Diplomarbeit

Nanoimprint Lithographie mit interferenzlithographisch hergestellten Stempeln

Hubert Hauser

13. August 2007

Eingereichte Diplomarbeit gemäß den Bestimmungen der Prüfungsordnung der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg für den Diplomstudiengang Mikrosystemtechnik vom 20.07.2001

Institut für Mikrosystemtechnik IMTEK Lehrstuhl für Prozesstechnologie Albert-Ludwigs-Universität Freiburg Freiburg im Breisgau

Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme ISE Abteilung Materialien und Angewandte Optik MAO Gruppe Mikrostrukturierte Oberflächen MIO Freiburg im Breisgau

Autor Hubert Hauser

Matrikelnummer 1321540

Bearbeitungszeit 12.01.07 bis 13.08.07

Gutachter Dr. Claas Müller, Lehrstuhl für Prozesstechnologie

Dr. Andreas Gombert, Fraunhofer ISE

Betreuer Dr. Claas Müller, Lehrstuhl für Prozesstechnologie

Dr. Jörg Mick, Fraunhofer ISE

Erklärung

nach §9(5) der Diplomprüfungsordnung

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Abschlussarbeit selbständig verfasst habe, keine anderen als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel verwendet habe und alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen wurden, als solche kenntlich gemacht habe. Darüber erkläre ich, dass diese Abschlussarbeit nicht, auch nicht auszugsweise, bereits für eine andere Prüfung angefertigt wurde.

Ort, Datum	Name

Kurzfassung

Die Effizienz von Solarzellen kann durch eine Texturierung der Oberfläche gesteigert werden. Die zu Grunde liegenden Effekte hierzu sind eine Reduktion der Reflektivität der Oberfläche und der Light Trapping Effekt. Bei multikristallinem Silizium muss für eine gezielte Texturierung eine Ätzmaske strukturiert werden. Diese Arbeit befasst sich mit einer alternativen Prozesskette zur Strukturierung eines Resists unter Verwendung der Nanoimprint Lithographie (NIL). Die entwickelte Prozesskette umfasst die Herstellung der Masterstrukturen, deren Replikation in Silikonwerkstoffe, die UV-NIL und die darauf folgenden Plasma-Ätzprozesse, um das Muster ins Silizium zu übertragen.

Im Rahmen der Herstellung der Masterstrukturen für die Stempel zur NIL wurde eine Variante der Interferenzlithographie untersucht. Diese basiert auf der Überlagerung von drei Strahlen und ermöglicht durch einen einstufigen Belichtungsprozess die Herstellung hexagonaler Strukturen. Bei diesem Verfahren resultieren zusätzliche Freiheitsgrade für die Interferenzlithographie aus den Polarisationen der Teilstrahlen.

Der in dieser Arbeit untersuchte UV-NIL Prozess wird unter Verwendung flexibler Silikonstempel und SU8 als Resistmaterial durchgeführt. Es wurden verschieden raue Substrate im Rahmen des NIL-Prozesses untersucht.

Die abschliessenden Ätzprozesse beinhalten das physikalische Sputterätzen, das Reaktive Ionenätzen von Silizium mit SF_6 sowie das Sauerstoffplasma-Veraschen von Photoresist. Diese Ätzprozesse dienen der Übertragung der Struktur in das Silizium.

Abstract

The efficiency of solar cells can be increased by texturising their surface. The physical effects on which this gain is based on are a reduced reflectivity of the surface as well as Light Trapping. To end up with a specifically structured surface in polycristalline silicon, the substrate has to be masked for the etching process. The aim of this work is to create an alternative process-flow to texturise surfaces by the use of Nanoimprint Lithography (NIL). The developed process chain contains the single steps of the generation of master structures, their replication in silicone materials, the UV-NIL to texture an etching mask and finally plasma etching processes.

Generating the master structures, a special type of an optical setup for Interference Lithography was investigated. There, the interference pattern of three beams is used to expose a surface coated with a photoresist, so that a single exposure results in a hexagonal pattern in the resist. Furthermore, the potentials of this technology concerning the effects of varying the polarisation of the interfering beams on the resulting structures is investigated.

Within this work the UV-NIL process was conducted using flexible silicone stamps and SU8 as etching mask resist material. In terms of roughness, substrates of a different pretreatment were investigated.

The following plasma etch processes are sputter etching, reactive ion etching (RIE) as well as oxygen plasma ashing of photoresist.

Inhaltsverzeichnis

1	Einl	eitung					
	1.1	Motiv	ation				
	1.2	Gliede	erung der Arbeit				
2	The	Theoretischer Teil					
	2.1	Optiso	che Effekte von Oberflächen für Solarzellen				
		2.1.1	Verringerung der Reflexion durch Oberflächenbeschichtung oder -				
			strukturierung				
		2.1.2	Light Trapping				
		2.1.3	Wertung der verschiedenen Ansätze				
	2.2	Interfe	erenzlithographie				
		2.2.1	Grundlagen				
		2.2.2	Zweistrahl-Interferenzlithographie				
		2.2.3	Dreistrahl-Interferenzlithographie				
		2.2.4	Mathematische Herleitung der resultierenden Perioden				
		2.2.5	Einfluss der Polarisation der überlagerten Strahlen				
	2.3	2.3 Nanoimprint Lithographie					
		2.3.1	Grundlagen				
		2.3.2	Stempel-Materialien der NIL				
		2.3.3	Resist-Typen der NIL				
		2.3.4	Step-and-Flash Nanoimprint Lithographie				
	2.4	Plasm	aätzen				
		2.4.1	Grundlagen				
		2.4.2	Physikalisches Plasmaätzen mit Argon				
		2.4.3	Reaktives Ionenätzen von Silizium				
		2.4.4	Sauerstoff-Plasmaätzen zum Resist-Strippen				
3	Ехр	erimen	teller Teil				
	3.1	Strukt	turherstellung mittels Interferenzlithographie				
		3.1.1	Substratvorbehandlung				
		3.1.2	Belacken				
		3.1.3	Belichtungsprozess mittels Dreistrahl-Interferenzlithographie				
		3.1.4	Entwicklung				
		3.1.5	Erzielte Ergebnisse mittels Interferenzlithographie				

Inhaltsverzeichnis

	3.2	Anlagen- und Werkzeugbeschreibung zur Stempelherstellung und Nanoim-					
	print Lithographie						
		3.2.1 Beschreibung der eingesetzten Heißprägeanlage	50				
		3.2.2 UV-Einheit für Nanoimprint Lithographie	50				
		3.2.3 Entwicklung eines Werkzeugs zur Stempelherstellung und Nanoim-					
		print Lithographie	51				
	3.3	Stempelherstellung in Silikon	53				
	3.4	Strukturübertragung mittels Nanoimprint Lithographie	56				
		3.4.1 Werkstoffe für den NIL-Prozess	56				
		3.4.2 Vorgehen bei der Entwicklung des NIL-Prozesses	57				
		3.4.3 Übertragung des Prozesses auf multikristalline Siliziumwafer	61				
	3.5	Plasmaätzprozesse	64				
4	Zusa	sammenfassung 68					
5	Aus	sblick 7.					
Literaturverzeichnis 75							
Α	Erga	änzung zur mathematischen Herleitung aus Kapitel 2.2.4	78				
В	3 Technische Zeichnungen des Werkzeugs zur Stempelherstellung und NIL						
Lis	iste der verwendeten Abkürzungen und Symbole 8!						

1 Einleitung

1.1 Motivation

Der rasant wachsende Energiebedarf der Weltbevölkerung erfordert die optimale Nutzung nachhaltiger und umweltschonender Energieressourcen. Im Bereich der erneuerbaren Energien hat die Photovoltaik, die Gewinnung elektrischer Energie aus der Sonnenstrahlung, bereits seit langem eine bedeutende Position eingenommen. Um sich weiterhin durchzusetzen, erfährt jedoch auch diese Technologie den Druck, sich in Bezug auf ihre (Kosten-) Effizienz zu steigern. Ein beträchtlicher Anteil der Produktionskosten von Solarzellen entfällt auf das notwendige Rohmaterial, welches für industrielle Anwendungen nahezu vollständig aus Silizium besteht. Um den steigenden Anforderungen an das Preis-Leistungsverhältnis nachzukommen, muss somit zum Einen die Menge des teuren Siliziums für eine Zelle minimiert werden und zum Anderen eine möglichst hohe Effektivität der Zellen erreicht werden. Ebenso gilt es, die Kosten zur Herstellung der Substrate so gering wie möglich zu halten. Aus diesem Grund wird bereits seit einiger Zeit multikristallines Silizium zur Produktion von Solarzellen eingesetzt. Dieses besteht aus einem Verbund von kristallinen Körnern und erfordert im Vergleich zu monokristallinem Silizium einen geringeren energetischen Aufwand in der Herstellung.

Die Erhöhung des Wirkungsgrads einer Solarzelle kann durch die Modifikation verschiedener Eigenschaften erreicht werden (zum Beispiel durch Oberflächenpassivierungen, elektrische Kontaktierung und Verschaltung, vorderseitige Entspiegelung, rückseitige Reflektionsbeschichtungen). Die in dieser Arbeit vorgestellte Prozesskette dient der Optimierung des Transmissionsverhaltens der vorderseitigen Oberfläche der Solarzelle.

Die Arbeit greift Ergebnisse aus der Dissertation von Oliver Schultz [Sch05] auf, in welcher die Wirkungsgradsteigerung durch eine hexagonale Anordnung parabelförmiger Ätzgruben auf der Oberfläche multikristalliner Zellen demonstriert wurde. Die Effekte, welche die Erhöhung des Wirkungsgrads hervorrufen, sind eine gesteigerte Transmission aufgrund von Mehrfachreflexionen sowie der sogenannte Light Trapping Effekt. Light Trapping beschreibt die erzwungene Wegverlängerung des Lichts in der Zelle. Dies wird durch Strukturierung im Mikrometerbereich sowie den daraus resultierenden Beugungseffekten erreicht. Die auf diese Weise strukturierten multikristallinen Silizium-Solarzellen erreichten einen Wirkungsgrad von 20,3 %, was noch immer die weltweit höchste Effizienz multikristalliner Zellen darstellt (im Vergleich zu ca. 13-15 % bei industriell hergestellten Standardzellen).

Die hexagonale Texturierung der Oberfläche wurde bisher unter Verwendung eines konventionellen photolithografischen Prozesses realisiert. Mit den in dieser Arbeit genutzten Fertigungstechnologien sollen sowohl die Texturierung als auch die damit zusammenhängenden Prozessschritte kosten- und aufwandsoptimiert werden. Hierzu wird die junge Technologie der Nanoimprint Lithographie (NIL) im Hinblick auf ihre Anwendbarkeit untersucht. Diese Technologie beschreibt ein Verfahren zur massentauglichen Herstellung von Mikro- und Nanostrukturen in Kunststoffen.

Aufgrund der Perodizität der zu strukturierenden Lackschicht wurde die Interferenzlithographie als Verfahren zur Herstellung der Masterstrukturen gewählt. Um ein hexagonales Muster basierend auf der Arbeit von Oliver Schultz zu erzeugen, wurde eine spezielle Variante der Interferenzlithographie untersucht. Die Idee dieser Variante stammt aus den 1970er Jahren, wurde bisher am Fraunhofer ISE jedoch nicht genutzt. Dieses Verfahren nutzt die Interferenz von drei Strahlen und ermöglicht durch einen einstufigen Belichtungsprozess eine hexagonale Strukturierung.

1.2 Gliederung der Arbeit

Das zweite Kapitel fasst die theoretischen Untersuchungen zusammen. Es wird auf grundsätzliche Möglichkeiten der Verringerung der Reflexion von Oberflächen eingegangen und der Light Trapping Effekt erklärt. Die Interferenzlithographie wird in ihrer prinzipiellen Form der Zweistrahl-Interferenz beschrieben. Als besondere Variante wird die Dreistrahl-Interferenz theoretisch untersucht. Hierbei wird auf die Fragestellung der entstehenden Strukturperiode genauer eingegangen. Die Grundlagen und der Forschungsstand der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Nanoimprint Lithographie werden erläutert. Zuletzt werden die Grundlagen des Plasmaätzens sowie die speziellen in der vorliegenden Arbeit verwendeten Plasma-Ätzprozesse theoretisch untersucht. Auf das experimentelle Vorgehen wird im dritten Kapitel eingegangen. Dieser Teil der Arbeit behandelt die einzelnen Prozessschritte der Lithographie, die Strukturreplikation in Silikon, die Nanoimprint Lithographie sowie das Plasmaätzen. Die Kapitel 4 und 5 fassen die Ergebnisse zusammen und diskutieren Möglichkeiten, welche durch die erarbeiteten Resultate eröffnet werden.

2 Theoretischer Teil

2.1 Optische Effekte von Oberflächen für Solarzellen

In diesem Abschnitt werden Oberflächen speziell im Hinblick auf die Optimierung von Solarzellen betrachtet. Hierbei handelt es sich um Effekte, die durch Beschichtung oder Strukturierung von Oberflächen hervorgerufen werden.

2.1.1 Verringerung der Reflexion durch Oberflächenbeschichtung oder -strukturierung

Trifft elektromagnetische Strahlung auf Grenzflächen zwischen Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes, so wird diese teilweise reflektiert, beziehungsweise transmittiert. Der Wert des jeweiligen Anteils wird durch die Brechungsindizes der beiden Medien, den Einfallswinkel der Strahlung, sowie durch die Polarisation der Strahlung definiert. Diese Abhängigkeiten werden durch die Fresnel 'schen¹ Formeln beschrieben. Die Gleichungen 2.1 zeigen die Fresnel Gleichungen für den reflektierten (ρ) beziehungsweise transmittierten (τ) Anteil der Amplituden im TE²-Fall, bei welchem das elektrische Feld (E-Feld) senkrecht zur Einfallsebene schwingt. Die Gleichungen 2.2 beschreiben diesen Zusammenhang für den TM³-Fall, bei welchem das magnetische Feld (H-Feld) senkrecht zur Einfallsebene schwingt.

$$\frac{E_r}{E_i} = \frac{n_i \cos \theta_i - n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} = \rho_{TE} \qquad \frac{E_t}{E_i} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} = \tau_{TE}$$
 (2.1)

$$\frac{E_r}{E_i} = \frac{n_i \cos \theta_t - n_t \cos \theta_i}{n_t \cos \theta_i + n_i \cos \theta_t} = \rho_{TM} \qquad \frac{E_t}{E_i} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} = \tau_{TM}$$
 (2.2)

In den Gleichungen steht der Index i für incident (einfallend), die Indizes r und t für reflected (reflektiert), beziehungsweise transmitted (transmittiert). Die Grösse E steht für die Amplitude des E-Feldes und n für den Brechungsindex. Der Winkel θ beschreibt den

¹Fresnel-Gleichungen: Benannt nach Augustin Jean Fresnel (1788-1827).

²TE: Transversal elektrisch polarisierte Strahlung

³TM: Transversal magnetisch polarisierte Strahlung

Einfallswinkel der Wellenfront zum Lot an den Grenzflächen. Aus diesen Gleichungen lassen sich die Transmittivität t, beziehungweise Reflektivität r bezogen auf die Intensitäten exemplarisch für den TM-Fall nach den Gleichungen 2.3 berechnen.

$$r_{TM} = |\rho_{TM}|^2 \qquad t_{TM} = |\tau_{TM}|^2$$
 (2.3)

Es gibt jedoch einige Oberflächen, wie zum Beispiel bei Solarzellen, Displays, Verglasungen im Baubereich oder Optikkomponenten, an denen Reflexionen unerwünscht sind. Aus diesem Grund wird seit längerer Zeit an Verfahren geforscht, Oberflächen herzustellen oder zu modifizieren, um ihre Transmittivität zu maximieren⁴.

Zu den Möglichkeiten, die Reflexion an Oberflächen zu verringern, gehören beispielsweise:

- dichte Entspiegelungsschichten
- Subwellenlängen-Strukturen
 - poröse Schichten
 - periodische Strukturen (Mottenaugeneffekt)
- Strukturierung mit $\Lambda \gg \lambda$ zur Erzielung von Mehrfachreflexionen

Bei dieser Aufzählung steht Λ für die Strukturperiode und λ für die Wellenlänge des einfallenden Lichts.

Der Einsatz von dichten Entspiegelungsschichten ist die heutzutage am weitesten verbreitete Methode zur Minimierung von Reflexionen an Oberflächen. Im Alltag werden sie bei Brillen und Ferngläsern oder im Labor bei Farbfiltern und Optikkomponenten wie Strahlteilern und Spiegeln angewandt. Entspiegelungsschichten basieren auf der Ausnutzung von destruktiver Interferenz des einfallenden Strahles mit seinem an den Grenzflächen der Entspiegelungsschicht reflektierten Anteilen. Diese Antireflex-Oberflächen können aus einer oder mehreren Schichten hergestellt werden. Hierzu müssen $\frac{\lambda}{4}$ -Schichten (bei Mehrschichtsystemen auch $\frac{\lambda}{2}$ -Schichten) aus Materialien mit angepassten Brechungsindizes auf die zu entspiegelnde Oberfläche aufgebracht werden. Der Name $\frac{\lambda}{4}$ -Schicht rührt daher, dass die Schicht eine Dicke von einem Viertel der Wellenlänge des betrachteten Lichts in dieser besitzen muss. Der optimale Brechungsindex des Beschichtungsmedium kann durch Gleichung 2.4 errechnet werden.

$$n_{Schicht} = \sqrt{n_i n_t} \tag{2.4}$$

Solche Entspiegelungsschichten erzielen breitbandig gute Transmissionswerte. Zur Entspiegelung von Medien mit einem Brechungsindex kleiner 1,9 sind jedoch technisch keine dichten Entspiegelungsschichten verfügbar [Bas95]. Hier müssten diese Schichten einen Brechungsindex kleiner 1,38 besitzen.

⁴Die Firma Carl Zeiss meldete bereits 1936 ein Patent über ein Verfahren zur Herstellung reflektionsmindernder Schichten auf Linsen an [Sma35].

Mehrfachbeschichtungen mit angepassten Brechungsindizes können sehr hohe Transmissionswerte für bestimmte Spektralbereiche erzielen. Der Nachteil ist jedoch die aufwändige Herstellung und ihr winkelabhängiges Reflexionsverhalten. Da auch Schichten mit einem höheren Brechungsindex als der des Substrats verwendet werden, übersteigt die Reflektivität eines Mehrschichtsystems bei bestimmten Winkeln und Wellenlängen sogar die des reinen Substrats.

Die bereits erwähnte Problematik der Einschränkung an dichten Schichten mit kleinen Brechungsindizes kann durch den Einsatz poröser Schichten gelöst werden. Um Schichten mit solch kleinen Brechungsindizes herzustellen, können zum Beispiel Sol-Gel Schichten verwendet, oder poröse Schichten durch Ätzprozesse realisiert werden. Aufgrund ihrer Porösität mit Clustergrößen im Subwellenlängenbereich können diese Schichten mit der Theorie der Effektiven Medien beschrieben werden. Darin wird der Brechungsindex einer Schicht als eine mit den Volumenanteilen der Feststoffe und Luft gewichtete Mittelung derer Brechungsindizes errechnet. Sol-Gel Schichten werden aus einer teils organischen teils anorganischen Lösung hergestellt. Diese Schichten können mittels Tauchbeschichtung, Spray- oder Spincoatuing auf Substrate aufgebracht werden. Bei der Tauchbeschichtung, einem der bedeutensten Verfahren zur Herstellung von Sol-Gel Schichten, wird die Schichtdicke hauptsächlich über die Ziehgeschwindigkeit und die Viskosität der Lösung eingestellt. Sol-Gel Schichten werden zur Herstellung von Antireflex-Gläsern verwendet, welche als Kapselung für Solarzellen dienen. Nach dem Beschichtungsprozess wird die Schicht getrocknet und der organische Anteil der Schicht thermisch ausgetrieben [Mer07] [Hof06]. Zurück bleibt die beispielweise aus Siliziumdioxid bestehende poröse Schicht.

Bei den Möglichkeiten die Reflexionseigenschaften von Oberflächen durch deren Texturierung zu manipulieren, müssen Dimensionsbereiche getrennt voneinander betrachtet werden. Die Bereiche können in die folgenden drei Klassen gegliedert werden:

Klasse 1: $\Lambda \ll \lambda$ (Subwellenlängenbereich)

Klasse 2: $\Lambda \approx \lambda$ (Bereich der diffraktiven Optik)

Klasse 3: $\Lambda \gg \lambda$ (Bereich der refraktiven Optik)

Reflexionsmindernde Effekte bei Strukturen der Klasse 1 mit Perioden im Subwellenlängenbereich basieren darauf, dass das Licht die Struktur als solche nicht mehr auflöst. Dies bedeutet, dass die Strahlung keine Beugung erfährt. Vielmehr kann ebenso die Theorie der effektiven Medien angewandt werden. Im Falle von sinusoidalen Mottenaugenstrukturen kann die Struktur im Querschnitt in diskrete Schichten unterteilt werden. Der Anteil des Feststoffes und der Luft dieser Schichten kann als Treppenfunktion approximiert werden, womit jeder Schicht ein effektiver Brechungsindex zugewiesen werden kann. Wenn nun diese Diskretisierung in infinitesimal kleine Schritte unterteilt wird, ergibt sich ein Brechungsindex-Gradient von der Umgebungsluft zum Substrat hin. Auf diese Weise tritt im Falle eines gegen Null strebenden Brechungsindex-Gradienten keinerlei Reflexion an

Grenzschichten auf⁵. Mottenaugenstrukturen können interferenzlithographisch hergestellt werden [Blä00].

Auf die diffraktiven Effekte der Klasse 2 wird im Abschnitt Light Trapping eingegangen. Die letzte vorgestellte Möglichkeit zur Reflexionsminderung an Oberflächen basiert auf einer Strukturierung im Grössenbereich der Klasse 3. Hier wird das Licht mehrfach reflektiert, und bei jeder Reflexion ein weiterer Teil der Strahlung in das Substrat eingekoppelt. Die Strukturierung in diesem Grössenordnungsbereich erfordert weniger Aufwand und bietet ein größeres Prozessfenster im Vergleich zu einer Strukturierung im Subwellenlängenbereich.

2.1.2 Light Trapping

In der industriellen Herstellung von Solarzellen geht der Trend aus Kostengründen zu dünneren Substraten. Dünnere Substrate führen jedoch zu einer verkürzten optischen Weglänge des Lichts innerhalb der Zelle. Der Begriff Light Trapping beschreibt die erzwungene Wegverlängerung des Lichts innerhalb des Substrats. Diese Verlängerung des Weges bewirkt eine Erhöhung der Absorption und somit eine gesteigerte Quanteneffizienz. Die Verspiegelung der Rückseite einer Zelle stellt einen ersten Ansatz zur Erhöhung der Weglänge dar [Hyl06].

Light Trapping basiert auf der Strukturierung der Solarzellenoberfläche. Hierbei können sowohl refraktive als auch diffraktive Effekte unterschieden werden. Ein Verfahren, welches bereits seit längerer Zeit bei monokristallinem Silizium genutzt wird, ist das Ätzen mit basischem Kaliumhydroxid. Aufgrund der Kristallorientierung und der unterschiedlichen Ätzraten der Kristallebenen bilden sich pyramidenförmige Strukturen aus. Die Seitenflächen der Pyramiden laufen somit unter einem spezifischen Winkel von 54,7° zusammen. Die sogenannten Random Pyramids können unter Verwendung dieser Tatsache auf sehr einfache Art und Weise hergestellt werden [Lam90]. Die aus einer solchen Texturierung resultierende Wegverlängerung des Lichts basiert hauptsächlich auf refraktiven Effekten. Diese Technologie kann jedoch aufgrund der verschiedenen Kristallorientierungen nicht auf multikristallines Silizium übertragen werden.

Es können auch diffraktive Effekte (Strukturierung der Klasse 2, siehe Abschnitt 2.1.1) genutzt werden, um die gewünschte Wegverlängerung zu erreichen. Dies kann über ein auf der Oberfläche der Zelle aufgebrachtes Submikrometer-Gitter realisiert werden [HM95]. Über die Beugungswinkel und -effizienzen kann hier die Wegverlängerung der jeweiligen Anteile der transmittierten Strahlung errechnet werden. Die Gittergleichung 2.5 beschreibt die Beugungswinkel der ausbreitungsfähigen Ordnungen. Hierbei ist α der Ausfallswinkel, m die Beugungsordnung, λ_{Si} die betrachtete Wellenlänge im Silizium und Λ die Gitterkonstante.

⁵Hierzu müssten die Gradientenstrukturen unendlich lang sein.

$$\sin(\alpha) = \frac{m\lambda_{Si}}{\Lambda} \tag{2.5}$$

Es kann ferner eine über die Beugungseffizienten gewichtete Mittelung über die Beugungswinkel erstellt werden und somit eine Aussage über die effektive Wegverlängerung des Lichts in der Zelle gemacht werden. Hierbei ergibt der Kehrwert des Cosinus des errechneten mittleren Beugungswinkels α_{mittel} den Faktor der erhaltenen Wegverlängerung. Bei dieser Betrachtung wird die Reflektion an der hinteren Grenzfläche vernachlässigt. An dieser zweiten Grenzfläche kommt es im Falle von Silizium ab einem Einfallswinkel von 15,2° zu innerer Totalreflektion⁶.

