Musterbildung in UV-gehärteten Polymeren

Ulrich Streppel, Peter Dannberg, Christoh Wächter und Andreas Bräuer



Ulrich Streppel



Abb.1:

Brechungsindex des ORMOCER®1 Polymers als Funktion der während der UV-Belichtung deponierten Energie.

Fig.1:

Refractive index of ORMOCER[®]1 polymer as a function of the deposited energy during UV-curing.

Einführung

In den letzten Jahren verzeichnete die Entwicklung und die Herstellung mikrooptischer Elemente ein rasantes Wachstum. Dies wurde getrieben durch viele neue Anwendungen z. B. aus den Gebieten der Telekommunikation, der Sensorsysteme oder der Displaytechnik. Die fortschreitende Miniaturisierung aller Komponenten in solchen Systemen hält weiter an und erfordert eine weitergehende Zusammenführung von Mikrooptik und Mikroelektronik, um die geforderten Integrationsdichten und Ortsauflösungen zu erreichen. Dies erfordert die Entwicklung geeigneter Herstellungsmethoden, die einerseits Kosten- und Zeiteffizienz bieten und gleichzeitig die Integrationsfähigkeit zu optoelektronischen Substraten im Wafermaßtab leisten können. Lithographische Mikrostrukturierung von UV-sensitiven Polymeren besitzt das Potenzial, speziell die Randbedingungen der Integrationsfähigkeit und die Vielfalt der herstellbaren Strukturen zu erfüllen, wie dies schon z. B. mit der Realisierung hochpräziser Mikrolinsenarrays durch UV-Reaktionsguss demonstriert werden konnte /1/.

Bei der Herstellung von dickeren Strukturen, z. B. hochaperturigen Mikrolinsen mit Pfeilhöhen im Bereich größer 100 µm, geraten die herkömmlichen Fabrikationsverfahren an ihre Grenze, da während des UV-Härtungsvorgangs



Inhomogenitäten auftreten, die die optische Funktion des Elementes stark beeinträchtigen. Unser Ziel ist es daher, den physikalischen Hintergrund des bei der UV-Belichtung stattfindenden Strukturbildungsprozesses zu untersuchen und insbesondere zu verstehen, welche Parameter die Systemantwort des Polymermaterials bei UV-Belichtung beeinflussen. Mit dieser Grundlage wären wir dann in der Lage die Strukturbildung gezielt zu steuern, um z. B. die Homogenität des UV-gehärteten Materials zu verbessern oder aber, um die selbstorganisierte Strukturbildung direkt zur Herstellung mikrooptischer Elemente zu nutzen.

Integrierende Nichtlinearität

Unsere Untersuchungen zeigten, dass eine nichtlineare, irreversible Änderung des Brechungsindex während des Belichtungsprozesses der grundlegende Effekt ist. Für die untersuchten anorganisch-organischen ORMOCER® Hybridpolymere betragen die Indexänderungen bis zu 0,03, wobei die Belichtung bei niedrigen Belichtungsintensitäten von 2 bis 10 mW/cm² erfolgt. In der ersten Phase, kurz nach Start der Belichtung, steigt der Index schnell an und geht dann langsam in einen Sättigungswert über. Dabei ist der Betrag der absorbierten Energie das Kriterium, welches die Geschwindigkeit des Indexanstiegs bestimmt (Abb. 1).

Abb. 2:

Brechungsindex des ORMOCER[®] 1 Polymers als Funktion der Konzentration des Photoinitiators.

Fig. 2:

Refractive index change of ORMOCER® 1 polymer as a function of the photo-initiator concentration.

Pattern formation in UV-cured polymers

Ulrich Streppel, Peter Dannberg, Christoh Wächter und Andreas Bräuer

Introduction

In recent years, the development and fabrication of micro-optical elements has been growing rapidly due to various new applications in the fields of telecommunications, sensor systems and data visualization. The further miniaturization of the components of such systems has remained consistent and now demands an ongoing integration of micro-optics and opto-electronics in order to reach high integration densities and spatial resolutions. This requires the development of suitable fabrication methods, which are both time and cost-efficient as well as capable of achieving the integration potential provided by opto-electronic substrates in wafer-scale. The lithographic micro-fabrication using UVsensitive polymers has the potential to address questions of integration potential and flexibility in connection with the various kinds of structures fabricated as already demonstrated, for example, by the fabrication of very precise microlens arrays with UV reaction molding /1/.

In the manufacturing of thicker structures, such as high NA microlenses with sags in the range of over 100 µm, conventional UV-curing processes are approaching their limits due to refractive index inhomogeneties which arise during the curing process. It is therefore our aim to investigate the physical background of the structure formation and to understand which factors influence the UV response of the material. With this knowledge, we would be able to influence the structure formation in such a way as to improve the homogeneity of the UV-cured material and would be in a position to use the self-organized structure formation for the production of the micro-optical elements themselves.

