5.13 (rechts) zeigt. Die in den Bereichen konvexer Krümmung nach außen abgestrahlte Belichtungsintensität führt in den Nachbarbereichen zu einer Initiation des Polymerisationsprozesses, so dass dort das teilausgehärtete Polymer nicht mehr ausgewaschen werden kann. Die Simulationsergebnisse zeigen, dass bei den hier betrachteten Propagationslängen von 200  $\mu\text{m}$  Krümmungsradien der Strukturwände bis herunter zu etwa 1,1 mm möglich sind.



**Abbildung 5.13:** Brechungsindexverteilung für divergente Beleuchtung. Links: einlaufendes divergentes Bündel ( $f = -200 \mu\text{m}$ ) bei konventioneller Kontaktbelichtung. Rechts: Zerstreuungslinse als Strahlformer ( $r = -50 \mu\text{m}$ ). Berechnet jeweils für einlaufende Gaußbündel.  $\Lambda_0 = 0,01 \mu\text{m}/s^2$ . Eine Isolinie entspricht  $\Delta n = 0,001$ .

Weitere Freiheitsgrade zur Beeinflussung der Geometrie der Mikrostrukturen ergeben sich aus den „internen“ Parametern: Photoinitiatorkonzentration  $[I]_0$ , Photoinitiatortyp, Polymertyp und Polymerviskosität. Die ersten drei Parameter bestimmen den Sättigungindexhub  $\Delta n_s$  und die Geschwindigkeit des Brechungsindexanstiegs bei der Belichtung. Eine Erhöhung von  $\Delta n_s$  durch eine Erhöhung von  $[I]_0$  (vgl. Abbildung 2.10, S. 18) führt dabei zu zwei Effekten: Einerseits werden die Führungseigenschaften der selbstgeschriebenen Struktur aufgrund des schnell wachsenden Brechungsindex verbessert. Zudem tritt aber auch - im Falle einer nicht uniformen Eingangsintensitätsverteilung - eine stärkere Selbstfokussierung auf, da aufgrund des höheren Indexhubes ein stärkerer Brechungsindexgradient vorliegt und so die Linsenwirkung der Polymerstruktur größer ist. Als Folge der stärkeren Fokussierung wandert der Punkt der schmalsten Einschnürung der Mikrostruktur mit höherem  $\Delta n_s$  entgegen der Propagationsrichtung, wie aus dem Vergleich von Abbildung 5.14 (rechts) und Abbildung 5.4d (S. 77) zu ersehen ist. Andererseits tritt ein Effekt hinsichtlich der

inneren Homogenität der Strukturen auf. Aufgrund der stärkeren Einschnürung der Mikrostruktur wird effektiv eine Breite erreicht, die unterhalb der in Abschnitt 4.4 diskutierten „kritischen“ Breite liegt. Daher beginnen die Filamente zu verschmelzen, und die Inhomogenitäten treten somit im wesentlichen beschränkt auf den zentralen Bereich der Mikrostruktur auf. Zudem folgt aus den Ergebnissen der Stabilitätsanalyse in Kapitel 4, dass die Raumfrequenz der Filamente mit zunehmender totaler Brechungsindexänderung  $\Delta n_s$  steigt (Abbildung 4.9, S. 50). Die eingestrahlte Energie verteilt sich also auf eine größere Anzahl von Filamentstrukturen, die, betrachtet bei einer festen Belichtungszeit, geringeren Indexhub aufweisen, als im Fall eines geringen  $\Delta n_s$ . Somit bietet die Erhöhung von  $\Delta n_s$  eine Möglichkeit zur Vergrößerung des Einschnürungsverhältnisses  $\Omega$  (in Verbindung mit einer gaußförmigen Eingangsintensitätsverteilung) und zur Verbesserung der inneren Homogenität der zu erzeugenden Mikrostrukturen.

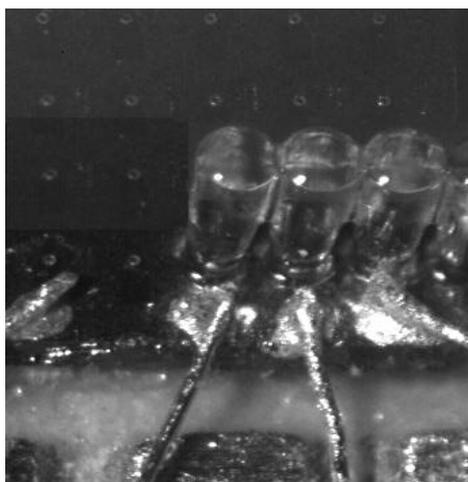


**Abbildung 5.14:** Brechungsindexverteilungen bei mit Mikrolinse kombinierter Kontaktbelichtung. Links:  $\Lambda_0 = 0,03 \mu\text{m/s}^2$ ,  $[I]_0 = 1 \text{ Gew. \%}$ . Rechts:  $\Lambda_0 = 0,01 \mu\text{m/s}^2$ ,  $[I]_0 = 5 \text{ Gew. \%}$ . Eine Isolinie entspricht  $\Delta n = 0,001$ .

Die Veränderung der Diffusionseigenschaften des Polymers bietet ebenso eine Möglichkeit zur Beeinflussung der internen Homogenität der Mikrostrukturen. Dieser Parameter ist experimentell über eine Viskositätsveränderung des Polymers mittels Verdünnung zugänglich. Wie der Vergleich von Abbildung 5.14 (links) und Abbildung 5.4d (S. 77) zeigt, führt die Verdreifachung der Diffusionskonstante  $\Lambda_0$  zu einer deutlichen Reduzierung des Indexkontrastes der Filamentstrukturen, wobei allerdings deutliche Brechungsindexgradienten zu den Strukturrändern auftreten und so den homogenen Bereich der Struktur auf das Strukturzentrum einschränken.

## 5.4 Anwendungen

Neben der Zielstellung der Homogenisierung der Brechzahlverteilung innerhalb von 3D-Mikrostrukturen liegen die Anwendungsfelder der aus den in dieser Arbeit untersuchten physikalischen Zusammenhänge abgeleiteten Methoden und Verfahren im Bereich von Mikro-Strahlformungsoptiken. Das besondere Potential ist dabei in der guten Kombinierbarkeit, z.B. mit verschiedensten Substrattypen oder planaren optoelektronischen Komponenten, begründet. Da die selbstorganisierenden Prozesse und die kombinierte Belichtung in Standardlithographieverfahren eingepasst sind, ist es so z.B. möglich, die 3D-Strukturen direkt auf einem optoelektronischen Substrat zu erzeugen. Dies wurde am Beispiel eines Wafers mit arrayförmig angeordneten vertikal emittierenden Lasern (VCSEL) realisiert. Ziel war dabei die Kollimation der Abstrahlung der VCSEL, deren Abstrahldivergenz (charakterisiert durch  $1/e^2$ -Abfall der Intensität) ohne Strahlformungsoptik  $11^\circ$  beträgt. Zur Kollimation wurde eine kombinierte Belichtung nach dem Schema in Abbildung 5.6c ausgeführt, wobei die Höhe der Strukturen  $350\ \mu\text{m}$  und der Krümmungsradius der Strahlformungslinse  $150\ \mu\text{m}$  betrug [83]. Als Polymer wurde Ormocer 3 verwendet, da dieses die besten Stabilitätseigenschaften bei der Laserwellenlänge von  $873\ \text{nm}$  besitzt. Die Oberseite der konischen Mikrostrukturen besitzen bedingt durch das Belichtungsprinzip Linsenform und wirken als Kollimationslinse. Die Seitenwände der Mikrostrukturen besitzen keine optische Funktionalität, sondern die Polymerstruktur dient dazu, den richtigen Abstand der Kollimationslinse zu dem VCSEL-Emitter einzustellen (Abbildung 5.15).

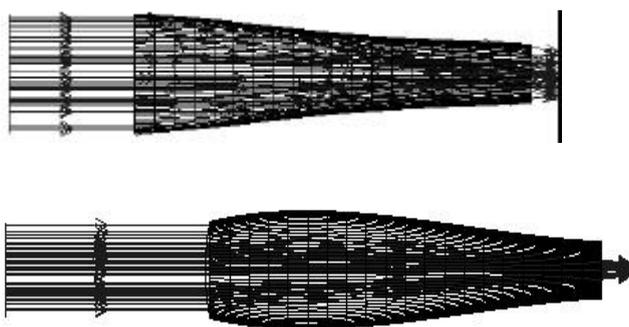


**Abbildung 5.15:** Kollimationsoptik, gefertigt auf einem VCSEL-Array.

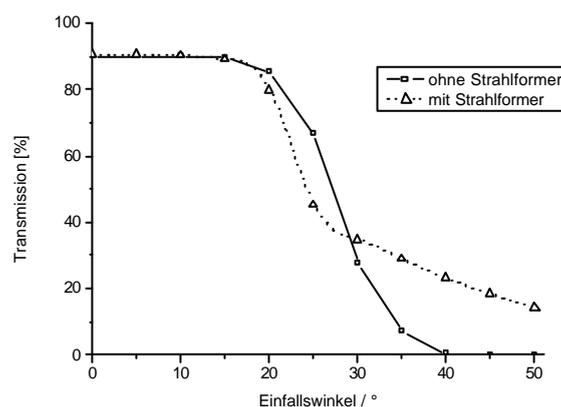
Die Einschnürung der Mikrostruktur zur Emitterfläche hin ist von großer Wichtigkeit für die elektrische Kontaktierung, um die Flächen zur Bondung trotz des geringen Pitches der VCSEL von  $250\ \mu\text{m}$  zugänglich zu halten. Die Vermessung der Strahlprofilparameter

ergab eine Restdivergenz von  $0,8^\circ$  in guter Übereinstimmung mit der theoretischen Behandlung mittels Raytracing in der Optik-Design Software Zemax<sup>#</sup>, die zu  $0,6^\circ$  führte [83]. Die Transmissionsstabilität der Anordnung wurde in einem Dauerversuch getestet. Nach 9 Wochen ununterbrochenen Betriebes bei 6,2 mA und einer Ausgangsleistung von  $(1 \pm 0,02)$  mW konnten keine Transmissionsänderungen und keine sichtbaren Materialdegenerationen festgestellt werden.