2.1.3 Wertung der verschiedenen Ansätze

Entscheidend für die Tauglichkeit der vorgestellten Verfahren zur Verringerung der Reflektion an Oberflächen, ist ihr Verhalten im solaren Spektrum. Dieses umfasst einen Wellenlängenbereich von 300 nm bis 2,5 μm . Dieser Bereich kann jedoch eingeschränkt werden, da in der vorliegenden Arbeit Silizium als Substratmaterial betrachtet wird. Dieses besitzt bei 300 K eine Bandlücke (E_{Gap}) von etwa 1,1 Elektronenvolt. Aus dieser Eigenschaft und der Lichtgeschwindigkeit c folgt aus Gleichung 2.6 für das von Siliziumsolarzellen nutzbare solare Spektrum eine maximale Wellenlänge (λ_{max}) von 1,13 μm . Somit kann der nutzbare Spektralbereich auf 300 nm bis 1,13 μm eingeschränkt werden. Die Brechzahl von Silizium ändert sich im Bereich von 300 nm bis 1,13 μm zwischen 3,5 im infraroten und bis zu 7,3 im ultravioletten Spektralbereich.

$$\lambda_{max} = \frac{hc}{E_{Gap}} \tag{2.6}$$

Dichte Entspiegelungsschichten sind in ihrer Herstellung sehr gut erforscht. Aufgrund der Reflektivitätseigenschaften von Mehrschichtsytemen für ein solch breites Spektrum scheiden diese als Anwendungsmöglichkeit aus. Betrachtet man den hohen Brechungsindex von Silizium und den aus Gleichung 2.4 resultierenden Brechungsindex von 1,95 für ein Einschicht-Beschichtungsmedium, so können poröse Schichten für diese Anwendung ebenfalls ausgeschlossen werden. Als $\frac{\lambda}{4}$ -Schichten werden standardmässig Siliziumnitrid oder Siliziumdioxid verwendet. Silziumnitrid besitzt beispielsweise einen Brechungsindex von 2 und kann mittels PECVD⁷ aufgebracht werden. Um mit diesem Material eine $\frac{\lambda}{4}$ -Schicht zu realisieren, müsste diese demnach eine Dicke von etwa 70 nm haben⁸. Siliziumnitrid

 $^{^6\}mathrm{Hierbei}$ wird eine Wellenlänge von 680 nm und ein Brechungsindex in Silizium von 3,8 betrachtet

⁷engl. Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition: Plasmaunterstützte Dampfphasenabscheidung.

 $^{^8}$ Bei dieser für den senkrechten Einfall durchgeführten Betrachtung wurde eine Designwellenlänge von 550~nm gewählt. Bei etwa dieser Wellenlänge befindet sich die maximale Intensität des solaren Spektrums.

wie auch Siliziumoxid besitzen des Weiteren gute Oberflächenpassivierungseigenschaften. Dichte Entspiegelungsschichten ermöglichen es jedoch nicht Nutzen aus dem Light Trapping Effekt zu ziehen.

Submikrometer-Strukturen zeichnen sich durch gute Eigenschaften bezüglich ihres Reflexionsverhaltens aus. Diese Strukturierung in das Silizium zu übertragen würde sich jedoch als aufwändig darstellen.

Die in der vorliegenden Arbeit gewählte Strukturierung der Oberfläche mit einer hexagonalen Anordnung paraboloider Ätzgruben wurde mit einer Strukturperiode Λ von 8 μm durchgeführt und befindet sich somit in einem Bereich zwischen den in Abschnitt 2.1.1 vorgestellten Klassen 2 und 3(siehe rechter Teil der Abbildung 2.1). In dieser Grössenordnung treten sowohl geometrisch-, wie auch wellenoptisch beschreibbare Effekte bei der Reflexion, beziehungsweise Transmission auf. Beide unterstützen den Effekt des Light Trappings. Aufgrund der Grössenordnung oberhalb des Submikrometerbereichs lassen sich stabile und reproduzierbare Prozesse einstellen.

Durch die Texturierung der Oberfläche in der hier betrachteten Grössenordnung wird eine breitbandige Reflexionsminderung erzielt. In Abbildung 2.1 werden die Reflektivitäten verschiedener Oberflächensysteme verglichen. Zu der breitbandigen Reflexionsminderung kommt, im Gegensatz zu den dichten Entspiegelungsschichten, als weiterer positiver Faktor der Effekt des Light Trappings bei dieser Art der Oberflächenmodifikation hinzu. Ferner kann die Reflektivität dieser strukturierten Oberfläche durch eine über PECVD aufgebrachte Passivierungsschicht weiter gesenkt werden.

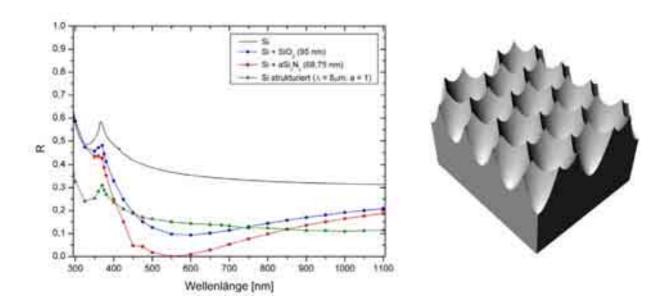


Abbildung 2.1: Links: Simulierte Reflektivitäten in Abhängigkeit der Wellenlänge für bestimmte Oberflächensysteme bei senkrechtem Einfall. Bei Si(der durchgezogenen Linie) handelt es sich um eine reine Siliziumoberfläche. SiO2 und aSi $_x$ N $_x$ stellen $\frac{\lambda}{4}$ -Schichten aus Siliziumoxid, beziehungsweise Siliziumnitrid auf Silizium dar. Bei dem in dieser Arbeit betrachteten Ansatz (im Schaubild Si strukturiert) wird eine mit hexagonal angeordneten Parabeltöpfen strukturierte Oberfläche zu Grunde gelegt. Die Periode Λ hierbei beträgt 8 μ m und das Aspektverhältnis a ist 1. Diese Texturierung ist im rechten Teil der Abbildung in einem CAD-Modell veranschaulicht. Quelle: Marcel Pfeifer, laufende Diplomarbeit am Fraunhofer ISE.

2.2 Interferenzlithographie

Im folgenden Abschnitt werden die Grundlagen der Interferenzlithographie behandelt. Es wird auf Freiheitsgrade und Einschränkungen der Strukturgeneration bei der Zweistrahl-Interferenzlithographie eingegangen. Abschließend werden Möglichkeiten durch die Interferenz von drei Wellen erörtert. Diese ermöglicht die Herstellung rotationssymmetrischer hexagonaler Gitter, welche für die spätere Ätzmaskenstrukturierung angewandt werden sollen.

2.2.1 Grundlagen

Der aus dem altgriechischen stammende Ausdruck *Lithographie*⁹ beschreibt das Replikationsverfahren des Steindrucks. Dieses etablierte sich Ende des 18. Jahrhunderts, und diente als Verfahren zur Vervielfältigung von Texten. Eine neuere Form der Lithographie ist die Photolithographie, welche essentiell für die moderne Technik geworden ist. Dieses Verfahren basiert auf der photochemischen Umwandlung eines Lackes unter Bestrahlung und wuchs mit dem Voranschreiten der Mikroelektronik. Die für bestimmte Wellenlängen (meist im UV-Bereich) sensitiven Lacke, auch Photoresists genannt, werden in die zwei Klassen von Positiv- und Negativresists unterteilt. Der Unterschied dieser beiden Arten spiegelt sich in der Löslichkeit von belichteten, beziehungsweise unbelichteten Bereichen bei der Entwicklung wieder. Der prinzipielle Unterschied des Verhaltens bei einer Belichtung und anschließender Entwicklung der beiden Resisttypen ist in Abbildung 2.2 zu sehen. Bei Po-

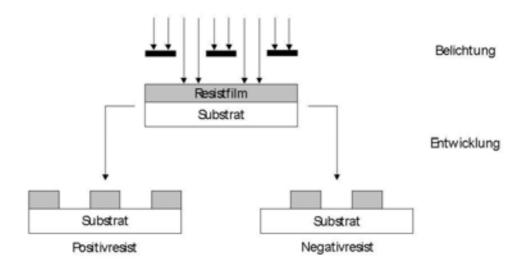


Abbildung 2.2: Der Unterschied des Entwicklungsverhaltens von Positiv- und Negativresists am Beispiel einer Maskenbelichtung.

⁹Altgriechisch: $\lambda\iota\theta o\varsigma$ (lithos): Stein, $\gamma\rho\alpha\varphi\varepsilon\iota\nu$ (graphein): schreiben.

sitivresists werden belichtete Bereiche durch eine Verringerung der molaren Masse in einem basischen Entwickler löslich. Bei Negativresists ist nach dem Belichtungsprozess ein sogenannter "Post-Exposure-Bake"¹⁰ notwendig, bei welchem in den belichteten Regionen eine thermisch aktivierte Vernetzung der Moleküle stattfindet. Somit werden die belichteten Bereiche aufgrund der Verlängerung der Molekülketten unlöslich im Entwicklerbad.

Die verbreitetste Methode der Photolithographie ist die Maskenlithographie. Diese Art der Lithographie basiert auf dem Schattenwurf einer Maske und ist das Standardverfahren zur Herstellung Strukturen größer 1 μm in der Mikrosystemtechnik. Man unterscheidet bei der Maskenlithographie zwischen Kontakt- und Proximitybelichtung. Bei der Proximitybelichtung ist die Maske nicht in direktem Kontakt mit dem Resist. Dieser Abstand der Maske von der Oberfläche führt, aufgrund von Beugungseffekten, zu einer Verringerung der Auflösung. Wegen der geringeren Verschmutzung der Maske bei diesem Verfahren besitzen Masken hier eine höhere Lebensdauer als bei der Kontaktbelichtung. Die Auflösung der Maskenlithographie ist grundsätzlich durch die Wellenlänge der verwendeten Strahlung und des Abstands der Maske vom Resist begrenzt. Gleichung 2.7 beschreibt die minimale Auflösung, wobei b_{min} die kleinstmögliche Strukturbreite, d_{Prox} der Abstand der Maske vom Resist und λ die Wellenlänge der verwendeten Strahlung ist [Mes00].

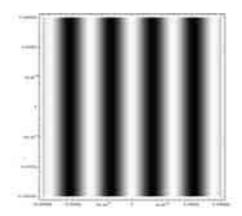
$$b_{min} = 1,5\sqrt{d_{Prox}\lambda} \tag{2.7}$$

Um Strukturen im Submikrometer-Bereich herzustellen, werden in der Halbleiterindustrie abbildende Belichtungsverfahren angewandt. Diese sogenannte Projektionslithographie nutzt optische Komponenten, um die Maskenstruktur zu verkleinern. Der Maßstab der Verkleinerung beträgt meist 10:1 oder 5:1 [Mes00]. Zu dem auflösungsbegrenzenden Faktor der Wellenlänge, welcher auch bei der Standard-Maskenlithographie eine wichtige Rolle spielt, kommt hier die numerische Apertur N_A des Abbildungssytems hinzu. Aus dem Prinzip der Projektion der Maske folgt eine Verringerung der Tiefenschärfe [MM97]. Die Tiefenschärfe hängt ebenfalls von der Qualität des optischen Systems ab.

Interferenzlithographie nutzt die Superpositionseigenschaften kohärenter¹¹, monochromatischer, elektromagnetischer Wellen. Um die Bedingungen der Kohärenz und der Singularität einer einzelnen Wellenlänge zu erfüllen, wird die von einem Laser emittierte Strahlung genutzt. Der Laserstrahl wird durch einen Strahlteiler in zwei Strahlen gleicher Intensität geteilt, welche nach Aufweitung auf der belackten Probe überlagert werden. Bei der Überlagerung von zwei Wellen auf der Oberfläche einer Probe besitzen diese unterschiedliche Weglängen zu verschiedenen Punkten in der Probenebene. Dieser Gangunterschied führt zu konstruktiver, beziehungsweise zu destruktiver Interferenz und somit zu einer sich periodisch fortsetzenden Modulation der Intensität. Abbildung 2.3 zeigt das resultierende Streifenmuster, welches bei der Überlagerung von zwei Strahlen in den photoempfindlichen

 $^{^{10}\}mbox{Post-Exposure-Bake:}$ Thermischer Vernetzungsprozess nach der Belichtung.

¹¹Kohärenz bedeutet eine kontinuierliche Phasenbeziehung zweier Teilwellen. Man unterscheidet zeitliche und räumliche Kohärenz.



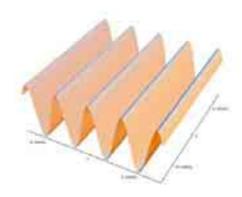


Abbildung 2.3: Simlulation der entstehenden Intensitätsverteilung bei der Überlagerung zweier Kugelwellen (vgl. Kapitel 2.1.2). Links ein Kontur-Plot, rechts ein 3D-Plot. Der Einfallswinkel der Einzelstrahlen zum Lot beträgt jeweils 1,5° und die verwendete Wellenlänge 363,8 nm. Die sich ergebende Periode liegt dadurch bei 6,92 μm. Die bei dieser Rechnung zu Grunde liegenden Zusammenhänge werden in Kapitel 2.2.2 erläutert.

Lack übertragen wird. Nach einem anschließenden Entwicklungsprozess wird je nach Wahl eines Positiv- oder Negativresists, ein negatives oder positives Abbild der Intensitätsverteilung als Oberflächenrelief hinterlassen. Dieses Strukturierungsverfahren bringt in vielerlei Hinsicht Vorteile mit sich. Es können große Flächen in einem parallelen Prozess strukturiert werden, ohne dass auf Effekte wie "Stitching "12 oder extrem lange Prozesszeiten Rücksicht genommen werden muss. Die Parallelität des Prozesses äussert sich dadurch, dass im Vergleich zu seriellen Verfahren wie dem Elektronenstrahl-Schreiben bei der Interferenzlithographie eine komplette Probe zeitgleich ganzflächig strukturiert wird. Die theoretisch mit einem Argon-Ionen-Laser (betrieben bei einer Wellenlänge von 363,8 nm) minimal herstellbare Strukturperiode an Luft beträgt 181,9 nm. Da es sich hierbei um den Grenzfall des streifenden Einfalls der beiden Teilstrahlen handelt, ist dies in der Praxis nicht realisierbar. Perioden im Bereich von 200 nm sind allerdings herstellbar. Es können auch Kombinationen von Strukturen durch Mehrfachbelichtungen hergestellt werden. Hierbei besteht die Möglichkeit der Überlagerung von periodischen und aperiodischen stochastischen Strukturen. Der Prozess der Interferenzlithographie an sich ist zwar kostenaufwändig, kann jedoch durch Replikationsschritte im Anschluss aufgewogen werden. Dazu wird die strukturierte Oberfläche mit einer dünnen Schicht eines leitenden Materials beschichtet, um diese Anschließend durch einen Galvanikprozess metallisch zu hinterfüttern [Mic05]. Danach wird die belichtete Probe entfernt und es verbleibt ein Negativ (meist aus Nickel) der ursprünglichen Probe. Dieses Negativ kann wiederum in weitere metallische Werkzeuge abgeformt werden. Mit diesen sogenannten Shims kann beispielsweise in einem Heißprägeprozess die Struktur kostengünstig in Kunststoffe übertragen werden.

¹²stitching: engl.: Versatz, der auftritt, wenn strukturierte Bereiche aneinander gesetzt werden.

Es gibt allerdings auch Einschränkungen der Interferenzlithographie. Durch das sinusoidale Interferenzmuster ist es nicht möglich jede beliebige Geometrie zu erzeugen. Auf die Freiheitsgrade bei der Geometrieerzeugung wird im folgenden Kapitel weiter eingegangen. Ein weiteres Problem stellen die extrem hohen Stabilitätsbedingungen an den Aufbau dar. Mechanische Stabilität ist ein wichtiger Faktor für eine reproduzierbare Strukturgenerierung. Um den Laser, den optischen Aufbau und die Probe von Schwingungen zu entkoppeln, werden am Fraunhofer ISE schwingungsgedämpfte optische Tische sehr großer Massenträgheit genutzt. Ebenso muss auf thermische Stabilität geachtet werden, da sich der Brechungsindex der Luft mit Temperaturschwankungen ändert, was wiederum zu Verschiebungen des Interferenzmusters auf der Probe führt. Luftbewegungen im Allgemeinen sind zu vermeiden, weshalb die Interferenzlithographie nicht unter Reinraumbedingungen durchgeführt werden kann. Der dortige laminare Luftstrom würde eine reproduzierbare Belichtung nicht zulassen. Eine konstante, relativ hohe Luftfeuchtigkeit von idealerweise 45% wird vom Hersteller empfohlen [Mic07], da für die in der vorliegenden Arbeit verwendeten DNQ¹³- Positivresists zur photochemischen Wolff-Umwandlung Wassermoleküle benötigt werden [MM97].

2.2.2 Zweistrahl-Interferenzlithographie

Der prinzipielle Aufbau für Zwei-Wellen-Interferenzlifographie ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Unter der vereinfachenden Annahme von ebenen Wellen lässt sich der Zusammenhang zwischen der sich ergebenden Strukturperiode Λ , der verwendeten Wellenlänge λ und dem Einfallswinkel α der beiden Teilstrahlen zum Lot durch Gleichung 2.8 darstellen.

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2\sin\alpha} \tag{2.8}$$

Die in Abbildung 2.4 gezeigte Kombination von Linse und Raumfilter (engl. Pinhole) ist ein essentielles Element im optischen Aufbau. Durch die Wahl der Brennweite der Linsen wird die Aufweitung des zuvor kollimierten Laserstrahls in der Probenebene definiert. Aufgrund der Gauß schen Intensitätsverteilung innerhalb des emittierten Laserstrahls wird so festgelegt, wie groß der Intensitätsabfall zum Rand einer Probe ist. Dies bestimmt somit die Homogenität der resultierenden Belichtungsintensität.

Der Raumfilter eliminiert Störungen im Wellenfeld. Diese können zum Beispiel durch Streuung an Staubkörnern oder Degradationen in Optikkompenten hervorgerufen werden. Abbildung 2.5 zeigt schematisch die Funktion eines Raumfilters.

Die Abbildungen der berechneten Intensitätsverteilungen bei der Überlagerung von Wellen basieren auf Berechnungen unter Verwendung der Annahme von Kugelwellen. In der

¹³DNQ-Positivresists: Photolacke aus Diazonaphtochinon (photoaktive Komponente) in Novolakharz (Kunststoffmatrix) und organischen Lösungsmitteln.

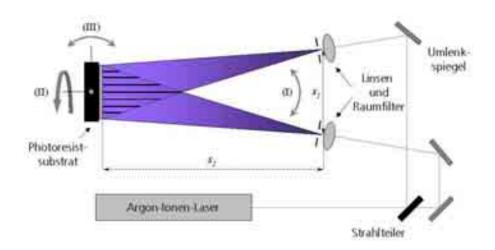


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau zur Interferenzlithographie. Der Laserstrahl wird aufgeteilt, die Teilstrahlen werden über Spiegel ausgerichtet und mittels Linsen aufgeweitet. Auf der Probe werden die aufgeweiteten Strahlen überlagert.

Realität handelt es sich um eine vom Laser ausgehende ebene Welle, die durch das fokussieren des kollimierten Strahls durch eine Linse und das anschließende Filtern an einem Pinhole eine sphärische Wellenfront erhält. Durch diese sphärische Wellenfront variiert in Wirklichkeit die Periode der hergestellten Strukturen vom Zentrum her nach außen auf der Probe. Da der Radius dieser Krümmung jedoch sehr groß ist, ist dieser Unterschied der Periode vernachlässigbar. Aus diesem Grund darf die in Gleichung 2.8 errechnete Periode als globale Periode der Struktur betrachtet werden.

Gleichung 2.9 beschreibt eine elektromagnetische Kugelwelle [Hec02]. Hier steht r für den Radius, $A_{s,p}$ für die Amplitude der s- oder p-polarisierten Welle und k für deren Wellenzahl.

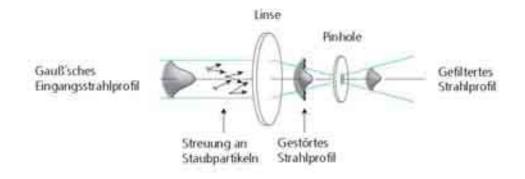


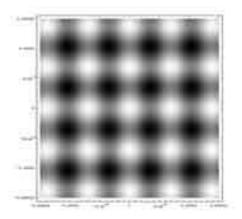
Abbildung 2.5: Wirkprinzip eines Raumfilters.

$$\psi(r) = \frac{A_{s,p}}{r} e^{ikr} \tag{2.9}$$

Das Intensitätsmuster zweier überlagerter Wellen lässt sich durch Gleichung 2.10 für Punkte mit den Koordinaten (x,y) auf der Probenoberfläche berechnen. Dabei steht der Radius r für die jeweilig zurückgelegte Weglänge der Wellen zu diesen Punkten auf der Probenoberfläche. Aus dieser Gleichung folgt, dass die Intensität mit Sinus zum Quadrat variiert.

$$I(x,y) = |\psi_1(r) + \psi_2(r)|^2$$
(2.10)

Trotz des sinusoidalen Interferenzmusters gibt es Freiheitsgrade, um die beim Belichtungsprozess entstehenden Geometrien zu manipulieren. Diese Freiheitsgrade sind durch (I), (II) und (III) in Abbildung 2.4 dargestellt. Hierbei markiert (I) den Winkel zwischen den beiden Strahlen, über den die Periode festgelegt wird. (II) zeigt die Möglichkeit einer Drehung des Probenhalters. Diese Möglichkeit kann bei Mehrfachbelichtungen genutzt werden. Wie bereits gezeigt wurde, entsteht nach einfacher Belichtung eine linienförmige Intensitätsverteilung. Wenn nun die Probe nach der ersten Belichtung um 90° gedreht wird, entsteht im Resist eine Überlagerung zweier Liniengitter. Die Simulation der resultierenden Intensitätsverteilung ist in Abbildung 2.6 zu sehen. Ein kritischer Punkt bei einer zweifachen Belichtung ist die Anpassung der Parameter der zweiten Belichtung. Der Freiheitsgrad (III) stellt die Möglichkeit einer Verkippung des Probenhalters dar. Bei dieser Verkippung bleibt die Probenebene senkrecht zur Tischebene. Durch diese Schrägstellung können prismatische oder "geblazete" Strukturen hergestellt werden.



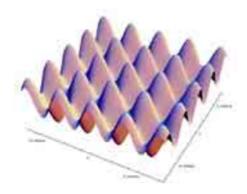


Abbildung 2.6: Berechnung der Intensitätsverteilung von zwei um 90° zueinander gedrehten Zweistrahl-Belichtungen. Links ein Kontur-Plot, rechts ein 3D-Plot.

¹⁴Blaze grating: Ein Gitter, das durch seine Asymmetrie der Elementarzelle mehr Energie in eine bestimmte Beugungsordnung lenkt.

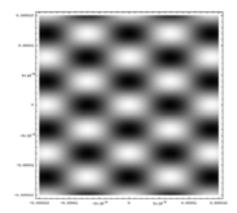
2.2.3 Dreistrahl-Interferenzlithographie

Für die Aufgabenstellung der Oberflächenstrukturierung multikristalliner Solarzellen zur Minimierung der Reflexion ist eine maximale Dichte der Ätzgruben erstrebenswert. Diese wird durch eine hexagonale Anordnung erzielt. Um ein hexagonales Gitter mit Zweistrahl-Interferenz herzustellen, müsste eine Probe dreifach mit einer Halterdrehung um jeweils 60° belichtet werden. Dies ist in der Praxis jedoch nicht möglich, da bei der dritten Drehung das Zentrum der Probe nicht exakt an der gleichen Stelle bleibt und somit eine Modulation der Periode über die Probe nicht vermeidbar ist. Es ist allerdings möglich ein pseudohexagonales Muster mit zwei Strahlen herzustellen. Hierbei wird die Probe nach der ersten Belichtung um 60°gedreht. Das resultierende Muster lässt sich mit zwei Gittervektoren gleichen Betrags aufbauen, welche einen Winkel von 60° einschließen. Somit handelt es sich auch hier um ein hexagonales Muster. Die Intensität eines Maximums fällt allerdings nicht rotationssymmetrisch um diesen Extremwert ab. Aufgrund dessen wird diese Art hexagonaler Gitter im weiteren Verlauf als pseudo-hexagonal benannt.

Um ein hexagonales Gitter zu erzeugen, welches das Kriterium der Rotationssymmetrie erfüllt, kann die Interferenz von drei Strahlen genutzt werden. Ein Vorteil, der aus dieser Art der Belichtung hervorgeht, ist, dass ein einstufiger Belichtungsschritt ausreicht, um eine hexagonale Gittersymmetrie herzustellen. Somit müssen nicht zwei Liniengitter überlagert werden, die in ihrer Tiefe aneinander angepasst werden müssen. Abbildung 2.7 zeigt sowohl die Verzerrung des mit zwei Strahlen hergestellten pseudo-hexagonalen Musters, wie auch das Ergebnis der Berechnung einer Überlagerung von drei Wellen. Die Punktquellen, von denen aus die Kugelwellen propagieren, sind hierbei in einem gleichseitigen Dreieck angeordnet. Die Intensitätsverteilung für diesen Fall kann durch Gleichung 2.11 berechnet werden.

$$I(x,y) = |\psi_1(r) + \psi_2(r) + \psi_3(r)|^2$$
(2.11)

Bei der Überlagerung dreier Wellen ist unter Anderem auf die Vergrößerung der Periode im Vergleich zum Linienmuster bei der einmaligen Belichtung mit zwei Strahlen zu achten. Hierzu können die Abbildungen 2.3 und 2.7 verglichen werden. In beiden Berechnungen beträgt der Abstand der Punktquellen zur Probenebene 3,5 m, der Abstand zwischen den Punktquellen 18,4 cm. Diese Grössen entsprechen den im experimentellen Teil verwendeten Abständen der Pinholes. Bei den berechneten Intensitätsverteilungen stellt sich im Falle zweier überlagerter Wellen eine Periode von 6,92 μm ein. Im Falle der Überlagerung von drei Wellen ergibt sich eine Periode von 8 μm . Die Erklärung dieses Phänomens ist im folgenden Kapitel dargestellt.



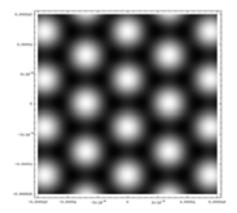


Abbildung 2.7: Kontur-Plots errechneter Intensitätsverteilungen. Links zwei um 60° zueinander gedrehte Zweistrahl-Belichtungen. Rechts die Überlagerung von drei Wellen.