Integrating non-linearity

Our investigations demonstrated that a non-linear, irreversible change of the refractive index during the exposure process is the basic effect. For the inorganic-organic hybrid ORMOCER[®] materials, index changes of up to 0.03 at low power densities of 2 to 10 mW/cm² can be achieved. The refractive index at first changes rapidly before becoming gradually saturated. The amount of absorbed energy is the criterion that defines the speed of index growth (fig. 1).



Abb. 3:

Resultierende Brechungsindexverteilung für eine Supergauß Eingangsintensitätsverteilung (Ordnung 3), erzielt durch iterative BPM-Simulation. Eine Isolinie entspricht $\Delta n = 0.001$.

Fig. 3:

Refractive index distribution achieved with BPM simulation for an initial supergaussian intensity profile of order 3. One contour line equals $\Delta n = 0.001$



Peter Dannberg



Christoh Wächter



Andreas Bräuer



Abb. 4:

Berechnete resultierende Brechungsindexverteilung für UV-Belichtung mit divergentem Feld (Brennweite –200 μ m). Eine Isolinie entspricht $\Delta n = 0.001$.

Fig. 4:

Refractive index distribution for divergent exposure with focal length -200 μ m. One contour line equals $\Delta n = 0.001$ Der erreichbare gesamte Indexhub wird allerdings durch das Material selber und insbesondere durch die Konzentration des zuzufügenden Photoinitiators gegeben (Abb. 2). Dies weist auf ein mögliches Instrument zur Steuerung des Musterbildungsprozesses hin. Die nichtlineare Indexänderung kann mit Hilfe eines einfachen reaktionskinetischen Ratenmodells, das sich auf die zeitabhängigen Ratengleichungen für die am Polymerisationsprozess beteiligten Reagenzien stützt, berechnet werden. Dabei werden alle Prozessparameter, wie z. B. die Photostarter-Konzentration und die Absorption, als zeitabhängige Funktionen berücksichtigt /2/.

Simulation der Musterbildung

Dies ist die grundlegende Voraussetzung für die Simulation des Strukturbildungsprozesses, die durch die Implementierung eines iterativen 2-D-BPM ("Beam Propagation Method") Algorithmus realisiert wurde. Jeder Rechenzyklus startet mit der vorgegebenen Anfangsfeldverteilung, propagiert dieses Signal durch das Polymergebiet hindurch und liefert im Ergebnis die resultierende Indexverteilung. Diese bildet den Startpunkt für den nächsten Zyklus. Nach jedem Zyklus wird eine Diffusionskorrektur ausgeführt. Um die endgültige Geometrie der entstehenden Mikrostruktur zu erhalten, wird der im Experiment nach der Belichtung auszuführende Entwicklungsvorgang durch eine Schwellwert-Korrektur simuliert. Dabei wird berücksichtigt, dass die betrachteten ORMOCER® Hybridpolymere als Negativ-Resist wirken, d. h. unbelichtetes Material wird mit einem geeigneten Entwickler ausgewaschen.

Die Simulation zeigt, dass in der Tat eine Störung des Eingangsfeldes, z. B. durch Beugung an den Rändern des Signals oder an den Aperturen des optischen Belichtungssystems, verstärkt wird und zur Filamentierung des resultierenden Indexprofils führt (Abb. 3). Offensichtlich wird das zur Belichtung verwendete UV-Licht in der selbstgeschaffenen Brechungsindexverteilung geführt. Treibender Faktor ist dabei die auftretende Selbstfokussierung. Diese beeinflusst sowohl die Brechzahlverteilung innerhalb der Mikrostrukturen als auch deren äußere Geometrie, wie die Form der Seitenwände. Die äußere Gestalt der Mikrostrukturen wird zudem entscheidend durch die Variation von Prozessparametern und dabei insbesondere durch das Belichtungsregime beeinflusst. Der Beitrag der Selbstfokussierung wird so z. B. durch den Gradient des Eingangsfeldes gegeben. So zeigt die Simulation, dass die Selbstfokussierung mittels einer zusätzlich eingefügten Strahldivergenz des Belichtungsfeldes ausbalanciert werden kann. Dies führt zu einer konvexen Wölbung der Seitenwände der Struktur, was für Anwendungen zur Herstellung lichtsammelnder Mikrostrukturen interessant ist.

Das Simulationsmodell konnte erfolgreich durch einen Vergleich von experimentellen und theoretischen Ergebnissen getestet werden. Zunächst wurden mittels UV-Kontaktbelichtung durch eine Blendenmaske hindurch in eine dicke ORMOCER® Schicht Strukturen hohen Aspektverhältnisses hergestellt. Unbelichtetes Material wurde aus den Zwischenräumen mit einem Lösungsmittel herausgewaschen (Abb. 5). Die Vermessung der inneren Brechungsindexverteilung im Fuß der Mikrostrukturen erfolgte anschließend durch optische Reflektrometrie. Eine gute Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen konnte erzielt werden (Abb. 6). Die neu entwickelten Methoden stellen somit die Basis für die Simulation zukünftiger Herstellungsprozesse von Mikrostrukturen mit optischer Funktionalität dar. Der Effekt einer diffusen Flutbelichtung auf die Filamentierung der inneren Indexverteilung der Elemente wird hierzu noch in das Simulationsverfahren eingefügt.