Die Seitenwände der konischen Mikrostrukturen können aber auch optische Funktionalität bekommen. Auf diese Weise erhält man einige zusätzliche Freiheitsgrade, die zur Strahlformung ausgenutzt werden können. Dies kann für Mikrokonzentratoren ausgenutzt werden. Ziel ist es dabei, Strukturen zu schaffen, die einfallendes Licht auf eng begrenzte Detektorflächen bündeln. Dabei soll ein möglichst großer Winkelakzeptanzbereich realisiert werden. Die mittels Kontaktbelichtung bzw. kombinierter Belichtung realisierten Strukturen in Abbildung 5.9 und Abbildung 5.12 zeigen bereits diese Eigenschaften. Die äußere Geometrie der Strukturen wird anhand der Messdaten aus der elektronenmikroskopischen Vermessung in ein Facettenmodell umgesetzt (Abbildung 5.16). Die Untersuchung dieser Anordnung erfolgt hinsichtlich der Transmission als Funktion des Einfallswinkels in Zemax. Dabei zeigt sich, dass bis zu einem Einfallswinkel von etwa  $20^\circ$ , abgesehen von Fresnelverlusten an Strukturober- und Strukturunterseite, die gesamte einlaufende Strahlung zum Ausgang des Konzentrators geführt wird, also in diesem Bereich Winkelunabhängigkeit vorliegt (Abbildung 5.17). Bei größeren Einfallswinkeln wird die Bedingung der Totalreflexion an den Strukturseitenwänden nicht mehr überall erfüllt, und es kommt so zu Abstrahlungsverlusten.



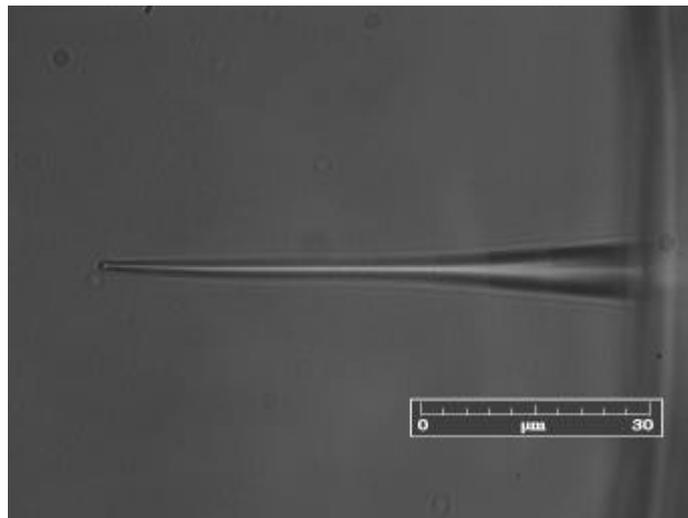
**Abbildung 5.16:** Implementation der Mikrostrukturen aus Abbildung 5.9 und Abbildung 5.12 in einem Facettenmodell zur Simulation der optischen Funktionalität.



**Abbildung 5.17:** Transmission der Mikrostrukturen aus Abbildung 5.9 und Abbildung 5.12 als Funktion des Einfallswinkels.

<sup>#</sup> Zemax Optical Design Program, Zemax Development Corporation, San Diego, USA

Ein drittes Anwendungsfeld, an dem zugleich mögliche minimale Strukturauflösungen studiert werden können, betrifft die Erzeugung von Strukturen direkt auf optischen Komponenten, z.B. Faserenden. Analog zu dem in Abschnitt 2.2 erwähnten Experiment (Abbildung 2.6, S. 13) wurde UV-Licht in eine Faser eingekoppelt und das Ende der Faser in Ormocer 1-Resist gebracht. Aufgrund der gaußförmigen Intensitätsverteilung am Ausgang der Faser wird das austretende Bündel fokussiert und so ein sich verengender Brechungsindexkanal geschrieben (Abbildung 5.18). Nach der Belichtung wird das Faserende für 2 Minuten in ein Lösungsmittelbad aus MIBK gegeben, um das nicht ausgehärtete Polymer auszuwaschen. Die Experimente ergeben eine minimale Strukturgröße von 1  $\mu\text{m}$ . Geringere Auflösungen können nicht erzielt werden. Offenbar lösen Strahlungsverluste die Polymerisationsreaktion im Nachbarbereich des Brechzahlkanals aus. Mögliche Anwendungen liegen in der selbstorganisierten Kopplung zweier Fasern oder der Herstellung von optischen Tastspitzen.



**Abbildung 5.18:** Freiformstruktur auf einem Faserende, hergestellt in Ormocer 1.

## 6 Zusammenfassung

### 6.1 Ergebnisse der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit wurden die Auswirkungen der Veränderung optischer Materialeigenschaften bei der Photostrukturierung von Polymeren auf den Strukturbildungsvorgang selbst untersucht. Schwerpunkte bildeten dabei das Studium der photoinduzierten Brechungsindexänderung, sowie die allgemeine theoretische und experimentelle Analyse der physikalischen Hintergründe der bei der Belichtung selbstorganisiert entstehenden Filamentstrukturen. Darüber hinaus erfolgte auf dieser Basis die Untersuchung von Belichtungsbedingungen zur Beeinflussung der inneren und äußeren Geometrie zu erstellender optischer Mikrostrukturen.

Die Experimente im Rahmen dieser Arbeit wurden unter Verwendung UV-sensitiver inorganisch-organischer Ormocer-Polymere ausgeführt. Diese weisen für optische Anwendungen geeignete Eigenschaften auf. In dieser Arbeit wurden zur Mikrostrukturierung der Ormocere photolithographische Nahbereichsbelichtungsverfahren entwickelt. Die Lithographiemaske kann dabei entweder als Blendenmaske oder als diffraktiver Strahlformer ausgeführt werden. Auf diese Weise lassen sich hochpräzise binäre Strukturen erzeugen. Deren optische Qualität konnte durch Ausführung der Mikrostrukturen als Wellenleiterarray, bei dem die einzelnen Wellenleiter so geringen Abstand haben, dass eine Kopplung über die evaneszenten Felder auftritt, experimentell gezeigt werden. So gelang mit dieser Anordnung der Nachweis quantenmechanischer Effekte im optischen Analogsystem: Zenerntunneln konnte erstmals auf optischem Wege sichtbar gemacht werden.

Photosensitive Polymere weisen bei der Belichtung mit einer auf das Absorptionsverhalten des Initiationsprozesses der Polymerisationsreaktion abgestimmten Wellenlänge eine Änderung des Brechungsindex auf. Diese Änderung wurde unter verschiedenen optischen und chemischen Randbedingungen untersucht. Experimentelle

Untersuchungen an UV-sensitiven Ormocer-Polymeren ergaben, dass der Brechungsindex bei UV-Belichtung ansteigt. Dieser Anstieg folgt einem nichtlinearen Zusammenhang und wirkt während der Belichtung auf die Führung der Belichtungsstrahlung durch das Polymer ein. Es treten Selbstführungs- und Selbstfokussierungseffekte auf. Wird ein gaußförmig apodisiertes Bündel in das Ormocer-Resist eingestrahlt, so wirkt die lokale Brechungsindexerhöhung als Wellenleiterstruktur, in der die Belichtungsstrahlung geführt wird. Auf diese Weise entstehen selbstgeschriebene Brechzahlkanäle. Die Untersuchungen ergaben weiterhin, dass die die Brechzahländerung bestimmende Größe die eingetragene Energie ist. Totaler Hub und Änderungsgeschwindigkeit können durch die Sensitivität zur Absorption von Photonen (Photoinitiatorkonzentration) gesteuert werden.

Durch Betrachtung der reaktionskinetischen Abläufe konnte eine analytische Beschreibung der Brechungsindexänderung als Funktion der Belichtungszeit gefunden werden. Am Beispiel der Ormocer-Polymeren wurden durch Vergleich mit den experimentell bestimmten Brechungsindexwerten die Reaktionsgeschwindigkeiten von Propagations- und Terminationsreaktionen bestimmt, die bisher noch unbekannt waren.

Die Brechungsindexänderung von photosensitiven Polymeren bei ihrer Bestrahlung besitzt den besonderen Charakter einer integrierenden Nichtlinearität: Die Brechungsindexänderung zu einem bestimmten Zeitpunkt wird durch das zeitliche Integral über die gesamte Lichtintensität, die in der Vergangenheit das Polymer durchstrahlte, bestimmt. Die nichtlineare Brechungsindexänderung besitzt eine unendlich lange Relaxationszeit, also ein unendliches Gedächtnis, da der Polymerisationsprozess mit der irreversiblen Aushärtung des Materials verbunden ist. Dieser spezielle Charakter der nichtlinearen Systemantwort ist ein fundamentaler Unterschied zu anderen nichtlinearen Systemen, z.B. Kerr-Systemen. Die Untersuchungen in dieser Arbeit ergaben, dass diese besondere Form der Nichtlinearität die Ursache für neue, durch Vergleich mit anderen bekannten nichtlinearen Systemen nicht ableitbare Effekte, ist.