2.2.4 Mathematische Herleitung der resultierenden Perioden

Um die interferenzlithographisch generierten Strukturperioden mathematisch zu erfassen, kann der Formalismus des reziproken Gitters aus der Festkörperphysik angewandt werden [Blä00]. In einem dreidimensionalen Kristall lassen sich von einem Gitterpunkt aus drei linear unabhängige Vektoren finden, die zu drei benachbarten Atomen zeigen. Diese Vektoren werden primitive Gittervektoren genannt. In der Festkörperphysik kann einem Kristallgitter ein sogenanntes reziprokes Gitter zugeordnet werden. Vorraussetzung hierfür ist ein sich periodisch fortsetzendes Gitter, dessen Atome sich an Stellen befinden, die sich als Linearkombination der primitiven Gittervektoren beschreiben lassen. Gleichung 2.12 zeigt diese Vorschrift im zweidimensionalen Fall eines Oberflächengitters. Sämtliche weiteren Betrachtungen werden lediglich für den für diese Herleitung relevanten Fall zweidimensionaler Gitter angestellt. Die Gitterpunkte, zu denen man durch Translationen \vec{T} gelangt, werden durch die primitiven Vektoren im Ortsraum \vec{a} und \vec{b} , die das Gitter aufspannen, und die Variablen r und s (aus der Menge der ganzen Zahlen) beschrieben [Hei02]. Abbildung 2.8 zeigt ein solches Gitter für senkrecht aufeinander stehende Vektoren \vec{a} und \vec{b} gleichen Betrags.

$$\vec{T} = r\vec{a} + s\vec{b} \tag{2.12}$$

Das reziproke Gitter eines Kristallgitters wird durch die Vektoren $\vec{k_x}$ und $\vec{k_y}$ aufgespannt. Die mathematische Vorschrift, um von den Gittervektoren im Ortsraum zu den reziproken Vektoren im sogenannten k-Raum zu gelangen, wird durch die Gleichungen 2.13 erfüllt [Mes02]. Der Vektor $\vec{e_z}$ beschreibt den Einheitsvektor in z-Richtung.

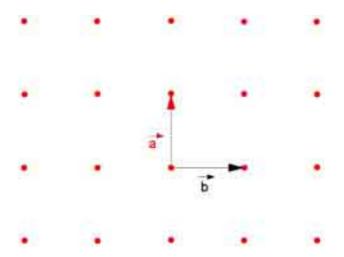


Abbildung 2.8: Ein durch Linearkombinationen der Vektoren \vec{a} und \vec{b} aufgespanntes Gitter im Ortsraum.

$$\vec{k_x} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{e_z}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{e_z})} \qquad \vec{k_y} = 2\pi \frac{\vec{e_z} \times \vec{a}}{\vec{b} \cdot (\vec{e_z} \times \vec{a})}$$
(2.13)

Analog zur Festkörperphysik, bei der durch ein bestehendes Kristallgitter mögliche Linearkombinationen von Vektoren im reziproken Raum definiert werden, wird bei der Interferenzlithographie die Transformation der Gittervektoren in die entgegengesetzte Richtung durchgeführt. In diesem Fall wird durch die Wellenvektoren der überlagerten Strahlen im reziproken Raum ein Oberflächengitter im Ortsraum generiert.

Auf diese Weise lässt sich durch die Projektion der Wellenvektoren der Laserstrahlen in die xy-Ebene der Probenoberfläche sowohl die Ausrichtung, wie auch die Periode der entstehenden Strukturen berechnen. Diese Berechnung wird im Folgenden für die Überlagerung von drei Wellen durchgeführt.

Im Zentrum der Probenebene liegen die Projektionen der einfallenden Strahlen, wie in Abbildung 2.9 dargestellt, bezüglich zueinander.

Die Vektoren $\vec{k_1}$, $\vec{k_2}$ und $\vec{k_3}$ stellen hierbei die Wellenvektoren der drei einfallenden Strahlen dar. $\triangle \vec{k_1}$, $\triangle \vec{k_2}$ und $\triangle \vec{k_3}$ sind jeweils die Überlagerungen (Differenzvektoren) zweier Wellen. Da sich $\triangle \vec{k_3}$ als Linearkombination der beiden anderen Differenzvektoren darstellen lässt, kann die weitere Rechnung mit $\triangle \vec{k_1}$ und $\triangle \vec{k_2}$ durchgeführt werden. In dem Fall, dass die Pinholes in einem gleichseitigen Dreieck angeordnet sind, lassen sich die Differenzvektoren mit den Gleichungen 2.14 und 2.15 berechnen.

$$|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \tag{2.14}$$

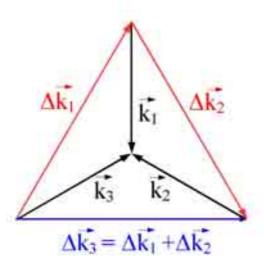


Abbildung 2.9: Projektion der Wellenvektoren auf die Probenebene. Ebenso dargestellt die Differenzvektoren.

$$\Delta \vec{k_1} = \begin{pmatrix} \sin(60^\circ) \\ \cos(60^\circ) + 1 \end{pmatrix} |\vec{k_{xy}}| \qquad \Delta \vec{k_2} = \begin{pmatrix} \sin(60^\circ) \\ -\cos(60^\circ) - 1 \end{pmatrix} |\vec{k_{xy}}|$$
 (2.15)

Gleichung 2.14 beschreibt den Betrag des Wellenvektors des einfallenden Laserstrahls in Abhängigkeit der Wellenlänge. Die Gleichungen 2.15 ergeben die Werte der Differenzvektoren in der Probenebene. Die Differenzvektoren beschreiben jeweils die Interferenz von zwei der drei Wellen. Um die Differenzvektoren berechnen zu können, muss der Betrag der Projektion der k-Vektoren auf die Probenebene $|\vec{k}_{xy}|$ gebildet werden. Mit den errechneten Differenzvektoren lassen sich, analog zu den Gleichungen 2.13, die hierzu reziproken Gittervektoren im Ortsraum errechnen. Abbildung 2.10 zeigt das über Linearkombinationen der so errechneten Gittervektoren aufgespannte Gitter.

Das Ergebnis dieser Rechnung zeigt die resultierende hexagonale Form. Wird nun der Betrag der primitiven Gittervektoren gebildet, erhält man als Ergebnis die Strukturperiode Λ . Die derartige Berechnung der Periode für einen Abstand der Probenebene von den Pinholes von 3,5 m und einen Pinholeabstand von 18,4 cm ergeben für eine Überlagerung von zwei Wellen 6,93 μm und bei drei Wellen 7,99 μm . Wird bei allgemeiner Rechnung berücksichtigt, dass im Falle der Überlagerung von zwei Wellen nicht exakt die Probenmitte, sondern die Stelle der Probenmitte des Dreistrahl-Falles betrachtet wird, lässt sich Gleichung 2.16 als exakter Zusammenhang des Verhälntisses der resultierenden Perioden herleiten. Die komplette Herleitung ist im Anhang aufgeführt.

$$\frac{\Lambda_{3 \text{ Wellen}}}{\Lambda_{2 \text{ Wellen}}} = \frac{2}{\sqrt{3}} \tag{2.16}$$

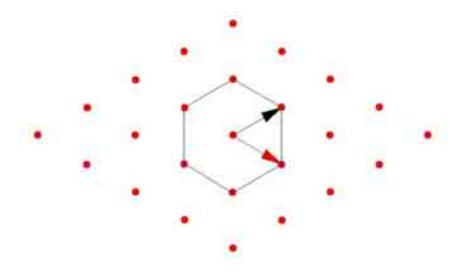


Abbildung 2.10: Das durch Linearkombinationen der primitiven Gittervektoren im Ortsraum durch Überlagerung dreier Wellen erzeugte hexagonale Gitter.
Ebenso eingezeichnet ist eine mögliche Elementarzelle.

2.2.5 Einfluss der Polarisation der überlagerten Strahlen

Die vom Laser emittierte Strahlung ist linear polarisiert. Werden beispielsweise zwei spolarisierte Strahlen überlagert, interferieren sie mit ihrem vollen Betrag. Wenn einer der beiden Strahlen einen p-polarisierten Anteil besitzt, wirkt dieser Anteil ohne zu interferieren auf die komplette Oberfläche (der sogenannte Flutbelichtungs- oder Offsetanteil). Um die Polarisationsrichtung des Laserstrahls zu beeinflussen, wird eine $\frac{\lambda}{2}$ -Platte eingesetzt. Diese verändert die Polarisation in Abhängigkeit ihrer Drehung um die Strahlachse. Da bei einer Drehung der Polarisation der s-Anteil sinkt, wird die Amplitude der resultierenden Struktur geringer. Aufgrund der gleichbleibenden Gesamtenergie¹⁵ der beiden Strahlen, ist die wirkende Dosis im Mittel konstant. Dieser Zusammenhang wird in Abbildung 2.11 anhand der Überlagerung zweier Wellen gezeigt.

Ein komplexerer Zusammenhang der Polarisationen der Strahlen und des entstehenden Intensitätsmusters stellt sich bei der Überlagerung von drei Wellen dar. Hierbei lässt sich über die Schwingungsrichtungen der Strahlen nicht nur der Offset und die Amplitude des Musters einstellen, sondern es entstehen unterschiedliche Strukturformen. Abbildung 2.12 zeigt verschiedene Strukturen bei ausgewählten Winkelkonfigurationen. Die Möglichkeit der Variation der entstehenden Geometrie wird besonders bei den Fällen gleicher Polarisation aller Strahlen und jeweiliger Verschiebung der Schwingungsrichtung um 60° deutlich. Bei diesen Bedingungen entstehen zueinander inverse Intensitätsverteilungen. Somit ist es bei der Dreistrahl-Interferenzlithographie möglich, in einem bestehenden Aufbau lediglich

 $^{^{15}}$ Hierbei werden Reflexionen und Absorption an der $\frac{\lambda}{2}$ -Platte vernachlässigt.

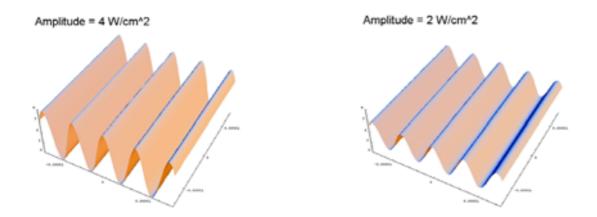


Abbildung 2.11: Berechnung des Einflusses der Polarisationsdrehung auf die Intensitätsverteilung. Links sind beide Teilstrahlen s-polarisiert. Rechts besitzt einer der beiden Strahlen eine Polarisationsdrehung von 60°. Diese Polarisationsdrehung bewirkt eine Halbierung der Amplitude der Intensität.

durch Drehung zweier $\frac{\lambda}{2}$ -Platten um $\pm 60^{\circ}$ das Negativ der vorherigen Strahlungsverteilung auf eine Probe aufzubringen, und somit nahezu inverse Strukturen herzustellen¹⁶. Dieser Zusammenhang wurde im experimentellen Teil dieser Arbeit nachgewiesen (siehe Kapitel 3.1).

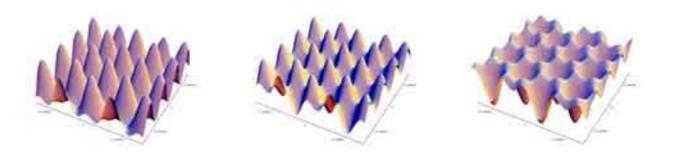


Abbildung 2.12: 3D Darstellungen der Intensitätsverteilungen bei der Überlagerung von drei Wellen mit unterschiedlicher Polarisationswinkelkonfiguration. Links: Alle Strahlen besitzen die gleiche Polarisation. Mitte: Die Polarisationswinkel betragen 0°, 45° und 90°. Rechts: Die Polarisationswinkel betragen -60°, 0° und 60°.

 $^{^{16}}$ Die entstehenden Strukturen sind aufgrund von Nichtlinearitäten bei der Entwicklung nicht exakt invers.

2.3 Nanoimprint Lithographie

In diesem Abschnitt wird die noch junge Technologie der Nanoimprint Lithographie (NIL) behandelt werden. Diese Technologie eignet sich, um Kunststoffe großflächig und schnell zu strukturieren. Hierbei werden verschiedene Verfahren sowie unterschiedliche Stempelund Resistmaterialien untersucht. Die mittels NIL strukturierte Lackschicht soll in den Folgeprozessen als Ätzmaske dienen.

2.3.1 Grundlagen

Die von der Arbeitsgruppe um Stephen Chou an der Universität Princeton Mitte der 90er Jahre vorangetriebene Technologie der Nanoimprint Lithographie erfuhr in den letzten Jahren eine immense Steigerung ihrer Popularität. Sie wurde 2003 in die *International Roadmap for Semiconductors* [Roa03] als Technologie zur Herstellung zukünftiger Chip-Generationen aufgenommen, sowie im *Technology Review* Magazin des MIT^{17} [Fai03] als eine der zehn aufstrebenden Technologien vorgestellt, die die Welt verändern werden.

Gordon Moore, Mitbegründer der Firma Intel, prognoszierte 1965, dass sich die Anzahl der Schaltkreiskomponenten jährlich verdoppeln werde [Moo65]. Er korrigierte seine Aussage 1975 auf eine zweijährige Verdopplung. Im Laufe der Zeit kristallisierte sich der Schritt der Lithographie als das Nadelöhr der Miniaturisierung schaltungstechnischer Komponenten heraus. Der Halbleiterindustrie gelingt es bis jetzt jedoch immer neue vorhergesagte Grenzen der Auflösung der Lithographie zu umgehen. Als Neuerung zu den bereits im Kapitel der Interferenzlithographie angesprochenen abbildenden Belichtungsverfahren wurden zum Beispiel Phasenmasken [MM97] oder die Immersionslithographie eingeführt. Der Begriff der Next Generation Lithography (NGL) beinhaltet diese neuen Verfahren und beschreibt neue technologische Möglichkeiten, um zukünftige Meilensteine in der Mikroelektronik zu erreichen [Roa03]. Als ein primärer Ansatz ist die Erhöhung der Auflösung durch Verkleinerung der Wellenlänge bis hin zur Extreme Ultraviolet Lithography mit einer Wellenlänge von 13,5 nm zu nennen. Die enorme Steigerung der Kosten für Anlagen und Masken stellt hierbei allerdings ein ernst zu nehmendes Problem dar.

Mit der Zielsetzung diese immensen Kosten zu umgehen, wurde in der jüngsten Vergangenheit an Technologien geforscht, um Nanostrukturen in Resist kostengünstig in großen Stückzahlen herzustellen zu können. Nennenswerte Ansätze hierzu sind das Micro-Contact-Printing (μ CP) [Tor03], die AFM¹8 Lithographie [Coc04], die Dip-Pen Lithographie [TKR03] und die Nanoimprint Lithographie (NIL). Auf die NIL wird im Rahmen dieser Arbeit weiter eingegangen, da sie für die Lösung der hier gestellten Aufgabe der massentauglichen Strukturierung von Lackschichten als am geeignetsten angesehen wird.

¹⁷Massachusetts Institute of Technology

¹⁸Atomic Force Microscopy

Grundsätzlich basiert die NIL auf konventionellen Prägen. Somit ist sie in ihrer Auflösung nicht durch Wellenlängen, Beugungs- oder Streungseffekte und Interferenzen an Grenzflächen limitiert [CKZ⁺97]. Es wurden bereits Strukturbreiten im Bereich von 10 nm demonstriert [Guo07]. Zu den untersuchten Anwendungsfeldern der NIL gehören die Elektronik (Integrierte Schaltungen, hybride Kunststoff-Technologien, organische Mikroelektronik), die Photonik (Photonische Kristalle [HMJ⁺06], hochaufgelöste OLED¹⁹-Pixel, Resonatoren [GCC⁺02], diffraktive Elemente, Polarisatoren und organische Laser [Guo07]), wie auch biologische Anwendungen (nanofluidische Kanäle, die Auswirkung von Nanostrukturen auf Zellwachstum und DNA Microarrays [TW06]).

Die Funktionsweise der NIL lässt sich in die Klassen Hot Embossing-NIL (HE-NIL) und UV-NIL aufspalten. HE-NIL basiert auf dem Umformen eines thermoplastischen Materials unter erhöhten Temperaturen und kann als Weiterführung des klassischen Heißprägens verstanden werden. Bei der UV-NIL wird ein niederviskoses Monomer während des Prägens durch ultraviolette Bestrahlung vernetzt und ausgehärtet. Abbildung 2.13 veranschaulicht die Prozesse der HE- und UV-NIL.

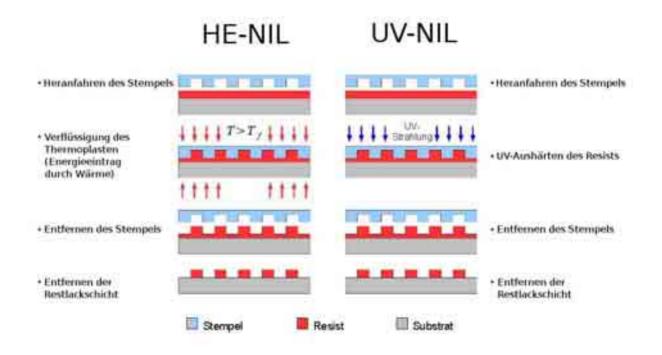


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Prozessketten der HE- und UV-Nanoimprint Lithographie. Diese unterscheiden sich lediglich durch die Art des Energieeintrags im zweiten Prozessschritt.

¹⁹Organic Light-Emitting Diode

In beiden Fällen bleibt an den deformierten Stellen im Resist eine Restlackschicht zurück (vergleiche Abbildung 2.13). Um diesen strukturierten Resist als Ätzmaske nutzen zu können, muss diese Restlackschicht entfernt werden, da die Substratoberfläche in diesem Fall freigelegt werden muss. Ein strukturtreues Verfahren, um die Restlackschicht zu ätzen, lässt sich durch anisotropes Plasmaätzen realisieren. Die Resiststruktur kann Anschließend mittels Reactive Ion Etching (RIE) in das Substrat übertragen werden.

2.3.2 Stempel-Materialien der NIL

Je nach Anwendung können verschiedene Stempelmaterialien angewandt werden. Für hochaufgelöste Strukturen werden rigide Stempel aus Si, SiO₂, SiC, SiN, Saphir, Diamantbeschichtungen oder Metallen genutzt [Guo07]. Der Vorteil dieser Stempelmaterialien besteht darin, dass beim Imprint lediglich geringe Deformationen im Stempel auftreten. Es werden jedoch sehr hohe Anforderungen an das Substrat bezüglich der Welligkeit gestellt. Aufgrund dessen werden starre Stempel kleiner Fläche oft auch im sogenannten Step-and-Repeat Verfahren verwendet. Hier wird analog zu einem Wafer-Stepper in der Photolithographie der Resist Schritt für Schritt strukturiert, um die Probleme, die aus den Welligkeiten der Substrate hervorgehen, zu minimieren. Dies erfordert wiederum ein exaktes Positionieren des Stempels oder des Wafers unter dem Stempel mit einem xy-Tisch. Dieser höhere technologische Aufwandt ist für die hier gedachte Anwendung nicht notwendig. Des Weiteren ist bei der HE-NIL auf möglichst gleiche Temperatur-Ausdehnungskoeffizienten von Substrat, Resist und Stempel zu achten, da auf diese Weise innere Spannungen minimiert werden können.

Alternativ können jedoch auch flexible Materialien wie zum Beispiel Polydimethylsiloxan (PDMS) als Stempelmaterial genutzt werden. Mit diesen flexiblen Stempeln können Unebenheiten des Substrats ausgeglichen werden. Die maximale Auflösung ist im Vergleich zu rigiden Stempeln zwar geringer, dennoch wurden mit PDMS-Stempeln bereits Linienbreiten im Bereich von $100 \ nm$ demonstriert [BPR $^+$ 04].

Die Auswahlmöglichtkeit der Stempelmaterialien für UV-NIL beschränkt sich auf im Bereich der verwendeten Wellenlänge opake Materialien. Die Oberflächeneigenschaften der Stempel können je nach Anwendung modifiziert werden. Der Stempel muss sich in jedem Fall gut vom geprägten Resist lösen. Dies kann zum Beispiel durch eine Monolage Fluorosilan, Trichlorsilan oder allgemein durch eine Beschichtung zur Reduktion der Oberflächenenergie erreicht werden. Es besteht ebenfalls die Möglichkeit, ein Stempelmaterial mit einer bereits geringen Oberflächenenergie auszuwählen [Guo07].

2.3.3 Resist-Typen der NIL

Die Resistmaterialien für HE-NIL und UV-NIL unterscheiden sich bezüglich ihrer Funktionsweisen. Typische Materialien für HE-NIL sind Thermoplaste wie zum Beispiel Po-

lymethylmethacrylat (PMMA) oder Polystyrol (PS). Diese werden vergleichsweise auch beim klassischen Heißprägen verwendet. Bei der Entwicklung neuer Resists für die HE-NIL wird auf eine niedrige Glasübergangstemperatur (T_G) und ein geringes Molekulargewicht geachtet. Ein niederes T_G ist im Hinblick auf geringe Prozesstemperaturen und somit für die Vermeidung von Spannungen zwischen den Schichten vorteilhaft. Ein geringes Molekulargewicht ermöglicht ein schnelleres Befüllen der Stempelkavitäten. Diese beiden Eigenschaften beeinflussen somit auch die Zykluszeit des Imprint-Prozesses. Die Resists bei der HE-NIL werden über ihre Schmelztemperatur hinaus erhitzt und während des anschließenden Imprint-Prozesses abgekühlt. Der Druck wird während des Abkühlens aufrecht erhalten, um ein strukturtreues Abformen zu ermöglichen. Abbildung 2.14 zeigt das thermoplastische Verhalten der Deformation in Abhängigkeit der Temperatur. Diese Art von Polymeren besitzt linear vernetzte Ketten. Unterhalb der T_G sind diese Kunststoffe glasartig hart [Czi00]. Oberhalb von T_G beginnt ein sogenannter viskoelastischer Bereich, in welchem das E-Modul stark abfällt. In diesem Temperaturbereich sind sowohl plastisches, wie auch elastisches Verhalten des Polymers zu beobachten. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur wird ein fliessfähiger Zustand erreicht (T_f) . Da Deformationen ab diesem Zustand irreversibel sind, wird in diesem Temperaturbereich der Imprint-Prozess durchgeführt. Die Temperatur T_f gewöhnlich circa 30 bis 40°C oberhalb von T_G anzusiedeln.

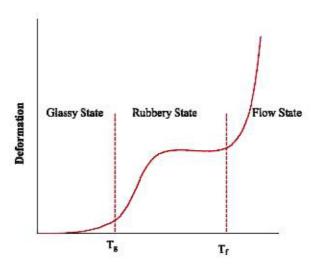


Abbildung 2.14: Die Beziehung des Deformationsverhaltens eines thermoplastischen Polymers und seiner Temperatur. Als charakteristische Temperaturen sind die Glasübergangstemperatur T_G und die Schmelztemperatur T_f gekennzeichnet. Quelle: [Guo04]

Für die UV-NIL werden niederviskose Akrylat- oder Vinyl-Ether-Monomere mit organischen Photoinitiatoren verwendet. Je nach Initiator und Monomer setzt bei UV-Bestrahlung radikalische oder kationische Polymerisation ein. Die radikalische Polymerisation besteht im Allgemeinen aus den drei Stufen des Kettenstarts, des Kettenwachstums und einer Abbruchreaktion [Brd85].

Die sich in der Lösung befindlichen Photoinitiatoren zerfallen unter UV-Bestrahlung zu Radikalen, welche die chemische Reaktion starten (*Initiation*). Anschließend lagert sich ein Monomer an das Radikal (hierzu wird eine Doppelbindung des Monomers aufgebrochen), und es startet eine Kettenbildung, in der sich immer wieder Monomere an die bestehende Kette anhängen (*Kettenwachstum*). Die Kette wächst nun kontinuierlich, bis sich ein Radikal an das Ende der Kette setzt. In dieser Anwendung der radikalischen Polymerisation wird zwar kein Abbruch der Polymerisation durch sogenannte Radikalfänger erzwungen, die Reaktion kommt dennoch entweder durch ein Ende der Belichtung oder durch vollständige Polymerisation zum Erliegen. Die kationische Polymerisation verläuft ähnlich. Die Mehrfachbindung des Initiators wird lediglich durch ein Kation aufgebrochen und somit die Kettenreaktion gestartet. Die folgende Auflistung veranschaulicht die einzelnen Schritte der radikalischen Polymerisation, hierbei sind R die Radikale und M die Monomere:

1.	$R - R \Longrightarrow R \bullet + R \bullet$	$[Zerfall\ des\ Initiators]$
2.	$R \bullet + M_1 \Longrightarrow R - M_1 \bullet$	[Kettenstart]
3.	$R-M_n \bullet + M \Longrightarrow R-M_{n+1} \bullet$	[Kettenwachstum]
4.	$\mathbf{R} - \mathbf{M}_n \bullet + \bullet \mathbf{M}_m - \mathbf{R} \Longrightarrow \mathbf{R} - \mathbf{M}_n - \mathbf{M}_m - \mathbf{R}$	[Abbruch reaktion]

Es können jedoch auch Negativresists, wie zum Beispiel SU8 oder kommerziell erhältliche, speziell für UV-NIL entwickelte Resists, verwendet werden. Hierbei ist zu beachten, dass bei korrekter Verwendung der Photoresists als Prägemedium, wie in Abschnitt 2.2.1 erwähnt, ein thermischer Vernetzungsprozess angewandt wird. Je nach Resist und dessen UV-induziertem Vernetzungsverhalten kann auf diesen Schritt verzichtet werden. Vorteile der UV-NIL Resists sind eine geringere Viskosität und potentiell schnellere Zykluszeiten als bei der HE-NIL. Aus diesem Grund wird die UV-NIL als Strukturierungsverfahren in der vorliegenden Arbeit verwendet.

Allgemein gilt, dass für die Resists beider NIL-Typen eine geringe Viskosität der Resists ausschlaggebend für eine schnelle Befüllung der Stempelkavitäten ist. Da der Lack bei den typischen Nanoimprint-Prozessen via Spin-Coating aufgebracht wird, muss der Resist homogen aufgeschleudert werden können. Deshalb gilt es einen Kompromiss zwischen möglichst geringer Viskosität und gutem Aufschleuderverhalten zu treffen [VFL+03]. Eine geringe Viskosität ist ebenfalls wichtig, um die Restlackdicke minimieren zu können. Des Weiteren ist eine gute Resistivität des Lackes gegenüber dem Imprint-Folgeprozess des Trockenätzens notwendig. Die bisher genannten Kriterien werden von herkömmlichen Photoresists, wie dem bereits erwähnten SU8, erfüllt. Des Weiteren sollte der Resist eine geringe Adhäsion gegenüber dem Stempel und eine hohe Adhäsion zum Substrat besitzen. Dieser Punkt muss im Falle des SU8 Resists experimentell überprüft werden.