Danksagung

Die Autoren danken M. Popall, Fraunhofer-Institut für Silikatforschung, Würzburg, für die Synthese und Auslieferung der ORMOCER[®] Polymere.

Literatur:

- /1/ P. Dannberg, L. Erdmann, R. Bierbaum, A. Bräuer, E. B. Kley: "Micro-optical elements and their integration to glass and optoelectronic wafers", Microsystem Technol. 6, S. 41–47 (1999).
- /2/ U. Streppel, P. Dannberg, C. Wächter, A. Bräuer, L. Fröhlich, R. Houbertz and M. Popall: "New wafer-scale fabrication method for stacked optical waveguide interconnects and 3D microoptic structures using photo-responsive (inorganic-organic hybrid) polymers", Optical Materials, Vol. 21/1–3, S. 475–483 (2002).



Abb. 5:

Array von konischen Strukturen hohen Aspektverhältnisses, hergestellt durch Kontaktlithographie (Material: ORMOCER® 1).

Fig. 5:

Array of high aspect ratio conic structures, fabricated with contact lithography (ORMOCER® 1). However, the total index change depends on the material and, in particular, on the photo-initiator concentration (fig. 2), which in itself could be considered to be a possible control instrument in the patterning process. The non-linear index change can be calculated with the help of a simple chemical kinetic rate model, which is based on time-dependent rate equations of the reagents involved in the polymerization process. All process parameters, such as photo-initiator concentration and absorption, are considered to be time-dependent factors /2/.

Simulation of the pattern formation

The modelling of the refractive index change is an essential requirement for the simulation of the patterning process which has been accomplished by the implementation of an iterative 2-D BPM (beam propagation method) algorithm. Each cycle starts with the initial field distribution, propagates this signal and delivers a resulting 2-D refractive index distribution, which provides the starting point for the next cycle. A diffusion correction is performed after each cycle. In order to realize the final geometry of the microstructure, the refractive index distribution is corrected by a threshold correction used to simulate the development process, all of which must take place after the UVexposure. It has been taken into consideration that during this procedure the investigated ORMOCER® polymers act as a negative resist with unexposed material being washed out by a suitable solvent.

The simulations demonstrated that a perturbation of the initial field by, for instance, diffraction at the border of the signal or at apertures in the optical exposure system, is in fact amplified and leads to a filamentation of the index profile (fig. 3). The irradiation clearly reaches confinement in its selfwritten refractive index distribution, whereby self-focusing is an important driving factor for the resulting inner pattern and for the form of the outer side walls of the resulting microstructure. The outer geometry can be influenced by the variation of the process parameters and in particular by the exposure regime. Self-focusing is achieved by the field gradient of the initial field distribution. The simulations thus demonstrated that the self-focusing effect can be balanced by a suitable input divergence of the exposure field, which in turn leads to convex side walls of the microstructures (fig. 4). This result could be of significant interest for applications focusing on lightcollecting microstructures. It was possible to test the simulation model successfully by comparing theoretical and experimental results. In order to do this, the index distribution inside the microstructures had to be

investigated. High aspect ratio structures were first fabricated by contact UV exposure through an aperture mask onto a thick ORMOCER® layer. Unexposed material was washed out by a solvent (fig. 5). The measurement of the refractive index profile of the structure footprints by optical reflectrometry coincided well with the theoretical prediction (fig. 6). These newly developed exposure methods can therefore be regarded as the basis for future simulations of the fabrication process of structures with optical functionality. The effect of a diffuse flood exposure on the internal refractive index filaments of the elements will be integrated into the simulation model.

Acknowledgements

The authors wish to thank M. Popall, Fraunhofer Institute for Silicate Research, Würzburg, Germany, for the synthesis and delivery of the ORMOCER[®] polymers.

References:

- /1/ P. Dannberg, L. Erdmann, R. Bierbaum, A. Bräuer, E. B. Kley: "Micro-optical elements and their integration into glass and optoelectronic wafers", Microsystem Technol. 6, 41–47 (1999).
- 12/ U. Streppel, P. Dannberg, C. Wächter, A. Bräuer, L. Fröhlich, R. Houbertz and M. Popall: "New wafer-scale fabrication method for stacked optical waveguide interconnects and 3D micro-optic structures using photo-responsive (inorganic-organic hybrid) polymers", Optical Materials, Vol. 21/1–3, pp 475–483 (2002).



Abb. 6:

Querschnitt (nach 160 µm Propagationslänge) der resultierenden Indexverteilung nach der UV-Belichtung, vor Ausführung des Entwicklungsprozesses.

Fig. 6:

Cross-section (after 160 µm propagation) of the resulting index distribution after UV exposure before development.