So führte das einfache Experiment der homogenen, kohärenten Flutbelichtung einer Schicht eines photosensitiven Polymers zu einem erstaunlichen Ergebnis. Es erfolgt nicht nur keine homogene Aushärtung, sondern es entstehen in die Tiefe der Schicht hinein selbstorganisiert Brechungsindexkanäle, deren Kontrast mit fortschreitender Propagation zunimmt und die sogar ein wohldefiniertes Raumfrequenzspektrum mit einer Vorzugsraumfrequenz aufweisen. Die theoretische Untersuchung der zugrundeliegenden physikalischen Vorgänge erfolgte durch Ausführung einer linearen Stabilitätsanalyse. Diese erwies sich für die langsam ablaufenden Polymerisationsprozesse als vollkommen ausreichende Methode zur Beschreibung und führte zu einem weiteren überraschenden Resultat: die besondere Art der

integrierenden Nichtlinearität photosensitiver Polymere resultiert in einer Modulationsinstabilität (MI) der einlaufenden Belichtungswelle, im Gegensatz zu den aus der Literatur ableitbaren Erwartungen für den Übergang von nichtlinearen Systemen mit langen, aber endlichen, Relaxationszeiten zu solchen Systemen mit unendlichem Gedächtnis [19]. So werden infinitesimale Anfangsstörungen von diesem speziellen System verstärkt. Bei jeder Propagationslänge ist für eine bestimmte Zeit und für eine bestimmte Raumfrequenz der eingebrachten Störungen eine durch eine maximale Wachstumsrate ausgezeichnete maximale Störungsamplitude zu finden. Die Analyse ergab weiterhin, dass eine völlig neuartige MI vorliegt, die interessante neue Eigenschaften aufweist. Das Anwachsen der Störungen gehorcht so keinem Exponentialgesetz. Damit versagte das herkömmliche Konzept der Stabilitätsanalyse und erforderte die Entwicklung eines iterativen Approximationsverfahrens.

Diese analytische Beschreibung ergab, dass aus dem speziellen integrierenden Charakter der Nichtlinearität photosensitiver Polymere folgt, dass eine so genannte konvektive Instabilität vorliegt: das Maximum der Störungsamplitude wandert mit fortschreitender Propagationslänge zu größeren Zeiten hin. Dies hat eine weitere besondere Eigenschaft der MI zur Folge: die sich einstellende Vorzugsraumfrequenz der eingebrachten Störungen wandert mit fortschreitender Propagation zu kleineren Raumfrequenzen hin. Dieses theoretische Ergebnis konnte in sehr guter Übereinstimmung experimentell nachvollzogen werden. Zudem konnte die theoretisch vorhergesagte Abhängigkeit der Vorzugsraumfrequenz der Störungen von der totalen Brechungsindexänderung experimentell nachgewiesen werden.

Die theoretischen wie experimentellen Untersuchungen ergaben, dass die MI für kohärente wie auch für partiell kohärente Bestrahlung existiert. Allerdings zeigte sich, dass die sich herausbildende Vorzugsraumfrequenz vom Grad der räumlichen Kohärenz abhängt und auch ein Grenzwert existiert, ab dem Störungen vom nichtlinearen Polymersystem nicht mehr verstärkt werden. Es konnte eine analytische Formel für diesen Grenzwert angegeben werden. Diese zeigt, dass der Grenzwert nur von Systemparametern wie dem totalen Brechungsindexhub oder der linearen Grundbrechzahl abhängt, nicht aber von der Intensität der eingestrahlten ebenen Welle. Dieses Grenzwertverhalten konnte im Experiment am Beispiel der Ormocere nachgewiesen werden. Zudem bietet sich damit ein großes Potential für Anwendungen im Bereich der lithographischen Erzeugung von Mikrostrukturen, bei denen es auf perfekte innere Homogenität, also die Vermeidung von sich selbstorganisiert bildenden Filamentstrukturen, ankommt.

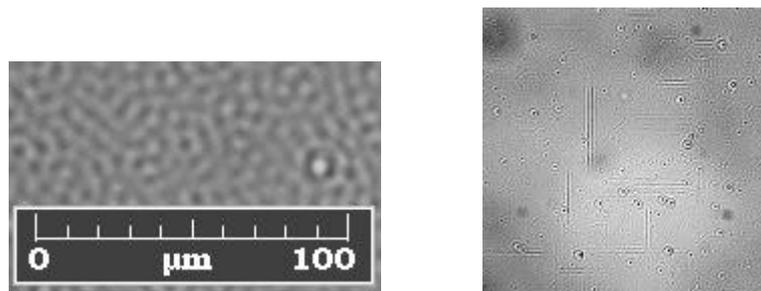
Die Selbststrukturierung photosensitiver Polymere kann aber auch zur Erzeugung von optischen Mikrostrukturen genutzt werden, wie die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit ergaben. Die Wahl eines geeigneten Belichtungsregimes bietet nicht nur die

Möglichkeit Einfluss auf die Strukturbildung innerhalb der erzeugten Mikrostrukturen, sondern auch auf die äußere Geometrie zu nehmen. BPM-Simulationen unter Berücksichtigung des hier entwickelten Modells der intensitätsabhängigen Brechungsindexänderung zeigen, dass die Modifikation der einlaufenden Intensitäts- und Phasenverteilung in einem Lithographieexperiment, z.B. durch Einführen eines Strahlformungselementes in den Belichtungsstrahlengang, es erlaubt, die Auswirkung der Selbstfokussierung zu betonen und so konische Mikrostrukturen zu erzeugen. Die Simulationen wurden durch Entwicklung eines selektiv belichtenden kombinierten Abform-Lithographieverfahrens in Experimente umgesetzt. Die Verifizierung der theoretischen Ergebnisse gelang durch Herstellung von hinterschnittenen konischen Mikrostrukturen mit extremen Aspektverhältnissen, die aufgrund der gleichzeitig vorgenommenen Adaption zu standardisierten Lithographieprozessen den Weg zur Realisierung hochintegrierter Mikrooptiken komplexer Geometrie, die mit herkömmlichen Verfahren nicht zugänglich wären, weist.

## 6.2 Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnten die grundlegenden physikalischen Zusammenhänge, die zur Filamentierung von Bestrahlungsverteilungen verschiedenster Geometrie beim Durchlaufen von photosensitiven Polymeren führen, aufgedeckt werden. Diese Arbeiten können als Grundlage für weiterführende Untersuchungen dienen.

Das Raumfrequenzverhalten entstehender Brechungsindexmodulationen konnte in Übereinstimmung von Theorie und Experiment beschrieben werden. Eine Betrachtung der Art der Anordnung („Musterbildung“) der Filamente bei nicht-apodisierter Bestrahlung wäre hier noch von großem Interesse, konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgrund des zu erwartenden großen Umfangs der theoretischen und experimentellen Arbeiten aber nicht mehr ausgeführt werden. In den im Rahmen der Arbeit durchgeführten Experimenten ergaben sich allerdings Hinweise auf die Ausbildung regelmäßiger hexagonaler Anordnungen (Abbildung 6.1 links) oder auf die Propagation von Störungen senkrecht zur Belichtungsrichtung (Abbildung 6.1 rechts). Möglicherweise spielen Rückkopplungsphänomene, d.h. die Überlagerung der einlaufenden Belichtungsstrahlung mit der vom Substrat zurückreflektierten Strahlung, hierbei eine wichtige Rolle. Diese Randbedingungen sind in den bisherigen theoretischen Betrachtungen noch nicht berücksichtigt und lassen so weitere interessante Resultate erwarten.



**Abbildung 6.1:** Selbstorganisierte Musterbildung bei der Flutbelichtung von Ormocer 1. Links: hexagonale Anordnung von Filamenten. Rechts: Ausbildung von transversalen Instabilitäten.

Wichtiges Ergebnis der Stabilitätsanalyse war die Abhängigkeit der sich einstellenden Vorzugsraumfrequenz der Filamente vom Grad der räumlichen Kohärenz. Insbesondere das untersuchte Grenzwertverhalten bietet die Möglichkeit, bei geeigneter Beeinflussung der Kohärenzeigenschaften der Belichtungsquelle Mikrostrukturen unter Vermeidung der störenden Filamentbildung zu erstellen. Diese Ergebnisse könnten in Zukunft genutzt werden, um die Beleuchtungsoptik in Lithographiegeräten, z.B. Mask Alignern, zu modifizieren. Durch den Einbau von mikrooptischen Strahlformungselementen, z.B. Mikrolinsenarrays, in den Beleuchtungsstrahlengang könnte es so gelingen, einerseits die Belichtungsstrahlung zu homogenisieren und andererseits die räumliche Kohärenz definiert einzustellen. Jedes einzelne Lenslet der Mikrolinsenarrays könnte als Sekundärquelle dienen und so die Formung einer effektiven Quelle geeigneter Größe erlauben.