2.3.4 Step-and-Flash Nanoimprint Lithographie

Das Prinzip der Step-and-Flash Lithographie unterscheidet sich auf den ersten Blick nur geringfügig von den bereits vorgestellten Nanoimprint Prozessen. Die Besonderheit dieser, 1999 von der Gruppe um Grant Willson an der University of Texas hervorgebrachten Variante, besteht in einem Zweischicht-System auf dem Substrat [CJS⁺99]. Es wird zu Beginn eine organische Transfer-Schicht auf das Substrat aufgeschleudert. Auf diese Schicht wird ein sehr niederviskoses, lösemittelhaltiges, photopolymerisierendes Fluid dispensiert, welches sich beim Heranfahren (Step) des Stempels aufgrund von Kapillarkräften auf dem Substrat verteilt. Wegen des Lösemittelgehalts der zu strukturierenden Resistschicht, werden bei dieser Anwendung Silikonstempel verwendet. Diese ermöglichen es dem Lösemittel durch den Stempel zu entweichen. Nun wird die photoempfindliche Schicht mittels UV-Bestrahlung durch den durchsichtigen Stempel ausgehärtet (Flash). Ein anisotroper Argon-Ätzprozess überträgt die Struktur des vernetzenden Polymers in die organische Transfer-Schicht. Auf diese Art können Strukturen mit sehr hohen Aspektverhältnissen hergestellt werden. Abbildung 2.15 veranschaulicht die Prozesse der Step-and-Flash NIL.

Die aus dieser Technologie resultierenden Vorteile sind, dass der Prozess bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann und dass es möglich ist, den Prägedruck sehr gering zu halten, da die Resistschicht sehr niederviskos und dünn ist. Aus der dünnen Resistschicht folgt ebenfalls eine schnelle Photopolymerisation. Um diese Eigenschaften zu erreichen, werden jedoch einige Ansprüche an das Material der Ätzbarriere gestellt. Dieses Resistmaterial ist eine Lösung aus einem Photoinitiator, einem Monomer mit hohem Siliziumgehalt (um die Ätzresistivität gegen das O_2 -Plasma zu erhöhen), einem funktionalen vernetzenden Monomer und einem Monomer mit geringem Molgewicht (um die Viskosität zu verringern) [Tor03].

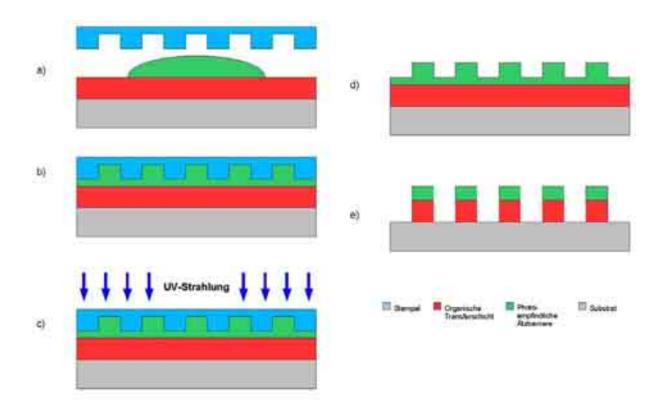


Abbildung 2.15: Prozessabfolge der Step-and-Flash Lithographie. Aufdispensieren der photoempfindlichen Schicht (a). Verteilen dieser Schicht durch Kapillarkräfte beim Heranfahren des Stempels (b). UV-Aushärten der Ätzbarrieren-Schicht (c). Anschließend wird der Stempel entfernt (d), und es bleibt eine Struktur mit geringem Aspektverhältnis in der Ätzbarriere zurück. Die Restlack-Schicht der Ätzbarriere wird durch einen Plasmaätzprozess entfernt, abschliessend wird mittels eines anisotropen RIE-Prozesses eine Struktur mit hohem Aspektverhältnisses in die Transfer-Schicht übertragen (e).

2.4 Plasmaätzen

Es werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Plasmaätzprozesse benötigt, um die Texturierung der Siliziumoberfläche zu realisieren. Die Strukturierung der Oberfläche erfordert, aufgrund des NIL-Prozesses, einen mehrstufigen Plasmaätzprozess. Dieser mehrstufige Prozess besteht aus dem physikalischen Ätzen zur Entfernung der Restlackschicht, dem Reaktiven Ionen Ätzen (RIE) als Strukturübertrag ins Substrat und dem Sauerstoffplasma-Veraschen der Resistrückstände. In diesem Abschnitt werden die Grundlagen des Plasmaätzens allgemein, sowie die eben erwähnten, speziellen Varianten davon beschrieben.

2.4.1 Grundlagen

Das Plasmaätzen beschreibt ein "trockenes" Ätzverfahren. Dies beruht im Gegensatz zu nasschemischen Verfahren auf der Wechselwirkung von Gasen und elektrischen Feldern. Diese Felder werden benötigt, um ein so genanntes Plasma aus einem Gas zu erzeugen. Der Ausdruck Plasma beschreibt ein Gasgemisch aus Ionen, neutralen Atomen und freien Elektronen, wobei sich insgesamt ein elektrisches Gleichgewicht einstellt. Durch die Ionisierung können je nach Prozessgas hoch reaktive Radikale erzeugt werden. Der Ionisationsgrad dieses Gases beträgt bei künstlicher Erzeugung typischerweise nur 10^{-4} . Somit besteht das Gas grösstenteils aus neutralen Atomen [Cha80]. Ein Plasma kann nur unter Energieeinwirkung auf das Gas entstehen. Diese Energie kann entweder thermisch oder elektrisch in das System eingekoppelt werden. Der Aggregatzustand Plasma kommt auch in natürlicher Umgebung vor. Ein Beispiel für ein natürliches, thermisch angeregtes Plasma ist die Sonne. Blitze können als Beispiel für ein natürliches, elektrisch erzeugtes Plasma genannt werden.

Ein, unter kontrollierten Bedingungen künstlich erzeugtes Plasma, kann als Atzmedium dienen. Hierzu werden die Ionen in einem elektrischen Feld in Richtung des zu ätzenden Substrat beschleunigt und prallen folglich mit ihrer kinetischen Energie auf dessen Oberfläche. Die Parameter, die über ein Zünden des Plasmas entscheiden, sind der Druck der Gasatmosphäre, und somit die freie Weglänge darin, sowie die extern angelegte Spannung. Man unterscheidet grundsätzlich zwischen der gleichspannungs- und wechselspannungsinduzierten Gasentladung. Im Falle der DC-Gasentladung ist das Feld, in dem das Plasma gezündet wird, gleichzeitig das Feld in dem die Ionen beschleunigt werden. Bei der HF- oder Mikrowellen Gasentladung bildet sich nach dem Anschalten rasch ein so genanntes DC-Bias Feld aus, in welchem die Ionen beschleunigt werden. Diese Bias Spannung resultiert aus der höheren Massenträgheit der Ionen gegenüber den freien Elektronen im Wechselspannungs-Feld. Die Elektronen erreichen innerhalb eines halben Spannungszyklus die Elektrode und bauen somit ein elektrisches Feld auf [Cha80]. Eine Elektrode der Kammer ist geerdet, die andere, über die die Wechselspannung eingekoppelt wird, ist über einen Kondensator gepuffert. Aufgrund dieses asymmetrischen Aufbaus stellt sich, je nach HF-Leistung und Kammerdruck, eine stabile Bias-Spannung ein.

Plasmaätzprozesse genießen aufgrund der beim Silizium-Ätzen entstehenden Fluorchlor-kohlenwasserstoffe (FCKW) und deren hohem Global Warming Potential²⁰ (GWP), einen nicht allzu guten Ruf. Ebenso werden auf den ersten Blick nasschemische Prozesse wegen ihrer Batch-Prozessierbarkeit²¹ häufig als praktikabler eingeschätzt. Am Fraunhofer ISE wurden Untersuchungen sowohl zur Umweltverträglichkeit, wie auch zu ökonomischen Gesichtspunkten von Plasmaprozessen bei der Solarzellen-Produktion im industriellen Rahmen angestellt [RJRP05]. Darin werden Vorteile einer kompletten in-line Plasma-Prozessierung (Reinigung, Ätzen, Passivierung) bezüglich folgender Punkte erläutert:

- Die Möglichkeit, Konzepte für Hoch-Effizienz-Solarzellen (wie das in dieser Arbeit vorgestellte) in industrielle Prozessketten zu integrieren.
- Das Handling von weniger gefährlichen Chemikalien im Vergleich zur Nasschemie.
- Die Senkung des immensen Verbrauchs von DI-Wasser.
- Eine hohe Flexibilität bezüglich Wafer-Materialien.
- Einen geringeren Ausschuss (besonders bezüglich des Trends zu dünneren Wafern).
- Eine unterschiedliche Behandlung der Vorder- und Rückseite der Wafer.

Aus der Halbleiterindustrie bereits genutzte Abgaszersetzungsanlagen werden durch die sogenannte Destruction and Removal Efficiency²² (DRE) charakterisiert. So wurde zum Beispiel ungenutztes SF_6 zu 99,98 % zersetzt. Allerdings sind die Gasströme in der Herstellung von Solarzellen erheblich höher als in der Halbleiterherstellung. Daher rührt in der oben genannten Arbeit der Vorschlag, die ungenutzten Prozessgase in einem Plasma zu zersetzen und die Produkte in einem Abgaswäscher zu fangen. Bezüglich der Umweltverträglichkeit von Plasmaprozessen kommen die Forscher zu dem Schluss, dass bei einer DRE von 95 % hergestellte Solarzellen das CO_2 -Äquivalent zu dem bei der Herstellung erzeugten Abfallgas innerhalb von 6 Betriebsmonaten ausgleichen.

2.4.2 Physikalisches Plasmaätzen mit Argon

Das rein physikalische Sputterätzen beruht allein auf dem Übertrag von kinetischer Energie, mit der die Ionen auf der Oberfläche des Substrats aufschlagen. Je nach Energie der eintreffenden Ionen können diese an der Oberfläche abprallen, im Substrat Elektronen oder gar Atome herausschlagen. Im Falle eines Abtrags von Atomen wird von Sputterätzen gesprochen. Da bei dieser Art des Ätzens kein chemischer Angriff der Ionen erwünscht ist, werden hier inerte Gase, wie zum Beispiel Argon verwendet. Die im Plasma ionisierten Atome werden in einem elektrischen Feld beschleunigt. Der Impuls wird somit durch die Stärke

²⁰engl. Erderwärmungspotential

²¹Batch-Prozesse ermöglichen das Prozessieren kompletter Wafer-Carrier im Gegensatz zu Einzel-Wafer Prozessen.

²²engl. Zersetzungs- und Abtransportseffizienz.

des Beschleunigungsfeldes und der Masse der Ionen bestimmt. Des Weiteren ist der Gasdruck in dem Rezipienten entscheidend, da bei einem höheren Druck die Wahrscheinlichkeit von Kollisionen zwischen den Ionen ansteigt. Dies verringert auch die Anisotropie, da diese Streuungen verhindern, dass die Ionen gerichtet und parallel auf das Substrat treffen. Um diesen Effekt auszugleichen, kann die Entfernung zu dem zu ätzenden Substrat und somit die Strecke der Beschleunigung vergrößert werden. Das Sputterätzen wird häufig verwendet, um Oberflächen zu reinigen. Bei der Nanoimprint Lithographie wird dieses Verfahren genutzt, um die Restlackschicht anisotrop zu entfernen und somit die Substratoberfläche an den gewünschten Stellen freizulegen.

2.4.3 Reaktives Ionenätzen von Silizium

Das Reaktive Ionen Ätzen (RIE) ist eine Kombination eines physikalischen und eines trockenchemischen Ätzverfahrens unter Verwendung eines Plasmas als Ätzmedium. Zum Ätzen von Silizium werden vorwiegend fluor- aber auch chlorhaltige Gase genutzt. Dazu zählen beispielsweise Schwefelhexafluorid, Tetrafluormethan, Stickstofftrichlorid, Chlor und Chlorwasserstoff. Im Plasma wird das Gasgemisch teilweise ionisiert und es bilden sich freie Radikale $(F^- \text{ oder } Cl^-)$. Diese Radikale reagieren unter Bildung einer flüchtigen Verbindung mit dem zu ätzenden Material (beim Ätzen von Silizium zum Beispiel SiF_4). Der Atzprozess ist nicht von der Kristallorientierung abhängig und eignet sich somit zur Texturierung von multikristallinem Silizium. Durch eine Maskierung der Oberfläche kann eine gezielte Strukturierung des Substrats vorgenommen werden. Aufgrund der Beschleunigung der Ionen in dem elektrischen Feld, wird die Oberfläche an den nicht maskierten Stellen stärker vertikal als lateral geätzt. Das entstehende Atzprofil (oder die vertikale und laterale Atzrate), wie auch die Selektivität, hängen von den verwendeten Gasen, der Grösse des Gasstroms, dem Druck im Rezipienten, der eingebrachten Leistung, dem Bias-Feld und der Frequenz der Plasmaanregung ab. Die Ätzrate von Silizium kann durch Zugabe von Sauerstoff gesteigert werden.

Um besonders steile Flanken zu erzielen, kann eine sogenannte Seitenwandpassivierung verwendet werden. Diese kann durch Zugabe von kohlenstoff- und sauerstoffhaltingen Prozessgasen erreicht werden. Aus den im Plasma zerlegten Molekülen werden Polymere aufgrund von Plasmapolymerisation gebildet. Diese legen sich auf dem Substrat ab. Die Polymerschicht wird lediglich durch den physikalischen Anteil des RIE Prozesses geätzt. Somit wird der Polymerfilm auf dem Boden der Ätzgruben zerstört, während die Passivierung der Seitenwände erhalten bleibt. Der zur Bildung des Polymerfilms benötigte Kohlenstoff kann jedoch auch durch die physikalische Zersetzung einer Photoresist-Ätzmaske zur Verfügung gestellt werden [HOV94].

2.4.4 Sauerstoff-Plasmaätzen zum Resist-Strippen

Das in dieser Arbeit verwendete Plasmaätzen zum Entfernen des Resists ist in erster Linie ein isotroper, und selektiver Ätzprozess. Unter Verwendung von Sauerstoff als Prozessgas, wurde in den 1960er Jahren in der Halbleiterindustrie ein Verfahren zur Entfernung des Photoresists von Substraten entwickelt. Dieses Verfahren ist ebenfalls unter den Bezeichnungen "Plasma Veraschen" oder "Plasma Stripping" bekannt. Der Sauerstoff in dem Rezipienten wird beim Zünden des Plasmas ionisiert. Die entstehenden Sauerstoffradikale reagieren mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff im Photoresist. So wird der Resist unter der Bildung von Kohlenstoffmonoxid, beziehungsweise Kohlenstoffdioxid und gasförmigem Wasser, geätzt. Diese flüchtigen Reaktionsprodukte werden abgepumpt. In Barrel-Etch Anlagen wird dieses Verfahren genutzt, um in einem Batch-Prozess Photoresist zu strippen. In der vorliegenden Arbeit werden auf diese Art nach dem RIE-Prozess zurückbleibende Lackreste von der Oberfläche entfernt.

3 Experimenteller Teil

In diesem Kapitel werden die durchgeführten Experimente im Rahmen der Entwicklung einer kompletten Prozesskette zur Mikrostrukturierung von Oberflächen vorgestellt. Die hierzu verwendeten Verfahren beinhalten die primäre Strukturherstellung mittels der Zweistrahl, beziehungsweise dem bisher am Fraunhofer ISE nicht untersuchten Verfahren der Dreistrahl-Interferenzlithographie. Darauf folgt die Strukturreplikation in Silikon-Werkstoffe, sowie die Strukturübertragung mit PDMS-Stempeln in Resiste unter Verwendung und Weiterentwicklung der Nano-Imprint-Lithographie. Abschliessend werden Ätzverfahren untersucht, um die Struktur in die Oberfläche der Siliziumoberfläche zu übertragen. Der erste Teil der experimentellen Arbeit, die Interferenzlithographie, wurde am Fraunhofer ISE bearbeitet. Die folgenden Arbeitsschritte der Replikation der Photoresist-Strukturen in Silikonwerkstoffe und der Nanoimprint Lithographie wurden am IMTEK durchgeführt. Der letzte Prozessschritt des Plasmaätzens wurde wiederum am Fraunhofer ISE bearbeitet. Ein Überblick über die vorab konzipierte Prozesskette ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

Die Dimensionen der letztlich strukturierten Oberfläche bauen auf Ergebnisse aus [Sch05] und Simlulationen auf, die am Fraunhofer ISE parallel zu dieser Arbeit durchgeführt wurden. Das Ziel ist die Herstellung einer hexagonalen Struktur mit einer Periode von 8 μm und einer Tiefe von 10 μm im Wafer hergestellt werden (siehe Abbildung 2.1).

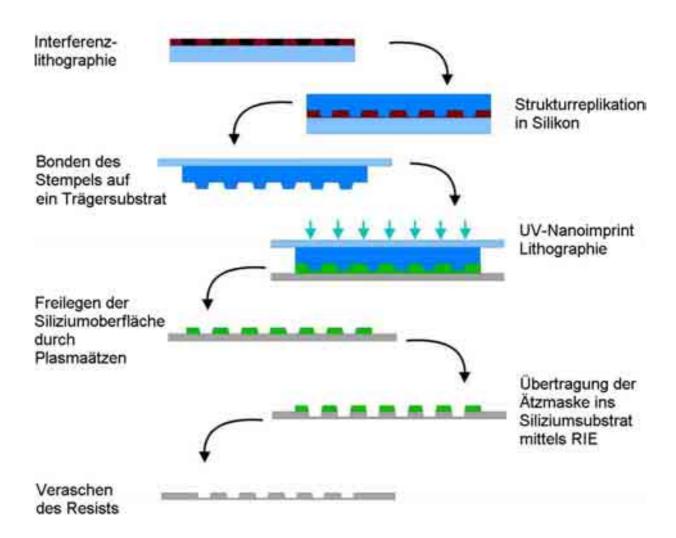


Abbildung 3.1: Übersicht über die konzipierte Prozesskette.

3.1 Strukturherstellung mittels Interferenzlithographie

Zur Lithographie gehören die Probenpräparation, das Belacken, die Belichtung und die Entwicklung. Das Vorgehen bei diesen Arbeitsschritten soll an dieser Stelle erläutert werden. Beim Belichtungsprozess wird die Überlagerung von drei Strahlen zur Herstellung hexagonaler Strukturen untersucht. Diese Strukturen werden mit Zweistrahl-interferenzlithographisch strukturierten hexagonalen Strukturen verglichen. Um für Replikationstest in nachfolgenden Prozessschritten Variationsmöglichkeiten zu erhalten, wurden zwei Arten von Strukturen hergestellt. Zum Einen tiefe Oberflächenreliefstrukturen (Typ I) und zum Anderen quasi-binäre Strukturen in geringeren Anfangsschichtdicken, bei denen das Interface Resist/Glas als strukturgebender Profilanteil dient (Typ II). Diese beiden Strukturtypen sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Weiter wurden zu beiden Typen negative Strukturen hergestellt, indem die Polarisationsrichtung von zwei der drei Strahlen gedreht wurde (vergleiche Kapitel 2.2.5). Die Nomenklatur der Strukturtypen erfolgt des Weiteren mit der Nummer des Typs und der Angabe, ob es sich dabei um die Positiv- oder Negativstruktur dreht (zum Beispiel: Typ I-positiv).

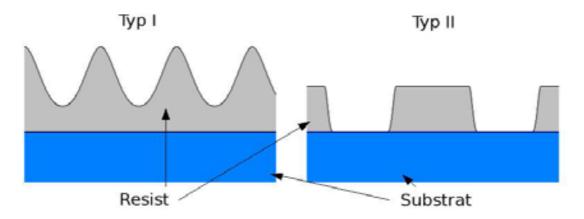


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Querschnitte der beiden herzustellenden Strukturtypen.

3.1.1 Substratvorbehandlung

Für diese Arbeit wurden Borosilicat-Floatglassubstrate in einer Grösse von $75x75x1\ mm^3$ eingesetzt. Bevor diese Substrate belackt werden können, bedarf es verschiedener Reinigungsschritte. Die Reinigung dient dem Entfernen von Verunreinigungen sowie der Beeinflussung der Oberflächeneigenschaften. Auf diese Weise wird eine bessere Haftung des Resists gewährleistet. Um die Substrate für die späteren Prozesse vorzubereiten, wurde folgendes Programm durchgeführt:

• Ultraschallreinigung im Acetonbad für 15 Minuten

- Ultraschallreinigung im Isopropanolbad für 15 Minuten
- Spülen im DI-Wasser Durchlaufbecken für 30 Minuten
- Trockenpusten mit Argon
- Ausheizen im Ofen bei 180°C für mindestens 2 Stunden

Das Aceton löst organische Verunreinigungen auf der Oberfläche, lässt sich jedoch aufgrund seines hydrophoben Verhaltens nicht mit DI-Wasser entfernen. Hierzu wird der Zwischenschritt des Isopropanolbades genutzt. Nach dem Spülen im Durchlaufbecken mit DI-Wasser und dem Anschließenden Trocknungsschritt folgt das Ausheizen im Ofen. Das Ausheizen dient der Verbesserung der Schichthaftung [Mic05]. Es werden hierbei Wassermoleküle, die sich an der Oberfläche befinden und mit freien Valenzen Bindungen eingehen, durch thermische Aktivierung entfernt.

3.1.2 Belacken

Um die gereinigten Glassubstrate zu belacken, wird am Fraunhofer ISE ein Spin Coater des Typs Semitec CPS 20 genutzt. Spin Coating bietet die höchste Reproduzierbarkeit und ist die gängigste Technologie, um Substrate mit Resists in einer definierten Dicke zu beschichten [Mor88]. Der Resist wird mit einer Pipette zentral auf ein sich drehendes Substrat aufgebracht. Die resultierende Lackdicke ist eine Funktion der Drehgeschwindigkeit ω , der Viskosität des Photoresists η und der Schleuderdauer. Bei steigender Schleuderdauer sinkt die erzielte Schichtdicke, die sich einem Grenzwert annähert. Dieser Grenzwert stellt sich ein, sobald an der Oberfläche des Resists ausreichend organisches Lösemittel verdampft ist, um ein weiteres Fließen zu verhindern.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Lack AZ 9260 der Firma AZ Electronic Materials verwendet. Bei dem Produktnamen beziehen sich die ersten beiden Ziffern auf die Produktserie (in diesem Fall die AZ 9200er Serie) und das zweite Ziffernpaar beschreibt die resultierende Lackdicke unter Standardbedingungen bei einer Drehzahl von 4000 Umdrehungen pro Minute (bei diesem Lack 6,0 μm). Um gezielt eine Schichtdicke einzustellen, wird eine Schleuderkurve aufgenommen, wie sie für einen verdünnten Lack in Abbildung 3.3 dargestellt ist. Hierbei wird bei gleichbleibenden Umgebungsbedingungen (Umgebungstemperatur, Resisttemperatur, Lackmenge, relative Luftfeuchte) die Schleudergeschwindigkeit variiert und jeweils die Schichtdicke gemessen.

Mit den in Tabelle 3.1 angegebenen Parametern ergibt sich nach dem Aufschleudern eine Schichtdicke von 16,3 μm . Diese Parameter wurden auf die Substrate für Typ I beim Belacken angewandt.

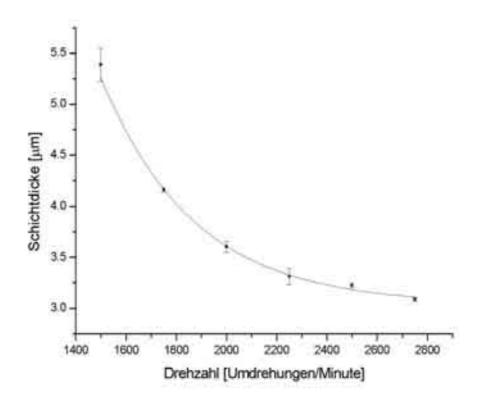


Abbildung 3.3: Fit einer Schleuderkurve von verdünntem AZ 9260 (das Mischungsverhältnis beträgt 80 Gewichtsprozent AZ 9260 und 20 Gewichtsprozent des Lösemittels PGMEA) auf BARC. Der verdünnte Lack wurde verwendet um die etwa 3,3 µm dicken Schichten für Strukturtyp II herzustellen.

Drehzahl	Beschleunigung	Zeit	Bemerkung
[Umdrehungen/Minute]	[1/Sekunde]	[Sekunden]	
4000	10	10	Reinigung
50	5	10	Aufbringen des Lackes
650	20	90	Verteilen des Lackes

Tabelle 3.1: Schleuderparameter für die Beschichtung von Typ I Substraten mit AZ 9260 Resist

Trocknen des Resists bei Substraten für Strukturtyp I

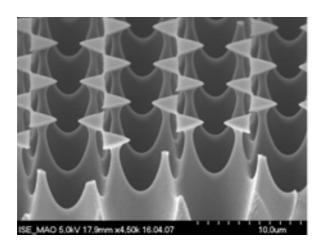
Für die Substrate des Strukturtyps I wurde ein Trocknungsprozess entwickelt, innerhalb dessen die belackten Proben mit einem 24 stündigen Trocknen unter Umgebungsbedingungen, einem fünf minütigen Softbake auf eine Hotplate bei 60°C sowie einem weiteren 24 stündigen Lagern unter Umgebungsbedingungen behandelt wurden. Die erste Trocknung dient dem langsamen Verdampfen von Lösemittel, um den Resist auf den Softbake vorzubereiten. Der dem Softbake folgende Lagerungsschritt dient der Regeneration des Wasseranteils in dem Resist. Das Wasser ist notwendig für die photo-chemische Umwandlung bei der Belichtung. Abschliessend werden die Proben in einer Box gelagert, in der sich im Idealfall eine Lösemittelatmosphäre einstellt, wodurch sich somit ein Gleichgewicht des Lösemittelanteils im Photolack einstellt.

Um die Problematik des Trocknungsprozesses zu verdeutlichen, werden bereits in diesem Abschnitt belichtete und entwickelte Proben dargestellt. Bei der Belichtung der tiefen Oberflächenreliefstrukturen (Typ I) tritt der Effekt der Surface Inhibition auf. Dieser Effekt beschreibt das abgeschwächte Entwicklungsverhalten an der Oberfläche von Resists und ist beim verwendeten AZ 9260 stark ausgeprägt. Wie stark der Effekt auftritt, hängt vor allem von den Trocknungsparametern nach dem Aufschleudern ab. Ein langsames Ausdampfen des Lösemittels schwächt die Entstehung von sogenannten T-Toppings ab. Hierzu kann der Resist bei Raumtemperatur getrocknet werden. Allerdings entsteht bei ungenügender Trocknung das Problem, dass zu wenig Lösemittel aus tieferen Lackschichten entwichen ist. Der dabei auftretende Effekt, der zu Defekten führt, beruht auf der Stickstoffbildung während der photochemischen Reaktion in DNQ-Resists. Bei dicken Lackschichten mit zu hohem Lösemittelgehalt kann der entstehende Stickstoff nicht aus dem Resistvolumen ausdiffundieren. Im Resist kommt es dann zur Stickstoff-Bläschenbildung [Mic05]. Bei zu starkem Trocknen sinkt die Photoempfindlichkeit des Resists, so dass längere Belichtungszeiten notwendig sind. Deshalb musste ein Kompromiss bei den Trocknungsparametern gefunden werden, um die Surface Inhibition sowie auftretende Defekte in der Resiststruktur zu minimieren. Abbildung 3.4 zeigt jeweils die Probleme bei zu starker Trocknung an der Oberfläche und die somit entstehenden T-Toppings, sowie Probleme bei zu geringer Trocknung in tieferen Lackschichten.

Absorptionsschichten auf Substraten für Strukturtyp II

Die Prozessierung der Substrate des Typs II stellt sich aufwändiger dar. Da bei diesen Strukturen der Resist teilweise bis zum Substrat durchbelichtet wird, ist die Reflexion an den Grenzflächen Resist/Substrat und Substrat/Luft ein kritischer Punkt. Diese Reflexionen werden durch BARC²³ (Grenzfläche Resist/Substrat) und einer rückseitig aufgebrachten Schicht eines absorbierenden Lackes (Grenzfläche Substrat/Luft) abgeschwächt. Das BARC wird wie Photoresist mit dem Spin Coater in einer definierten Dicke aufgeschleudert.

²³BARC: Bottom Anti Reflection Coating, Absorptionsschicht zwischen Resist und Substrat.



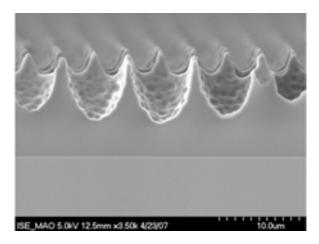


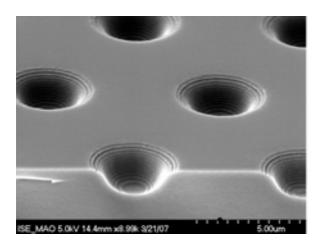
Abbildung 3.4: Einfluss des Lösemittelgehalts in der Resistschicht auf die resultierende Strukturqualität. Links: T-Toppings aufgrund zu geringer Lösemittekonzentration an der Oberfläche. Rechts: Defekte in der Struktur als Folge einer zu hohen Lösemittelkonzentration im Resist.

Die reflexionsmindernde Wirkung von BARC basiert auf Absorption. Ein weiterer wichtiger und notwendiger Effekt von BARC ist die hervorragende haftvermittelnde Eigenschaft dieser Schicht. Die mit BARC beschichteten Proben werden nach dem Spin-Coating-Prozess, wie im Datenblatt beschrieben, zwei Minuten bei 180°C auf einer Hotplate getrocknet.

Wird auf die bereits erwähnten Antireflex-, beziehungsweise Absorptionsschichten (beispielweise Ebonide²⁴) verzichtet, so können sich bei der anschließenden Belichtung stehende Wellen aufgrund von Reflexionen der einfallenden Strahlung an den Grenzflächen Resist/Substrat und Substrat/Luft ausbilden. Die stehenden Wellen werden im Resist abgebildet und sind aufgrund des hohen Kontrastes des Resist-Entwicklersystems nach der Entwicklung an den Strukturflanken zu erkennen. Abbildung 3.5 zeigt die Wirkung dieser beiden Absorptionsschichten. Des Weiteren ergibt sich durch die Nutzung des BARC eine erhebliche Verbesserung der Lackhaftung, so dass diese sich als unkritisch darstellte. Beim Entwickeln von Proben des Typs II-positiv, die ohne BARC prozessiert wurden, löste sich der Resist ab, sobald die Entwicklung das Interface Resist/Substrat erreichte.

Da bei diesen Substraten eine geringere Schichtdicke erwünscht ist, wird der Resist verdünnt. Die Lösung besteht zu vier Teilen aus AZ 9260 und zu einem Teil aus dem Lösemittel PGMEA. Auf einen Softbake nach der Belackung kann bei diesen Substraten verzichtet werden, da ein ausreichend hoher Anteil Lösemittel bei Raumtemperatur aus dem Resistvolumen entweicht. Ein 24 stündiger Trocknungsprozess unter Umgebungsbedingungen stellte sich als ausreichend heraus. Tabelle 3.2 zeigt die Parameter der verwendeten Prozesse dieser Substrate als Übersicht. Die resultierenden Schichtdicken sind 100 nm BARC und 3,3 μm Resist.

²⁴Name der kommerziell erhältlichen, rückseitig aufzubringenden Absorptionsschicht.



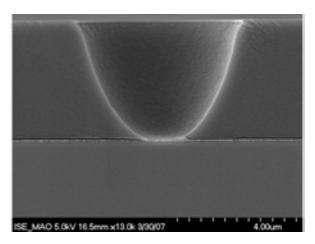


Abbildung 3.5: Die Unterdrückung von stehenden Wellen durch Ebonide und BARC. Die linke Probe wurde ohne diese beiden Schichten belichtet.

BARC							
Drehzahl	Beschleunigung	Zeit	Bemerkung				
[Umdrehungen/Minute]	[1/Sekunde]	[Sekunden]					
4000	10	10	Reinigung				
10	5	10	Aufbringen des BARC's				
2000	20	60	Verteilen des BARC´s				
Softbake							
Anlage	Temperatur	Zeit					
Hotplate	180[°C]	120 Sekunden	Austreiben von Lösemittel				
	Raumtemperatur	30 Minuten	Abkühlen				
Resist							
Drehzahl	Beschleunigung	Zeit	Bemerkung				
[Umdrehungen/Minute]	[1/Sekunde]	[Sekunden]					
4000	10	10	Reinigung				
10	5	10	Aufbringen des Resists				
2000	20	90	Verteilen des Resists				

Tabelle 3.2: Schleuderparameter für die Beschichtung von Typ II Substraten mit einer BARC-Schicht und verdünntem AZ 9260 Resist.

3.1.3 Belichtungsprozess mittels Dreistrahl-Interferenzlithographie

Die zur Belichtung der Proben verwendete Strahlungsquelle ist ein Argon-Ionen-Laser. Die genutzte Argonlaserlinie hat eine Wellenlänge von 363,8 nm. Um diese Wellenlänge im ultra-violetten Bereich zu erhalten, muss das Lasermedium doppelt ionisiert (Ar^{2+}) werden [KS99]. Der Aufbau der Optikkomponenten zur Belichtung mit drei Wellen ist erheblich aufwendiger als der in Kapitel 2.2.2 abgebildete, prinzipielle Aufbau der Zweistrahl-Interferenzlithographie. Abbildung 3.6 zeigt schematisch die Anordnung der Optikkomponenten im genutzten Aufbau.

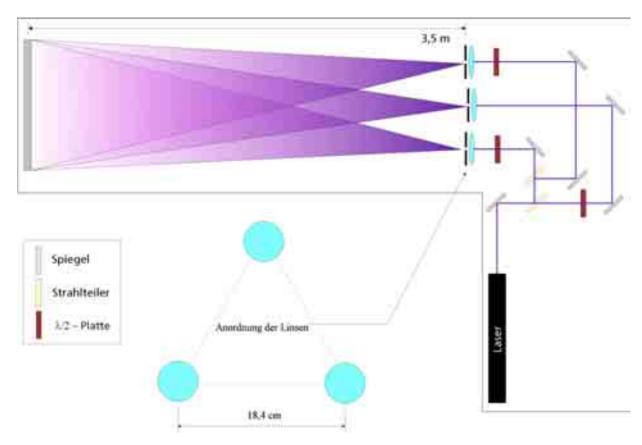


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau der Optikkomponenten bei der Dreistrahl-Interfernzlithographie.

Der Strahl muss zu Beginn in zwei Strahlen mit dem Intensitätsverhältnis eins zu zwei geteilt werden. Der stärkere Strahl wird Anschließend wiederum in zwei, allerdings gleich starke Strahlen geteilt. Die Strahlteiler sind aufgrund ihrer Beschichtung für ein Teilungsverhältnis in einem bestimmten Einfallswinkelbereich optimiert. Dieses Verhältnis lässt sich jedoch durch Variation des Einfallswinkels auf das hier gewünschte anpassen.

Die aus dem Teilen des Strahls resultierenden drei Strahlen besitzen nun gleiche Amplitude und Polarisation. Die Linse-Pinhole-Kombinationen sind in einem gleichseitigen Drei-

eck mit einer Kantenlänge von 18,4 cm angeordnet. Der Probenhalter ist 3,5 m von der Ebene dieses Dreiecks entfernt. Diese Abstände wurden gewählt, um die Zielperiode von 8 μm zu realisieren. Die drei Strahlen werden mittels Spiegeln bezüglich den Linse-Pinhole-Aufbauten und dem Mittelpunkt des Probenhalters justiert. Hierbei ist zu beachten, dass der Laserstrahl in den herkömmlichen Zweistrahl-Aufbauten in einer Ebene parallel zur Tischebene geleitet wird. Bei diesem Aufbau muss jedoch ein Strahl diese Ebene verlassen. Beim Umlenken des Strahls aus der Ebene ändert sich die Polarisation des Strahls. Diese Polarisationsdrehung bewirkt eine Verzerrung der resultierenden Strukturen. Sie kann durch den Einbau und Einstellung einer $\frac{\lambda}{2}$ -Platte in dessen Strahlengang kompensiert werden. Abbildung 3.7 zeigt schematisch die Polarisationsdrehung bei der Umlenkung des Strahls aus der Ebene, wie auch die Verzerrung der resultierenden Geometrie ohne Kompensation durch die $\frac{\lambda}{2}$ -Platte. Um die in der Theorie gezeigten Möglichkeiten durch Polarisationsdrehung der Teilstrahlen zu verifizieren, sind in den Strahlengängen jener beiden Strahlen, die die Ebene nicht verlassen, ebenfalls $\frac{\lambda}{2}$ -Platten eingebaut. Auf diese Untersuchung wird später eingegangen.

Bei den Abbildungen der Strukturen in diesem Kapitel ist zu beachten, dass der Prozessschritt der Entwicklung noch nicht beschrieben wurde. Dieser besitzt auf die resultierende Geometrie des Oberflächenreliefs einen erheblichen Einfluss. Um das experimentelle Vorgehen der Konzeption eines Belichungsprozesses zu erklären, ist es allerdings unvermeidbar, dass die nach der Entwicklung resultierenden Strukturen bereits hier aufgeführt sind.

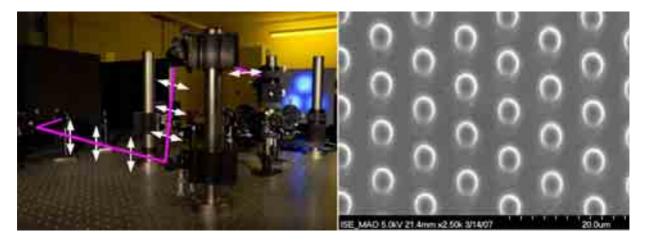


Abbildung 3.7: Links: Schematische Zeichnung der Polarisationsdrehung aufgrund der Umlenkung des Strahls aus der Ebene. Rechts: REM Aufnahme der Verzerrung der Struktur aufgrund dieser Polarisationsdrehung.

Das Problem der durch die Surface-Inhibition entstehenden T-Toppings bei Strukturtyp I konnte nicht gelöst werden. Selbst Trocknung bei Raumtemperatur konnte diesen Effekt nicht vollständig beseitigen. Aus diesem Grund wurde ein Flutbelichtungsschritt vor der eigentlichen Interferenz-Belichtung eingefügt. Über diesen Offset wird die Struktur vollständig tiefer in den Resist getrieben und somit die T-Toppings bei der Entwicklung

abgeschnürt. Dieses Abschnüren wird im folgenden Teil der Entwicklung aufgezeigt.

Die Belichtung der dünnen Schichten des Strukturtyps II-positiv stellte sich als unproblematischer dar. Der Effekt der Surface Inhibition war lediglich schwach ausgeprägt, so dass auf eine Offset-Belichtung verzichtet werden konnte. Aufgrund des geringeren Resistvolumens wird jedoch weniger Strahlung absorbiert. Durch das Einführen der BARC- und Ebonide-Schichten wurde der Effekt der stehenden Wellen nahezu eliminiert.

Abbildung 3.8 zeigt anhand des Strukturtyps II den Unterschied der resultierenden Geometrien bei pseudo-hexagonaler Zweistrahl- und hexagonaler Dreistrahl-Belichtung.

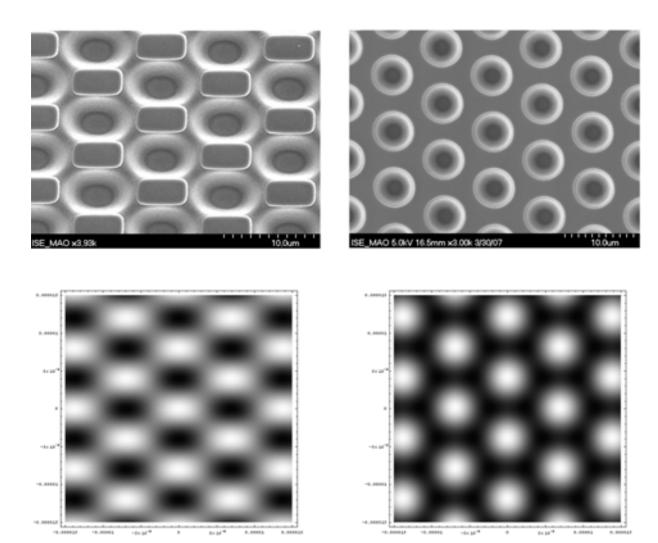
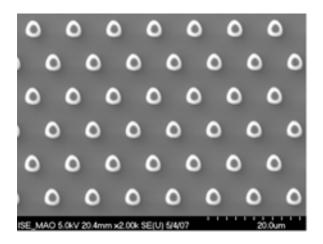


Abbildung 3.8: Der Unterschied hexagonaler Strukturen hergestellt durch Zweistrahl(linke Spalte) und Dreistrahl-Interferenz des Typ II-positiv(rechte Spalte). In der oberen Reihe befindet sich die Aufsicht. In der unteren Reihe
sind zum direkten Vergleich (bereits in Kapitel 2.2.3 abgebildet) die berechneten Intensitätsverteilungen für beide Fälle aufgeführt.

Einfluss der Polarisation der Teilstrahlen

Die Möglichkeit negative Strukturen durch Polarisationsdrehung von zwei Strahlen um \pm 60° herzustellen, war ebenfalls Untersuchungsgegenstand. Hier wurde vor allem bei der Belichtung der Strukturen Typ II-negativ eine Abweichung zur theoretischen Intensitätsverteilung deutlich. Die freistehenden Türme, die in diesem Fall erwartet werden, weisen in der Aufsicht eine ausgeprägt dreieckförmige Struktur auf. Die Berechnungen für diesen Fall lassen jedoch in der Aufsicht runde Strukturen erwarten. Als mögliche Ursachen für diese Verzerrung kommen geometrische Fehler im Optikaufbau, unterschiedliche Amplituden und eine ungenaue Einstellung der Polarisationen der Teilstrahlen in Frage. Fehler im Optikaufbau können auf Grund der hergestellten runden Strukturen im nicht negativen Fall ausgeschlossen werden. Die potentielle Fehlerquelle der unterschiedliche Amplituden wurde ebenfalls untersucht. Hierzu wurde ein Teilstrahl mittels seiner Aufweitung um 30 % abgeschwächt. Eine nennenswerte Verstärkung des Fehlers konnte hierbei nicht beobachtet werden. Schliesslich wurde die Auswirkung einer falsch eingestellten $\frac{\lambda}{2}$ -Platte untersucht. Die resultierende Verzerrung war gravierend. Aus Zeitgründen konnte jedoch keine Optimierung der Typ II-negativ Strukturen mehr durchgeführt werden. Abbildung 3.9 zeigt die Typ II-negativ Strukturen in der Aufsicht. Ebenso ist hier die aus einer Drehung der Polarisation eines Strahls um 20° resultierende Verzerrung der Struktur aufgezeigt. Ein Überblick der positiv und negativ hergestellten Strukturen ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Diese können mit den berechneten Intensitätsverteilungen in Abbildung 2.12 verglichen werden.



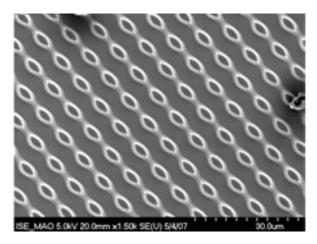


Abbildung 3.9: Strukturen vom Typ II-negativ. Links: Ausgeprägt dreieckige Querschnittsform in der Aufsicht. Rechts: Drastische Verzerrung bei der Drehung der Polarisation eines Strahls um 20°.

3.1.4 Entwicklung

Für die Entwicklung der belichteten Resists wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit der metallionenhaltige Entwickler AZ 400K der Firma Clariant verwendet. Dieser Entwickler basiert auf Kaliumhydroxid und wird verdünnt angewandt. Die Entwicklungsrate sowie die Entwicklungsselektivität hängen von der Verdünnung ab. Die Entwicklungsselektivität ergibt sich aus dem Verhältnis der Entwicklungsrate und dem Dunkelabtrag. Die Proben wurden im Tauchentwicklungsverfahren prozessiert. Tabelle 3.3 zeigt die genutzten Prozessparameter. Abbildung 3.10 zeigt Strukturtypen vom Typ I-positiv zu verschiedenen Entwicklungszeiten. Hier wird deutlich, was im vorigen Kapitel als "abschnüren" der T-Toppings bezeichnet wurde. Die T-Toppings entstehen trotz einer Offset-Belichtung. Die Flutbelichtung unterstützt jedoch durch die ganzflächige Erhöhung der Löslichkeit das Abschnüren der T-Toppings. Durch laterales Entwickeln werden die unlöslichen T-Toppings abgeschnitten. Ebenso ist hier noch einmal der Effekt zu sehen, dass im Resist in den tiefen, substratnahen Regionen eine höhere Lösemittelkonzentration vorhanden ist. Bei längerer Entwicklungsdauer und somit tieferen Strukturen nimmt die Qualität der Oberfläche ab. Dieses Problem konnte jedoch durch längere Trocknung des Resists behoben werden. Deutlich wird ebenso, dass die Restlackdicke, wie auch die Strukturtiefe, mit zunehmender Entwicklungsdauer abnehmen. Dies resultiert aus einer unterschiedlichen Löslichkeit in verschiedenen Resisttiefen.

	Verdünnung	Entwicklungszeit
	[Entwickler:DI-Wasser]	[s]
Typ I-positiv	1:4	240
Typ I-negativ	1:4	210
Typ II-positiv	1:6	120
Typ II-negativ	1:3	90

Tabelle 3.3: Entwicklungsparameter der beiden Strukturtypen

Die für die Strukturen vom Typ I genutzte Verdünnung von 1:4 ist eine Standardverdünnung dieses Resist-Entwicklersystems. Die Struktur vom Typ II-positiv und TypII-negativ wurden hingegen mit dazu verschiedenen Entwicklerkonzentrationen behandelt. Bei den Typ II-positiv Strukturen wurde eine Verdünnung von 1:6 gewählt, um eine möglichst hohe Entwicklungsselektivität und somit möglichst steile Strukturflanken zu erhalten. Die TypII-negativ Strukturen wurden dagegen bei einer Verdünnung von 1:3 entwickelt. Bei diesen Strukturen trat erneut das Problem der Surface Inhibition auf. Eine geringere Entwicklungsselektivität hilft, die daraus resultierenden T-Toppings abzuschwächen.

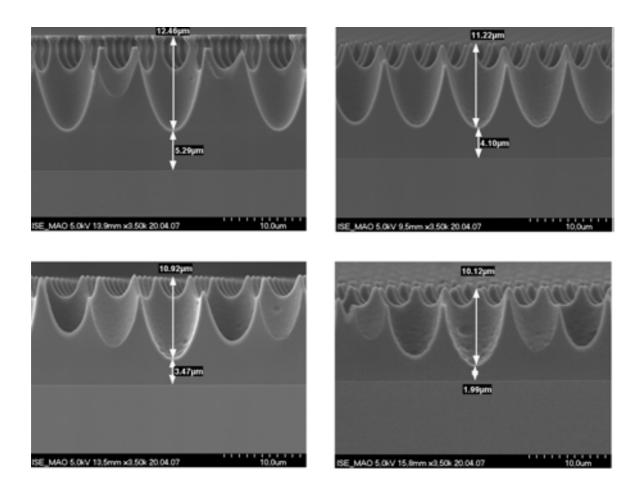
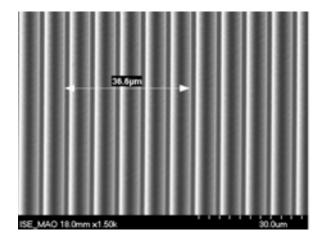


Abbildung 3.10: Strukturen vom Typ I zu verschiedenen Zeiten bei der Entwicklung. Die Entwicklerlösung wurde zu einem Teil AZ 400 K Developer und vier Teilen DI-Wasser verdünnt. Die Zeiten der Entwicklung betragen von (links oben nach rechts unten) 120 Sekunden, 150 Sekunden, 180 Sekunden und 210 Sekunden.

3.1.5 Erzielte Ergebnisse mittels Interferenzlithographie

Die sowohl theoretisch wie auch experimentell bearbeiteten Gesichtspunkte der entstehenden Intensitätsverteilung bei der Dreistrahl-Interferenzlithographie, sowie der in Abbildung 3.11 dargestellten Periodenvergrößerung zum Linienmuster aus einer Zweistrahl-Interferenz, stimmen überein. Beim Vergleich der Perioden in dieser Abbildung sind die Abstände der Pinholes zueinander, wie auch zur Probe in beiden Fällen identisch. Die Periode des Liniengitters $\Lambda_{2\ Wellen}$ ist 7,32 μm , die des hexagonalen Gitters $\Lambda_{3\ Wellen}$ 8,38 μm . Das errechnete Verhältnis von $\Lambda_{3\ Wellen}$ zu $\Lambda_{2\ Wellen}$ ergibt somit einen Wert von 1,14. Dies entspricht einer Abweichung vom theoretisch hierfür bestimmten Wert $\frac{2}{\sqrt{3}}$ von 0,9 %.



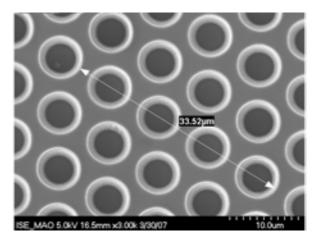


Abbildung 3.11: Vergleich der Strukturperioden eines Liniengitters aus der Überlagerung von zwei Strahlen (links, fünf Perioden vermessen) und eines hexagonalen Gitters aus der Überlagerung von drei Strahlen (rechts, vier Perioden vermessen).

Der theoretisch untersuchte Einfluss der Polarisation der Teilstrahlen konnte ebenso experimentell überprüft werden. Hierbei traten jedoch leichte Asymmetrien bei der Herstellung der inversen Strukturen auf. Diese wurden, wie im experimentellen Teil beschrieben, auf potentielle Fehlerquellen und Einflussgrössen hin untersucht. Die Ursache des Problems konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht vollständig geklärt werden. Als wahrscheinlicher Grund kommt eine nicht exakt justierte Polarisation von einem der Strahlen in Frage.

Die vier letztendlich hergestellten Strukturtypen Typ I-positiv und -negativ wie auch Typ II-positiv und -negativ sind in Abbildung 3.12 dargestellt.

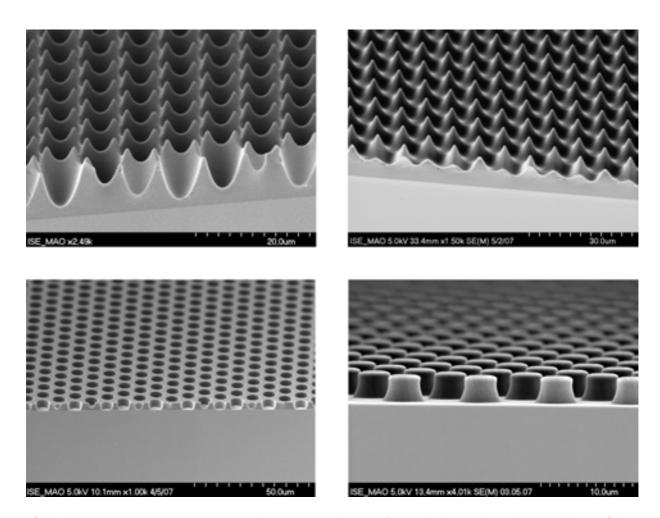


Abbildung 3.12: Die vier mittels Dreistrahl-Interferenzlithographie hergestellten Oberflächenstrukturen. Die Strukturperiode beträgt bei allen hergestellten
Strukturtypen 8,2 μm. Oben: Typ I-positiv (Strukturtiefe 11 μm) und
-negativ (Strukturtiefe etwa 8 μm). Unten: Typ II-positiv (Strukturtiefe 3,3 μm, Lochdurchmesser unten 3,5 μm) und -negativ (Strukturtiefe
3,3 μm, Durchmesser oben 3,5 μm).