## Literaturverzeichnis

- [1] Xia, Y.; Whitesides, G.M.: Soft Lithography. In: *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37 (1998), S. 551-575.
- [2] Committee on Optical Science and Engineering,...: *Harnessing Light/Optical science for the 21st century*. National Academic Press, Washington, DC, 1998.
- [3] Obi, S.; Gale, M.T.; Gimkiewicz, C.; Westenhofer, S.: Replicated optical MEMS in sol-gel materials. In: *J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 10 (2004), S. 440-444.
- [4] Lukowicz, P.; Grzyb, J.; Carrera, R.B; Troster, G.; Fancey, S.; Gruber, M.; Jahns, J.; Tichy, W.F.: Opto-electronic multichip modules: making optical interconnection packaging compatible with electronic assembly technology. In: *Optical Memory & Neural Networks (Information Optics)*, 11 (2002), S.239-244.
- [5] Dannberg, P.; Erdmann, L.; Bierbaum, R.; Krehl, A.; Bräuer, A.; Kley, E.B.: Micro-optical elements and their integration to glass and optoelectronic wafers. In: *Microsystem Technol.*, 6 (1999), S. 41-47.
- [6] Soljagic, M.; Sears, S.; Segev, M.: Self-trapping of "necklace" beams in self-focusing Kerr media. In: *Phys. Rev. Lett.*, 81 (1998), S.4851-4854.
- [7] Christodoulides, D.N.; Carvalho, M.I.: Bright, dark, and gray spatial soliton states in photorefractive media. In: *J. Opt. Soc. Am. B*, 12 (1995), S. 1628-1633.
- [8] Hill, K.O.; Meltz, G.: Fiber Bragg Grating Technology – Fundamentals and Overview. In: *J. Lightwave Technol.*, 15 (1997), S. 1263-1276.
- [9] Ljungström, A.M.; Monro, T.M.: Light-Induced Self-Writing Effects in Bulk Chalcogenide Glass. In: *J. Lightwave Technol.*, 20 (2002), S. 78-85.
- [10] Nolte, S.; Will, M.; Burghoff, J.; Tünnermann, A.: Femtosecond waveguide writing: a new avenue to three-dimensional integrated optics. In: *Appl. Phys. A*, A77 (2003), S.109-111.
- [11] Hubert, C.; Fiorini-Debuisschert, C.; Raimond, P.; Nunzi, J.M.: Photoinduced spontaneous patterning of azopolymer films using light controlled mass transport. In: *Proc. SPIE*, 4991 (2003), S. 313-320.
- [12] Ruiz-Santos, B.: persönliche Mitteilung, ETH Zürich (2002).

- [13] Frisken, S.J.: Light-induced optical waveguide uptapers. In: *Opt. Lett.*, 18 (1993), S. 1035-1037.
- [14] Kewitsch, A.S.; Yariv, A.: Self-focusing and self-trapping of optical beams upon photopolymerization. In: *Opt. Lett.*, 21 (1996), S. 24-26.
- [15] Kagami, M.; Yamashita, T.; Ito, H.: Light-induced self-written three-dimensional optical waveguide. In: *Appl. Phys. Lett.*, 79 (2001), S. 1079-1081.
- [16] Kewitsch, A.S.; Yariv, A.: Nonlinear properties of photoresists for projection lithography. In: *Appl. Phys. Lett.*, 68 (1996), S. 455-457.
- [17] Monro, T.M.; Miller, P.; Poladian, L.; de Sterke, C.M.: Self-similar evolution of self-written waveguides. In: *Opt. Lett.*, 23 (1998), S. 268-270.
- [18] Monro, T.M.; Poladian, L.; de Sterke, C.M.: Numerically efficient modal decomposition approach to self-writing processes. In: *J. Opt. Soc. A*, 14 (1997), S. 2180-2189.
- [19] Shih, M.F.; Jeng, C.C.; Sheu, F.W.; Lin, C.Y.: Spatiotemporal Optical Modulational Instability of Coherent Light in Noninstantaneous Nonlinear Media. In: *Phys. Rev. Lett.*, 88 (2002), S. 133902-133902-4.
- [20] Soljacic, M.; Segev, M.; Coskun, T.; Christodoulides, D.N.; Vishwanath, A.: Modulation Instability of Incoherent Beams in Noninstantaneous Nonlinear Media. In: *Phys. Rev. Lett.*, 84 (2000), S. 467-470.
- [21] Müller, W.: Technische Optik aus Kunststoff. In: *F & M*, 9 (1992), S. 395-397.
- [22] Eldada, L.; Shacklette, L.W.: Advances in Polymer Integrated Optics. In: *IEEE J. Sel. Top. Quantum. Electron.*, 6 (2000), S. 54-68.
- [23] Müller, W.; Petzold, S.: Optik aus Kunststoff – Möglichkeiten und Grenzen. In: *Jahrbuch für Optik und Feinmechanik*, Verlag Schiele & Schön, Berlin, 2000.
- [24] McNaught, A.D.; Wilkinson, A.: *Compendium of Chemical Terminology*, 2. Auflage, Blackwell Science, Oxford, 1997.
- [25] Wolter, H.; Glaubitt, W.; Rose, K.: Multifunctional (meth)acrylate alkoxy silanes – a new type of reactive compounds. In: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 271 (1992), S. 719-724.
- [26] Buestrich, R.; Kahlenberg, F.; Popall, M.; Dannberg, P.; Müller-Fiedler, R.; Rösch, O.: ORMOCERs for optical interconnection technology. In: *J. Sol-Gel Science and Technology*, 20 (2001), S. 181-186.
- [27] Buestrich, R.; Kahlenberg, F.; Popall, M.; Martin, A.; Rösch, O.: Low Si-OH ORMOCERs for dielectrical and optical interconnection technology. In: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 628 (2000), S. CC9.8.1-CC9.8.6.
- [28] Eldada, L.; Stengel, K.M.T.; Shacklette, L.W.; Norwood, R.A.; Xu, C.; Wu, C.; Yardley, J.T.: Advanced polymer systems for optoelectronic integrated circuit applications. In: *Proc. SPIE*, 3006 (1997), S. 344-361.
- [29] Rheims, J.; Köser, J.; Wriedt, T.: Refractive-index measurements in the near-IR using an Abbe refractometer. In: *Meas. Sci. Technol.*, 8 (1997), S. 601-605.
- [30] Hornak, L.A. (Hrsg.): *Polymers for lightwave and integrated optics*. Marcel Dekker, New York, 1992.

- [31] Madou, M.: *Fundamentals of Microfabrication*. CRC Press, New York, 1997.
- [32] Odian, G.: *Principles of Polymerization*. John Wiley & Sons, New York, 3. Auflage, 1991.
- [33] Studer, K.; Decker, C.; Beck, E.; Schwalm, R.: Overcoming oxygen inhibition in UV-curing of acrylate coatings by carbon dioxide inerting, Part I. In: *Progress in Organic Coatings*, 48 (2003), S. 92-100.
- [34] Ciba Speciality Chemicals: Photoinitiators for UV Curing – A Formulator's Guide. *Produktinformation*. Basel, 1995.
- [35] Brandt, S.; Dahmen, H.D.: *Physik, Band 2 Elektrodynamik*. Springer Verlag, Berlin, 2. Auflage 1986.
- [36] Karthe, W.; Müller, R.: *Integrierte Optik*. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1. Auflage, 1991.
- [37] Streppel, U.; Dannberg, P.; Wächter, Ch.; Michaelis, D.; Kowarschik, R.; Bräuer, A.: Influence and utilization of UV-induced refractive index changes of photopolymers for the fabrication of 3D micro-optical elements. In: *Proc. SPIE*, 4991 (2003), S. 321-332.
- [38] BASF: Technical Information TIVP 1447 e. Ludwigshafen, 2002.
- [39] Streppel, U.; Dannberg, U.; Wächter, C.; Bräuer, A.; Fröhlich, L.; Houbertz, R.; Popall, M.: New wafer-scale fabrication method for stacked optical waveguide interconnects and 3D micro-optic structures using photoresponsive (inorganic-organic hybrid) polymers. In: *Opt. Mat.*, 21 (2002), S. 475-483.
- [40] Kewitsch, A.S.; Yariv, A.: Self-focusing and self-trapping of optical beams upon photopolymerization. In: *Opt. Lett.*, 21 (1996), S. 24-26.
- [41] Blaya, S.; Carretero, L.; Mallavia, R.; Fimia, A.; Madrigal, R.F.: Holography as a technique for the study of photopolymerization kinetics in dry polymeric films with a nonlinear response. In: *Appl. Opt.*, 38 (1999), S. 955-962.
- [42] Bronstein, I.N.; Semendjajew, K.A.: *Taschenbuch der Mathematik*. Teubner, Stuttgart, 25. Auflage 1991.
- [43] Stevens, M.S.: *Polymer Chemistry*. Oxford University Press, New York, 3. Auflage 1999.
- [44] Brandrup, J. (Hrsg.): *Polymer Handbook*. John Wiley, New York, 4. Auflage, 1999.
- [45] Streppel, U.; Braeuer, A.; Dannberg, P.; Waechter, C.; Nicole, P.; Froehlich, L.; Houbertz, R.; Popall, M.: Development of a new fabrication method for stacked optical waveguides using inorganic-organic copolymers. In: *Proc. POLYTRONIC 2001*, 1st International IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics (2001), S. 329-335.
- [46] Streppel, U.; Bräuer, A.; Dannberg, P.; Wächter, C.; Nicole, P.: A Novel Fabrication Technology for Stacked Polymer Waveguide Devices. In: *Proc. ECIO 2001*, (2001), S. 113-116.
- [47] Houbertz, R.; Domann, G.; Cronauer, C.; Schmitt, A.; Martin, H.; Park, J.U.; Fröhlich, L.; Buestrich, R.; Popall, M.; Streppel, U.; Dannberg, P.; Wächter, C.;