3.2 Anlagen- und Werkzeugbeschreibung zur Stempelherstellung und Nanoimprint Lithographie

Die Strukturierung einer Lackschicht mittels Nanoimprint Lithographie wird unter Verwendung durchsichtiger Silikonstempel durchgeführt. Um die Stempel herzustellen, wird eine Anlage benötigt, in der definierte Kräfte und Temperaturen eingestellt werden können. Für den darauf folgenden NIL-Prozess wird eine definierte Kraft- und Wegregelung benötigt. Diese Anforderungen werden durch eine Heißpräge-Anlage mit Wegregelung erfüllt. Eine zusätzliche Anforderung für den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Photo-NIL-Prozess stellt eine UV-Lichtquelle, um das Resistmaterial auszuhärten, dar. Hierzu wurde eine UV-Einheit genutzt, welche in der Heißpräge-Anlage befestigt werden kann und über einen PC angesteuert wird. Ebenso wird ein Werkzeug oder Formeinsatz zur Stempelherstellung sowie für den NIL-Prozess benötigt. Sowohl die Heißprägeanlage am IMTEK als auch die dort vorhandene UV-Einheit werden in diesem Kapitel beschrieben. Des Weiteren wird die Entwicklung eines Werkzeugs für die bereits genannten Prozesse beschrieben.

3.2.1 Beschreibung der eingesetzten Heißprägeanlage

Die eingesetzte Heißpräge der Firma Schmidt besteht aus einer Prägekammer, einer Temperaturregelung, einer Maschinensteuerung und einem PC zur Rezepterstellung und Messdatenerfassung. Die zwei beheizbaren Prägeplatten werden über 4 Säulen geführt. In den Platten können Temperaturen von 30°C bis 250°C eingestellt werden. Zur Kühlung ist die Anlage an einen Kühlwasserkreislauf angeschlossen. Der einstellbare Temperaturgradient liegt zwischen 1 und 10 $\frac{K}{min}$. Die Wegsteuerung erlaubt eine minimale Schrittweite von 1 μm bei einer Positioniergenauigkeit von 2 μm . Die Prägekammer kann evakuiert werden. Der minimal erreichbare Druck beträgt 20 mbar. Die Prägekraft kann zwischen 0,1 und 200 kN variiert werden. Am PC können mehrstufige Rezepte erstellt werden. Hierbei kann bei jedem Prozessschritt der Verfahrweg, die angelegte Kraft, die Temperatur sowie der Heiz-, beziehungsweise Kühlgradient eingestellt werden. Ebenso kann jeweils eine Kraft-, Wegführung oder beides, wie auch ein Evakuierungsvorgang festgelegt werden.

3.2.2 UV-Einheit für Nanoimprint Lithographie

Die verwendete UV-Einheit wurde am IMTEK entwickelt und besitzt als Lichtquelle 23 UV-LEDs 25 . Diese emittieren Strahlung einer Wellenlänge von 365 nm. Sie sind in drei unterteilten Bereichen angeordnet (zentral, innerer Ring und äusserer Ring). Um eine homogene Ausleuchtung zu erhalten, wird die zentrale LED mit 45 %, der innere Ring mit 33 % und der äussere Ring mit 100 % Leistung betrieben. Diese Bereiche sind getrennt

²⁵LED: Light Emitting Diode

angesteuert und ihre relative Leistung jeweils so eingestellt, dass eine homogene Ausleuchtung resultiert. Um die Ausleuchtung zu homogenisieren ist zusätzlich vor den LEDs eine Diffusorplatte angebracht. So wird bei voller Leistung eine homogene Ausleuchtung einer Intensität von 1,4 $\frac{mW}{cm^2}$ erreicht. Die Ansteuerung erfolgt über den PC, welcher auch zur Ansteuerung der Präge dient. Hier kann die relative Leistung in %, die relativen Leistungen der beschriebenen Teilbereiche und die Belichtungszeit eingestellt werden. Die UV-Einheit besitzt eine nutzbare ausgeleuchtete Kreisfläche mit einem Durchmesser von 150 mm. Abbildung 3.13 zeigt die Anordnung der LEDs auf der Platine, sowie die komplette UV-Einheit im Gehäuse.

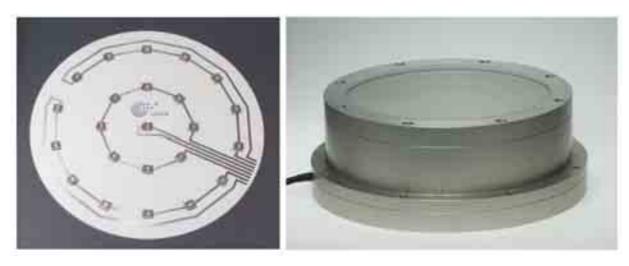


Abbildung 3.13: Links: Mit UV-LED's bestückte Platine der UV-Einheit. Rechts: Komplette UV-Einheit mit Diffusor im Gehäuse.

3.2.3 Entwicklung eines Werkzeugs zur Stempelherstellung und Nanoimprint Lithographie

Die Idee, die Stempelherstellung wie auch den Anschließenden NIL-Prozess mit nur einem Werkzeug durchzuführen, rührt daher, dass eventuelle Keilfehler der Heißpräge ausgeglichen werden können. Auf diese Weise kann, wenn der Stempel in der Position seines Herstellungsprozesses belassen wird, eine Planparallelität für den Folgeprozess garantiert werden. Die Anforderungen an das Werkzeug für die Stempelherstellung lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Masterstruktur und eine Abgussform müssen fixiert werden können.
- Ein Trägersubstrat für den Stempel muss definiert auf diese Abgussform mit dem auszuhärtenden Silikon gefahren werden können.

Aufgrund des Photo-NIL-Prozesses müssen die folgenden Notwendigkeiten bei der Konstruktion des Werkzeugs berücksichtigt werden:

- Der Aufbau muss ein Durchbelichten durch das Trägersubstrat und den Stempel ermöglichen.
- Wafer müssen fixiert werden können.
- Das Trägersubstrat mit Stempel muss definiert auf den Wafer geführt werden können.

Aus diesen Überlegungen resultierte das Werkzeug, welches in Abbildung 3.14 in einem CAD Modell dargestellt ist. Die technischen Zeichungen hierzu sind im Anhang aufgeführt. Das Werkzeug besteht aus den zwei Bauteilen der Grundplatte und des oberen Ringes. Im oberen Ring sind Passstifte befestigt, die in die Grundplatte geführt werden können und so der Ring planparallel auf die Platte zu bewegt werden kann.

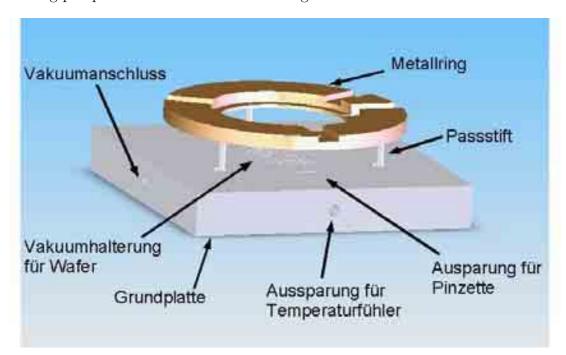


Abbildung 3.14: CAD-Modell des entworfenen Werkzeugs zur Herstellung von Silikonstempeln und dem Anschließenden Nanoimprint-Prozess.

In Abbildung 3.14 nicht zu sehen sind Federn, welche um die Passstifte gelegt sind und den Ring von der Grundplatte entfernt halten. In dem Ring können 4"-Glas-Wafer befestigt werden, auf welche die Silikonstempel bei der Herstellung direkt gebondet werden. Die Grundplatte dient als Gegenstück des Rings und ermöglicht das Versenken der Passstifte, und somit das Herabfahren des Ringes. Des Weiteren sind in der Grundplatte folgende Strukturdetails realisiert:

- Vakuum-Ausfräsung an der Oberseite, um darauf den Wafer oder die strukturierte Photoresist-Probe zu fixieren.
- Gewinde für Vakuumanschluss.
- Bohrung für Temperaturfühler.

- Aussparung für Pinzette, um den Wafer von der Platte zu nehmen.
- Zwei Bohrungen auf der Unterseite, um die Platte in der Präge zu fixieren.

Sowohl der Ring als auch die Grundplatte sind aus Messing gefertigt. Die Kombination von Messing-Grundplatte und Stahl-Passstiften bewirkt eine geringe Reibung beim Versenken der Passstifte.

Abbildung 3.15 skizziert, wie mit dem konstruierten Werkzeug sowohl der strukturierte Stempel hergestellt, als auch der NIL-Prozess durchgeführt werden kann. Der komplette Aufbau zur NIL der UV-Einheit und des fertigen Werkzeug in der Heißprägeanlage sind in Abbildung 3.16 dargestellt.

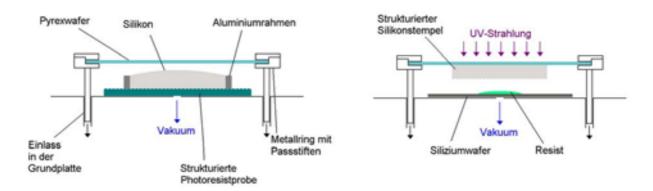


Abbildung 3.15: Schematische Zeichnung des Funktionsprinzip des Werkzeugs. Links ist die Funktion bei der Stempelherstellung, rechts bei der Nanoimprint Lithographie dargestellt.

3.3 Stempelherstellung in Silikon

Die folgenden Prozesse wurden exemplarisch für einen der interferenzlithographisch hergestellten Strukturtypen (Typ II-positiv) durchgeführt. Die Stempel wurden aus dem Silikon Elastosil 601 der Firma Wacker hergestellt. Das Mischungsverhältnis Silikon zu Härter betrug aufgrund von Herstellerangaben neun zu eins. Dieses Silikon wurde aufgrund seiner Transparenz und der guten Abformeigenschaften ausgewählt. Die Transmission dieses Silikons beträgt bei einer Schichtdicke von $10\ mm$ und einer Wellenlänge von $375\ nm$ laut Herstellerangaben circa $90\ \%$.

Wie die Skizze in Abbildung 3.15 bereits gezeigt hat, wurde die Photoresist-Struktur auf die Grundplatte mit ihrer strukturierten Seite nach oben zeigend gelegt. Darauf wurde ein Aluminiumrahmen mit den Innenmaßen $50x50x8\ mm^3$ positioniert. Es wurden 30 ml der angerührten Silikonlösung mehrmals evakuiert, um die beim Rühren entstandenen Luftblasen zu entfernen. Anschließend wurde die Silikonlösung in den Rahmen gegossen. Um



Abbildung 3.16: Aufbau zur Nanoimprint Lithographie in der Heißprägeanlage. Zu sehen: Obere und untere Prägeplatte, die oben montierte UV-Einheit sowie das hergestellte Werkzeug.

später keine Lufteinschlüsse im Stempel zu erhalten, wurde dieser Aufbau ein weiters Mal evakuiert. Ein mit dem Primer 92-023 der Firma Dow Corning beschichteter, transparenter Pyrexwafer wurde in dem oberen Ring befestigt. Der Primer dient als Haftvermittler zwischen Glas und Silikon. Nun wurden die Prägeplatten auf eine Kraft von 0.2~kN geregelt zusammengefahren und die Silikonmasse bei einer Temperatur von $80~{}^{\circ}\mathrm{C}$ für $40~\mathrm{Minuten}$ ausgehärtet.

Bei diesem Verfahren kam es jedoch immer wieder zu größeren Lufteinschlüssen auf der Rückseite der Stempel. Diese resultierten aus einem Silikonwulst am Rand des Aluminiumrahmens. Beim Heranfahren des Trägersubstrats trat an diesen Stellen der erste Kontakt ein und es kam somit zu einem Lufteinschluss in der Mitte. Dieses Problem ist in Abbildung 3.17 in einer Skizze veranschaulicht.

Aus diesem Grund konnte das geplante Verfahren mit Hilfe des hierfür konstruierten Werkzeuges nicht durchgeführt werden. Stattdessen wurde weiterhin der untere Teil des Aufbaus verwendet, der Glaswafer (Trägersubstrat) jedoch von Hand schräg aufgesetzt. Auf diese Weise konnte ein Lufteinschluss vermieden werden. Anschließend wurde das Silikon unter

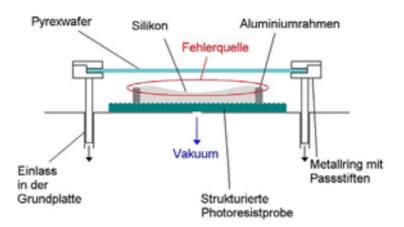
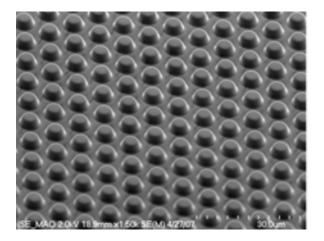


Abbildung 3.17: Skizze der Ursache der Lufteinschlüsse bei der Stempelherstellung. Die Überhöhung des Silikons an den Rändern führt beim Aufsetzen des Wafers zu zentralen Lufteinschlüssen.

den bereits genannten Parametern für Druck und Temperatur ausgehärtet. Danach wurde das Trägersubstrat mit Stempel in den Metallring eingesetzt.

Um den geplanten Prozess in dem hierfür konstruierten Werkzeug durchzuführen, könnten alternative Rahmenmaterialien oder -geometrien (kreisförmig) untersucht werden. Diese Ansätze wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter vorfolgt.

Wie bereits erwähnt, erfolgten die Abformungen direkt von den strukturierten Photoresist-Proben. Hierbei kam es zu keiner nennenswerten Abnutzung, so dass von einer Photoresist-Probe mehrere Stempel abgeformt werden konnten. Die Fingerstruktur des Stempels, der in Abbildung 3.18 dargestellt ist, besitzt eine Tiefe von circa 3 μm und einen Durchmesser an der Oberseite von etwa 3,7 μm .



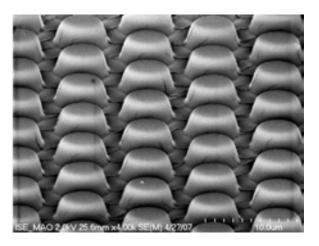


Abbildung 3.18: Silikonabformung einer strukturierten Photoresist-Probe.

3.4 Strukturübertragung mittels Nanoimprint Lithographie

In diesem Abschnitt wird das experimentelle Vorgehen bei der Strukturübertragung von den bereits hergestellten Silikonstempel in NIL-Resistmaterialien beschrieben. Das verwendete Verfahren stellt eine Kombination der im theoretischen Teil analysierten Varianten dar. Anschließend wird das Vorgehen der Erstellung eines NIL-Prozesses erörtert. Um den Prozess einzustellen, wurden aufgrund der glatten Oberfläche zunächst monokristalline Siliziumwafer verwendet. Schließlich folgt der Versuch den NIL-Prozess auf grobe Oberflächen multikristalliner Siliziumwafer anzuwenden.

3.4.1 Werkstoffe für den NIL-Prozess

Das Vorgehen beim Erstellen eines neuen Prozesses erfordert eine Untersuchung der fundamentalen Einflussgrössen. Bei der Nanoimprint Lithographie sind zunächst die im Prozess involvierten Werkstücke, beziehungsweise Materialien, festzulegen. Diese bestehen aus:

- Stempel
- Trägersubstrat für den Stempel
- Resist
- Substrat

Als Stempelmaterial wurde Silikon aufgrund seiner Flexibilität und Transparenz verwendet. Das Trägersubstrat des Stempels besteht aus Pyrex. Dieser Quarzglas-Typ besitzt im Vergleich zu Standard-Glaswafern eine geringere Absorption im ultravioletten Spektrum sowie eine höhere Bruchspannung, welche aufgrund auftretender Kräfte während des Imprint-Prozesses entscheidend ist. Ein weiterer Grund für die Wahl dieses Materials ist die Tatsache, dass Silikon gut haftend auf dieses gebondet werden kann. In Bezug auf das Substratmaterial besteht keinerlei Auswahlmöglichkeit, da der Prozess zur Strukturierung der Oberfläche von Siliziumsolarzellen erstellt wird.

An das Resistmaterial werden jedoch einige Anforderungen gestellt: Es muss eine gute Haftung auf der zu strukturierenden Oberfläche besitzen. Allerdings sollte seine Adhäsion zum Stempel möglichst gering sein. Da beim Imprint-Prozess eine schnelle Befüllung der Stempelkavitäten, geringe Restlackdicken und Prozessdrücke erwünscht sind, sollte der Resist sehr niederviskos sein. Aufgrund der verwendeten Photo-NIL muss der Resist photochemische Vernetzungseigenschaften besitzen. Aus diesem Grund kommen neben den bereits in Kapitel 2.3.3 erwähnten Akrylat- oder Vinyl-Ether-Monomeren mit organischen Photoinitiatoren ebenso chemisch verstärkte Negativresists in Betracht. Eine weitere, sehr wichtige und erforderliche Eigenschaft des Resists ist hohe Resistivität bezüglich den folgenden Plasma-Ätzprozessen. Bezüglich dieser Anforderungen wurden vier kommerziell erhältiche

Resisttypen untersucht (mr-L 6005, ma-N 490, SU8-2010 und SU8-2002). Auf das Verhalten bei der NIL dieser Resists wird im folgenden Abschnitt weiter eingegangen.

3.4.2 Vorgehen bei der Entwicklung des NIL-Prozesses

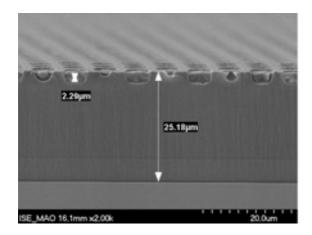
Ziel der Entwicklung eines NIL-Prozesses für die in der vorliegenden Arbeit formulierte Aufgabenstellung ist es, ein möglichst einfaches und schnelles Verfahren zur Strukturierung eines Resists zu erstellen. In einem optimalen Prozess könnte auf ein Spin Coating des Resists verzichtet werden und der Lack lediglich aufpipettiert werden. Das vorgesehene Verfahren stellt somit eine Kombination des Standard NIL Prozesses und des ebenso in Kapitel 2.3 vorgestellten Step-and-Flash Verfahrens dar. Es wird nur eine Resistschicht verwendet, diese wird jedoch nicht aufgeschleudert, sondern direkt von dem Imprint-Prozess aufpipettiert. Da der Prozess nicht auf eine maximale Auflösung ausgelegt ist, sondern sich durch robustes Verhalten auszeichnen soll, werden flexible Silikonstempel verwendet. Diese können eventuelle Unebenheiten der Substrate in einem gewissen Rahmen ausgleichen.

Bei der Entwicklung eines Prozesses ist es wichtig, verschiedene Einflussgrössen getrennt voneinander untersuchen zu können. Aus diesem Grund müssen anfangs einige Parameter konstant gehalten werden. Um homogene Obeflächeneigenschaften voraussetzen zu können, wurden die ersten Versuche mit monokristallinen Siliziumwafern durchgeführt. Zudem wurden die Resists zu Beginn aufgeschleudert, um die Verfahrwege bei der Präge einstellen und die Lacke auf ihre Tauglichkeit hin untersuchen zu können. Dabei wurden ebenso die wirkenden Kräfte konstant bei 0,2, beziehungsweise 0,3~kN belassen. Mit diesen Kräften stellen sich, bezogen auf die Grundfläche des Stempels von $25~cm^2$, Drücke von 80, beziehungsweise 120~kPa ein. Als Zielgrössen wurden die Qualität des übertragen Musters und die resultierende Restlackdicke am Rasterelektronenmikroskop (REM) betrachtet.

Die Restlackdicke der verschiedenen Resists stellte sich als sehr unterschiedlich heraus. Wichtigste Einflussgrössen hierfür sind die Viskosität des Lackes und der auf den Stempel aufgebrachte Druck. Die unterschiedlichen Restlackdicken bei gleichen Imprint-Parametern der Resists SU8-2010 und SU8-2002 sind in Abbildung 3.19 veranschaulicht. Bei diesen Versuchen wurden sämtliche Proben während des aufgebrachten Drucks für 10 Minuten mit $1,4~\frac{mW}{cm^2}$ belichtet. Hierbei sollte lediglich sichergestellt werden, dass die Resists komplett vernetzen. Eine Anpassung der Belichtungszeiten soll zu einem späteren Zeitpunkt folgen.

Zu den in Abbildung 3.19 dargestellten Restlackdicken muss hinzugefügt werden, dass die Durchbiegung der Trägersubstrate zu stark variierenden Werten für die Schichtdicken führte. Um dieses Problem zu beseitigen, wurde eine kreisförmige COC²⁶-Platte in den oberen Metallring eingelegt, so dass die Kraft auf die komplette Fläche innerhalb des Ringes wirkt und dadurch keine Auslenkung der Trägersubstrate mehr möglich ist. COC wurde aufgrund seiner Transparenz als Material ausgewählt. Trotz dieser anfänglichen Inhomogenitäten der Schichtdicken ist zu erkennen, dass sich der Resist SU8-2002 als am geeignetsten für die

²⁶Cyclo-Olefin-Copolymere.



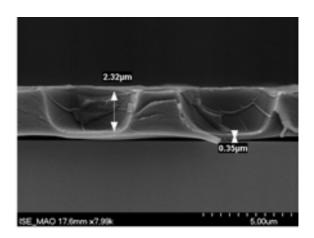


Abbildung 3.19: REM-Bild des Querschnitts der nach der NIL strukturierten Lackschicht unterschiedlicher Resists. Der Strukturübertrag erfolgte in beide
Resists erfolgreich. Entscheidend für den Folgeprozess des Plasmaätzens ist eine minimale Restlackdicke. Links: Beim SU8-2010 beträgt
die Restlackdicke 25,18 µm. Rechts: Der SU8-2002 eignet sich für den
NIL-Prozess aufgrund einer Restlackdicke von 350 nm.

Anforderungen des vorgesehenen Prozesses darstellt. Die Lacke mr-L 6005 und SU8-2010 besitzen eine zu hohe Viskosität, so dass sich eine zu große Restlackdicke ergibt. Der Resist ma-N 490 stellte sich als problematisch bezüglich seines Abformverhaltens heraus. Besonders die Entformung nach dem NIL-Prozess war bei diesem Lack kritisch, da auf der Stempeloberfläche sichtbare Rückstände verblieben. Diese liessen sich nicht entfernen, so dass ein neuer Stempel hergestellt werden musste.

Mit dem Resist SU8-2002 wurden sehr gute Ergebnisse bezüglich Abform- und Entformbarkeit erzielt. Ebenso erwies sich die Haftung dieses Resists zum Substrat als positiv. Die rheologischen Eigenschaften ermöglichen einen Prozess mit geringen Drücken und Restlackdicken. Er besitzt eine Viskosität von 7,5 cSt im Vergleich zu 380 cSt beim SU8-2010. Bezüglich ihrer Ätzresistivität geniessen SU8 Lacke einen sehr guten Ruf. Einziger negativ erwähnenswerter Punkt ist, dass dieser Photoresist lösungsmittelbasiert ist. Dies verkleinert aufgrund des Ausgasens der Lösungsmittel das Zeitfenster zwischen dem Aufbringen des Lackes und des NIL-Prozesses.

Als nächstes wurden nicht mehr aufgeschleuderte Schichten durch den NIL-Prozess strukturiert, sondern der Resist wurde mit einer Pipette unmittelbar vor dem Imprint auf das Siliziumsubstrat aufgebracht. Die Prägeplatten wurden dann so weit zusammengefahren, dass ein kleiner Spalt zwischen Stempel und Substratoberfläche verbleibt und der Resist sich unter dem Stempel verteilen kann, um sie langsam weiter auf die Halteposition zufahren zu lassen. Für die verwendete Menge des Lacks stellten sich circa $0.5\ ml$ als sinnvoll heraus. Wird zuviel Resist aufgebracht, bildet sich ein Wulst um den Stempel. Dieser zerfliesst beim Entformen und verringert somit die strukturierte Fläche. Bei einer zu geringen

Menge Resist verteilt sich dieser nicht unter der gesamten Stempelfläche. Für eine 3 μm dicke Schicht des Lackes SU8-2002 wäre eine Belichtungsdosis von ungefähr 60 bis 80 $\frac{mJ}{cm^2}$ ausreichend, um ein komplettes Vernetzen zu erreichen [Mic02]. Bei der von der UV-Einheit emittierten Strahlungsintensität wären somit Belichtungszeiten unter einer Minute möglich. Hinzu kommen jedoch die Intensitätsverluste durch Reflexionen an den Grenzflächen und Absorptionen innerhalb der Volumina der COC-Platte, der Glaswafer und des Stempels. Die Versuche zeigten, dass der Strukturübertrag bei einer Belichtungszeit von zwei Minuten funktioniert. Problematisch war jedoch, dass der dickere Lackwulst der sich um den Stempel gebildet hat beim Abformen in den strukturierten Bereich floss.

Eine eingehende Optimierung der Belichtungszeiten wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt. Die Belichtungszeiten wurden konstant auf 10 Minuten belassen, um den Wulst am Stempelrand vollständig zu härten und somit ein problemfreies Entformen zu gewährleisten.

Mit diesen Parametern konnte ein reproduzierbarer Prozess für die Strukturierung einer Lackschicht auf monokristallinen Siliziumwafern erstellt werden. Abbildung 3.20 zeigt REM-Bilder verschiedener Proben. Der Strukturübertrag stellte sich dabei als äußerst stabil da. Die Restlackdicke variierte über die Probenfläche, stellte sich in weiten Bereichen der Probenfläche unter einem Mikrometer ein. Diese Inhomogenitäten könnten mit einem verbesserten Aufbau minimiert werden. Die zur homogenen, ganzflächigen Kraftübertragung eingelegte COC-Platte wurde zwar in der Heißprägeanlage auf die notwendige Dicke gepresst, wies allerdings Welligkeiten auf. Des Weiteren konnte, wie bereits in Kapitel 3.3 beschrieben, nicht der geplante Prozess für die Stempelherstellung durchgeführt werden. Aus diesem Grund konnte ein gleichmäßiger Anpressdruck der Stempelfläche nicht sicher gewährleistet werden. Die Qualität der übertragenen Strukturen war nahezu über die gesamte Probenfläche hervorragend. Die auf diese Weise strukturierten Lackschichten können für den Folgeprozess des Plasmaätzens als Lochätzmaske eingesetzt werden.

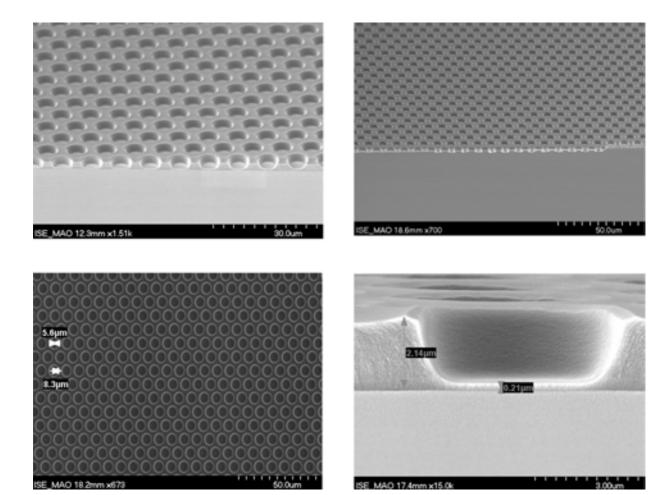
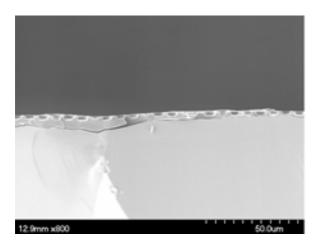


Abbildung 3.20: REM-Aufnahmen verschiedener Proben nach der Nanoimprint Lithographie. Bei den Substraten handelt es sich um monokristalline Siliziumwafer. Die strukturierte SU8-Schicht konnte, sowohl was den Strukturübertrag als auch die resultierende Restlackdicke angeht, erfolgreich hergestellt werden.

3.4.3 Übertragung des Prozesses auf multikristalline Siliziumwafer

Nachdem ein Prozess unter Verwendung von monokristallinen Siliziumwafern eingestellt wurde, sollte im Anschluss überprüft werden, ob sich dieser Prozess auf multikristalline Proben übertragen lässt. Aufgrund einer geringeren Dicke der multikristallinen Wafer mussten die Verfahrwege der Präge angepasst werden.

Der Unterschied dieser Substrate beim Imprint-Prozess hängt mit der Oberflächenbeschaffenheit dieser Substrate zusammen. Diese weist je nach Vorbehandlung, erhebliche Rauigkeiten auf. Nach dem Sägeprozess, zur Vereinzelung der Substrate, wurden die hier verwendeten Wafer basisch, beziehungsweise sauer geätzt, um die Oberflächen zu glätten. Das basische Ätzen wird mit KOH bei einer Temperatur von 80° C durchgeführt. Beim sauren Ätzen wird eine Mischung von HF und HNO_3 bei Raumtemperatur verwendet²⁷. Die Rauigkeiten bei basisch vorbehandelten Proben und deren Einfluss auf die Resiststrukturierung sind in Abbildung 3.21 dargestellt.



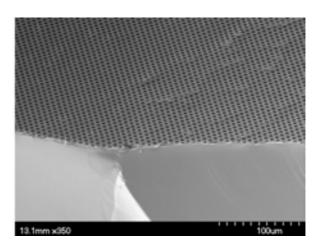
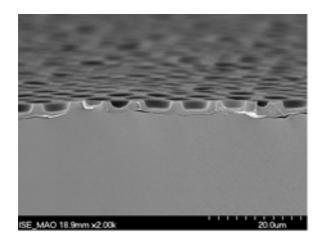


Abbildung 3.21: Folgen der Rauigkeiten einer basisch geätzten, multikristallinen Siliziumprobe auf die Qualität der durch NIL strukturierten Lackschicht. Zu große Höhenunterschiede der Oberfläche können nicht durch den flexiblen Stempel kompensiert werden.

Sauer geätzte multikristalline Proben weisen eine geringere Rauigkeit auf, an die sich der flexible Silikonstempel besser anpassen kann. Somit stellte sich, wie in Abbildung 3.22 zu sehen ist, die Variation der Restlackdicke in diesem Fall als geringer dar.

Messungen der Rauheitsprofile der beiden unterschiedlich vorbehandelten Substraten sind in Tabelle 3.4 dargestellt. Diese Messungen wurden am IMTEK an dem Profilometer P11 der Firma Tencor durchgeführt. Hierbei wurden zu jedem Substrat vier Messungen über eine Messstrecke von 5 mm vollzogen. Die erfassten Messdaten umfassen den arithmetischen Mittenrauhwert R_a , die maximale Rauheit R_t und die gemittelte Rauhtiefe R_z .

²⁷Die chemische Vorbehandlung der Substrate erfolgte nach Standardverfahren am Fraunhofer ISE.



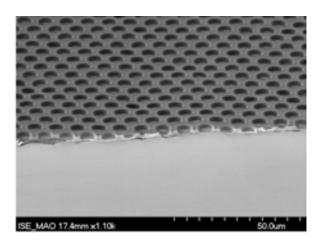


Abbildung 3.22: Strukturierte SU8-Schicht auf einem durch saures Ätzen vorbehandelten, multikristallinen Siliziumwafer. Die Ätzmaske konnte erfolgreich strukturiert werden. Die Restlackdicke ist kleiner 1 μm. Es ist zu erkennen, dass der sich Stempel an die Rauigkeit der Oberfläche anpassen konnte.

	Basisch			Sauer		
	$R_a [\mu m]$	$R_t [\mu m]$	$R_z [\mu m]$	$R_a [\mu m]$	$R_t [\mu m]$	$R_z \ [\mu m]$
1. Messung	3,655	22,26	21,01	0,37	3,246	2,906
2. Messung	5,226	$25,\!283$	25,147	0,382	4,365	3,829
3. Messung	4,508	24,971	22,8	0,368	3,033	2,926
4. Messung	3,058	19,224	17,693	0,439	4,27	3,869
Mittelwert	4,112	22,935	21,663	0,390	3,729	3,383
σ	0,824	2,444	2,721	0,0289	0,595	$0,\!467$

Tabelle 3.4: Gemessene Rauheiten von nach dem Sägen basisch und sauer angeätzten Oberflächen multikristallinen Siliziums.

Die erhöhte Rauheit der basisch vorbehandelten Wafer erklärt sich aus dem anisotropen Ätzverhalten basischer Lösungen bei Silizium. Da in multikristallinem Silizium die Körner unterschiedliche Ausrichtungen besitzen, wird die Oberfläche verschieden schnell geätzt. Daraus resultieren Unebenheiten oder Stufen in der Oberfläche. Der durch die Säure vollzogene Ätzangriff erfolgt isotrop und glättet somit aus der Oberfläche ragende Körnungen ab.

Wie in Abbildung 3.21 zu sehen ist, eignet sich die auf einer basisch vorbehandelten Oberfläche strukturierte Lackschicht nicht für Folgeprozesse als Ätzmaske, da die Rauigkeiten zu hoch sind, um die Struktur der Maske mittels Ätzprozessen ins Substrat zu übertragen. Messungen für diese Wafer ergaben ein arithmetisches Mittel der Rauheit R_a von etwa 4,11 $\mu m \pm 0.82 \mu m$. Die multikristallinen Siliziumwafer könnten zwar mittels chemischmechanischem Polierens (CMP) behandelt werden und somit gleiche Oberflächenqualitäten

wie monokristalline Wafer erhalten, dies widerspricht jedoch der Aufgabenstellung einen möglichst einfachen Prozess zu entwerfen.

Die sauer vorbehandelten Wafer hingegen erscheinen erfolgversprechend für die Folgeprozesse. R_a betrug hier etwa 0,39 $\mu m \pm 0,03~\mu m$. Es kann zwar nicht mit einer homogenen Texturierung der Oberfläche nach den Plasmaprozessen gerechnet werden, die Fertigung erfordert jedoch keine aufwändigen Prozesse, um die Oberfläche der Wafer nach dem Sägen zu glätten.

3.5 Plasmaätzprozesse

In diesem Abschnitt wird der in dieser Arbeit eingesetzte, dreistufige Plasmaätzprozess vorgestellt. Sämtliche Versuche hierzu wurden mit einer Anlage SI600 des Herstellers SEN-TECH Instruments durchgeführt. Für diese Prozesse diente die durch NIL strukturierte Lackschicht als Ätzmaske. Im ersten Schritt wird die Restlackschicht mittels physikalischem, anisotropen Sputterätzen entfernt und somit die Siliziumoberfläche an diesen Stellen für den darauf folgenden RIE-Prozess freigelegt. Zuletzt werden die Reste der Ätzmaske vollständig durch Zersetzung in einem Sauerstoff-Plasma entfernt. Bei den hier verwendeten Prozessen handelt es sich um bestehende Standardrezepte. Die Versuche in diesem Abschnitt wurden mit monokristallinen Wafern durchgeführt.

Entfernen der Restlackschicht

Das Entfernen der Restlackschicht erfolgt idealerweise mit einem physikalischen, anisotropen Sputterätzschritt, um die Löcher der Ätzmaske nicht weiter aufzuweiten. Hierzu kommen inerte Prozessgase wie beispielsweise Argon zum Einsatz. Aufgrund der zu geringen Ätzrate der SU8 Schicht beim Verwenden eines reinen Argonplasmas wurde zusätzlich Sauerstoff als Prozessgas in die Kammer geleitet, um die Ätzrate zu erhöhen.

Die Abtragsraten wurden an homogen aufgeschleuderten Schichten analysiert. Die Ätzraten wurden für die Fälle des Ätzens mit reinem Argon als Prozessgas (ein Volumenstrom vom 99 sccm), sowie mit einer Mischung aus 20 sccm Sauerstoff und 99 sccm Argon bestimmt. Die restlichen Maschinenparameter wurden konstant gehalten (HF-Leistung: 200 W, Kammerdruck: 1 Pa, Probentellerkühlung: -15°C). Die resultierenden Schichtdicken wurden jeweils vor dem Ätzen, nach fünf, zehn und 15 Minuten am REM vermessen (siehe Abbildung 3.23). Die erhöhte Ätzrate durch die Zugabe von Sauerstoff, wurde im weiteren Verlauf genutzt um die Restlackschicht zu entfernen. Die aus Abbildung 3.23 extrahierte mittlere Ätzrate für diesen Prozess beträgt $40 \frac{nm}{min}$. Bei einer exemplarischen Restlackdicke von 800 nm führt dies zu einer Prozesszeit von 20 Minuten. Ebenso lässt sich aus dem in Abbildung 3.23 dargestellten Diagramm der Abtrag von SU8 in einem reinen Sauerstoffplasma bestimmen. Dieser Prozess wird später verwendet, um den nach dem Reaktiven Ionen Ätzen zurückbleibenden Lack zu entfernen.

Abbildung 3.24 zeigt die Oberfläche des Wafers und der geätzten SU8-Maske nach dem ersten Plasma-Ätzprozess. Da mitunter Sauerstoff als Prozessgas verwendet wurde, wurden die Löcher der Ätzmaske aufgeweitet. Die aufgeraute Oberfläche des Resists ist ein weiteres Indiz für die Verwendung von Sauerstoff im Plasma.

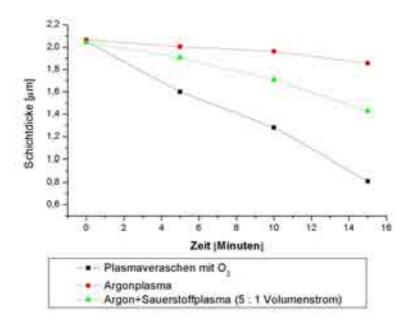


Abbildung 3.23: Gemessene SU8 Schichtdicken in Abhängigkeit der Plasma-Ätzzeiten unter Verwendung unterschiedlicher Prozessgase. Die Schichten wurden homogen aufgeschleudert.

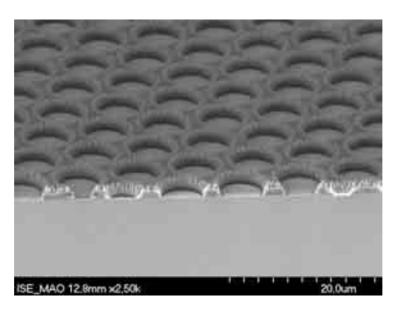


Abbildung 3.24: Siliziumoberfläche mit strukturierter SU8-Schicht nach dem Entfernen der Restlackschicht. Durch den chemischen Angriff im Sauerstoffplasma ergibt sich eine zerklüftete Oberfläche des Resists wie auch eine Aufweitung der Löcher der Ätzmaske.

Ätzen der Siliziumoberfläche

Die freigelegte Siliziumoberfläche wird durch Reaktives Ionenätzen strukturiert. Hierbei kommen Schwefelhexafluorid und Sauerstoff als Prozessgase zum Einsatz. Die Maschinenparameter für diesen Prozess sind in Tabelle 3.5 veranschaulicht. Der chemische Ätzangriff wird durch die Fluor-Ionen vollzogen, der Sauerstoff erhöht lediglich die Ätzrate. Während des Prozesses stellte sich eine Bias-Spannung von -31 bis -39 V ein. Die Ätzrate in Silizium beträgt etwa $0.7 \frac{\mu m}{min}$. Abbildung 3.25 zeigt die Ätzmaske und die Siliziumoberfläche nach fünfminütigem Ätzen mit den in Tabelle 3.5 aufgelisteten Parametern. Es wurden Ätzgruben einer Tiefe von $4 \ \mu m$ hergestellt.

HF-Leistung	350~W	Volumenstrom SF_6	$40\ sccm$
Kammerdruck	20 Pa	Volumenstrom O_2	20~sccm

Tabelle 3.5: Verwendete Maschinenparameter beim RIE-Prozess.

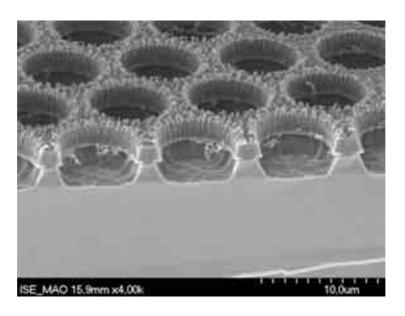


Abbildung 3.25: Resultierendes Oberflächenprofil in monokristallinem Silizium sowie die Zersetzung der verbleibenden SU-8 Ätzmaske nach fünf minütigem Ätzen mittels RIE.

Plasmaveraschen von Photoresist

Durch Plasmaveraschen wird der nach dem RIE-Prozess zurückgebliebene Photoresist gestrippt. Die aus Abbildung 3.23 entnommene Ätzrate und die nach den beiden vorangegangenen Ätzschritten zurückbleibende Schichtdicke des Resists bestimmen die Prozessdauer. Die bestimmte Abtragsrate beträgt etwa 80 $\frac{nm}{min}$ bei einer HF-Leistung von 100 W. Diese

Ätzrate kann durch eine Erhöhung der HF-Leistung weiter gesteigert werden. Bei den eingestellten Maschinenparameter betrug die Mikrowellenleistung 1000~W, der Kammerdruck 1~Pa, der Sauerstoff-Volumenstrom 99~sccm und die Probentellertemperatur -15°C. Die Ätzrate bei dem Prozess des Strippens der Resist-Ätzmaske kann durch Zugabe von geringen Mengen SF_6 weiter erhöht werden [HHH03]. Abbildung 3.26 zeigt eine strukturierte Siliziumoberfläche nach dem Strippen des Resists.

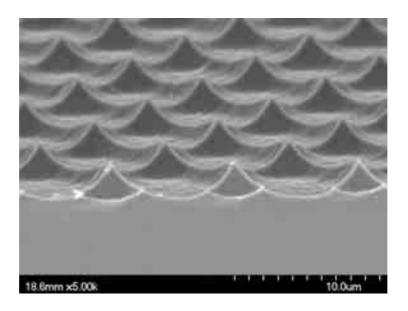


Abbildung 3.26: Strukturierte Siliziumoberfläche nach dem Plasmaveraschen des Resists. Die RIE-Ätzdauer wurde in diesem Fall zu hoch gewählt, so dass die Ätzgruben wieder zusammengewachsen sind. Die Siliziumoberfläche ist durch den angewandten RIE-Prozess stark aufgeraut. Eine Glättung der Oberfläche kann in einem SF₆ Mikrowellenplasma vorgenommen werden.

4 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit einer vollständigen Prozesskette zur Strukturierung von Oberflächen. Als potentielle Anwendung wird die hexagonale Texturierung der Oberflächen multikristalliner Siliziumsolarzellen unter Verwendung von Plasmaätzprozessen vorgestellt. Die Größenordnung der Strukturperiode von 8 μm befindet sich in einem Bereich, in dem die durch die Strukturierung hervorgerufenen optischen Effekte sowohl geometrisch- als auch wellenoptisch beschrieben werden können. Somit kann die Reflektivität aufgrund von Mehrfachreflexionen in dem Oberflächenrelief gesenkt und eine Wegverlängerung (Light Trapping) des Lichts durch refraktive und diffraktive Effekte innerhalb der Zelle erzielt werden. Als Herstellungstechnologie der Masterstrukturen diente die Interferenzlithographie. Darauf folgte ein Replikationsschritt in Silikon und anschliessend die Nanoimprint Lithographie (NIL), um Resists zu strukturieren. Diese strukturierten Lackschichten wurden als Ätzmaske für Plasmaätzprozesse eingesetzt.

Zur Herstellung der periodischen, hexagonalen Masterstrukturen, deren Abformungen im NIL-Prozess Verwendung finden, wurde die Interferenzlithographie gewählt. In diesem Zusammenhang wurde das Verfahren der Dreistrahl-Interferenzlithographie erstmalig am Fraunhofer ISE eingesetzt und auf seine Anwendbarkeit bezüglich der Strukturgeneration untersucht. Dieses ermöglicht es, hexagonale Muster in einem einstufigen Belichtungsschritt zu erstellen. Zudem weisen derart hergestellte Geometrien einen höheren Symmetriegrad im Vergleich zu hexagonalen Strukturen auf, welche mittels zweimaliger Zweistrahl-Interferenz hergestellt werden. Die Polarisation der Teilstrahlen hat im Vergleich zur konventionellen Zweistrahl-Interferenzlithographie nicht nur Einfluss auf den Kontrast der Intensitätsverteilung, sondern eröffnet zusätzliche Möglichkeiten bezüglich der Strukturgeneration. Unter Verwendung dieser Technologie konnten zwei verschiedene Strukturtypen hergestellt werden. Diese weisen Strukturperioden von 8 μm auf, unterscheiden sich allerdings in ihrer Geometrie und Strukturtiefe. Zudem wurden durch Variation der Polarisation der Teilstrahlen beide Strukturtypen sowohl positiv wie auch negativ hergestellt (siehe Abbildung 3.12).

Die darauf folgende Replikation der Masterstrukturen wurde unter Verwendung eines transparenten Silikonwerkstoffes (Wacker Elastosil RT 601) durchgeführt. Die Silikonabformungen wurden direkt an den Photoresistproben durchgeführt und zeichneten sich durch hervorragende Strukturtreue und eine sehr reproduzierbare Prozessführung aus. Des Weiteren konnten mehrere Replikationen von einer Photoresistprobe in gleicher Qualität durchgeführt werden. Galvanische Abformungen von Photoresistproben ermöglichen hingegen

lediglich die Herstellung einer Masterstruktur. Somit kann die Wirtschaftlichkeit der gesamten Prozesskette durch die Herstellung mehrerer Masterstrukturen in Silikon gesteigert werden.

Der transparente, mikrostrukturierte Silikonwerkstoff diente als Stempel zur UV-NIL. Um einen NIL-Prozess zu entwickeln, wurden vorab im theoretischen Teil der Arbeit (Kapitel 2.3) die in Betracht kommenden Verfahren analysiert. Basierend darauf konnte ein NIL-Prozess für die in dieser Arbeit thematisierte Anwendung entworfen werden. Der NIL-Prozess wurde in einer Heißpräge unter Einsatz einer UV-Einheit und eines eigens für diese Arbeit konstruierten Werkzeugs durchgeführt. Der Strukturübertrag erfolgte in den Negativ-Photoresist SU8-2002. Um geeignete Prozessparameter zu verifizieren, wurde die Prozessentwicklung zunächst auf polierten, monokristallinen Siliziumwafern durchgeführt. Auf diesen perfekten Oberflächen konnte die Lochstruktur sowohl bezüglich der Strukturtreue als auch einer minimalen Restlackdicke optimiert werden. Anschließend wurde untersucht, ob sich dieser Prozess auf multikristalline Siliziumwafer verschiedener Rauigkeitsstufen übertragen lässt. Die verwendeten Wafer unterscheiden sich in der Art ihrer Vorbehandlung. Dabei handelt es sich um das nasschemische Glätten der Oberfläche nach der Herstellung der Wafer in einer sauren oder basischen Lösung. Bei der Strukturierung der Lackschicht erwiesen sich die in einer sauren Lösung vorbehandelten Wafer als erfolgversprechender. Die geringere Rauigkeit ihrer Oberfläche konnte durch die Flexibilität des Silikonstempels ausgeglichen werden.

Der mittels UV-NIL strukturierte Lack diente für das folgende Plasmaätzen als Ätzmaske. Die mit dieser Ätzmaske versehenen Siliziumsubstrate wurden einem mehrstufigen Plasma-Ätzprozess unterzogen, um die Texturierung der Oberfläche zu erzeugen. Der erste physikalische Sputterätzschritt diente dem anisotropen Ätzen der beim NIL-Prozess verbleibenden Restlackschicht, um die Siliziumoberfläche teilweise freizulegen. Darauf folgte ein RIE-Ätzschritt unter Verwendung von Schwefelhexafluorid (SF_6) . Auf diese Weise wurde das Muster der Ätzmaske in die Siliziumoberfläche übertragen. Wie in Kapitel 3.5 gezeigt, kann der zurückbleibende Resist der Ätzmaske durch einen abschließenden Sauerstoff-Plasmaprozess gestrippt werden.

Um beim Ätzen der Restlackschicht eine ausreichend hohe Ätzrate zu erhalten, wurde bereits beim ersten physikalischen Ätzschritt Sauerstoff als Prozessgas beigefügt. Dies führt jedoch aufgrund der chemischen Zersetzung des Resists zu einem isotropen Ätzverhalten und resultierte in einer Aufweitung der Löcher der Ätzmaske. Beim anschließenden RIE-Ätzen wurde ebenfalls Sauerstoff beigemischt, um die Ätzrate zu erhöhen. Aufgrund der Isotropie bei diesen beiden Ätzschritten überlappten die Ätzgruben zu einem frühen Zeitpunkt wodurch letztlich $4~\mu m$ tiefe Ätzgruben auf der Siliziumoberfläche resultierten.

Die entwickelte Prozesskette konnte als Verfahren zur Strukturierung der Oberfläche multikristalliner Siliziumsolarzellen verifiziert werden. Die Dreistrahl-Interferenzlithographie wurde untersucht und genutzt, um verschiedene Strukturtypen herzustellen. Einer dieser Typen wurde in einem transparenten Silikonwerkstoff repliziert. Diese Abformung wurden als Stempel zur UV-NIL genutzt und damit erfolgreich ein Lack auf verschiedenen

4 Zusammenfassung

Oberflächen strukturiert. Es wurde demonstriert, dass diese strukturierte Lackschicht als Lochätzmaske für Plasmaätzprozesse verwendet werden kann. Auf diese Weise konnte eine Siliziumoberfläche strukturiert werden.

5 Ausblick

Die Dreistrahl-Interferenzlithographie ermöglicht die Fertigung konventionell nicht herstellbarer Strukturtypen. Mit dieser Technologie können weitere Anwendungsmöglichkeiten erschlossen werden. Aus der Anordnung der Pinholes in einem gleichseitigen Dreieck folgt, dass ein optischer Arm die Ebene des optischen Tisches nach oben verlassen muss. Bei gleichbeibendem Abstand der Pinholes von der Probenebene wird eine kleinere Strukturperiode im Resist durch eine Vegrößerung des Abstands der Pinholes zueinander erreicht. Bei dieser Art der Belichtung existieren limitierende Faktoren bezüglich der minimal herstellbaren Strukturperiode, beziehungsweise der maximal strukturierbaren Fläche. Eine Abschätzung der, mit den am Fraunhofer ISE zur Verfügung stehenden Optikkomponenten, minimal herstellbaren Strukturperiode Λ ergibt einen Wert von etwa 800 nm. Für diesen durch den Aufbau beschränkten Grenzwert beträgt die homogen ausgleuchtete Fläche allerdings nur 16,3 cm^2 28. In diesem Fall wurde berücksichtigt, dass die Spiegel, die die Strahlen in die Probenmitte lenken, maximal auseinander liegen (maximaler Höhenunterschied der Spiegel ca. 25 cm, beschränkt durch die Säulenhöhe von etwa 35 cm). Ebenso wurde einkalkuliert, dass die Pinholes möglichst dicht zusammen liegen (Abstand 15 cm) und der Abstand der Pinholes zur Probenebene ebenfalls minimiert wird (Abstand etwa 27,5 cm). Vergrößert man den Abstand der Proben- zur Pinholeebene, können analog zur Zweistrahl-Interferenzlithographie homogen große Flächen ausgeleuchtet werden. Die dabei resultierende Periode vergrößert sich dadurch allerdings. Um großflächig kleine Perioden herzustellen, müssen längere Säulen zur Befestigung der Optikkomponenten jenes Strahls, welcher die Tischebene verlassen muss, verwendet werden. Dabei treten jedoch Stabilitätsprobleme aufgrund von Schwingungsanregungen der Säule sowie erhöhter Luftbewegungen aufgrund von Wärmekonvektion auf.

Die Nanoimprint Lithographie muss bezüglich einer homogeneren Restlackdicke optimiert werden. Dies kann erreicht werden, indem ein gleichmäßiger Anpressdruck des Stempels gewährleistet wird. Ein Ansatz den Anpressdruck zu homogenisieren, stellt das Aufbringen der Prägekraft über Druckluft dar. Auf diese Weise ergibt sich, bei Verwendung flexibler Stempel, selbst bei unebenen Oberflächen ein gleichmäßiger Anpressdruck. Allgemein wird bei der NIL eine minimale Restlackdicke angestrebt. Bei einem planparallelen Aufbringen des Stempels auf das Substrat muss dazu der Resist sehr niederviskos sein, sofern keine definiert, dünn aufgeschleuderten Schichten strukturiert werden. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente bestätigen diese Annahme. Ein schräges Heranfahren des Stempels auf die Substratoberfläche könnte durch die daraus entstehende höhere

²⁸Unter Verwendung von Linsen mit einer Brennweite von 6 mm.