- Bräuer, A.: Inorganic-organic hybrid materials for application in optical devices. In: *Thin Solid Films*, 442 (2003), S. 194-200.
- [48] Nicole, P.; Fourdin, C.; Schaller, M.; Streppel, U.; Braeuer, A.: New 3D opto-microwave module for signal summation in active antenna applications. In: *19th Congress of the International Commission for Optics, Proc. SPIE*, 4829 (2002), S. 1069-1070.
- [49] Trompeter, H.; Peschel, U.; Pertsch, T.; Lederer, F.; Streppel, U.; Michaelis, D.; Bräuer, A.: Tailoring Guided Modes in Waveguide Arrays. In: *Optics Express*, 11 (2003), S. 3404-3411.
- [50] Pertsch, T.; Zentgraf, T.; Streppel, U.; Bräuer, A.; Peschel, U.; Lederer, F.: Anomalous light transport and diffraction control in waveguide arrays. In: *OSA Trends in Optics and Photonics (TOPS), Technical Digest Quantum Electronics and Laser Science Conference*, 57 (2001), S. 168-169.
- [51] Trompeter, H.; Streppel, U.; Michaelis, D.; Bräuer, A.; Peschel, U.; Pertsch, T.; Lederer, F.: Experimental and theoretical investigations on localized states in waveguide arrays. *Angenommen zur Präsentation bei SPIE Photonics West 2005, Vortrag 5728-6*
- [52] Iturbe-Castillo, M.D.; Torres-Cisneros, M.; Sánchez-Mondragón, J.J.; Chávez-Cerda, S.; Stepanov, S.I.; Vysloukh, V.A.; Torres-Cisneros, G.E.: Experimental evidence of modulation instability in a photorefractive  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  crystal. In: *Opt. Lett.*, 20 (1995), S. 1853-1855.
- [53] Segev, M.; Stegeman, G. I.: Self-trapping of optical beams: spatial solitons. In: *Phys. Today*, 51 (1998), S. 42-48.
- [54] Lederer, F. (Hrsg.): Feature section on optical spatial solitons. In: *IEEE J. Quantum. Electron.*, 39 (2003), S. 1-64.
- [55] Cross, M.C.; Hohenberg, P.C.: Pattern formation out of equilibrium. In: *Rev. Mod. Phys.*, 65 (1993), S. 851-1112.
- [56] Benjamin, T.B.; Feir, J. E.: The disintegration of wave trains in deep water, Part1 Theory. In: *J. Fluid Mech.*, 27 (1967), S. 417-430.
- [57] Taniuti, T.; Washimi, H.: Self-Trapping and Instability of Hydromagnetic Waves Along the Magnetic Field in a Cold Plasma. In: *Phys. Rev. Lett.*, 21 (1968), S. 209-212.
- [58] Leblond, H.; Cambournac, C.: Spatial modulation instability of coherent light in a weakly-relaxing Kerr medium. In: *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 6 (2004), S. 461-468.
- [59] Yao, E.; Papoff, F.: Convective instabilities in optical systems with non-local feedback. In: *Proc. European Quantum Electronics Conference* (2003), S. 109.
- [60] van Roey, J.; van der Donk, J.; Lagasse, P.E.: Beam-propagation method: analysis and assessment. In: *J. Opt. Soc. Am.*, 71 (1981), S. 803-810.
- [61] Box, G.E.P.; Muller, M.E.: A Note on the Generation of Random Normal Deviates. In: *Ann. Math. Stat.*, 29 (1958), S. 610-611.
- [62] Streppel, U.; Michaelis, D.; Bräuer, A.: Self-organized filamentation of photoresponsive polymers during UV curing. In: *Proc. SPIE*, 4991 (2003), S. 467-477.

- [63] Born, M.; Wolf, E.: *Principles of Optics*. Cambridge University Press, Cambridge, 6. Auflage 1997.
- [64] Kip, D.; Soljagic, M.; Segev, M.; Sears, S.M.; Christodoulides, D.N.: (1+1)-Dimensional modulation instability of spatially incoherent light. In: *J. Opt. Soc. Am. B*, 19 (2002), S. 502-512.
- [65] Streppel, U.; Michaelis, D.; Bräuer, A.; Kowarschik, R.: Selbstorganisierte Filamentierung UV-sensitiver Polymere bei partiell-kohärenter Beleuchtung. In: Proc. DGaO, 105. Tagung, Vortrag B24 (2004), [http://www.dgao-proceedings.de/download/105/105\\_b24.pdf](http://www.dgao-proceedings.de/download/105/105_b24.pdf).
- [66] Streppel, U.; Michaelis, D.; Bräuer, A.; Kowarschik, R.: Impact of modulational instability of partially coherent light in photosensitive optical polymers on the fabrication of optical microstructures. *Angenommen zur Präsentation bei SPIE Photonics West 2005, Vortrag 5724-8*.
- [67] Siegman, A.E.: *Lasers*. University Science Books, Mill Valley, USA, 1. Auflage 1986.
- [68] van Krevelen: *Properties of Polymers*. Elsevier, Amsterdam, 3. Auflage 1990.
- [69] Du Pont: Teflon® AF: A New Generation of High-Performance Fluoropolymer Resins. *Produktinformation*, <http://www.dupont.com/teflon/af/>.
- [70] Maruo, S.; Nakamura, O.; Kawata, S.: Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization. In: *Opt. Lett.*, 22 (1997), S. 132-134.
- [71] Cumpston, B.H. et al.: Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication. In: *Nature*, 398 (1999), S. 51-54.
- [72] Houbertz, R.; Fröhlich, L.; Popall, M.; Streppel, U.; Dannberg, P.; Bräuer, A.; Serbin, J.; Chichkov, B.N.: Inorganic-Organic Hybrid Polymers for Information Technology: from Planar Technology to 3D Nanostructures. In: *Adv. Eng. Mater.*, 5 (2003), S. 551-555.
- [73] Croutxé-Barghorn, C.; Soppera, O.; Lougnot, D.L.: Microlens arrays fabrication through crosslinking photopolymerization. In: *Proc. SPIE*, 3879 (1999), S. 50-57.
- [74] Hirose, N.; Yoshimura, T.; Ibaragi, O.: Optical Component Coupling using Self-Written waveguides. In: *Proc. SPIE*, 4640 (2002), S. 66-71.
- [75] Bachelot, R.; Ecoffet, C.; Deloeil, D.; Royer, P.; Lougnot, D.J.: Integration of micrometer-sized polymer elements at the end of optical fibers by free-radical photopolymerization. In: *Appl. Opt.*, 40 (2001), S. 5860-5871.
- [76] Wächter, C.; Bauer, T.; Cumme, M.; Dannberg, P.; Elflein, W.; Hennig, T.; Streppel, U.; Karthe, W.: Active and Passive Components of 3D Integrated Optics. In: *Proc. SPIE* 3936 (2000), S. 130-138.
- [77] Streppel, U.; Dannberg, P.; Wächter, C.; Bräuer, A.: Realization of a vertical integration scheme for polymer waveguides by a novel stacking technology. In: *Proc. SPIE*, 4439 (2001), S. 72-79.
- [78] Höchst AG: AZ4500. *Produktinformation*. Wiesbaden (1988).
- [79] Streppel, U.; Dannberg, P.; Wächter, C.; Bräuer, A.; Nicole, P.; Fröhlich, L.; Houbertz, R.; Popall, M.: Multilayer optical fan-out device composed of stacked monomode waveguides. In: *Proc. SPIE*, 4453 (2001), S. 61-68.

- 
- [80] Braeuer, A.; Dannberg, P.; Zeitner, U; Mann, G; Karthe, W: Application oriented complex polymer microoptics. In: *Microsystem Technologies*, 9 (2003), S. 304-307.
- [81] Dow Corning Corporation: Sylgard 184 Silicone Elastomer. *Product information* (1998).
- [82] Streppel, U.; Dannberg, P.; Wächter, C.; Bräuer, A.: Formation of micro-optical structures by self-writing processes in photosensitive polymers. In: *Appl. Opt.*, 42 (2003), S. 3570-3579.
- [83] Mann, G.: Integration von Mikrooptik auf Wafern mit vertikal emittierenden Lasern. *Diplomarbeit*, Fachhochschule Jena (2001).