Verdrängung des Resists die resultierende Restlackdicke minimieren. Abbildung 5.1 veranschaulicht die Idee eines möglichen Aufbaus hierzu. Dieses Konzept resultiert aus einer Kombination des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Verfahrens unter Verwendung einer Prägeanlage und der bereits aufgeführten Möglichkeit, den Prägedruck über Druckluft herzustellen. Vor dem Zusammenfahren der Prägeplatten wird der Kammerdruck oberhalb des Stempels erhöht. Auf einer Seite des Trägersubstrats wird eine dünne oder flexible Brücke zur Einspannung eingesetzt. Der Stempel wird aufgrund des erhöhten Kammerdrucks einseitig ausgelenkt und setzt somit beim Heranfahren schräg auf das Substrat auf. Beim Entformungsprozess muss die Kammer evakuiert werden, wodurch das Trägersubstrat auf der UV-Strahlungsquelle fixiert wird, um Bewegungen des Stempels in diesem Schritt zu verhindern.

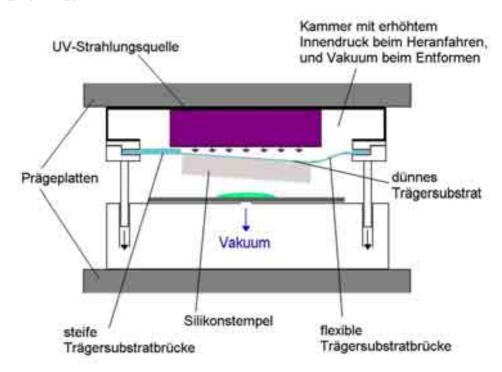


Abbildung 5.1: Konzept eines möglichen Aufbaus zur Nanoimprint Lithographie in einer Präge. Der durchsichtige Silikonstempel befindet sich auf einem dünnen Trägersubstrat. Der Kammerdruck oberhalb des Stempels kann variiert werden. Die einseitig flexiblere Einspannung der Trägersubstratbrücke ermöglicht ein schräges Heranfahren des Stempels.

Die in dieser Arbeit verwendeten Plasmaätzprozesse sollten bezüglich ihrer Selektivität und Anisotropie optimiert werden. Hierzu müssen längere Ätzzeiten in Kauf genommen und der Sauerstoffanteil der Prozessgase reduziert werden. Falls diese Maßnahme nicht ausreicht, um die angestrebte Strukturtiefe von etwa 10 μm zu erzielen, verbleibt die Möglichkeit eines erhöhten Designvorhalts, bei welchem die Löcher der Ätzmaske in ihrem Durchmesser verringert werden.

Literaturverzeichnis

- [Bas95] Bass, Michael: *Handbook of Optics*. Bd. 1. 2. Ausgabe. McGraw-Hill, 1995. ISBN 0-07-047740-X
- [Blä00] Bläsi, Benedikt: Holographisch hergestellte Antireflexoberflächen für solare und visuelle Anwendungen, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br., Diss., 2000
- [BPR⁺04] BENDER, M.; PLACHETKA, U.; RAN, J.; FUCHS, A.; VRATZOW, B.; KURZ, H.: High resolution lithography with PDMS molds. In: *Journal of Vacuum Science and Technology* 22 (2004), November/December, Nr. 6
- [Brd85] Brdeta, Rudol: Grundlagen der physikalischen Chemie. Bd. 15. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1985
- [Cha80] Chapman, Brian: Glow Discharge Processes, Sputtering and Plasma Etching. John Wiley and Sons, 1980. ISBN 0-471-07828-X
- [CJS⁺99] Colburn, M.; Johnson, S.; Stewart, M.; Damle, S.; Bailey, T.; B. Choi; Wedlake, M.; Michealson, T.; Sreenivasan, S. V.; Ekerdt, J.; Willson, C. G.: Step and Flash Imprint Lithography: A New Approach to High Resolution Patterning. In: *Proc. SPIE* 3676 (1999)
- [CKZ⁺97] CHOU, Stephen Y.; KRAUSS, Peter R.; ZHANG, Wei; GUO, Lingjie; ZHUANG, Lei: Sub-10 nm imprint lithography and applications. In: *Journal of Vacuum Science and Technology* 15 (1997), November/December, Nr. 6
- [Coc04] Cochran, Peter: Nanometer-Scale Lithography using an Atomic Force Microscope / NNIN REU Research Accomplishments. 2004. Forschungsbericht
- [Czi00] Czichos, Horst (Hrsg.): Hütte, Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften. 31. Auflage. Springer, 2000. – ISBN 3-540-66882-9
- [Fai03] FAIRLEY, Peter: 10 Emerging Technologies That Will Change The World. In: Technology Review (2003), February
- [GCC⁺02] Guo, L. J.; Chao, Chungyen; Cheng, Xing; Hong, Yongtaek; Kanicki, Jerzy: Applications of Nanoimprinting Technique in Photonic Devices. In: *I-EEE Nano: Nanofabrication, nanolithography and growth and synthesis of nanostructures* IEEE, 2002
- [Guo04] Guo, L. J.: Recent progress in nanoimprint technology and its applications. In: Journal of Physics D: Applied Physics 37 (2004), S. R123–R141

- [Guo07] Guo, L. J.: Nanoimprint Lithography: Methods and Material Requirements. In: Advanced Materials (2007), Nr. 19, S. 495–513
- [Hec02] HECHT, Eugene: Optik. Bd. 4. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2002. ISBN 3–486–27359–0
- [Hei02] HEINZEL, Thomas: Festkörperphysik für Mikrosystemtechniker. 2002. Skriptum Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br., Fakultät für Mahematik und Physik
- [HHH03] HONG, Guodong; HOLMES, Andrew S.; HEATON, Mark E.: SU8 resist plasma etching and its optimisation. In: Design, Test, Integration & Packaging of MEMS/MOEMS, 2003, S. 268–271
- [HM95] Heine, C.; Morf, R. H.: Submicrometer gratings for solar energy applications. In: *Applied Optics* 34 (1995), may, S. 2476–2482
- [HMJ⁺06] HERSHEY, Rob; MILLER, Mike; JONES, Chris; GANAPATHI, Mahadevan; LU, Xiaoming; DOYLE, Gary; LENTZ, David; LABRAKE, Dwayne: 2D Photonic Crystal Patterning for High Volume LED Manufacturing. In: *Proceedings of SPIE, Sixth International Conference on Solid State Lighting* 6337 (2006), September
- [Hof06] HOFMANN, Thomas: Nanobeschichtungen für Architektur- und Solargläser. http://www.zukuenftigetechnologien.de/nanotecture/hofmann_praesentation.pdf. Januar 2006. [Online; Zugriff 22 Juli 2007]
- [HOV94] HAVERLAG, M.; OEHRLEIN, G. S.; VENDER, D.: Sidewall passivation during the etching of poly-Si in an electron cyclotron resonance plasma of HBr. In:

 *Journal of Vacuum Science and Technology 12 (1994), Jan/Feb, Nr. 1, S. 96–101
- [Hyl06] Hylton, Jessica D.: Light Coupling and Light Trapping in alkaline etched multicrystalline silicon wafers for solar cells, Universität Utrecht, Diss., April 2006
- [KS99] KNEUBÜHL, Fritz K.; SIGRIST, Markus W.: Laser. Bd. 5. Teubner Verlag, 1999. ISBN 3-519-43032-0
- [Lam90] LAMB, John E.: Method of forming light-trapping surface for photovoltaic cell and resulting structure. http://www.freepatentsonline.com/4918030.html. April 1990. [Online; Zugriff 22 Juli 2007]
- [Mer07] MERCK: Nanoschichten für mehr Transparenz. http://www.chemie.merck.de/servlet/PB/show/1436470/Merck_Chemie_W840422_de_84_86.pdf. 2007. [Online; Zugriff 21 Juli 2007]
- [Mes00] Mescheder, Ulrich: Mikrosystemtechnik, Konzepte und Anwendungen. B.G.Teubner, 2000. – ISBN 3-519-06256-9
- [Mes02] Meschede, Dieter: Gerthsen Physik. Bd. 21. Springer-Verlag, 2002. ISBN 3-540-65479-8

- [Mic02] Micro Chem: Nano SU8-2000 ©, Negative Tone Photoresist Formulations 2002-2025. 2002
- [Mic05] MICK, Jörg: Interferenzlithographie mit hochaufbauenden Resistsystemen, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br., Diss., 2005
- [Mic07] MICROCHEMICALS: *Lithography*. 2007. Theory and Application of Photoresists, Developers, Solvents and Etchants
- [MM97] MENZ, Wolfgang; MOHR, Jürgen: Mikrosystemtechnik für Ingenieure. Bd. 2. VCH, 1997. ISBN 3–527–29405–8
- [Moo65] Moore, Gordon E.: Cramming more components onto integrated circuits. In: *Electronics* 38 (1965), April, Nr. 8
- [Mor88] Moreau, Wayne M.: Semiconductor Lithography. Principles, Practices and Materials. Plenum Press, 1988. ISBN 0-306-42185-2
- [RJRP05] RENTSCH, Jochen; JAUS, Joachim; ROTH, Kristin; PREU, Ralf: Economical and ecological aspects of plasma processing for industrial solar cell fabrication. In: *Photovoltaic Specialists Conference (IEEE)* Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme, 2005, S. 931–934
- [Roa03] International Technology Roadmap For Semiconductors, Lithography. (2003)
- [Sch05] SCHULTZ, Oliver: High-Efficiency Multicristalline Silicon Solar Cells, Universität Konstanz, Fakultät für Physik, Diss., 2005
- [Sma35] SMAKULA, A.: Patentschrift zu Antireflex-Schichten. http://www.zeiss.de/ 4125680f0052ec92/Contents-Frame/8befa82b390502b64125687e005462fd. 1935. – [Online; Zugriff 07 August 2007]
- [TKR03] Thomas, P. J.; Kulkarni, G. U.; Rao, C. N. R.: Dip-pen lithography using aqueous metal nanocrystal dispersions. In: *Journal of Materials Chemistry* 14 (2003), December, S. 625–628
- [Tor03] TORRES, Clivia M. S. (Hrsg.): Alternative Lithography, Unleashing the Potentials of Nanotechnology. Springer, 2003. ISBN 978-0-306-47858-1
- [TW06] TRUSKETT, Van N.; WATTS, Michael P.: Trends in imprint lithography for biological applications. In: *Trends in Biotechnology* 24 (2006), July, Nr. 7
- [VFL⁺03] VRATZOW, B.; FUCHS, A.; LEMME, M.; HENSCHEL, W.; KURZ, H.: Large scale ultraviolet-based nanoimprint lithography. In: *Journal of Vacuum Science and Technology* 21 (2003), November/December, Nr. 6

A Ergänzung zur mathematischen Herleitung aus Kapitel 2.2.4

Der Vergleich der resultierenden Strukturperioden zwischen Zweistrahl- und Dreistrahl-Interferenz kann nur durchgeführt werden, wenn bei beiden Modellen äquivalente Punkte in der Probenebene betrachtet werden. Die drei Kreise in Abbildung A.1 stellen die Kugelwellen emittierenden Pinholes dar. Um die resultierenden Perioden zu vergleichen, werden die Geometrien im Falle der Zweistrahl-Interferenz gleich belassen, es wird lediglich der durch das obere Pinhole führende Strahl in der Rechnung beiseite gelassen. In beiden Betrachtungen wird die Periode im Zentrum der Probe errechnet.

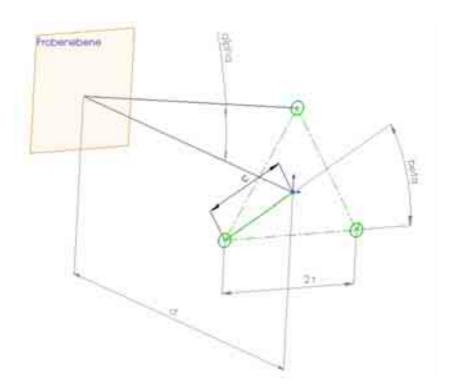


Abbildung A.1: Skizzierter Aufbau mit den in der Rechnung verwendeten geometrischen Größen. In der Skizze eingezeichnet sind die Abstände c (Abstand der Pinholes zum Mittelpunkt des gleichseitigen Dreiecks) und d (Abstand der Probenebene zur Pinhole-Ebene). In der Rechnung verwendet werden die Winkel α und β.

Vorab einige Formeln, die für die Betrachtung beider Fälle relevant sind. Die Grösse r stellt den halben Pinholeabstand dar. Aus diesem Abstand und dem Inkreisradius gleichseitiger Dreiecke lässt sich die Strecke c wie folgt berechnen:

$$c = \sqrt{(\frac{2r}{\sqrt{12}})^2 + r^2}$$

Aus der Strecke c und dem Abstand d zwischen Pinholes und Probenebene folgt für die Winkel α und β (siehe Skizze):

$$\alpha = \arctan(\frac{c}{d})$$
$$\beta = \arctan(\frac{2r}{\sqrt{12r}})$$

Der Betrag der Wellenzahl k hängt wie folgt von der verwendeten Wellenlänge der Laserstrahlung ab:

 $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$

Der Wellenvektor \vec{k} muss nun auf die Probenebene projiziert werden.

$$|\vec{k_{xy}}| = |\vec{k}|\sin(\alpha)$$

Ebenso wird für die spätere Rechnung der Einheitsvektor in z-Richtung $\vec{e_z} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ benötigt.

Strukturperiode bei der Zweistrahl-Interferenzlithographie

Zuerst muss die Projektion von $|\vec{k_{xy}}|$ in x- und y-Richtung gebildet werden.

$$|\vec{k_x}| = |\vec{k_{xy}}|\cos(\beta)$$
 $|\vec{k_y}| = |\vec{k_{xy}}|\sin(\beta)$

Um die Differenzvektoren darzustellen, wird die Variable s eingeführt. Diese wird benötigt, da in y-Richtung keine Interferenz stattfindet, und somit später der Grenzwert für $s\to 0$ gebildet werden kann. Daraus folgt für die Differenzvektoren:

$$\triangle \vec{k_1} = \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} |\vec{k_x}| \qquad \triangle \vec{k_2} = \begin{pmatrix} 0 \\ s \\ 0 \end{pmatrix} |\vec{k_y}|$$

Mit diesen beiden k-Vektoren und $\vec{e_z}$, lässt sich durch folgende Formeln die hierzu reziproken, und somit im Ortsraum existierenden, Gittervektoren bilden.

$$\vec{a} = 2\pi \frac{\triangle \vec{k}_2 \times \vec{e_z}}{\triangle \vec{k}_1 \cdot (\triangle \vec{k}_2 \times \vec{e_z})} \qquad \vec{b} = 2\pi \frac{\vec{e_z} \times \triangle \vec{k}_2}{\vec{b} \cdot (\vec{e_z} \times \triangle \vec{k}_1)}$$

Die erhaltenen Vektoren \vec{a} und \vec{b} spannen das resultierende Gitter im Ortsraum auf. Ihre Beträge stellen die Periode des Gitters in x- und y-Richtung dar.

$$\Lambda_{2 Wellen} = |\vec{a}| = \frac{(1 + \frac{4r^2}{3d^2})^{\frac{1}{d}}\lambda}{2r}$$
$$|\vec{b}| \to \infty$$

 $\Lambda_{2\ Wellen}$ stellt die Periode in x-Richtung dar, während für $\lim_{s\to 0}$ die Periode in y-Richtung gegen unendlich geht. Dies erklärt das bei der Interferenz von zwei Wellen entstehende Linienmuster.

Strukturperiode bei der Dreistrahl-Interferenzlithographie

Die Projektionen der drei einfallenden Strahlen in die Probenebene sind:

$$\vec{k_1} = \begin{pmatrix} \sin(60^\circ) \\ \cos(60^\circ) \\ 0 \end{pmatrix} |\vec{k_{xy}}| \qquad \vec{k_2} = \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} |\vec{k_{xy}}| \qquad \vec{k_3} = \begin{pmatrix} -\sin(60^\circ) \\ \cos(60^\circ) \\ 0 \end{pmatrix} |\vec{k_{xy}}|$$

Aus diesen drei k Vektoren lassen sich wiederum drei Differenzvektoren bilden. Relevant für die weitere Rechnung sind allerdings nur zwei davon, da der dritte als Linearkombination der beiden anderen darstellbar ist. Die weiter verwendeten Differenzvektoren $\Delta k_1 = \vec{k_1} - \vec{k_2}$ und $\Delta k_2 = \vec{k_2} - \vec{k_3}$ haben somit folgende Werte:

$$\triangle \vec{k_1} = \begin{pmatrix} \sin(60^\circ) \\ \cos(60^\circ) + 1 \\ 0 \end{pmatrix} |\vec{k_{xy}}| \qquad \triangle \vec{k_2} = \begin{pmatrix} \sin(60^\circ) \\ -\cos(60^\circ) - 1 \\ 0 \end{pmatrix} |\vec{k_{xy}}|$$

Mit diesen beiden Differenzvektoren und $\vec{e_z}$, lässt sich wiederum durch folgende Formeln die hierzu reziproken, und somit im Ortsraum existierenden, Gittervektoren bilden.

$$\vec{a} = 2\pi \frac{\triangle \vec{k}_2 \times \vec{e_z}}{\triangle \vec{k}_1 \cdot (\triangle \vec{k}_2 \times \vec{e_z})} \qquad \vec{b} = 2\pi \frac{\vec{e_z} \times \triangle \vec{k}_2}{\vec{b} \cdot (\vec{e_z} \times \triangle \vec{k}_1)}$$

Auch hier stellen die Beträge der Gittervektoren im Ortsraum die entstehende Strukturperiode dar.

$$\Lambda_{3 \ Wellen} = |\vec{a}| = |\vec{b}| = \frac{(1 + \frac{4r^2}{3d^2})^{\frac{1}{d}} \lambda}{\sqrt{3}r}$$

Die Beträge der Gittervektoren \vec{a} und \vec{b} sind identisch und der von ihnen eingeschlossene Winkel beträgt 60°. Dies erklärt die resultierende hexagonale Gitterform bei der Interferenz von drei Strahlen in dieser Anordnung.

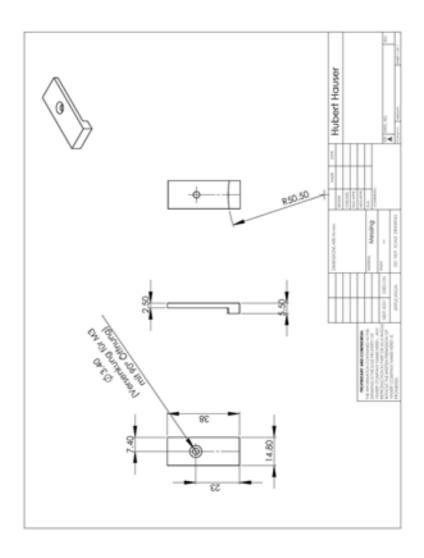
Resultierendes Verhältnis der Strukturperioden

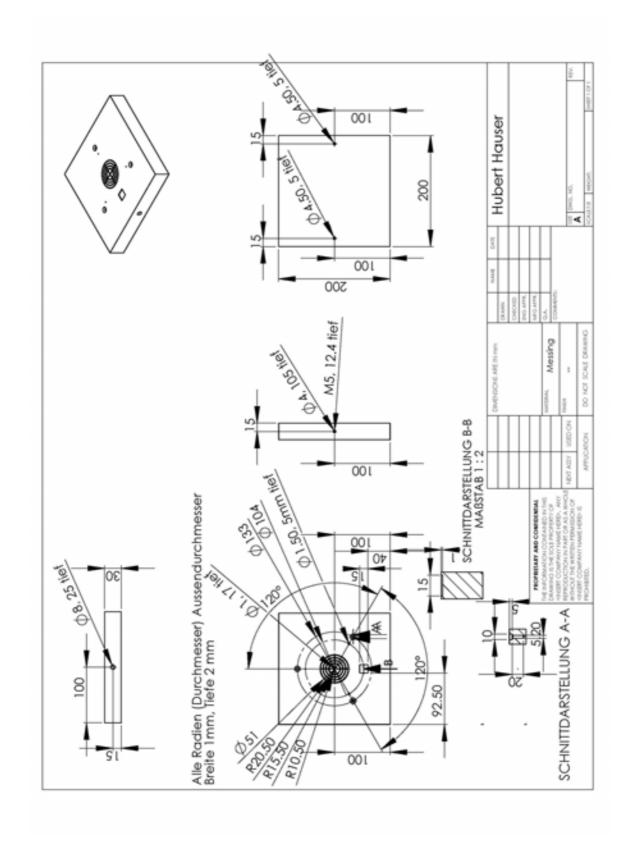
Nun werden die beiden bereits errechneten Strukturperioden ins Verhältnis gestellt.

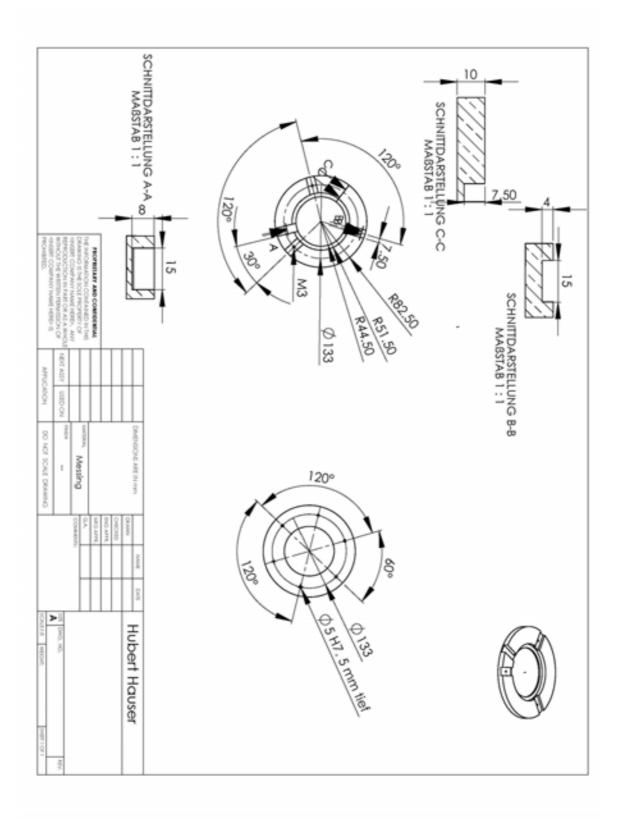
$$\frac{\Lambda_{3 \ Wellen}}{\Lambda_{2 \ Wellen}} = \frac{(1 + \frac{4r^2}{3d^2})^{\frac{1}{d}}\lambda}{\sqrt{3}r} \cdot \frac{2r}{(1 + \frac{4r^2}{3d^2})^{\frac{1}{d}}\lambda} = \frac{2}{\sqrt{3}}$$

Das Ergebnis zeigt, dass sich die Strukturperiode im Falle der Überlagerung von drei Wellen um einen Faktor von $\frac{2}{\sqrt{3}}$ oder $\frac{1}{\cos(30^\circ)}$ zur Periode bei zwei Wellen vergrößert.

B Technische Zeichnungen des Werkzeugs zur Stempelherstellung und NIL







Liste der verwendeten Abkürzungen und Symbole

 $\vec{a}, \, \vec{b}$ Gittervektoren

AFM Atomic Force Microscope (deutsch: Raster Kraft Mikroskop)

 b_{min} minimal herstellbare Strukturbreite bei der Proximity-Belichtung [m]

c Lichtgeschwindigkeit $3 \cdot 10^8 \left[\frac{m}{s} \right]$

CAD Computer Aided Design

 Δ Differenzoperator

 d_{prox} Spalt zwischen Maske und Resistoberfläche bei der Proximity-Belichtung [m]

 $\vec{e_z}$ Einheitsvektor in z-Richtung

E Elektrische Feldstärke $\left[\frac{V}{m}\right]$

 E_{Gap} Bandlückenenergie [J]

h Planksches Wirkungsquantum $6,62 \cdot 10^{-34} [Js]$

H Magnetische Feldstärke $\left[\frac{A}{m}\right]$

HF Hochfrequenz

I Intensität elektromagnetischer Strahlung $\left[\frac{W}{m^2}\right]$

 \vec{k} Wellenvektor $[m^{-1}]$

 λ Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung [m]

 Λ Strukturperiode [m]

m Beugungsordnung aus der Menge der ganzen Zahlen

n Brechungsindex

NIL Nanoimprint Lithographie

PECVD Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition

 ψ Wellenfunktion

 ρ Reflektivität bezogen auf die Amplituden der E-Felder

r Reflektivität bezogen auf die Intensitäten

REM Raster Elektronen Mikroskop

RIE Reactive Ion Etching

t Transmittivität bezogen auf die Intensitäten

 T_f Schmelztemperatur

 T_G Glasübergangstemperatur

 \vec{T} Translationsvektor

TE transversal-elektrisch

TM transversal-magnetisch

 θ polarer Einfallswinkel Wellen

Indizes

i incident (einfallend)

Silizium Silizium

t transmitted (transmittiert)

TE transversal-elektrisch

TM transversal-magnetisch

Danksagung

Ich möchte mich bei allen herzlich bedanken, die mich bei der Fertigstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt:

- Meinen Referenten Dr. Claas Müller und PD Dr. Andreas Gombert für die Vergabe und die Betreuung dieser Arbeit.
- Meinem Betreuer Dr. Jörg Mick für die exzellente Betreuung, den vielen hilfreichen Tips und dem wertvollen Korrekturlesen. Ebenso möchte ich ihm für seine freundliche und aufbauende Art danken.
- Dr. Benedikt Bläsi für hilfreiche Denkanstöße und Ratschläge.
- Dr. Oliver Schultz und Marc Hofmann für Informationen und freundliche Unterstützung im Fraunhofer ISE Hauptgebäude.
- Allen Wiesentälern für ein optimales Arbeitsumfeld und besonders Marcel, Markus, Andreas, Josef, Armin und Gabriel für ihre Hilfe und entspannte Pausengespräche.
- Dem Lehrstuhl Prozesstechnologie für ein sehr angenehmes Arbeitsklima. Allen voran Christoph Blattert, Christine Jägle, Mirko Frank, Daniel Härter und Kay Steffen.
- Ein grosses Dankeschön für Tips und Gummibärchen an Volker, Volkmar und Hannes von der Firma Holotools.
- Meiner WG Jonas, Lutz und der tollen Nadine.

Meinen Eltern danke ich dafür, dass sie mir das Studium der Mikrosystemtechnik ermöglicht haben.