# Symbolverzeichnis

## Formelzeichen skalarer Größen

$\alpha$	Absorptionskoeffizient im modifizierten Lambert-Beer-Gesetz, vgl. Gleichung (11)
$\beta$	Proportionalitätskonstante zur analytischen Beschreibung von $\Delta n$ , vgl. Gleichung (19)
$\beta_0, \beta_1$	materialspezifische Konstanten zur analytischen Beschreibung von $\Delta n$ , vgl. Gleichung (20)
$\partial_z$	partielle Ableitung nach $z$
$\Delta$	Laplace-Operator
$\delta N$	Störung des normierten nichtlinearen Brechungsindexhubs im Rahmen der linearen Stabilitätsanalyse, vgl. Gleichung (44)
$\Delta n$	Brechzahländerung: Differenz zwischen den Brechungsindices des teilvernetzten Polymers und des maximal möglich vernetzten Polymers
$\Delta n_s$	Sättigungswert der Brechzahländerung: Differenz zwischen den Brechungsindices des Polymer-Resistes und des maximal möglich vernetzten Polymers
$\partial_{TR}^2$	transversaler Laplace-Operator: $\partial_{TR}^2 = \partial_x^2 + \partial_y^2$ , vgl. Gleichung (61)
$\delta U$	Störung der normierten elektrischen Feldamplitude im Rahmen der linearen Stabilitätsanalyse, vgl. Gleichung (44)
$\epsilon$	Dielektrizitätskonstante, vgl. Gleichung (5)
$\epsilon_0$	elektrische Feldkonstante, vgl. Gleichung (5)
$\epsilon_L$	linearer Beitrag zur Dielektrizitätskonstante
$\epsilon_{NL}$	nichtlinearer Beitrag zur Dielektrizitätskonstante
$\gamma$	Polarisierbarkeit, vgl. Gleichung (3)
$\kappa$	transversale Wellenzahl der im Rahmen der linearen Stabilitätsanalyse eingeführten Störung der elektrischen Feldamplitude, vgl. Gleichung (45)

$\kappa_{\max}$	Vorzugsraumfrequenz der im Rahmen der linearen Stabilitätsanalyse eingeführten Störung der nichtlinearen Brechungsindexänderung, vgl. Abbildung 4.5
$\Lambda$	Diffusionsfunktion, vgl. Gleichung (57)
$\Lambda_0$	Diffusionskonstante, vgl. Gleichung (57)
$\lambda$	Wellenlänge
$\mu$	Permeabilität, vgl. Gleichung (5)
$\mu_0$	magnetische Feldkonstante, vgl. Gleichung (23)
$\nabla$	Nabla-Operator
$\omega$	Kreisfrequenz
$\Omega$	Einschnürungsverhältnis, vgl. Gleichung (90)
$\Phi$	Photoinitiatoreffektivität, vgl. Gleichung (10)
$\wp$	Entwicklungsoperator, vgl. Gleichung (60)
$\varphi$	Phase der Störung der elektrischen Feldamplitude im Rahmen der linearen Stabilitätsanalyse, vgl. Gleichung (49)
$\Psi$	Phasenänderung des zur Ormocer-Belichtung verwendeten Laserbündels, aufgeprägt bei Durchstrahlung einer rotierenden Streuscheibe, vgl. Gleichung (79)
$\rho$	Anzahldichte von N Atomen in einem Volumen V: $\rho=N/V$ , vgl. Gleichung (4)
$\Sigma$	Exposition, $\Sigma = P_w \cdot t$ , vgl. Gleichung (6)
$\sigma$	reziproker Kohärenzradius, vgl. Gleichung (73)
$\Theta$	Randwinkel der Seitenwände von trapezförmigen Polymerstrukturen zum Substrat, vgl. Abbildung 3.3
$\chi$	dielektrische Suszeptibilität, vgl. Gleichung (28)
A	Reaktionsgeschwindigkeit im phänomenologischen Modell der nichtlinearen Brechungsindexänderung, vgl. Gleichung (7)
a	Gaußbreite der Gaußapertur der Kollimationslinse bei der Bestimmung von $l_c$ , vgl. Gleichung (84)
$B_i$	i-ter Entwicklungskoeffizient in der Reihenentwicklung von $[M\bullet]$ , vgl. Gleichung (17)
c	Vakuumlichtgeschwindigkeit
$C_i$	i-ter Koeffizient der Conrady-Dispersionsbeziehung
g	Wachstumsrate der Brechungsindexstörung, vgl. Gleichung (75)
$I^*$	Photoinitiatormolekül in angeregtem Zustand
$[I]$	Konzentration des Photoinitiators, vgl. Gleichung (10)
$[I]_0$	Konzentration des Photoinitiators vor Beginn der Polymerisation zum Zeitpunkt $t=0$

$J_i$	Besselfunktionen der ersten Gattung, vgl. Gleichung (15)
$k_0$	Vakuumwellenzahl
$K_i$	Kernfunktionen im Matrixformalismus nach Siegman, vgl. Gleichung (82)
$k_p$	Reaktionsgeschwindigkeit der Propagationsreaktion der Polymerisation
$k_t$	Reaktionsgeschwindigkeit der Terminationsreaktion der Polymerisation
$k_z$	longitudinale Wellenzahl, vgl. Gleichung (32)
$L_0$	$L_a(t=0)$
$L_a$	absorbierte Lichtintensität, vgl. Gleichung (10)
$l_c$	Kohärenzradius, vgl. Gleichung (73)
$l_c^0$	Grenzwert des Kohärenzradius, für die Existenz von MI, vgl. Gleichung (76)
$m$	Ordnung von Supergaußverteilungen, vgl. Gleichung (88)
$[M]$	Konzentration unvernetzter Monomer-Struktureinheiten, vgl. Gleichung (2)
$[M]_0$	Konzentration unvernetzter Monomer-Struktureinheiten vor Beginn der Polymerisation zum Zeitpunkt $t=0$ , vgl. Gleichung (2)
$[M\bullet]$	Konzentration reaktiver Monomer-Struktureinheiten mit freier Bindung
$n$	Brechungsindex
$N$	normierte Brechungsindexänderung, vgl. Gleichung (41)
$n_d$	Brechungsindex bei der Natrium d-Linie (589,3 nm)
$n_L$	linearer Anteil des aktuellen Brechungsindex $n$ , vgl. Gleichung (8)
$p$	Monomer-Umsetzungsgrad, vgl. Gleichung (2)
$p_{\text{thres}}$	Grenzwert des Umsetzungsgrades $p$ , ab dem teilweise vernetztes Polymer durch Lösungsmittel entfernt werden kann, vgl. Gleichung (60)
$P_w$	Bestrahlungsstärke in $\text{mW}/\text{cm}^2$
$r_c$	Gaußbreite der Autokorrelation von $\Psi$ , vgl. Gleichung (80)
$s$	Gaußbreite des zur Ormocer-Belichtung verwendeten Laserbündels, vgl. Gleichung (77)
$s_0$	Halbwertsbreite des zur Ormocer-Belichtung verwendeten Laserbündels, vgl. Gleichung (77)
$t$	Zeit in s
$T$	normierte Zeit, vgl. Gleichung (41)
$t_0$	Normierungszeit zur Bestimmung der normierten Zeit $T$ , vgl. Gleichung (41)
$T_{\text{max}}$	Zeit mit größter Wachstumsrate der Brechungsindexstörung im Rahmen der linearen Stabilitätsanalyse, vgl. Abbildung 4.6
$U$	normierte elektrische Feldamplitude, vgl. Gleichung (41)
$u$	elektrische Feldamplitude
$V_g$	Gruppengeschwindigkeit, vgl. Gleichung (34)

$W$	räumliche Korrelationsfunktion, vgl. Gleichung (62)
$W_0$	z-unabhängiger Anteil „Hintergrundintensität“ der räumlichen Korrelationsfunktion $W$ , vgl. Gleichung (66)
$W_1$	Störung der räumlichen Korrelationsfunktion $W$ , vgl. Gleichung (66)
$X, Y, Z$	normierte kartesische Ortskoordinaten, vgl. Gleichung (41)
$x_0, y_0, z_0$	Normierungslängen zur Bestimmung der normierten Koordinaten $X, Y, Z$ , vgl. Gleichung (41)
$Y_i$	Besselfunktionen der zweiten Gattung, vgl. Gleichung (15)

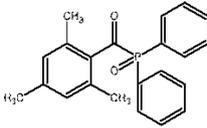
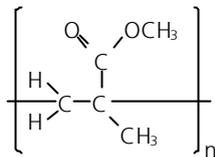
### Formelzeichen vektorieller Größen

<b>B</b>	magnetische Induktion
<b>D</b>	dielektrische Verschiebung
<b>d</b>	Dipolmoment, vgl. Gleichung (3)
<b>E</b>	elektrische Feldstärke, vgl. Gleichung (3)
<b>H</b>	magnetische Feldstärke
<b>J</b>	Stromdichte
<b>P</b>	Polarisation, vgl. Gleichung (4)
<b>r</b>	Ortsvektor

### Abkürzungen

2PP	Zwei-Photonen-Polymerisation
BPM	Beam Propagation Method, Methode der Bündelverfolgung
dll	Dynamic Link Library: Zur Laufzeit eines Programms einbindbare Funktion
I	Photoinitiatormolekül
I•	Photoinitiator-Radikal
I*	Photoinitiatormolekül im angeregten Zustand
M	Monomergruppe
MI	Modulationsinstabilität
REM	Raster-Elektronenmikroskop
VCSEL	vertikal emittierender Laser

## Chemische Kurzbezeichnungen

Kurzname	Langname	Strukturformel	Ref.
Irgacure 369 (I369)	2-benzyl-2-N,N-dimethylamino-1-(4-mopholinophenyl)-1butanone	$C_{23}H_{28}O_2N_2$	[34]
Lucirin TPO (TPO)	2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid		[38]
MIBK	Methyl-Isobutyl-Keton	$C_6H_{12}O$	[44]
PDMS	Polydimethylsiloxan		[81]
PGMEA	Propyl-glycol-monomethyl-ether-acetat	$C_6H_{12}O_3$	[44]
PMMA	Polymethylmethacrylat		[32]

# Anhang

## Dispersionsdaten der Ormocer-Resiste

Anpassung (nichtlineare Approximation nach der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate) der Conrady-Beziehung (Gleichung 1, S. 10) ergab folgende Werte für die Koeffizienten  $C_i$  und ihre Fehler  $\Delta(C_i)$ :

Ormocer-Typ	$C_1$	$\Delta(C_1)$	$C_2$	$\Delta(C_2)$	$C_3$	$\Delta(C_3)$
1	1,50078	0,00621	0,01966	0,00462	0,00079	0,00026
2	1,49565	0,00621	0,01238	0,00462	0,00121	0,00026
3	1,43916	0,00621	0,00221	0,00462	0,00102	0,00026

Einheiten der Koeffizienten:

$C_1$  : einheitenlos

$C_2$  :  $\mu\text{m}$

$C_3$  :  $\mu\text{m}^{3,5}$

## Dispersionsdaten der vernetzten Ormocer-Polymere

Anpassung (nichtlineare Approximation nach der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate) der Conrady-Beziehung (Gleichung 1, S. 10) ergab folgende Werte für die Koeffizienten  $C_i$  und ihre Fehler  $\Delta(C_i)$ :

Ormocer-Typ	$C_1$	$\Delta(C_1)$	$C_2$	$\Delta(C_2)$	$C_3$	$\Delta(C_3)$
1	1,5287	0,00071	0,01143	0,00081	0,00127	0,00008
2	1,5125	0,00071	0,01007	0,00081	0,00133	0,00008
3	1,44801	0,00071	0,01137	0,00081	0,00054	0,00008

Einheiten der Koeffizienten:

$C_1$  : einheitenlos

$C_2$  :  $\mu\text{m}$

$C_3$  :  $\mu\text{m}^{3,5}$

# Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Richard Kowarschik für die gute Zusammenarbeit und die Betreuung seitens der Friedrich-Schiller-Universität bedanken. Ich danke ihm auch für die kritische Durchsicht des Manuskriptes.

Diese Arbeit entstand in der Abteilung Mikrooptische Systeme des Fraunhofer-Instituts für Angewandte Optik und Feinmechanik in Jena. Mein besonderer Dank gilt daher dem Abteilungsleiter Herrn Dr. Andreas Bräuer, für sein Interesse an dem Thema dieser Arbeit und die Bereitstellung der hervorragenden Arbeitsbedingungen, die nicht zuletzt die Durchführung dieser Arbeit erst möglich machten. Trotz fehlender projektbezogener Finanzierung der grundlagenorientierten Arbeit stand mir die einzigartige Infrastruktur des Institutes zur Verfügung.

Die Anfangsphase der Arbeit wurde am Fraunhofer-Institut durch Herrn Dr. Christoph Wächter und Herrn Dr. Peter Dannberg betreut. Ich danke ihnen für die vielen motivierenden Diskussionen und Anregungen. In der letzten Phase meiner Arbeit stand mir insbesondere Herr Dr. Dirk Michaelis als Ansprechpartner zur Verfügung. Durch seine hervorragenden Kenntnisse und Erfahrungen auf dem Gebiet der nichtlinearen Optik und seine ständige Bereitschaft zur Diskussion trug er wesentlich zum Gelingen der Arbeit bei.

Allen Mitarbeitern der Abteilung Mikrooptische Systeme sei herzlich für das exzellente Arbeitsklima und die ständige Hilfsbereitschaft gedankt. Besonders hervorzuheben ist noch Frau Giesela Wagener, die in mühevoller Arbeit das Design meiner Testmaske in ein für die Elektronenstrahlbelichtungsanlage lesbares Datenformat umsetzte.

Meinen Kollegen Herrn Dr. Michael Popall, Herrn Dr. Lothar Fröhlich und Frau Dr. Ruth Houbertz vom Fraunhofer-Institut für Silicatforschung in Würzburg danke ich für die Bereitstellung der Ormocer-Polymere und die vielen wertvollen Diskussionen.

Besonders möchte ich mich bei Henrike Trompeter bedanken. Ihre liebe Art und ihr Verständnis für die langen Arbeitstage gaben mir den notwendigen Rückhalt zur Durchführung dieser Arbeit.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Mutter Margret Streppel bedanken. Sie hat durch ihre aufopferungsvolle Unterstützung mein Studium und meine Promotion erst möglich gemacht.

# Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für die Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, den 02.11.2004

---

Ulrich Streppel

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Ulrich Streppel  
Geburtsdatum: 15.06.1972  
Geburtsort: Hüttental

## Ausbildung

1978-1982      Grundschule Siegen-Eiserfeld  
1982-1991      Evangelisches Gymnasium Siegen-Weidenau. Abschluss: Abitur

1991-1992      Zivildienst, Altenheim "Haus Heimatfreude" in Düsseldorf-Kaiserswerth

1992-1999      Studium der Physik an der Universität Siegen.  
Abschluss: Diplom-Physiker  
Thema der Diplomarbeit: „Aufbau und Test eines ortsauflösenden  
Fourierspektrometers zur multispektralen Untersuchung von  
Objekten in großer Entfernung“

seit 1999      wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer Institut für  
Angewandte Optik und Feinmechanik in Jena

Jena, den 02.11.2004

---

Ulrich Streppel

# Veröffentlichungen

## Referierte Zeitschriften

STREPPPEL, U.; DANNBERG, U.; WÄCHTER, C.; BRÄUER, A.; FRÖHLICH, L.; HOUBERTZ, R.; POPALL, M.: New wafer-scale fabrication method for stacked optical waveguide interconnects and 3D micro-optic structures using photoresponsive (inorganic-organic hybrid) polymers. In: *Opt. Mat.*, 21 (2002), S. 475-483.

HOUBERTZ, R.; DOMANN, G.; CRONAUER, C.; SCHMITT, A.; MARTIN, H.; PARK, J.U.; FRÖHLICH, L.; BUESTRICH, R.; POPALL, M.; STREPPPEL, U.; DANNBERG, P.; WÄCHTER, C.; BRÄUER, A.: Inorganic-organic hybrid materials for application in optical devices. In: *Thin Solid Films*, 442 (2003), S. 194-200.

TROMPETER, H.; PESCHEL, U.; PERTSCH, T.; LEDERER, F.; STREPPPEL, U.; MICHAELIS, D.; BRÄUER, A.: Tailoring Guided Modes in Waveguide Arrays. In: *Optics Express*, 11 (2003), S. 3404-3411.

HOUBERTZ, R.; FRÖHLICH, L.; POPALL, M.; STREPPPEL, U.; DANNBERG, P.; BRÄUER, A.; SERBIN, J.; CHICHKOV, B.N.: Inorganic-Organic Hybrid Polymers for Information Technology: from Planar Technology to 3D Nanostructures. In: *Adv. Eng. Mater.*, 5 (2003), S. 551-555.

STREPPPEL, U.; DANNBERG, P.; WÄCHTER, C.; BRÄUER, A.; KOWARSCHIK, R.: Formation of micro-optical structures by self-writing processes in photosensitive polymers. In: *Appl. Opt.*, 42 (2003), S. 3570-3579.

Zur Veröffentlichung eingereicht:

STREPPPEL, U.; MICHAELIS, D.; BRÄUER, A.; KOWARSCHIK, R.: Modulational instability in systems with integrating nonlinearity. In: eingereicht bei *Phys. Rev. Lett.*, (Oktober 2004)

## Tagungsbeiträge, Vorträge, Poster

WÄCHTER, C.; BAUER, T.; CUMME, M.; DANNBERG, P.; ELFLEIN, W.; HENNIG, T.; STREPPPEL, U.; KARTHE, W.: Active and Passive Components of 3D Integrated Optics. In: *Proc. SPIE 3936* (2000), S. 130-138.

STREPPPEL, U.; BRÄUER, A.; DANNBERG, P.; WÄCHTER, C.; NICOLE, P.: A Novel Fabrication Technology for Stacked Polymer Waveguide Devices. In: *Proc. ECIO 2001*, (2001), S. 113-116.

STREPPPEL, U.; BRAEUER, A.; DANNBERG, P.; WAECHTER, C.; NICOLE, P.; FROEHLICH, L.; HOUBERTZ, R.; POPALL, M.: Development of a new fabrication method for stacked optical waveguides using inorganic-organic copolymers. In: *Proc. POLYTRONIC 2001, 1st International IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics* (2001), S. 329-335.

PERTSCH, T.; ZENTGRAF, T.; STREPPPEL, U.; BRÄUER, A.; PESCHEL, U.; LEDERER, F.: Anomalous light transport and diffraction control in waveguide arrays. In: *OSA Trends in Optics and Photonics (TOPS), Technical Digest Quantum Electronics and Laser Science Conference*, 57 (2001), S. 168-169.

STREPPPEL, U.; DANNBERG, P.; WÄCHTER, C.; BRÄUER, A.: Realization of a vertical integration scheme for polymer waveguides by a novel stacking technology. In: *Proc. SPIE*, 4439 (2001), S. 72-79.

STREPPPEL, U.; DANNBERG, P.; WÄCHTER, C.; BRÄUER, A.; NICOLE, P.; FRÖHLICH, L.; HOUBERTZ, R.; POPALL, M.: Multilayer optical fan-out device composed of stacked monomode waveguides. In: *Proc. SPIE*, 4453 (2001), S. 61-68.

STREPPPEL, U.; BRAEUER, A.; DANNBERG, P.; WAECHTER, C.; NICOLE, P.; FROEHLICH, L.; HOUBERTZ, R.; POPALL, M.: Inorganic-organic hybrid materials for application in optical devices. In: *Dechema - Chemical Nanotechnology Talks II, VDI-Field of Competence*, Frankfurt a.M., 08.10.-09.10.2001.

BRAEUER, A.; DANNBERG, P.; STREPPPEL, U.; WÄCHTER, C.; ZEITNER, U.D.; POPALL, M.: Wafer-Scale Fabricated Microoptical and Guided Wave Interconnects in stable Polymers. Eingeladener Vortrag. In: *International Conference on Photo-Responsive Organics and Polymers*, Cheju Island, Korea, 19.-25.08.2001.

NICOLE, P.; FOURDIN, C.; SCHALLER, M.; STREPPPEL, U.; BRAEUER, A.: New 3D opto-microwave module for signal summation in active antenna applications. In: *19th Congress of the International Commission for Optics, Proc. SPIE*, 4829 (2002), S. 1069-1070.

STREPPPEL, U.; DANNBERG, P.; WÄCHTER, C.; BRÄUER, A.: Control of self-writing processes in photopolymerizable resins for the fabrication of micro-optical structures. In: *19th Congress of the International Commission for Optics, Proc. SPIE*, 4829 (2002), S. 763-764.

STREPPPEL, U.; WÄCHTER, C.; DANNBERG, P.; BRÄUER, A.; KOWARSHIK, R.: Erzeugung mikrooptischer Elemente durch Strukturierung von Polymeren mittels selbstorganisierter Prozesse. In: *DGaO Jahrestagung*, Innsbruck, 22.-25.05.2002.

STREPPPEL, U.; DANNBERG, P.; WÄCHTER, CH.; MICHAELIS, D.; KOWARSCHIK, R.; BRÄUER, A.: Influence and utilization of UV-induced refractive index changes of photopolymers for the fabrication of 3D micro-optical elements. In: *Proc. SPIE*, 4991 (2003), S. 321-332.

STREPPPEL, U.; MICHAELIS, D.; BRÄUER, A.: Self-organized filamentation of photoresponsive polymers during UV curing. In: *Proc. SPIE*, 4991 (2003), S. 467-477.

HOUBERTZ, R.; DOMANN, G.; SERBIN, J.; CHICHKOV, B.N.; STREPPPEL, U.; DANNBERG, P.; BRÄUER, A.: Inorganic-organic hybrid polymers for information technology – from planar technology to 3-D nanostructures for application in photonic devices. In: *Nanofair, International Nanotechnology Symposium*, Dresden, 20.-21.11.2003.

POPALL, M.; FRÖHLICH, L.; HOUBERTZ, R.; STREPPPEL, U.; DANNBERG, P.; WESTENHÖFER, S.; GALE, M.T.: ORMOCER®s - Inorganic-organic Hybrid Materials for Integrated, Diffractive and Refractive Micro Optics: Synthesis, Processing and Applications in Optical Components. Eingeladener Vortrag. In: *DGG-Symposium: „Processing and Applications of Optical Components“*, Leipzig, 27.-28.05. 2003.

STREPPPEL, U.; MICHAELIS, D.; BRÄUER, A.: UV induced self organization in optical polymers. In: *International Symposium on Modern optics and Its Applications*, Bandung, Indonesien, 25.-29.09.2003.

STREPPPEL, U.; MICHAELIS, D.; BRÄUER, A.; KOWARSCHIK, R.: Selbstorganisierte Filamentierung UV-sensitiver Polymere bei partiell-kohärenter Beleuchtung. In: *Proc. DGaO*, 105. Tagung, Vortrag B24 (2004), [http://www.dgao-proceedings.de/download/105/105\\_b24.pdf](http://www.dgao-proceedings.de/download/105/105_b24.pdf)

TROMPETER, H.; PESCHEL, U.; PERTSCH, T.; LEDERER, F.; STREPPPEL, U.; MICHAELIS, D.; BRÄUER, A.: Tailoring defect modes in waveguide arrays. In: *Conference on Lasers and Electrooptics*, San Francisco, USA, 16.-21.05.2004

STREPPPEL, U.; MICHAELIS, D.; BRÄUER, A.; KOWARSCHIK, R.: Impact of modulational instability of partially coherent light in photosensitive optical polymers on the fabrication of optical microstructures. Angenommen als Vortrag 5724-8 bei: *SPIE Photonics West*, San Jose, USA, 16.-21.01.2005

TROMPETER, H.; STREPPPEL, U.; MICHAELIS, D.; BRÄUER, A.; PESCHEL, U.; PERTSCH, T.; LEDERER, F.: Experimental and theoretical investigations on localized states in waveguide arrays. Angenommen als Vortrag 5728-6 bei: *SPIE Photonics West*, San Jose, USA, 16.-21.01.2005

BRÄUER, A.; STREPPPEL, U.: Self-organized pattern formation in UV sensitive polymers. In: *International Conference on Organic Photonics and Electronics 2005* (eingeladener Vortrag), Matsushima, Japan, 07.-11.03.2005

# Thesen zur Dissertation

1. Die Mikrooptik erfährt aufgrund der immer weiter fortschreitenden Miniaturisierung optischer Systeme eine starke Entwicklung. Grundlage dieses Prozesses sind dreidimensionale Mikrostrukturen, die höchste optische Qualität und geometrische Formtreue aufweisen müssen. Dies erfordert neue hochintegrierte Herstellungstechnologien, die insbesondere Optik und Optoelektronik miteinander verknüpfen und in der Lage sind nicht-binäre Strukturen in Anlehnung an eingeführte Lithographieprozesse zu erzeugen.
2. Es sind photosensitive Polymere mit geeigneter optischer Qualität vorhanden, die als Materialbasis für mikrooptische Elemente dienen. Materialeffekte, insbesondere die Veränderung des Materials bei der Photostrukturierung, beeinflussen maßgeblich das Ergebnis von Strukturierungsprozessen.
3. Während der photoinitierten Polymerisationsreaktion ändert sich der Brechungsindex des Polymermaterials. In UV-sensitiven inorganisch-organischen Ormocer-Polymeren steigt der Brechungsindex bei UV-Belichtung an. Dieser Anstieg folgt einem nichtlinearen Zusammenhang und wirkt während der Belichtung auf die Führung der Belichtungsstrahlung durch das Polymer ein. Es treten Selbstführungs- und Selbstfokussierungseffekte auf.
4. Die Brechungsindexänderung photosensitiver Polymere bei ihrer Bestrahlung besitzt den Charakter einer integrierenden Nichtlinearität mit unendlich langer Relaxationszeit. Die Brechungsindexänderung zu einem bestimmten Zeitpunkt wird durch das zeitliche Integral über die gesamte Lichtintensität, die in der Vergangenheit das Polymer durchstrahlte, bestimmt.
5. Die Brechungsindexänderung lässt sich analytisch auf der Grundlage der Reaktionskinetik beschreiben. Durch Messung der Brechungsindexänderung als

- Funktion der Zeit können chemische Parameter, wie die Reaktionsgeschwindigkeiten von Propagations- und Terminationsreaktion, bestimmt werden.
6. UV-sensitive inorganisch-organische Ormocere lassen sich durch Ausführung photolithographischer Nahbereichsbelichtung mikrostrukturieren. Die optische Qualität von als Wellenleiterarray ausgeführten Mikrostrukturen ist geeignet quantenmechanische Effekte im optischen Analogsystem sichtbar zu machen.
  7. Die räumlich kohärente, homogene Flutbelichtung photosensitiver Polymere führt nicht zu einer homogenen Aushärtung des Materials. Es bilden sich selbstorganisierte Filamentstrukturen mit einer ausgezeichneten Vorzugsraumfrequenz. Die lineare Stabilitätsanalyse ist zur Beschreibung dieses Phänomens geeignet und zeigt, dass kohärente Strahlung in photosensitiven Polymeren mit integrierender Nichtlinearität eine Modulationsinstabilität erfährt. Eingeführte Intensitätsstörungen wachsen nicht-exponentiell an. Die Vorzugsraumfrequenz der Störung mit maximaler Wachstumsrate wandert mit fortschreitender Propagation zu kleineren Raumfrequenzen hin.
  8. Auch räumlich partiell-kohärente Strahlung weist in photosensitiven Polymeren eine Modulationsinstabilität auf. Diese Modulationsinstabilität existiert nur, wenn der Kohärenzradius einen bestimmten Grenzwert überschreitet, der nur von Systemparametern abhängt.
  9. Durch geeignete Wahl des räumlichen Kohärenzgrades in Lithographieexperimenten kann die selbstorganisierte Ausbildung von Brechungsindexinhomogenitäten unterdrückt werden.
  10. Die Modulationsinstabilität beeinflusst entscheidend die resultierende nichtlineare Struktur bei Belichtung des Polymers mit einer räumlich apodisierten Belichtungsverteilung. Zirkulare Belichtungsverteilungen führen zu Ringstrukturen, wobei eine azimutale Instabilität auftritt.
  11. Planare Lithographieprozesse, insbesondere Nahbereichsbelichtungen, lassen sich durch wiederholte Anwendung in die dritte Dimension fortsetzen. Bei Vermeidung von Streulicht und Rückreflexionen vom verwendeten Substrat ist die Erzeugung vertikal geschichteter Arrays aus Singlemode-Wellenleitern möglich.
  12. Die äußere geometrische Struktur von Mikrostrukturen wird durch Belichtungsparameter wie die Geometrie der einlaufenden Intensitäts- und Phasenverteilung beeinflusst. Eine geeignete Apodisierung der Belichtungsstrahlung erlaubt eine begrenzte Steuerung der inneren und äußeren Geometrie entstehender Mikrostrukturen.

13. Das Konzept der Strahlformung der Belichtungsstrahlung kann experimentell durch eine selektive Lithographie-/Abformtechnik umgesetzt werden. Dies erlaubt die Erzeugung von Mikrostrukturen hohen Aspektverhältnisses.
14. Die Erzeugung von konischen Mikrostrukturen ist ein wichtiges Element von Anwendungen im Bereich der waferbasierten Strahlformung von VCSELn und der Füllfaktorerrhöhung von Detektorarrays.